

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE PRODUCCION Y
PROPIEDADES DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS

234

JOSE LUIS MENDOZA MONROY

México, D. F.

1975

I N G E N I E R O Q U I M I C O



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Quim.
ADD M.S. 223
FECHA 1975
PROC _____



QUIMICA

Jurado asignado originalmente según el tema:

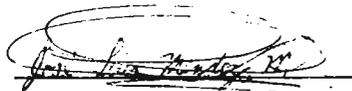
Presidente:	Prof. ENRIQUE VILLARRIAL DOMINGUEZ
Vocal:	Prof. CUAUHTELOC PEREDA CHAVEZ
Secretario:	Prof. CARITINO MORENO PADILLA
1er. Suplente:	Prof. SUSANA FLORES DE CASTAÑEDA
2o. Suplente:	Prof. CARLOS CASTAÑEDA ESTRADA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Biblioteca del Instituto Mexicano del Petróleo
Biblioteca de la Facultad de Química, UNAM

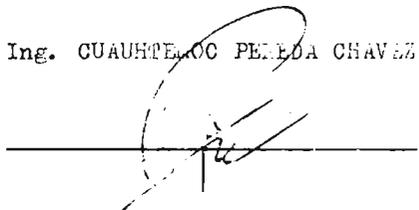
Nombre completo y firma del sustentante:

JOSE LUIS MENDOZA MONROY



Nombre completo y firma del asesor del tema:

Ing. CUAUHTELOC PEREDA CHAVEZ



CAPITULOS

I.-INTRODUCCION

II.-GENERALIDADES

III.-METODOS DE PREPARACION

IV.-IDENTIFICACIONES ANALITICAS 67

V.-PROPIEDADES 110

VI.-CONTAMINACION

VII.-CONCLUSIONES

VIII.-LITERATURA QUIMICA CONSULTADA

CAPITULO I
INTRODUCCION

Este estudio monográfico está destinado para servir como punto de partida en cualquier aplicación de los agentes tensioactivos. Antes de intentar usar un agente tensioactivo, es necesario conocer sus diferentes propiedades. El capítulo de propiedades puede servir como una guía para ver cual de los diferentes agentes tensioactivos se amolda más a nuestras necesidades. En este capítulo se tratan de encontrar relaciones entre las diferentes propiedades, tales como espumado, detergencia, etc., y las constituciones químicas de los agentes tensioactivos. Basándonos en lo anterior, podemos hacer una selección tentativa más apropiada.

Como complemento al capítulo anterior, está el capítulo de métodos de preparación. Este capítulo trata los diferentes métodos de preparación de los agentes tensioactivos. La mayoría de los agentes tensioactivos se pueden preparar por diferentes métodos; la selección de uno de ellos, dependerá de las materias primas disponibles, o en el caso de que se pueda disponer de cualquiera de ellas, de su costo y de la economía del proceso. Los procesos desarrollados recientemente ponen énfasis especial en la obtención de agentes tensioactivos casi 100% biodegradables.

La parte destinada a las identificaciones analíticas tiene doble finalidad. Primero, algunas identificaciones se han desarrollado para llevar el control de calidad en los procesos de preparación, tanto en los pasos intermedios como al final (producto terminado).

Paralelamente a estas identificaciones analíticas, se han desarrollado otros métodos de análisis para el control de los agentes tensioactivos, tanto en lodos como en aguas contaminados. Esto es de especial importancia en nuestros días, debido al gran ascenso de la contaminación de las aguas por los desechos, tanto industria-

les como caseros (estos últimos provenientes principalmente de las aguas del lavado de la ropa). Las identificaciones analíticas nos proveen de herramientas para llevar un estricto control de esta contaminación.

Según lo explicado anteriormente, se puede observar la necesidad de llevar a cabo un estudio acerca de la contaminación de las aguas y de los problemas originados por dicha contaminación. El capítulo destinado a esto, nos da una idea más o menos aproximada de la contaminación y nos hace ver la necesidad de evitarla. Los agentes tensioactivos no son los principales contaminantes, pero se debe tener mucha precaución, en que, con el tiempo, puedan convertirse en los mayores contaminantes de las aguas.

Existen algunas aplicaciones en las que es necesario usar agentes tensioactivos que no son completamente biodegradables, o aun más, no son nada biodegradables. Para esto, varios autores han propuesto diferentes métodos para la eliminación de los agentes tensioactivos de los desechos, antes de descargar estos últimos en los efluentes naturales. Estos métodos de eliminación, también evitan, en muchos casos, la contaminación de otros productos químicos; de aquí podemos observar la necesidad de dotar, lo más pronto posible, a las industrias de plantas tratadoras de lodos.

CAPITULO II
GENERALIDADES

1.- Consideraciones Generales

- A.- INTERFASES DE FASE 3
- B.- ACTIVIDAD SUPERFICIAL Y AGENTES TENSIOACTIVOS³
- C.- RASGOS CARACTERISTICOS Y DIVISION DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS³

2.- Relaciones Superficial e Interfacial de Líquidos Puros

- A.- DATOS GENERALES 4
- B.- INTERFASES LIQUIDO-LIQUIDO
- C.- INTERFASES SOLIDO-LIQUIDO
- D.- RELACIONES SUPERFICIALES QUE INVUELVEN TRES FASES
- E.- MEDICION DE LAS TENSIONES SUPERFICIAL E INTERFACIAL
 - (a) Método de la Elevación Capilar
 - (b) Método del Anillo

3.- Propiedades Superficiales de Soluciones

- A.- DATOS GENERALES
- B.- PELICULAS SUPERFICIALES DE SUBSTANCIAS INSOLUBLES
- C.- PELICULAS SUPERFICIALES SOBRE SOLUCIONES DE AGENTES TENSIOACTIVOS
- D.- MEDICION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES
 - (a) Efecto de la Concentración
 - (b) Efecto de sales

4.- Propiedades de Bulto de las Soluciones Tensioactivas

- A.- DATOS GENERALES
- B.- FORMACION Y ESTRUCTURA DE LAS MICELAS
 - (a) Determinación de la Concentración Crítica de Micelas
 - (b) Modelos de Estructura de las Micelas

1.-Consideraciones Generales

A.-INTERFASES DE FASE

Desde el punto de vista químico, una superficie o interfase es la frontera entre 2 fases. En cualquier sistema heterogéneo, las fronteras tienen importancia fundamental en el comportamiento del sistema como un entero. Unas consideraciones geométricas simples demuestran que sólo existe una superficie entre 2 fases. Tres fases o más, solamente pueden tener una línea en común, nunca una superficie. Existen 5 tipos de interfases: sólido-gas, sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-gas y líquido-líquido. Solamente las interfases que envuelven una fase líquida tienen importancia para el estudio de los agentes tensioactivos.

Las características de carga de un sistema se pueden modificar por la adición de compuestos iónicos solubles. Las energías interfaciales se ven afectadas por los cambios en composición. La tensión interfacial varía marcadamente con el cambio de la composición de la fase líquida. La adición de cualquier soluto, generalmente, elevará o bajará la tensión interfacial.

B.-ACTIVIDAD SUPERFICIAL Y AGENTES TENSIOACTIVOS

Ciertos solutos, aun cuando están presentes en concentraciones muy bajas, tienen la asombrosa propiedad de alterar en grado extremo la energía interfacial de sus solventes. El efecto es, invariablemente, en bajar, más que en aumentar, la energía superficial. Los solutos que tienen tales propiedades se han llamado agentes tensioactivos y su efecto desusual se conoce como actividad superficial. De la definición, podemos concluir que la diferencia entre un soluto tensioactivo y otro no tensioactivo, es más bien en forma cuantitativa, que cualitativa.

C.-RASGOS CARACTERISTICOS Y DIVISION DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS

Los agentes tensioactivos se han subdividido de la manera siguiente: (a) aniónicos, (b) catiónicos, (c) noniónicos y (d) anfotéricos o anfotéricos. Los noniónicos tienen grupos extremos de alta afinidad y no forman iones. Los aniónicos forman iones con la porción hidrófoba de la molécula incluida en el anión, por ejemplo, $C_{17}H_{35}COO^-$. Los catiónicos forman un catión que contiene a la parte hidrófoba, por ejemplo, el cloruro de cetilpiridina. Los agentes tensioactivos anfotéricos se discuten con detalle en el capítulo de los métodos de preparación.

2.-Relaciones Superficial e Interfacial de Líquidos Puros

A.-DATOS GENERALES

Una molécula individual en el interior de un líquido, en cualquier instante, está rodeada, más o menos uniformemente, por un campo de fuerzas de atracción. Este campo de fuerzas es, en un período relativamente pequeño de tiempo, esféricamente simétrico, considerando que la molécula en cuestión está en el centro de la esfera; esto significa, que la resultante de las fuerzas de van der Waals es igual a cero. Por el contrario, una molécula sobre la superficie de un líquido está sujeta a un campo desequilibrado de fuerzas de atracción. Por el lado del líquido, las fuerzas de atracción de otras moléculas son tan fuertes como en el interior; por el lado del vapor, las fuerzas de atracción ejercidas por las moléculas de gas son pequeñas, debido a que estas últimas están muy esparcidas. Esto da como resultado la existencia de una fuerza resultante sobre cada molécula de la superficie, la cual tiende a jalarla perpendicularmente hacia el interior del líquido y hace que la superficie se esfuerce en tomar una forma que tenga el área más pequeña posible.

El campo desequilibrado de fuerzas sobre la superficie del líquido puede igualarse a una cantidad definida de energía libre poseída por cada unidad de área de esa superficie, la cual se manifiesta como una tendencia hacia la contracción. Opuestamente, se necesita hacer una cantidad definida de trabajo, equivalente a

la energía libre superficial, para expander isotérmicamente a la superficie. La energía libre superficial es matemática y dimensionalmente equivalente a la tensión superficial, la cual es una fuerza que actúa tangencialmente a la superficie.

Una de las consecuencias de la energía libre superficial es la existencia de una presión diferencial a través de una superficie curva de líquido. Considérese un líquido que está formando un menisco en un tubo, fig. 1. La superficie ABC es una superficie de

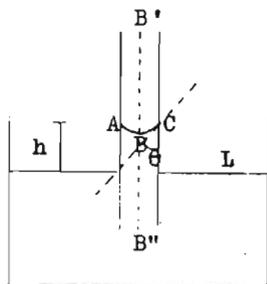


Fig. 1. Un líquido que está formando un menisco en un tubo.

revolución alrededor del eje B'B''. La energía libre provoca una tendencia para que esta superficie se haga mínima. El área mínima superficial existiría si ABC fuera plana en lugar de curva, es decir, si el punto B estuviera al mismo nivel vertical que los puntos A y C. La tendencia de la superficie a hacerse mínima es equivalente a una presión sobre el lado convexo, o lado B, del menisco. Esto da como resultado la formación de un ángulo, definido como el ángulo de contacto (θ), entre la superficie líquida y la pared del sólido. El líquido se elevará hasta que el peso de la columna BL de líquido sea suficiente para equilibrar el exceso de presión en B. Esta presión diferencial está dada por la ecuación (1):

$$p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

donde $p_1 - p_2$ es la diferencia de presión entre los lados cóncavo y convexo, γ es la tensión superficial del líquido en dinas/cm y R_1 y R_2 son los principales radios de curvatura del elemento de superficie bajo consideración.

B.-INTERFASES LIQUIDO-LIQUIDO

Todo lo establecido para las interfases o superficies líquido-gas se aplican a las interfases líquido-líquido. En general, la fuerza de atracción entre 2 fases líquidas siempre será mayor que la fuerza de atracción entre una fase líquida y una fase gaseosa. Esta presunción establece una fuerza positiva de atracción entre las 2 especies moleculares, por lo que la tensión interfacial entre 2 líquidos siempre es menor que la del líquido con mayor tensión superficial.

Una regla general, propuesta por Antonoff, establece que cuando 2 líquidos están separados mutuamente, su tensión interfacial es igual a la diferencia entre sus tensiones superficiales medidas por separado, es decir:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A - \gamma_B \quad (2)$$

El hecho de que 2 especies moleculares tengan una atracción positiva la una por la otra, significa que se debe hacer un trabajo, es decir, añadir energía al sistema, con el fin de separarlas. Dupre propuso una ecuación para este trabajo, llamado el trabajo de adhesión (W_{AB}):

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (3)$$

Harkins aplicó esta ecuación para medir la adhesión de un líquido a si mismo y a este trabajo lo llamó el trabajo de cohesión:

$$W = 2\gamma$$

C.-INTERFASES SOLIDO-LIQUIDO

En una superficie sólida, las moléculas permanecen en posiciones fijas y las propiedades de la verdadera superficie limpia, se ven oscurecidas por polvo, material adsorbido y cosas extrañas, por lo que no se reproducen fácilmente. Todas las relaciones aplicadas a las interfases líquido-líquido, se cumplen para las interfases sólido-líquido, pero con las siguientes diferencias: existe un despreciable viaje cinético a través de la interfase y las condiciones por el lado del sólido son casi estáticas. La ecuación de Dupre queda:

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

D.-RELACIONES SUPERFICIALES QUE ENVUELVEN TRES FASES

Los sistemas de 3 fases que se encuentran comúnmente son: líquido-sólido-gas, líquido-líquido-gas y líquido-líquido-sólido. Un ejemplo típico del sistema sólido-líquido-gas es una gota de un líquido colocada sobre la superficie de un plato sólido rodeado por aire. Despreciando los efectos gravitacionales, se puede observar, de la fig. 2, que las 3 fases se ponen en contacto a lo largo

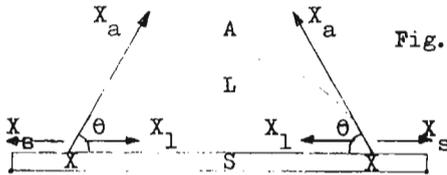


Fig. 2. Fuerzas interfaciales que actúan sobre una gota de líquido colocada sobre un plato sólido.

de una línea, de la cual los puntos X son intersecciones.

La interfase líquido-aire produce una fuerza positiva X_a , la interfase líquido-sólido produce a la fuerza X_l y la interfase sólido-aire produce una fuerza, aunque de pequeña magnitud, X_s . Además, X_a , tangencial a la interfase líquido-aire en el punto X, forma con la interfase sólido-líquido un ángulo, θ , conocido como el ángulo de contacto. En el equilibrio, la fuerza resultante es cero y las ecuaciones quedan:

$$\begin{aligned} W_{SL} &= \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \\ \gamma_{SA} &= \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \end{aligned}$$

Combinando estas ecuaciones:

$$W_{SL} = \gamma_{LA} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Si el ángulo de contacto es cero, $W_{SL} = 2\gamma_A$. En este caso, el líquido atrae al sólido tanto como se atrae a si mismo. Aunque físicamente no puede existir un ángulo negativo, sí es posible para el líquido que atrae al sólido más fuertemente de lo que se atrae a si mismo, es decir, $W_{SL} > 2\gamma_{LA}$. El primer caso se conoce como ángulo de contacto cero y el segundo, como ángulo de contacto nada; en este último caso, el líquido se seguirá extendiendo sobre la superficie y los valores numéricos de W_{SL} no se pueden calcular por la e-

cuación anterior. También pueden existir ángulos mayores a 90° , los cuales indican poca adhesión entre el sólido y el líquido.

Todo lo anterior se puede aplicar a los sistemas líquido-líquido-gas y líquido-líquido-sólido, pero se deberá especificar en cual de las 2 fases líquidas se está midiendo el ángulo de contacto.

Para la medición de los ángulos de contacto se han propuesto varios métodos y uno de los más satisfactorios es el del plato inclinado, ilustrado en la fig. 3. El plato sólido se inclina

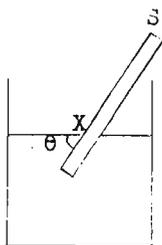


Fig. 3. Método del plato inclinado para la medición del ángulo de contacto.

hasta que, comprobado por la observación visual, el líquido se haya nivelado a la derecha de X, arriba del punto de contacto con S. Entonces, el ángulo de contacto es θ .

Los ángulos de contacto también se pueden determinar indirectamente. El sólido se construye en forma de un tubo capilar y se sumerge dentro del líquido. Si se conoce la tensión superficial del líquido, el ángulo de contacto se puede determinar de la ecuación:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{gDr}$$

donde h =elevación en el tubo capilar, r =radio del tubo, D =densidad del líquido y γ =tensión superficial del líquido. Otro procedimiento envuelve la medición de la altura (h) de una gota de un líquido, la cual está colocada sobre la superficie de un plato sólido. La gota de líquido deberá ser lo suficiente grande para que su cima sea plana; se aplica la siguiente ecuación:

$$1 - \cos\theta = \frac{gDh^2}{2\gamma}$$

Los resultados varían mucho por lo poco reproducible de

las muestras. Además, existen 2 ángulos de contacto, el de retroceso y el de avance, siendo el segundo mayor que el primero; esto se atribuye a una impureza de una película sobre la superficie sólida o a que el sólido ya haya sido mojado con anterioridad por el líquido.

E.-MEDICION DE LAS TENSIONES SUPERFICIAL E INTERFACIAL

Los métodos para determinar la tensión superficial caen dentro de 2 clases: métodos para medir la tensión superficial estática y métodos para medir la tensión superficial dinámica. Para el caso de líquidos puros, las 2 tensiones son iguales. Tratándose de soluciones, hay grandes diferencias, debido a que la concentración del soluto en la superficie o interfase difiere de la concentración en el bulto de la solución; esto se debe a que después de la formación de una interfase fresca, se requiere un tiempo finito para que se establezca el equilibrio

(a) Método de la Elevación Capilar.- Con referencia a la fig. 1 y a la ecuación (1), si consideramos un tubo cilíndrico sumergido en un gran recipiente de líquido y el tubo tiene un radio muy pequeño, la superficie se puede considerar esférica y, por lo tanto, sus 2 radios de curvatura son iguales. Si el ángulo de contacto es cero o nada (condición indispensable), el radio de curvatura de la superficie es igual al radio del tubo capilar:

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2\gamma}{r}$$

La diferencia de presión es $gh(D-D_A)$, donde D =densidad del líquido y D_A =densidad del aire (ésta se puede considerar despreciable):

$$\gamma = \frac{1}{2}ghDr$$

Este método se usa únicamente para medir tensiones superficiales.

(b) Método del Anillo.- Este método se usa con un tensiómetro de Noüy, el cual tiene un alambre de torsión para medir la fuerza de separación entre el anillo y el líquido. Un indicador, unido al alambre de torsión, da lecturas directas en dinas/cm. El

instrumento se calibra con anterioridad con un líquido de tensión superficial conocida y se ajusta el indicador en la lectura correcta. La tensión superficial está dada por la ecuación:

$$\gamma = \frac{P}{4\pi R}$$

donde P=fuerza de separación y R=radio del anillo.

Otros métodos que se usan son el método del peso de gota o del volumen de gota y el método de la máxima presión de burbuja.

3.-Propiedades Superficiales de Soluciones

A.-DATOS GENERALES

Mientras que una masa dada de un líquido puro, únicamente, puede disminuir su energía libre por medio de la disminución de su área superficial, una masa dada de una solución, también puede disminuir su energía libre superficial por la acumulación estadística en la superficie de aquellas moléculas con los más débiles campos de fuerzas.

A la concentración de un componente de una solución en una frontera de fase se le llama adsorción. Aunque es costumbre considerar a la adsorción como física o química, en realidad existe un amplio intervalo de energías y de mecanismos de unión.

Si el adsorbato y la superficie del adsorbente están relacionados por medio de fuerzas de van der Waals, se trata de adsorción física. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos, unas cuantas kilocalorías, comparables a los calores de vaporización del adsorbato. El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

Otro tipo de adsorción es la que se debe a la atracción iónica. Un gran número de substratos encontrados comúnmente contienen sitios cargados, los cuales pueden atraer de la solución circundante a iones cargados opuestamente.

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina adsorción química. Como en este caso se rompen y se forman enlaces, el calor de adsorción tie-

ne intervalos de valores análogos a los de una reacción química. Este tipo de adsorción no va más allá de una capa sobre la superficie.

Cualitativamente, si una solución tiene una tensión superficial más baja que la del solvente puro, el soluto se adsorbe positivamente sobre la superficie. Por el contrario, si la solución tiene una tensión superficial mayor, el soluto se adsorbe negativamente, es decir, está más concentrado en el interior que en la superficie.

La ecuación de Gibbs que relaciona cualitativamente el cambio de tensión superficial, a temperatura constante, debido a la adsorción en el sistema de i componentes es:

$$d\gamma = - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \dots - \Gamma_i d\mu_i \quad (6)$$

En donde Γ_i ="exceso superficial" del componente i y μ_i =potencial químico del componente i . El exceso superficial es la concentración del componente i en la fase superficial menos su concentración en el interior. El potencial químico, μ_i , del componente i es:

$$\mu_i = RT \ln f_i N_i + \mu_i^\circ$$

donde f_i =coeficiente de actividad, N_i =fracción mol y μ_i° =potencial químico del componente i puro.

Para soluciones binarias diluidas, en las cuales el coeficiente de actividad del soluto es la unidad:

$$\Gamma_2 = - \frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2}$$

B.- PELICULAS SUPERFICIALES DE SUBSTANCIAS INSOLUBLES

La principal técnica que se usa en el estudio de las monopelículas envuelve la extensión de ellas sobre una superficie de agua limpia, la cual se encuentra colocada en un canal hasta el borde. El canal tiene adaptadas unas barreras movibles que confinan a la película superficial. La presión ejercida por la película hacia afuera, se mide por medio de un flotador ligero movable, el cual contiene un aparato para medir la fuerza ejercida contra él. Este

tipo de aparato se llama balanza de película, fig. 4.

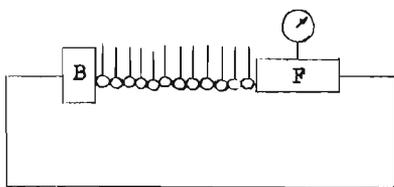


Fig. 4. Balanza de película

Supóngase que el flotador, F , se desplaza hacia la derecha una distancia, dx , bajo la fuerza de la presión superficial, Π ; entonces, el trabajo hecho es:

$$W = \Pi dx$$

donde l =longitud de F . Pero si γ_c es la tensión superficial de la superficie limpia de líquido y γ_m es la tensión superficial de la superficie que está cubierta con una monopelícula, se puede observar que el área $l dx$, con una energía $\gamma_c l dx$, se reemplaza por un área igual, pero con una energía $\gamma_m l dx$. El trabajo hecho es:

$$W = (\gamma_c - \gamma_m) l dx$$

Igualando las 2 ecuaciones para el trabajo:

$$\Pi = \gamma_c - \gamma_m$$

o la presión superficial es igual a la diferencia entre la tensión superficial del líquido puro y la tensión superficial del líquido cubierto con una monopelícula.

Las monopelículas se pueden detectar y estudiar no únicamente por el efecto de presión superficial, sino también por su efecto sobre el potencial eléctrico superficial. Cuando 2 fases conductoras están en contacto, generalmente, hay una diferencia de potencial eléctrico establecido entre ellas. Este potencial de frontera de fase se debe a un exceso de cargas negativas acumuladas en una región y a un exceso correspondiente de cargas positivas acumuladas en una región adyacente, cerca de la frontera. Tal distribución de carga se llama capa doble eléctrica.

Hay por lo menos 3 mecanismos generales por los que se pueden establecer los potenciales de frontera de fase. El primero se debe a una diferencia en la tendencia de escape entre los compo-

nentes positivos y negativos de una fase. Estas capas dobles eléctricas son difusas y las fuerzas electroestáticas abarcan distancias de magnitudes mayores a un diámetro promedio de molécula.

Una segunda forma en la que se pueden formar capas dobles eléctricas es por medio de la adsorción preferencial en una superficie o interfase. Estas capas dobles eléctricas son difusas y las fuerzas electroestáticas cubren intervalos extensos, los cuales son grandes en comparación con los diámetros moleculares.

La tercer manera en la que se pueden establecer las capas dobles eléctricas es por medio de la orientación en una superficie de moléculas dipolares, de tal forma que los extremos cargados con el mismo signo están apuntando hacia la superficie y los extremos cargados con el signo opuesto apuntan lejos de la superficie. Estas capas pueden inducir capas dobles eléctricas en ambos lados de la frontera.

La diferencia entre los valores de la fuerza electromotriz (fem) de una superficie limpia de líquido y de una superficie cubierta con una monopelícula, se conoce con el nombre de potencial superficial de película.

Existen 3 tipos de fuerzas primarias que actúan sobre cada molécula de la película superficial: (a) las fuerzas cinéticas del movimiento térmico, (b) las fuerzas de atracción entre las moléculas de la película superficial y las moléculas del substrato líquido y (c) las fuerzas laterales de adhesión. La relación entre ellas determinará si ocurre la extensión o no ocurre y, en el caso de que ocurra, también determinará el tipo de película que se formará.

Adam distinguió 4 tipos principales de películas: (a) Películas gaseosas, en las cuales las moléculas están separadas y se mueven con libertad; la adhesión lateral es muy pequeña y la presión superficial es aproximadamente proporcional al área. (b) Películas condensadas, en las cuales las moléculas están empacadas juntas debido a una fuerte adhesión lateral. (c) Películas líquido-ex-

pandidas, las cuales todavía están coherentes, pero menos que las películas condensadas. (d) Películas vapor-expandidas, las cuales están menos coherentes que las películas líquido-expandidas, pero más coherentes que las gaseosas.

Las películas gaseosas se pueden considerar de la misma manera que los gases tridimensionales. Para una película gaseosa, considerándola modelo:

$$FA = kT \quad (7)$$

donde k =constante gaseosa por molécula, F =fuerza superficial, A =área superficial y T =temperatura absoluta. En este tipo de películas las moléculas están planas y orientadas al azar.

En las películas condensadas la presión superficial tiene un valor despreciable hasta que se alcanza un área crítica. Después, se eleva repentinamente hasta un valor bastante estable. A áreas mayores que la crítica, el potencial superficial varía amplia e irregularmente de punto a punto sobre la superficie. En esta área límite, el potencial superficial pasa a ser uniforme de punto a punto sobre la superficie. Estas películas se caracterizan porque tienen sus moléculas orientadas con respecto al plano superficial.

C.-PELICULAS SOBRE LA SUPERFICIE DE SOLUCIONES DE AGENTES TENSIOACTIVOS

El método más efectivo para el estudio de las películas sobre la superficie de soluciones de agentes tensioactivos, consiste en la medición de las curvas fuerza-área. Con el fin de mantener a la película en un estado relativamente insoluble, y para que no se disuelva al ser comprimida, la solución deberá contener una gran cantidad de sal. La película en este caso es una capa adsorbida, relativamente densa y es, en efecto, una monocapa. En la mayoría de los casos de las soluciones diluidas, esta película es del tipo gaseoso en la interfase aire-solución.

D.-MEDICION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES

(a) Efecto de la Concentración.- Cuando se hace una gráfica de la tensión superficial de una solución acuosa como ordenada

contra la concentración como abscisa, se pueden obtener cualquiera de 3 tipos ordinarios de curvas, dependiendo de la naturaleza del soluto. Con muchos solutos inorgánicos, la tensión superficial aumenta con el incremento de la concentración.

El segundo tipo de curva es aquel en el que la tensión superficial cae con el incremento de la concentración. La disminución de la tensión superficial puede ser fuerte o gradual, pero, en general, convexa hacia el origen. En el caso de los agentes tensioactivos, la disminución es muy brusca a bajas concentraciones, después se nivela o se rompe rápidamente a una concentración todavía baja y continúa cayendo lentamente cuando la concentración aumenta.

El tercer tipo de curva, el cual es representativo de algunos agentes tensioactivos, se caracteriza por una fuerte disminución inicial de la tensión superficial hasta un mínimo, seguida por una corta elevación abrupta y después por un aplanamiento gradual. Esta anomalía se puede atribuir a la presencia de impurezas o a la formación de otro tipo de micela.

(b) Efectos de Sales.- Las tensiones superficial e interfacial disminuyen por la adición de sales, pero las formas de las curvas tensión superficial-concentración permanecen aproximadamente iguales. Este efecto se atribuye al ion de la sal con carga opuesta a la de las especies tensioactivas. Estos gegeniones (iones de carga opuesta) bajan la concentración crítica de la formación de micelas, lo cual es una indicación de una disminución de la repulsión entre los iones tensioactivos.

4.-Propiedades de Bulto de las Soluciones Tensioactivas

A.-DATOS GENERALES

Las propiedades superficiales de las soluciones tensioactivas están completa y aproximadamente relacionadas con sus propiedades de bulto, y muchas de las valiosas propiedades técnicas de los agentes tensioactivos se derivan de sus propiedades de bulto, más que de los efectos puramente superficiales. La característica esencial del bulto de las soluciones tensioactivas es la existencia

de partículas o micelas de tamaño coloidal, las cuales se forman por la asociación espontánea de los iones y/o moléculas del soluto. Las micelas están en equilibrio termodinámico con estos iones y moléculas más simples. Los efectos superficiales puros se deben a los iones o moléculas sin asociar, es decir, las micelas no entran en la formación de las películas superficiales o interfaciales. Debido al equilibrio entre las micelas y las moléculas, cualquier cosa que afecte a la formación de las micelas, también afectará a la disponibilidad de los iones y moléculas para la formación de la película superficial. Por lo tanto, las micelas afectan indirectamente a las propiedades superficiales.

Las soluciones de jabón, a concentraciones muy bajas, se comportan como electrólitos inorgánicos, tanto a los efectos de la conductancia como a los efectos osmóticos. A mayores concentraciones, las soluciones se empiezan a desviar claramente de este comportamiento. Esta discrepancia guió a McBain a establecer la formación de partículas o micelas coloidales, las cuales se forman por la asociación de los aniones del ácido graso de cadena larga, y además, poseen altas cargas eléctricas.

B.-FORMACION Y ESTRUCTURA DE LAS MICELAS

(a) Determinación de la Concentración Crítica de Micelas.- Probablemente, se ha enfocado mayor estudio a la formación, estructura y comportamiento de las micelas, que a cualquier otro aspecto sencillo de la química de los agentes tensioactivos. Los métodos para la determinación de la concentración crítica de micelas se basan en las anomalías que presentan las propiedades de bulto de las soluciones de los agentes tensioactivos.^T

Cuando se hace una gráfica de la conductancia equivalente de un electrólito coloidal contra la concentración, las figuras de las curvas difieren completamente de las de una sal ordinaria. Además, las curvas para los diferentes electrólitos coloidales todas son cualitativamente similares.

Las curvas consisten de 3 intervalos diferentes: un inter

valo pre-crítico, en el cual las curvas tienen una porción bastante recta. Después, ellas se rompen abruptamente en el punto crítico y caen más bien en forma escarpada. La rotura en la pendiente de la curva a este intervalo de concentración, coincide con el punto en el cual las micelas iónicas se empiezan a formar rápidamente, es decir, la concentración crítica. Por último, un tercer intervalo en el que las curvas se nivelan, o aun más, cambian de signo, presentando un mínimo. Este mínimo corresponde a un segundo cambio principal en las propiedades de bulto de la solución. McBain propuso la formación de un nuevo tipo de micela en esta región, la cual es mayor que la micela formada en la concentración crítica y contribuye muy poco a la conductancia, porque sólo tiene una pequeña carga neta. A esta micela la llamó "coloide neutro".

El efecto de los electrólitos coloidales en bajar el punto de congelación de sus soluciones se estudia en las gráficas del coeficiente osmótico, g , contra la concentración. El coeficiente osmótico está definido como:

$$g = \frac{\theta}{2 \times 1.858 M}$$

donde θ es la disminución en el punto de congelación y M es la molaridad. Los resultados obtenidos se asemejan a aquéllos de la conductancia equivalente.

Entre otros métodos, el que tiene mayor aplicación hace uso de la medición del índice de refracción con un interferómetro y se usa cuando los métodos anteriores no se pueden aplicar.

El método de difracción de rayos-X de las soluciones tensioactivas sirve como evidencia para probar la existencia de otro tipo de micela. A bajas concentraciones, no se detectan modelos pronunciados de rayos-X, sino hasta un intervalo bastante alto, el cual se puede llamar el "intervalo crítico para los modelos de rayos-X". Estos modelos demuestran que la micela está compuesta por capas dobles de moléculas arregladas cola-a-cola.

(b) Modelos de Estructura de las micelas.- Existen dife-

rentes estructuras de micelas, las cuales dependen de los parámetros del sistema, a saber, la naturaleza química del agente tensioactivo, el solvente y otros componentes (como sales, material solubilizado, temperatura y concentración de cada componente). Cada tipo diferente de micela se puede reconocer (por lo menos cualitativamente) como una fase diferente y la transición de un tipo a otro tipo de micela se asemeja a un cambio clásico de fase.

Entre los diferentes tipos de micelas que se han establecido, y los cuales están soportados ampliamente, están el esférico y el lamelar. La micela esférica se concibe como una pequeña micela que existe en soluciones relativamente diluídas, pero de mayor concentración que la concentración crítica; estas micelas tienen un tamaño bastante constante. La micela lamelar se concibió, en gran parte, sobre la base de los datos de rayos-X, los cuales se obtienen con soluciones relativamente concentradas.

CAPITULO III

MÉTODOS DE PREPARACION

1.-Agentes Tensioactivos Aniónicos	19
A.-ESTERES SULFURICOS	
B.-ALCANSULFONATOS	22
C.-ALQUILARILSULFONATOS	30
2.-Agentes Tensioactivos Catiónicos	43
3.-Agentes Tensioactivos Noniónicos	52
A.-POLIETILEN GLICOL ETERES DE ALCOHOLES	53
B.-POLIETILEN GLICOL ETERES DE ALQUILFENOLES	54
C.-ESTERES DE XILITOL Y ESTERES DE AZUCARES	57
D.-OXIDOS DE AMINA	61
4.-Agentes Tensioactivos Anfotéricos	62

1.-Agentes Tensioactivos Aniónicos

A.-ESTERES SULFURICOS

La principal manera de preparación de los ésteres sulfúricos es por medio de la sulfatación de alcoholes. En 1966, Bahi El-Din preparó alcohol sulfatos a partir de querosina Egipcia clorada. Así, la querosina Egipcia (p.e. 170-270°C) se refinó con H_2SO_4 y se destiló en 3 cortes a 10 mm de Hg: 60-70°C, 90-100°C y 120-130°C. A cada corte se le agregó cloro; se encontró que la velocidad de reacción aumentaba con el incremento del peso molecular. Una vez eliminados los compuestos policlorados y la querosina que no reaccionó, las fracciones monocloradas se convirtieron a alcoholes mediante el tratamiento con exceso de ácido esteárico y NaOH. Después, se hizo la hidrólisis con NaOH acuoso, la acidificación con HCl al 10% y la destilación del producto obtenido.

Para la sulfatación, una vez separados los alcoholes de cadena lineal con urea, las fracciones alcohólicas se trataron con una mezcla de $ClSO_3H/(CH_3CH_2)_2O$ para obtener 3 fracciones de alcohol sulfatos con más del 98% de pureza. En la U.R.S.S. (1962), Kudryashov llevó a cabo la sulfatación con una mezcla de SO_3 y aire, añadiendo $CHCl_2$ a los alcoholes antes de la sulfatación (para absorber el calor de reacción).

Otra forma de preparación de este tipo de agentes tensioactivos es la que uso Gaimal para la producción del detergente sintético Progress, basado en alquil sulfatos secundarios, en 1965. A las parafinas de bajo grado se les hizo el cracking térmico y la fracción de p.e. 100-130°C, la cual contenía 60% de olefinas, se sulfató con 20-40% de exceso de H_2SO_4 (al 96-98%) a 5-10°C. El producto obtenido se neutralizó con NaOH, lo que dio como resultado la saponificación de los dialquil sulfatos a monoalquil sulfatos, RO-

SO_3Na , donde R es un grupo alquilo de C_{8-18} . A este monoalquil sulfato se le agregó una solución acuosa de isopropanol (relación isopropanol/sulfato de 0.5-0.6:1) a 35-40°C. La solución resultante se diluyó con agua (1:0.7), se extrajeron con éter del petróleo los hidrocarburos que no reaccionaron (0.6:1) y se destilaron el isopropanol y el agua. El detergente Progress así obtenido, resultó una solución acuosa al 20% de monoalquil sulfatos; contenía, como impurezas, $\leq 5\%$ de Na_2SO_4 , $\leq 5\%$ de etanol y $\leq 0.02\%$ de productos sin saponificar.

Los 2-hidroalquil sulfatos, usados como detergentes para dentríficos, fueron preparados por Cahn en los E.U.A. (1962). Para esto, una mezcla de 42.4 g de 1,2-epoxitetradecano, 225 ml de p-dioxano y 40 ml de H_2SO_4 al 10% se agitó a 50°C durante 4.5 hr. La solución se vació en 1.5 l de agua, obteniéndose un precipitado, el cual, después de filtrarlo, se disolvió, calentando a ebullición, en 1.5 l de éter del petróleo. De esta solución, se decantó la capa acuosa y se enfrió, lo que dio como resultado la formación de un precipitado, el cual se filtró y se secó; se obtuvieron 30 g del 1,2-tetradecanodiol.

El 1,2-tetradecanodiol (11.5 g), disuelto en una cantidad mínima de CHCl_3 , se goteó, con agitación, a 5.9 g de ClSO_3H . La mezcla se vació, también haciendo uso de la agitación, dentro de una cantidad suficiente de una solución al 20% de NaOH para obtener un pH de 10-11; después, se evaporaron los solventes y el producto se recristalizó en etanol para producir al 2-hidroxitetradecil sulfato de sodio.

También se han preparado ésteres sulfúricos en los que el grupo sulfato no está unido directamente a la parte hidrófoba de la molécula, sino a través de un puente, como lo hizo Travers en Holanda (1961). Tales compuestos son derivados de los éter-alcoholes, de la fórmula general $\text{R}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{COR}_3\text{OH}$, en la cual R y R_1 son grupos alquilo, R_2 es H o un grupo alquilo (R, R_1 y R_2 contienen ≥ 7 átomos de carbón) y R_3 es un grupo bivalente que contiene una cadena de á-

tomos de carbón interrumpida por ≥ 1 átomos de oxígeno. Estos compuestos se preparan por la reacción de una olefina con un compuesto polihídrico; estos últimos incluyen a los dioles con cadenas lineal o ramificada. La reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas, usando BF_3 o H_2SO_4 como catalizadores y en un solvente polar, tal como CH_3NO_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$, dioxano, 1,2-dimetoxietano o furano. Los compuestos obtenidos se sulfatan con ClSO_3H (en una relación molar de 1:1) a $0-10^\circ\text{C}$.

Así, una mezcla de 168 partes de 1-dodeceno, 170 partes de BF_3 , 930 partes de dioxano y 186 partes de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ al 96.5% se agitó durante 1 hr a 90°C y después se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla se extrajo 3 veces con porciones de 230 partes de pentano y los extractos de pentano se combinaron y se lavaron con agua. Después de la destilación de los agentes extraídos y del dioxano, quedaron 48 partes de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Este compuesto, en 48 partes de éter, se mezcló con una solución de 26 partes de ClSO_3H en 235 partes de éter y la mezcla se mantuvo durante 1.5 hr a 5°C , mientras que el HCl se expulsaba con una corriente de nitrógeno. Después de la neutralización, se aislaron de la mezcla 60 partes de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$.

Ruchenburg preparó compuestos de la fórmula general $\text{RS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{Na}$, en la cual R es un grupo alquilo primario de cadena lineal de 10, 12 o 14 átomos de carbón o un grupo sec-alquilo derivado del trímero o del tetrámero de propileno y $n=3-7$. Estos compuestos se prepararon a partir de la reacción de 1 mol de RSH (obtenido por la adición de H_2S a alfa-olefinas) con n moles de óxido de etileno, en presencia de 0.005 moles de NaOH , a 160°C y 3 atm. El producto se disolvió en 2 veces su peso de éter etílico y se le añadió una solución etérea al 10% de ClSO_3H a 50°C , deteniendo la adición una vez que habían reaccionado 1.3 moles del ClSO_3H ; el HCl se eliminó con una corriente de nitrógeno. Una vez que se completó la reacción, la mezcla se vertió en suficiente NaOH acuoso para neutralizarla y la capa de éter se eliminó para obtener una solución

del producto. El producto más activo resultó con R=un grupo alquilo de cadena lineal o un grupo seo-alquilo y n=5.

B.- ALCANSULFONATOS

Uno de los métodos de preparación de los alquil- o cicloalquilsulfonatos (ligeramente coloridos), útiles como detergentes, abarca los siguientes pasos: reacción de los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con ClSO_3H , saponificación del cloruro de sulfonilo obtenido y evaporación de la solución acuosa del sulfonato, con la adición de pequeñas cantidades de un sulfito o tiosulfato de un metal alcalino durante la evaporación. El tratamiento del sulfonato concentrado con NaOCl , reduce el contenido de Na_2SO_4 .

Por ejemplo, una fracción del petróleo (p.e. 230-320°C) se hizo reaccionar con ClSO_3H ; la reacción se detuvo una vez que había reaccionado el 50% de la fracción del petróleo. El producto se saponificó con NaOH al 10% y se separó el aceite que no reaccionó, para mezclarse después con alimentación fresca. La solución alcalina acuosa se refrigeró durante varias horas a 6°C, lo que dio como resultado la formación de 2 capas; la capa superior (la cual contenía 92% del sulfonato) se separó, se trató con Na_2SO_3 al 5%, se diluyó con agua (en una relación 1:1) y se evaporó continuamente a 200°C, obteniéndose el sulfonato. Este sulfonato se mezcló con 20% de agua, mientras que se agregaban 0.8 g de $\text{NaOCl}/100$ g de sulfonato, obteniéndose así una pasta del sulfonato que contenía menos del 0.02% de Na_2SO_4 ; esta preparación fue hecha por Welz en Alemania (1962). En la U.R.S.S., Volkov hizo una síntesis similar, pero con la variación de saturar los hidrocarburos con SO_2 antes de la reacción con el ClSO_3H .

Otra manera de preparar alcansulfonatos a partir de hidrocarburos fue propuesta por Blackwell en los E.U.A. (1968). Este proceso comprende la reacción de alcanos con una mezcla de SO_3 y O_2 , la extracción de la mezcla de reacción, la neutralización de la acidez y la eliminación del SO_2 residual del extracto a menos de 50°C. Así, una mezcla de n-alcanos de C_{14-18} (fase líquida) se pasó conti-

nuamente a través de un reactor mantenido a 35°C, mientras que simultáneamente se pasaba una corriente de SO₃ y O₂ (la cual contenía 5% de O₃) a presión atmosférica. El efluente del reactor se extrajo con 1 parte en peso de agua/8 partes en peso del efluente, obteniéndose un extracto acuoso que contenía 0.308 equivalentes/l de ácidos alcansulfónicos de C₁₄₋₁₈, 1.065 equivalentes/l de H₂SO₄, 1% en peso de SO₂ y 19.7% de alcanos sin reaccionar.

Para la obtención del sulfonato, se añadieron, con agitación y enfriamiento, porciones de 13.75 g de NaOH (en forma de lentejuelas) a 250 ml del extracto acuoso. La mezcla se calentó durante 1.5 hr, para eliminar el SO₂, a 80-90°C; después, se enfrió a una temperatura de 25°C, se le ajustó el pH a 7.0 y se extrajo con pentano para eliminar los alcanos sin reaccionar. La eliminación del agua de la fase acuosa, con una corriente de aire caliente, dio una pasta (aproximadamente incolora) formada por n-alcansulfonatos de C₁₄₋₁₈ y Na₂SO₄.

En los E. U. A., Broussalian preparó compuestos del tipo de gama-hidroxi-alcansulfonatos de la fórmula general RC(OH)(X)CH₂(Y)C(SO₃M)R₁, donde R y R₁ son radicales de hidrocarburos saturados de C₁₋₂₁ o estos mismos radicales, pero substituidos con halógenos (R+R₁=7-21 átomos de carbón), X y Y son radicales alquilo, halógenos o H y M es un catión de amonio, alcalino o alcalino térreo.

Así, una solución de CH₃(CH₂)₁₀CH₂MgBr (preparado de 125 partes de bromuro de dodecilo y 14 partes de Mg en polvo) en éter etílico anhidro, a 0°C, se añadió, con agitación, a una solución de 53 partes de ClCH₂CH₂CHO en 200 partes de éter etílico, a 10°C. La mezcla se entibió a temperatura ambiente en 1 hr, se agitó 3 hr y se dejó reposar 15 min para lograr la separación de las 2 capas. Después de la evaporación del éter etílico de la capa superior, se obtuvieron 140 partes del 3-hidroxi-1-cloropentadecano puro. A este compuesto se le añadió una mezcla de 700 partes de K₂SO₃·2H₂O, 1000 partes de agua y 750 partes de metanol; la masa resultante se refluyó durante 16 hr, se enfrió a 0°C y se filtró para producir 155 par

tes del β -hidroxi-1-pentadecansulfonato de sodio.

Otra de las principales materias primas usadas para la producción de los alcansulfonatos y de los alfa-olefinsulfonatos son las alfa-olefinas. En Alemania (1963), Hoescht preparó alcansulfonatos mediante la reacción de una alfa-olefina con SO_3 , en un líquido inorgánico que no reaccionara con los reactivos y que se pudiera separar fácilmente después de la reacción. Por ejemplo, una solución de 47.8 g de 1-heptadeceno en 360 g de PCl_3 (recientemente destilado) se añadió, lentamente y con agitación, a 32 g de SO_3 líquido, a temperatura ambiente. Después de la destilación en vacío del PCl_3 , el residuo se hirvió durante 2 hr con exceso de NaOH al 20%; después, se neutralizó con H_2SO_4 , se evaporó y se extrajo con etanol. El heptadecansulfonato de sodio se obtuvo así como un polvo blanco, en 85% de producción (basada en el heptadeceno). La producción fue del 86% cuando la reacción se llevó a cabo a 50°C y del 75% a 0°C .

En otra preparación similar, realizada por Stern en Francia, se añadieron 250 cc de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ a una mezcla formada por 480 cc de CH_3COOH , 150 g de H_2SO_4 (al 96%) y 168 g de 1-octeno, a $10-20^\circ\text{C}$. A 40°C , se agregaron 500 cc de agua para hacer la hidrólisis del $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Después de la evaporación del CH_3COOH y del agua, la mezcla resultante se neutralizó con sosa y se evaporó para recuperar al octansulfonato de sodio. Con una evaporación adicional, se obtuvo una mezcla de octansulfonato y octensulfonato de sodio.

Los olefinsulfonatos de la fórmula general $\text{RCH}=\text{CHCl}-(\text{SO}_3\text{M})\text{R}_1$ fueron preparados por Stessel en los E.U.A.; en estos compuestos, R y R_1 son radicales orgánicos hidrófobos de C_{1-21} u/o H ($\text{R}+\text{R}_1=7-21$ átomos de carbono) y M es un metal alcalino, NH_4 o ion H. Por ejemplo, una mezcla de 1000 partes de $\text{ClCH}=\text{CHCl}$, 88 partes de dioxano y 224 partes de 1-hexadeceno se enfrió a -20°C . Gas de SO_3 (88 partes), mezclado con un volumen igual de nitrógeno seco, se añadió, con agitación, en 120 min. La β -sulfona cristalizó en la solución durante la adición del SO_3 . Después de la adición del SO_3 ,

la β -sulfona se dispersó en la mezcla de $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ y dioxano por la adición de dioxano adicional (200 partes) y se calentó lentamente hasta la temperatura ambiente. La solución del ácido 2-hexadecen-1-sulfónico así obtenido, se neutralizó con aproximadamente 80 partes de una solución acuosa al 50% de NaOH. La destilación de la solución mixta a $150^\circ\text{C}/20$ mm de Hg, dio un residuo que contenía aproximadamente 80% en peso del 2-hexadecen-1-sulfonato de sodio, el cual se extrajo con metanol y se filtró; como subproductos se obtuvieron el hidroxil-1-hexadecansulfonato y el 1-n-hexadecen-1-sulfonato de sodio.

Si la preparación anterior se hace en presencia de un alcohol monohídrico o polihídrico de más de 4 átomos de carbón, se pueden obtener hidroxialcansulfonatos, como los obtenidos por Kibbulz en Israel (1966). Por ejemplo, una mezcla agitada de 448 g de 1-olefinas normales de C_{14-18} y 92 g de glicerol se trató, a 50°C , con una corriente de aire que contenía 176 g de SO_3 . El producto de reacción (100 g), el cual no requirió blanqueo y no contenía una cantidad apreciable de olefinas sin reaccionar, se agitó con 170 ml de agua y 30 g de una solución al 45% de NaOH; la mezcla se puso a reflujo durante 2 hr. El hidroxialcansulfonato contenía glicerol libre, el cual no se eliminó si el producto iba a usarse como detergente, puesto que tiene un efecto de inhibición.

También se han preparado olefinsulfonatos del tipo de vinilideno a partir de la conversión de las olefinas de C_{4-12} a dímeros, los cuales se convierten a sulfonatos; Yamauchi preparó este tipo de compuestos en Japón (1967). Así, una mezcla de 15 moles de 1-hexeno y 1 mol de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ se calentó y se agitó durante 7 hr a 150°C ; se obtuvieron 4.9 moles de dímero (94% del tipo de vinilideno y 6% del tipo interno). Una solución de 22 g de dioxano en 75 ml de CCl_4 se mezcló, gota a gota, con SO_3 líquido a $0-5^\circ\text{C}$, obteniéndose un complejo. Este complejo se mezcló con una solución de 21 g del dímero obtenido anteriormente en 75 ml de CCl_4 , se agitó a $40-50^\circ\text{C}$ durante 1 hr y se mezcló con 40 g de una solución acuosa al

36% de H_2O_2 y 30 ml de agua. Esta solución se agitó a temperatura ambiente durante 1 hr, se vertió dentro de 15% de exceso de NaOH (al 50%) y se mezcló con isopropanol para dar 25.9 g del sulfonato de sodio del dímero del 1-hexeno.

En los pasos anteriores de la conversión a ácidos sulfónicos, se usó siempre SO_3 o H_2SO_4 en estado líquido, pero existen preparaciones en las que se usa SO_3 en estado gaseoso, como la realizada por Rubinfeld en los E.U.A. (1966). Así, se prepararon olefinsulfonatos por la reacción de una alimentación de olefinas, la cual contenía aproximadamente 88% de alfa-olefinas de cadenas lineales con una longitud promedio de cadena de 15-18 átomos de carbono y un peso molecular promedio de 230 (p.e. 265-300°C/760 mm de Hg), con SO_3 gaseoso (en una relación molar 1:1).

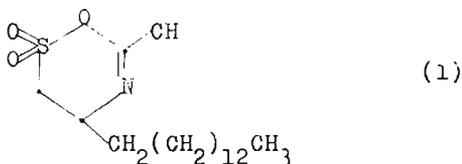
Para esto, se usó un reactor tubular encaquetado (con un diámetro interno de 0.824 pulg y una longitud de 19 pies y 4 pulg), con 40 lb/hr de olefinas distribuidas como una película cayendo sobre la pared interior, mientras que simultáneamente se inyectaban 14 lb/hr de SO_3 en 30 pies³/min de aire, el cual contenía 1 ppm de agua, manteniendo una temperatura de 125°F. La mezcla de reacción, separada de los gases de entrada, se introdujo continuamente en un paso de recirculación, junto con 6.5 lb/hr de oleum al 20%; se usó un tiempo de residencia de 2-5 min, una presión de 5 psi y una temperatura de 105°F. El producto se neutralizó a un pH de 9-10 con sosa acuosa diluida (relación molar NaOH: SO_3 de 1.02-1.05:1), a 160-200°F. El producto resultó un jarabe que contenía, sobre una base orgánica seca, 97.1% de material tensioactivo aniónico y 29% de aceite libre. Brooks hizo una preparación similar en 1968.

Después de preparar olefinsulfonatos, usando fracciones Ziegler de polietileno, por el método anterior, Nagayama estudió, en Japón, la influencia de los diferentes métodos de hidrólisis de los ácidos olefinsulfónicos obtenidos. Se hizo la hidrólisis del ácido olefinsulfónico por la adición inmediata del ácido a una cantidad estequiométrica de NaOH (al 10%), a más de 100°C, lo que produ-

jo detergentes que se decoloraron y desarrollaron malos olores a 50 °C dentro de 30 días; el segundo método fue idéntico al anterior, pero se hizo después de mantener al ácido alfa-olefinsulfónico a 50 °C durante 5 hr; el tercer método fue por medio de la adición del ácido alfa-olefinsulfónico a aproximadamente el doble de su peso de agua y la neutralización con NaOH; y el cuarto método fue por la adición del NaOH (una cantidad estequiométrica) a 85°C. Los 3 últimos métodos dieron detergentes superiores.

En los E.U.A., Wov también uso este método para obtener olefinsulfonatos, a los que se les añadió hidrógeno sobre Niquel Raney, después de su oxidación con H_2O_2 , aire o NaOCl. Así, una mezcla de 1% de 1-tetradeceno, 27% de 1-pentadeceno, 29% de 1-hexadeceno, 28% de 1-heptadeceno, 14% de 1-octadeceno y 1% de 1-nonadeceno se convirtió a ácidos sulfónicos. El producto de reacción, después de su neutralización con NaOH, en forma de una solución al 26%, se oxidó con H_2O_2 (al 35%) a 78-82°C durante 1 hr y se le añadió hidrógeno sobre Niquel Raney durante 2 hr, obteniéndose una mezcla de alcansulfonatos de sodio.

También existen varios métodos particulares para la preparación de los alcansulfonatos, como el propuesto por Broussalian en los E.U.A. (1965). Así, una mezcla de 1000 partes de polvo del compuesto 2,2-dioxo-3,4-dihidro-4(n-tetradecil)-6-metil-1,2,5-oxatiacina (1) y 1000 partes de agua se colocó en un recipiente de vidrio;



después, la mezcla se agitó y se calentó a 90°C durante aproximadamente 1 hr (para clarificarla). La solución resultante se neutralizó a un pH aproximado de 8 con NaOH acuoso. Sobre el enfriamiento a 0°C, se obtuvo un precipitado blanco, el cual se filtró y se secó con aire para dar al 2-acetamido-n-hexadecan-1-sulfonato de sodio.

En 1967, Furrow uso epóxidos (con ≤ 60 átomos de carbón),

de la fórmula general (2), en la cual Y es RCH_2 o H (R es un grupo



alquilo de C_{2-40} y no más de una Y es H), para preparar hidroxialcansulfonatos biodegradables. La reacción se llevó a cabo (a $5-150^\circ\text{C}$) entre el epóxido y 0.1-100 equivalentes (de preferencia 1.5 moles) de un bisulfito, especialmente KHSO_3 o NaHSO_3 , usando agua y/o un solvente orgánico y en la presencia de un iniciador de radicales libres, especialmente un peróxido orgánico (tal como el peracetato de tert-butilo) o radiación electromagnética de 1000-8000 Å.

Así, la reacción de 36.8 g de 1,2-epoxidodecano con 31.2 g de NaHSO_3 , en 60 ml de agua y 40 ml de isopropanol, y en presencia de 0.45 g de una solución en benceno del peracetato de tert-butilo (al 75%), a 90°C durante 7 hr, produjo 5.84 g (11.2%) del α -hidroxidodecansulfonato de sodio. El ajuste del pH de la mezcla de reacción a 7 con NaOH al 50%, antes de la reacción, aumentó la producción a 10.95 g (19%).

Se han preparado algunos compuestos en los que el grupo sulfonato no está unido directamente, sino a través de un puente, al grupo hidrófobo de la molécula; una de estas preparaciones fue hecha por Matsueda en Japón (1962). Para esto, se puso a reflujo una mezcla de 127 partes de un aducto de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}$ -óxido de etileno (1:3), 30 partes de $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 1 parte de H_2SO_4 , 2 partes de hidroquinona y 150 partes de benceno, mientras que simultáneamente se introducía CO_2 . La eliminación del benceno, dejó un éster del aducto y del ácido. A este éster (151 partes) se le añadió una solución acuosa que contenía 49 partes de NaHSO_3 y la mezcla se agitó vigorosamente durante 3 hr a $90-100^\circ\text{C}$, obteniéndose una pasta blanca, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, la cual contenía 20-25% de agua.

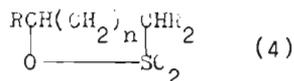
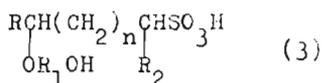
Otros detergentes, útiles para el lavado de platos, contienen N-(2-*lauryl*)-3-sulfoalcanamidas de sodio, de potasio o de amonio, en las cuales el grupo alquilo es un radical de un hidrocarburo alifático de cadena lineal de C_{9-19} . Especialmente útil es la N-

(1-metiltridecil)-3-sulfopropionamida de sodio, $\text{NaOSC}_2(\text{CH}_2)_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$, preparada por la reacción de proporciones equimoleculares de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ y HCl , seguida por la reacción del 3-cloropropionitrilo resultante con una alfa-olefina (en presencia de H_2SO_4 concentrado) y el calentamiento de la N(1-metiltridecil)-3-cloropropionamida obtenida con un sulfato alcalino. Una de estas preparaciones fue realizada por Boner en los E.U.A. (1963).

Por ejemplo, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (31.8 g), enfriada a $5-10^\circ\text{C}$, se agitó, mientras que se introducía HCl seco, para aumentar el peso molecular de la mezcla en 24 g. Una mezcla formada por 53.7 g del 3-cloropropionitrilo resultante y 108 g de 1-tetradeceno se mantuvo, con agitación, a -5°C , mientras que se goteaban 215.8 g de H_2SO_4 al 96%. La temperatura de la mezcla se dejó elevar a 37°C y se mantuvo así durante 1 hr, después de lo cual se enfrió a -2°C . Una vez fría la mezcla, se añadieron, primero lentamente y después rápidamente, 825 ml de agua, mientras que la temperatura se elevaba a la del ambiente, en donde se mantuvo, con agitación, durante 20 min.

Después de mantener a la mezcla a -5°C durante toda la noche, se sacó el ácido que no reaccionó, lo que dejó un producto granular, el cual se lavó con 800 ml de agua. El ácido diluido que se formó, se desechó y los sólidos se neutralizaron con Na_2CO_3 , añadido lentamente y con agitación, a pH 7-8. La separación del producto se llevó a cabo por la fusión en un baño de agua y por la separación de la capa acuosa, obteniéndose en 95% de producción. Esta cloramida (161.7 g) se calentó con 79.7 g de Na_2SO_3 , en 200 ml de H_2O , a $170-190^\circ\text{C}$ durante 2.5 hr, obteniéndose, sobre el enfriamiento, una pasta que contenía 36.7% de la N(1-metiltridecil)-3-sulfopropionamida de sodio (78.8% de producción). Otras preparaciones similares fueron hechas por Vitalis y por Masterson en Inglaterra (1966).

Sundby preparó ácidos hidroxi éter sulfónicos mediante la reacción de sultonas con dioles, en los E.U.A. (1968). En los ácidos hidroxi éter sulfónicos (3) y en las sultonas (4), $n=0-2$, R es H o un grupo hidrocarburo, R_2 es H o un grupo de un hidrocarburo a-



lifático y OR_1OH es el residuo de un diol de C_{2-40} . Por ejemplo, se mezclaron 0.302 g de una sultona [$\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2$, $\text{R}_2=\text{H}$, $n=1$]. con 2 g de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a 95°C durante 20 min, obteniéndose una solución clara de un ácido fuerte. La mezcla se neutralizó con una solución en metanol de NaOH (0.1 N), obteniéndose una alta producción del 3-(2-hidroxietoxi)hexadecansulfonato de sodio, el cual se recristalizó en etanol.

C.-ALQUILARILSULFONATOS

De todos los agentes tensioactivos, los alquilarilsulfonatos y, especialmente, los alquilbencensulfonatos son los que han recibido mayor atención a través de los años.

Existen varios métodos para la preparación de los alquilbencensulfonatos, como el propuesto por Cohen en los E.U.A. (1960). En estos alquilbencensulfonatos, grupos normales de tetrapropileno o de perhidrofenil unen al anillo de benceno con un grupo alquilo ramificado. Así, di-isobutileno (2 l), recientemente destilado, consistente de una mezcla de 2,4,4-trimetil-1-penteno y -2-penteno, se saturó con HCl gaseoso a $0-5^\circ\text{C}$, añadiéndose una mezcla de 0.5 ml de agua y 0.25 g de FeCl_3 para aumentar la velocidad de absorción; el exceso de HCl se expulsó con nitrógeno y el producto se destiló y redestiló rápidamente en vacío para dar $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (p.e. $47^\circ\text{C}/16$ mm de Hg). Una mezcla formada por 297 g de este compuesto, 108 g de 1-butadieno, 1 g de inhibidor de tert-butilcatecol y 27 g de ZnCl_2 (finamente dividido y recientemente fundido) se agitó durante 3 días a $20^\circ\text{C}/10$ psig de nitrógeno; después, se filtró de un lodo activado, se lavó con agua y con Na_2CO_3 diluido y se destiló en vacío para dar 215 g de 1-cloro-5,5,7,7-tetrametil-2-octeno (p.e. $98-100^\circ\text{C}/10$ mm de Hg).

Bromuro de fenilo (157 g), recientemente destilado, se convirtió a $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ en éter etílico y se trató, con enfriamiento, con 205 g del 1-cloro-5,5,7,7-tetrametil-2-octeno. La mezcla se re-

fluyó a 41.5°C durante 3 hr y se descompuso con hielo y HCl al 5%; después, se lavó para dejarla libre de ácido, se secó, se eliminó el éter etílico sobre un baño de vapor y el producto crudo se destiló para obtener 205 g de l-fenil-5,5,7,7-tetrametil-2 octeno (p. e. 65-71°C/0.03 mm de Hg). A este compuesto (150 g), en 200 ml de etanol, el cual contenía 2 g de Pd/C (al 5%), se le añadió hidrógeno a 50°C y 40 psi; el producto resultante se filtró, se eliminó el alcohol y el residuo se destiló en vacío para dar 141 g del l-fenil-5,5,7,7-tetrametiloctano (p. e. 155-156°C/10 mm de Hg). Este compuesto (50 g) se convirtió a sulfonato por medio del tratamiento, a 15-55°C, con 70 g de oleum, seguido por la neutralización; después, se eliminó la sal y se cristalizó 2 veces en agua para obtener las sales de sodio de los l(o- y p-sulfofenil)5,5,7,7-tetrametiloctanos. El p-sulfonato es menos soluble en agua que el o-sulfonato, por lo que se pueden separar por cristalización.

Con respecto a la conversión de los alquilbencenos a ácidos sulfónicos, Ruschenburg propuso un método en Alemania. Así, 100 g de H_2SO_4 (al 100%) se gotearon, en 20 min, dentro de 100 g de tetrapropilbenceno en un baño de temperatura a 75°C. Después de la agitación en otro baño de temperatura a 80-85°C durante 40 min, la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación durante 2 hr. El ácido sulfónico separado se agitó dentro de aproximadamente 130 g de NaOH acuoso al 30% y 200 g de hielo molido, manteniendo una temperatura máxima de 40°C.

Uno de los métodos más importantes para la preparación de los alquilbencensulfonatos, y especialmente con un grupo alquilo de cadena lineal, es por medio de los siguientes pasos: separación de un destilado del petróleo de una fracción de alcanos de cadenas lineales, la cual esté libre de olefinas, obteniéndose un corte en el que predominen las cantidades de alcanos que tengan una variación en la cadena de ≤ 4 átomos de carbón; adición de cloro a este corte, de tal manera que 0.11-0.35 moles de cloro reaccionen con 1 mol de alcano; adición del compuesto clorado a un compuesto aromático, en

presencia de un catalizador de Friedel-Crafts; y la recuperación de la mezcla del compuesto alquilarilo para su conversión subsecuente a ácido sulfónico y la neutralización de este último.

El método anterior fue aplicado por Travers en 1961. Para esto, a un material de alimentación, el cual contenía 99% en peso de parafinas normales de C_{10-12} (obtenidas a través de un sedazo molecular de un destilado de petróleo crudo), se le añadió cloro a 60-70°C y presión atmosférica. El material de alimentación se bombeó hacia el fondo de una torre de reacción, en donde se alimentó simultáneamente cloro a través de un plato perforado de vidrio. También, se aplicó radiación ultravioleta en el punto en donde el cloro se introdujo en las parafinas líquidas.

Los productos clorados se separaron del HCl formado y se bombearon hacia un sistema en donde se eliminó el 90% de cloro como HCl (mediante la evaporación de la alimentación a 350-390°C y su paso a través de un catalizador de gel de sílice). Los productos líquidos se secaron y se bombearon a un reactor continuo para su mezclado con cantidades apropiadas de benceno y $AlCl_3$ (relación molar de $AlCl_3/RCl$ de 0.07-0.1:1). Con el incremento de la concentración de benceno en la mezcla de reacción, la porción de monoalquibenceno fue mayor. Mazonski hizo una preparación similar.

En los E.U.A., Feighner uso el método de aducción de urea sobre una fracción de querosina para segregar una mezcla de parafinas normales con la siguiente composición: 0.8% de C_9 , 4% de C_{10} , 9.5% de C_{11} , 17.2% de C_{12} , 22.6% de C_{13} , 24.2% de C_{14} , 14.5% de C_{15} , 2.8% de C_{16} y 3.5% de C_{11-15} ligeramente ramificadas. Esta mezcla (950 partes) se agitó vigorosamente, mientras que se pasaba cloro a través de ella a una velocidad de 14 partes/hr, a 25°C. Una vez transcurrido el período de inducción, la temperatura se elevó a 36°C, lo que provocó una expulsión de HCl. Después de 2 hr, se detuvo la adición de cloro y se purgó con nitrógeno, en 2 hr, una mezcla ligeramente amarilla, quedando una masa que contenía 4.77% en peso de cloro.

El producto de reacción anterior (937 partes), el cual contenía 238 partes (1.1 equivalentes molares) de monocloroparafinas, se mezcló con 850 partes (10.9 equivalentes molares) de benceno y 5.5% (basado en las monocloroparafinas) de AlCl_3 y la mezcla se calentó a 45°C y se agitó durante 45 min bajo circulación continua de nitrógeno, de tal manera que aproximadamente el 89.7% del cloro se eliminó como HCl . La fracción alquilada del licor crudo se destiló para dar benceno (a la temperatura de vaporización de 130°C a presión atmosférica), parafinas (a $155^\circ\text{C}/2$ mm de Hg) y alquilado detergente (a $155\text{--}255^\circ\text{C}/20$ mm de Hg). El alquilado detergente (62.5 partes) se mezcló, a una velocidad constante, con 78 partes de oleum al 20%, mientras que la temperatura de la masa de reacción se controlaba a menos de 25°C . Después del mezclado, la masa se calentó a 38°C durante 1 hr, se enfrió a 30°C por la adición de hielo y se decantó del H_2SO_4 . El ácido alquilbencensulfónico obtenido se neutralizó lentamente por la adición de NaOH diluido. Adam aplicó este mismo método en los E.U.A. (1964).

Kapur encontró la manera de producir alquilados detergentes biodegradables, con un mínimo de difenilalcanos, por medio de la adición de cloro a un alcano altamente refinado (0.1-0.8 átomos de cloro/mol de alcano), y la adición del cloroalcano a benceno (relación molar benceno-cloroalcano de 5-15:1), a $25\text{--}80^\circ\text{C}$, con un catalizador de Friedel-Crafts y en presencia de 2-15% de difenilalcanos (añadidos para suprimir su formación). Cuando se llevó a cabo una corrida de control sin añadir difenilalcanos, se produjeron 83% de alquilado detergente y 2.4% de difenilalcanos; cuando se añadieron 4 u 8% de difenilalcanos, se produjeron 84.4% de alquilado detergente y 0.8% de difenilalcanos u 85.9% de alquilado detergente y 0.0% de difenilalcanos. Otras preparaciones fueron realizadas por Kerfoot en 1968, por Pyzik en Checoslovaquia (1969) y por Ashimov en la U.R.S.S. (1971).

Otro método para la preparación de los alquilbencensulfonatos es por medio de la adición de olefinas, preparadas a partir

de halogenuros de alquilo, a benceno. Los pasos a seguir son los siguientes: preparación de los cloruros de alquilo con cadenas lineales, mediante la adición de cloro a parafinas; eliminación de HCl de los monocloroalcanos por catálisis metálica, por ejemplo, sobre FeCl_3 ; adición de las mono-olefinas a un compuesto aromático por catálisis de Friedel-Crafts; conversión a ácido sulfónico del hidrocarburo alquilarilo mediante el tratamiento con H_2SO_4 ; y la neutralización del grupo ácido al producto deseado. Este método fue aplicado por Stevens en Alemania (1962).

Para disminuir en 50% el porcentaje de materiales no biodegradables en los alquilados detergentes obtenidos por el método anterior, Ferstanding, en los E.U.A. (1963), modificó el paso de la eliminación del HCl de los monocloroalcanos, mediante la dilución del cloruro de alquilo con un volumen igual de benceno. Por ejemplo, una alimentación de monocloroalcanos, la cual contenía 4.7-4.8% de cloro, se preparó por la adición térmica de cloro a una mezcla de cantidades iguales de $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ y $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ a 190°F , durante aproximadamente 1-2 hr. La eliminación del HCl, a 580°F , con un catalizador de cromo-alumina, produjo una mezcla de olefinas-parafinas. La adición de esta mezcla a benceno, en presencia de HF (relación benceno-mezcla-HF de 10:1:10), produjo una mezcla de alquilbencenos (p.e. $533\text{-}665^\circ\text{F}$), la cual se convirtió a los ácidos alquilbencensulfónicos. En la R.A.U., Gebril hizo una síntesis similar en 1969.

En otro método, en el que también se usan olefinas, pero preparadas a partir del cracking térmico de parafinas (p.f. de más de 60°C), obtenidas por la eliminación de parafina de combustible diesel o del crudo de parafinas (el cual está libre de aceite), Potolovskii preparó alquilbencensulfonatos en la U.R.S.S. (1962).

Peeter también preparó alquilbencensulfonatos por este método en Italia (1964). A un gas oil pesado (p.e. $350\text{-}550^\circ\text{C}$), el cual contenía 46.7% de iso- y cicloparafinas y 39.7% de hidrocarburos aromáticos, se le hizo el cracking térmico a $610^\circ\text{C}/1\text{ atm}$; la a-

limentación de vapor fue de 11.1 kg/hr y el espacio velocidad de 4 kg/(hr×l). Los productos se destilaron para obtener una fracción de olefinas de C_{10-16} (p.e. 170-200°C). Esta fracción (100 kg) se trató, durante 30 min, en un mezclador a 25°C, con 120 kg de urea y 110 l de una mezcla (20:1) de metanol-hidrocarburos no lineales (p.e. 60-180°C). El aducto sólido (que contenía 130 kg de urea) y las olefinas lineales se filtraron, se lavaron con benceno y se resuspendieron en 72 g de benceno anhidro. La mezcla se agitó durante 30 min a 65°C, obteniéndose un precipitado de urea (recuperado cuantitativamente por decantación) y una solución para usarse en la adición a benceno.

La solución se agitó en una autoclave a 33°C y se añadieron 62 kg de $AlCl_3$. La mezcla resultante se agitó durante 60 min, decantándose el líquido; éste se lavó con agua, se neutralizó con NaOH acuoso al 5% y se le hizo una destilación fraccionada; se obtuvieron 26.5 kg de monoalquilbencenos (p.e. 270-360°C), los cuales contenían 98.6% de grupos alquilo con cadena lineal. Estos alquilbencenos se convirtieron a detergentes.

Block propuso un nuevo método para la preparación de alquilbencenos lineales en los E.U.A. (1967). Las n-parafinas se extrajeron de la querosina usando sedazos moleculares y se les eliminó hidrógeno con un catalizador de Pt/Li, el cual contenía arsénico (pequeña cantidad); la vida del catalizador excedió las 4.5 ton de alquilado/lb de catalizador y produjo una selectividad a mono-olefinas del 95%; las mono-olefinas tenían a la doble ligadura distribuída a lo largo de la cadena, en proporciones equilibradas (estando concentrada en las posiciones 3, 4 y 5). Estas olefinas se añadieron a benceno, con un catalizador de HF, y el alquilado resultante se trató con oleum, recuperando el ácido sulfónico mediante la neutralización de la fase del hidrocarburo. La parafina sin reaccionar, recuperada de la fase del hidrocarburo, se recirculó hacia el paso de la eliminación del hidrógeno. En 1967, este método fue usado por Sadykov en la U.R.S.S. y por otros autores en Japón.

Una preparación de un catalizador mejorado, el cual evita la producción de subproductos de diolefinas, para la eliminación de hidrógeno de parafinas de cadena lineal, fue hecha por Huang en los E.U.A. En una caldera equipada con un agitador de baja velocidad, se adicionó una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (la cual contenía 10 partes de cobre) a 500 partes de bolitas (0.125 pulg de diámetro promedio) de Al_2O_3 , agitando hasta que la solución se adsorbiera. Las bolitas se secaron a 120°C durante aproximadamente 1 hr, se calcinaron 2 hr en aire caliente a 600°C y se enfriaron. Una solución de diaminodinitrilo de platino en NH_4OH (la cual contenía 2.5 partes de platino) se agregó a las bolitas y la mezcla se agitó hasta que se adsorbiera la solución de platino. Las bolitas se secaron después a 120°C durante 16 hr y se calcinaron durante 2 hr en aire caliente a $420\text{--}430^\circ\text{C}$, obteniéndose un catalizador que contenía aproximadamente 0.5% en peso de platino.

Una carga, la cual contenía 99% de parafinas de cadena lineal de C_{11-14} (p.e. $200\text{--}250^\circ\text{C}$), se preparó por la destilación de una fracción del petróleo (p.e. $190\text{--}260^\circ\text{C}$) rica en parafinas. La eliminación de hidrógeno se llevó a cabo en un reactor que contenía 11 volúmenes del catalizador preparado previamente, el cual se calentó a aproximadamente 450°C . Una mezcla de las parafinas lineales de C_{11-14} e hidrógeno (en una relación molar de 2:1) se pasó dentro del reactor, a una velocidad de 45 vol/vol de catalizador/hr y a una temperatura de entrada lo suficiente alta para mantener al catalizador a 450°C .

En un recipiente de reacción a 50°C , se añadieron, en 5-10 min, 1000 partes de las mono-olefinas obtenidas anteriormente a 390 partes de benceno y 260 partes de HF libre de agua (relación molar benceno-olefinas de 18:1). Después de 10 min de agitación, se sacaron la fase inferior del catalizador y la fase superior del alquilado líquido y esta última se destiló fraccionadamente para eliminar el benceno, las parafinas y el HF que no reaccionaron. La destilación se continuó a presión reducida y se colectó una fracción

de alquilbenceno a 110-170°C/2 mm de Hg.

Finalmente, en otro recipiente de reacción, se añadieron lentamente, en 20 min, 600 partes de oleum (al 20%) a 500 partes del alquilbenceno. La mezcla resultante se mantuvo durante 1 hr a 25°C y se añadieron 200 partes de agua. La mezcla se dejó reposar nuevamente durante 1 hr, se sacó la capa de H_2SO_4 y el ácido sulfónico se neutralizó después con una solución acuosa al 50% de NaOH. Preparaciones similares, pero usando el tetrámero de propileno, fueron hechas por Hervert en los E.U.A. y por Yamanaka en Japón.

El último método para la preparación de los alquilbencen-sulfonatos usa dímeros ó polímeros de olefinas para añadirlos a compuestos aromáticos. Los pasos a seguir en este método son los siguientes: la conversión de una olefina de ≤ 3 átomos de carbón, usando un catalizador apropiado, a un dímero; la conversión de la olefina obtenida anteriormente, usando otro catalizador, a otro nuevo tipo de dímero; la adición de este nuevo dímero a un compuesto aromático, usando un catalizador de Friedel-Crafts; la conversión del alquilado obtenido a ácido sulfónico y la neutralización de éste.

Por ejemplo, $(C_4H_9)_3Al$ y C_2H_4 (1000-1500 psi) se calentaron a 145°C para formar una mezcla que consistía principalmente de 65% en peso de $(C_6H_{13})_3Al$. Este compuesto se calentó con 1-buteno (en una relación molar de 1:13.3) a 270°C, con una presión de entrada de 100 psi, una presión de salida de 89 psi y un tiempo de reacción de 0.55 seg; se obtuvo una mezcla de $(C_6H_9)_3Al$ y olefinas de C_{4-22} , las cuales contenían 1-hexeno en 18.3% de producción (basada en el tributilo de aluminio). Después de la recuperación del 1-hexeno por destilación a 29-120°C, se calentó a 160°C/1500 psi, usando $(C_2H_3)_3Al$ como catalizador, obteniéndose una fracción de dímero (82.5%), la cual se recuperó por destilación a 29-120°C. El dímero se adicionó a benceno, usando HF anhidro como catalizador, para obtener el alquilado. Esta preparación fue realizada por Hambling en Inglaterra (1962).

En los E.U.A., Swenson le hizo el cracking a una cera de

C_{20} para obtener alfa-olefinas, de las cuales se obtuvo un corte de C_{5-7} por destilación. En una autoclave, se añadieron 1699 g del corte anterior y 34 g de $LiAlH_4$ (como catalizador) y la temperatura se elevó a $250^\circ F$, en donde se mantuvo durante 2 hr; después se elevó a $405-420^\circ F$ y se sostuvo así durante 15.5 hr, tiempo durante el cual se alcanzó una presión de 340 psi. La autoclave se enfrió a $40^\circ F$, se abrió y se añadió lentamente HCl al 5% para destruir el catalizador y detener la reacción. Una vez filtrado el catalizador, se destiló el producto de hidrocarburo para obtener un corte (p.e. $397-553^\circ F$), el cual consistía principalmente de C_{10-14} .

Los dímeros obtenidos anteriormente se añadieron a benceno, en presencia de un catalizador de $AlCl_3$, usando 6 vol de benceno/vol de dímero. El benceno monoalquilado se destiló para dar un corte principal (p.e. $516-644^\circ F$), el cual tenía la siguiente composición: 6% de parafinas, 2% de cicloparafinas y olefinas, 6% de alquenilbencenos y 86% en peso de alquilbencenos. Se obtuvo un ácido bencensulfónico, substituído por un dímero de una alfa-olefina de este corte principal, mediante el tratamiento convencional con oleum al 20%.

Existen diferentes preparaciones de catalizadores, los cuales se usan para la conversión de olefinas a dímeros, como la propuesta por VanSteen en Holanda (1963). Un catalizador de $SiO_2-Al_2O_3$ se preparó por el recocimiento de un catalizador, el cual contenía 13% en peso de Al_2O_3 y tenía un tamaño de partícula de 0.50-0.85 μm , a $550^\circ C$ durante 5 hr. Este catalizador se llevó a un reactor a $540-550^\circ C$ durante 4 hr y se enfrió con nitrógeno.

Así, una mezcla de 21% de 1-hexeno y 79% de 2-hexeno más 3-hexeno se pasó (0.1-10 vol de alqueno líquido/vol de catalizador/hr), a 28 kg/cm^2 , sobre el catalizador anterior mantenido a $80-90^\circ C$. El dímero resultante se adicionó a una mezcla de benceno y HF (relación molar benceno-dímero-HF de 20:1:20) a $10-15^\circ C$. La capa de hidrocarburo se separó, se lavó con álcali, se secó y se destiló para eliminar el benceno sin reaccionar. El residuo, libre de bence-

no, se destiló a presión reducida, obteniéndose un destilado a 260-315°C/760 mm de Hg (en una producción equivalente a 130 partes en peso/100 partes en peso de alqueno usado). Por último, el producto se convirtió a ácido sulfónico, el cual se neutralizó.

También Engelbrecht preparó varios tipos de catalizadores, usados en la conversión a dímeros, en los E.U.A. Para esto, una solución de 50.4 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 80 ml de agua se trató con 86.5 g de carbón, se eliminó el exceso de agua y el producto se secó durante 2 hr; después se calentó, bajo atmósfera de nitrógeno, a 125°C y 35 mm de Hg, durante 16 hr, y se activó durante 2 hr a 275°C para obtener el catalizador (aproximadamente 13.5% en peso de óxido de cobalto). Una mezcla de 83% de propileno y 17% en peso de propano se pasó, a 1.4 g/g de catalizador/hr, sobre 27 g del catalizador mantenido a aproximadamente 50°C y 54 kg/cm². El producto se destiló para obtener una fracción de dímero (p.e. 61-75°C), la cual contenía 10% de 1-hexeno, 8% de trans-3-hexeno, 2% de cis-2-hexeno, 52% de trans-2-hexeno, 21% de cis-2-hexeno, 6% de 2-metil-1-penteno y 1% en peso de 2-metil-2-penteno.

Una solución de 52.4 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 80 ml de agua se trató con 86.5 g de carbón, se eliminó el exceso de agua y el producto se secó durante 2 hr; después se calentó, bajo atmósfera de nitrógeno, a 125°C y 35 mm de Hg, durante 16 hr, y se activó, también bajo atmósfera de nitrógeno, durante 3 hr a aproximadamente 475°C, obteniéndose el catalizador (13.5% de óxido de cobalto). La fracción de dímero (79 g) se pasó, a una velocidad de 120 ml/hr, sobre 80 g del catalizador anterior mantenido a 120°C y 21 kg/cm². El producto resultante se destiló para obtener una fracción (p.e. 38-100°C/38 mm de Hg), la cual contenía 29% de n-dodecenos, 43.1% de metilundecenos y 27% en peso de etilundecanos.

Benceno (175.5 g) se trató con HCl durante 7 min, se añadieron 3.2 g de AlCl_3 y se adicionaron, en 15 min, 100 g de la fracción destilada anteriormente, a 30-35°C; se obtuvieron 83.7 g de alquilbenceno (p.e. 123-135°C/2 mm de Hg), el cual se convirtió a sul

fonato.

En otra preparación, la conversión a dímeros tomó lugar sobre una mezcla que contenía 97% de propileno y 3% de propano, en presencia de 1% en mol de un modificador de 2-bromopropano (el cual se descompuso para formar HBr), a 450°C y 3000 psig. La mezcla se alimentó a 5.0 g/min y a un espacio velocidad del líquido de 36 hr⁻¹, obteniéndose una conversión a productos líquidos del 16%. Los productos contenían 72.1% de hidrocarburos de C₆ (3.7% de hexenos ramificados y 96.3% de hexenos lineales), 21.9% de hidrocarburos de C₉ y 6% de hidrocarburos de C₁₂ y productos superiores.

Se preparó un catalizador por medio de la adición de NH₄OH concentrado a 300 g de carbón activado y por medio del secado durante 2 hr a 130°C. El carbón seco se sumergió en una solución de 200 g de Co(NC₃)₂ en 250 ml de agua durante 3 hr, antes del calentamiento bajo vacío a 120°C durante 18 hr. El producto se colocó en 500 ml de NH₄OH concentrado y se secó en vacío a 120°C durante 25 hr, antes de ser activado durante 2 hr con una corriente de nitrógeno a 475°C.

La fracción de hexeno (3.926 g) se pasó, a 0.67 ml/min, a través de una cama de 56.2 g de este catalizador a 150°C y 300 psig; se obtuvieron 251 g de un dímero de C₁₂. Este dímero (100 g) se añadió, en 15 min, a 175 g de benceno, a través del cual se había burbujeado HCl durante 7 min y contenía 3.2 g de AlCl₃. La mezcla se mantuvo a 30-35°C y la masa se envejeció durante aproximadamente 15 min; se obtuvieron 259 g de una masa de alquilación, la cual se destiló a 50°C para obtener 13.7 g de alquilbencenos.

Cleum al 20% (105 g) se añadió a 76 g de los alquilbencenos. La temperatura se redujo a aproximadamente 40°C, en donde se mantuvo durante 45 min, antes de que se añadieran 16.5 ml de H₂O (a una velocidad tal que facilitara que la temperatura se mantuviera a menos de 65°C). La masa del ácido sulfónico se centrifugó durante 30 min y la capa del ácido sulfónico se separó y se disolvió en 750 ml de isopropanol al 10%. La solución se neutralizó a un pH de 7-9

con una solución al 25% de NaOH y se filtró para eliminar el sulfato de sodio.

En Inglaterra, Van Walle convirtió al propileno en dímero, mediante el uso de 3 catalizadores: uno que contenía 17.9% de cobalto, otro que contenía 23.3% de cobalto y, para comparación, un catalizador que contenía 13.5% de níquel y 10.4% de Al_2O_3 . Los productos y las condiciones para estos catalizadores fueron, respectivamente, temperatura ($^{\circ}C$): 40, 50, 70; presión (atm): 43, 47, 44; % en peso de C_6 en producto: 91, 93.5, 66; 1-hexeno (%): 1.3, 1.2, 1.8; cis-2-hexeno (%): 15.1, 14.0, 7.6; trans-2-hexeno (%): 31, 35.2, 15; cis-3-hexeno (%): 1.4, 1.2, 0.8; trans-3-hexeno (%): 6.3, 6.2, 3.3; n-hexenos totales (%): 55.1, 57.8, 28.5; % de hexenos en hexanos totales: 50.1, 54.1, 18.8.

Para la preparación del catalizador, una corriente de carbón de coco se trató con HNO_3 al 10% y se impregnó con $Co(NO_3)_2$ acuoso, obteniéndose un catalizador que contenía 3% de cobalto. El catalizador se calentó en una corriente de nitrógeno a $200^{\circ}C$, se enfrió, se saturó con agua y se calentó a $270-300^{\circ}C$. En una autoclave de un litro a $40^{\circ}C$ y 43 atm, se convirtió el propileno (99% de pureza) a dímero, mediante el uso de 10.2 g del catalizador. Después de 5 hr, el producto se destiló para obtener una fracción de hexenos consistente de 0.7% de 1-hexeno, 27.4% de cis-2-hexeno, 63.8% de trans-2-hexeno, 1% de cis-3-hexeno, 5.9% de trans-3-hexeno y 1.2% en peso de C_6 ramificado.

Esta fracción (600 g) se convirtió a dímero, por el uso del tri-n-hexilo de aluminio como catalizador (en una relación molar de 5:1), a $200^{\circ}C$ y presión autógena, obteniéndose una conversión a C_{12} del 45.2%. A una alícuota se le añadió hidrógeno para obtener una mezcla de 5% de n-dodecano, 75% de 5-metilundecano, 15% de 4-etildecano y 5% en peso de otros. La fracción de C_{12} se aisló, mediante el uso de una mezcla de $C_6:C_{12}$ (en una relación molar de 20:1), con benceno y HF anhidro a $15^{\circ}C$; se obtuvieron 123 partes de un alquilado a $200-301^{\circ}C$ (el cual se convirtió después a sulfona-

to), 3.2 partes de un alquilado ligero y 18 partes de un alquilado pesado.

En otra preparación, un catalizador de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual contenía 13% en peso de Al_2O_3 , se calentó en una corriente de aire a 550°C y se trató con una solución acuosa de NiCl_2 . El sólido se secó en aire a 80°C , obteniéndose un catalizador que contenía 2.4% de níquel. Este catalizador se colocó en un reactor tubular, se calentó en una corriente de aire a 550°C , después se pasó una corriente de nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente.

Una mezcla de monoalquenos (40% de 1-hexeno y 60% de 2-hexeno) se pasó, a una velocidad de 1 vol/vol de catalizador/hr, sobre el catalizador a 80°C y 29 atm. El producto de reacción se destiló fraccionalmente para obtener 89.9% de hexenos (4% de 1-hexeno y 96% de 2-hexeno más 3-hexeno) y 10.1% de dímeros (91% de alquenos de C_{12}). El catalizador se regeneró por el paso de aire a 550°C , seguido por el paso de nitrógeno y por el enfriamiento.

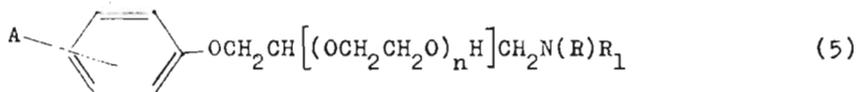
Otra mezcla de monoalquenos (29% de 1-hexeno y 71% de 2-hexeno más 3-hexeno) se pasó, bajo las mismas condiciones, sobre el catalizador para obtener 87.9% de hexenos (96% de 2-hexeno y 4% de 2-hexeno más 3-hexeno) y 11.07% de una mezcla formada por trazas de $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$ y menos del 10% de metilundeceno. La mezcla obtenida anteriormente reaccionó, en fase líquida, con benceno y HF anhidro (en una relación molar benceno-mezcla-HF de 20:1:20) a $10-15^\circ\text{C}$. El catalizador se separó y la fase orgánica se lavó con NaOH y agua. Después del secado, el alquilado se destiló fraccionalmente a $255-298^\circ\text{C}/760$ mm de Hg para obtener 130 partes en peso de alquilado/100 partes de mezcla, el cual se convirtió a ácido sulfónico en 93.8% de producción y este ácido sulfónico se neutralizó.

El catalizador preparado anteriormente, se colocó en un reactor tubular y se calentó con una corriente de nitrógeno a 450°C durante 16 hr. Una corriente de 1-hexeno se pasó sobre el catalizador, obteniéndose un contenido de dímero en la mezcla del 89%. En cambio, se obtuvo una conversión máxima del 1-hexeno del 28% cuando

se usó NiCl_2 como catalizador (a una velocidad de flujo del 1-hexeno de 1 vol/vol de catalizador/hr). Snyder hizo algunas preparaciones similares en los E.U.A. (1965).

2.-Agentes Tensioactivos Catiónicos

De este tipo de compuestos, los más importantes son las aminas, las sales cuaternarias de amonio y las sales de piridina. Ne racher preparó un compuesto de la fórmula general (5) en los E.U.A.



(1960). En estos compuestos A es un grupo alquilo de C_{6-16} , R es un grupo alquilo, R_1 es un grupo alquilo o alquilarilo (o R, R_1 y N representan juntos un radical heterocíclico saturado) y $n=1-100$.

A una mezcla de 1 mol de alquilfenol comercial (recientemente destilado) y 2 moles de epiclorhidrina se le goteó una solución de 1 mol de NaOH en 80 ml de agua, a 75-95°C. El pH de la mezcla de reacción se conservó a menos de 10 y la reacción requirió 4-5 hr. La capa de aceite se separó, se lavó totalmente con agua, se trató con 5 ml de ácido acético y se lavó nuevamente con agua. Después de la eliminación del exceso de epiclorhidrina de la capa de aceite (bajo presión reducida), se obtuvo una mezcla de alquilfenil glicidil éter y cloruro de 2-hidroxi-3(alquilfenoxi)propilo. Para convertir el segundo al primero, la mezcla se trató, gota a gota, con una solución de 1 mol de NaOH en 80 ml de agua y se agitó a 75-80°C durante 3 hr; la capa acuosa se eliminó, la capa orgánica se lavó varias veces con agua, se lavó con agua que contenía ácido acético y, finalmente, se destiló bajo presión reducida, obteniéndose un alquilfenil glicidil éter con más del 98% de pureza. Se prepararon 3 compuestos de este tipo (grupo alquilo, intervalo de destilación a 0.5 mm de Hg y % de epóxido): octil, 120-130°C, 98; nonil, 130-140°C, 95; dodecil, 145-160°C, 92.

Una amina secundaria (1 mol) se añadió, gota a gota, a 1 mol del destilado anterior a 75-80°C. La reacción fue exotérmica,

pero en algunos casos fue necesario un calentamiento adicional a 150-190°C para aumentar la producción de la 3-(alquilfenoxi)-2-hidroxi-propilamina. Se prepararon los siguientes compuestos (grupo alquilo en el éter, amina usada, % de producción): nonil, N-metil-anilina, 88; nonil, dibutilamina, 96; nonil, piridina, 97; nonil, morfina, 96.5; nonil, dietilamina, 95; nonil, N-metilbencilamina, 92.8; nonil, dimetilamina, 84; octil, dietilamina, 98; dodecil, dietilamina, 90.

Estos compuestos se precipitaron al cargar dentro de un frasco de reacción 100 partes de la amina y 0.5-1.0 partes de NaOH sólido, seguido por el calentamiento a aproximadamente 160°C y la introducción de óxido de etileno. Los productos etoxilados que contenían 16-50 moles de óxido de etileno resultaron tensioactivos y solubles en agua.

Las sales se prepararon por la adición del equivalente molar del ácido correspondiente. Así, los compuestos cuaternarios de amonio se prepararon por el calentamiento de 1 mol de los compuestos anteriores con 1 mol de $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$ o CH_3I a 50-60°C durante 3-4 hr. Estos compuestos cuaternarios tuvieron la ventaja sobre las aminas de ser más estables en medio ácido o básico, aunque resultaron menos tensioactivos.

Lesesne preparó poli(oxialquilen)aminas primarias por la reacción de una alcanolamina con un metal alcalino y un óxido de alquilen. Así, se colocaron 12 g de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 7 g de sodio y 100 g de dietilén glicol dimetil éster (como solvente) en una autoclave. El recipiente se evacuó, se lavó con nitrógeno y se agitó durante 4 hr a 150°C. Después de eliminar el hidrógeno formado, se añadieron 184 g de óxido de etileno, dejándose reaccionar la mezcla a 150°C y 2 psig, durante 2 hr. A esta mezcla se le añadieron 250 ml de agua y suficiente HCl para bajar el pH a 12.0. El agua y el solvente se destilaron y la mezcla se agotó en vacío a 165°C. El NaCl precipitado se eliminó por filtración. El producto resultó un sólido de color crema (p.f. 30-40°C y peso molecular de 960).

En 1961, Zimmerer preparó diaminas tensioactivas. Así, 1 mol de $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ reaccionó con 1.05 moles de cloruro de laurilo, en éter seco, seguido por el reflujo a 35°C . Después de la neutralización, del lavado, de la extracción y del secado, se obtuvo la N,N-dimetil-N'-lauriletildiamina en 42% de producción. Esta diamina (0.41 moles) reaccionó con una mol de LiAlH_4 , en éter seco; se obtuvieron 105 g (100% de producción) de la N,N-dimetil-N'-dodeciletildiamina. Este compuesto reaccionó con 2 moles de HCO_2H y 0.75 moles de HCHO , mientras que la reacción se controlaba por mantener al sistema a aproximadamente 100°C . Después de 3.5 días, el material de reacción se acidificó con HCl , se lavó con NaOH acuoso y se destiló. La fracción de p. e. $130\text{--}135^\circ\text{C}/1\text{ mm de Hg}$ consistía de 71 g de la N,N,N'-trimetil-N'-dodeciletildiamina.

Drew hizo la síntesis de aminas terciarias mediante la adición de un grupo alquilo a aminas secundarias. Para esto, se añadió 1 mol de 1,2-epoxidodecano a una mezcla fría de 5 moles de dimetilamina y 0.05 moles de AlCl_3 . Esta mezcla se colocó en una autoclave a 200°C durante 3 hr, se disolvió en HCl , se hizo básica con NaOH , se separaron las capas y la amina se destiló en vacío para obtener 1-dimetilamino-2-dodecanol en 70% de producción.

Otros autores han propuesto un catalizador de carboniltri-alquilfosfina de cobalto para la preparación, en mejor producción y a menores presiones, de aminas terciarias, útiles en la manufactura de agentes tensioactivos catiónicos de lavado, mediante la reacción de una mezcla de CO , H_2 y una amina secundaria con una mezcla de olefinas de C_{10-13} .

Por ejemplo, una autoclave de acero inoxidable (de 300 ml) se cargó con una solución al 1% en peso de octanoato de cobalto en una mezcla de olefinas de C_{10-13} . A la masa resultante se le añadió una mezcla de $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ (relación molar fosfina-cobalto de 1-2:1) y $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (relación molar amina-olefinas de 2:1) y, finalmente, otra mezcla de H_2 y CO a 77-84 atm de presión. La masa se calentó a 199°C durante 2 hr; cuando se necesitó más gas, éste se añadió. So-

bre la destilación de la solución de reacción, se colectaron la dimetilamina y una fracción de p. e. $200^{\circ}\text{C}/2$ mm de Hg y el residuo consistió de un sólido del catalizador. La fracción del destilado contenía $n(\text{C}_{11-14})$ alquildimetilamina en 48% de producción (basada en las olefinas). La conversión total de las olefinas fue del 88%, aproximadamente el 42% de las cuales se convirtió a alcoholes.

Algunos agentes tensioactivos catiónicos fueron preparados por Yamamoto en Japón (1963). Una mezcla de 0.15 moles de cloruro de dodecibencilo y 1.5 moles de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (como solución en metanol al 34%) se calentó, en una autoclave, a 120°C durante 5 hr; después se neutralizó con NaOH y la capa de aceite separada se destiló en vacío para obtener $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (p. e. $165-175^{\circ}\text{C}$). Este compuesto se puede tratar con óxido de etileno y HClO_4 para preparar las sales cuaternarias correspondientes, las cuales tienen al ClO_4^- como anión.

Miller preparó aminas terciarias arilalifáticas en los E. U. A. (1966). Las aminas arilalifáticas, usadas después para la preparación de las aminas terciarias arilalifáticas, se prepararon de la manera siguiente: se añadió hidrógeno, sobre 2% de Niquel Raney, a 591 g de fenilestearonitrilo (consistente en una mezcla de isómeros, la mayoría con grupos alquilo de cadenas de 8, 14 y 17 átomos de carbón) con amoníaco a 10.5 atm de presión, a $30-40^{\circ}\text{C}$, y con 56 atm de presión de hidrógeno, a 125°C , durante 5 hr; se obtuvieron 562.3 g (97%) de producto crudo; su destilación dio 67% de la fenil octadecilamina (p. e. $183-190^{\circ}\text{C}/0.3$ mm de Hg).

Esta feniloctadecilamina se convirtió a una amina terciaria arilalifática de la manera siguiente: a una mezcla de 97.3 g de la feniloctadecilamina, 1 ml de ácido acético y 2 g de Niquel Raney se le añadió hidrógeno a 75°C y 12 atm, mientras que se añadían gradualmente 79 ml de Formacel (solución en metanol al 45-55% de formaldehído). La mezcla se destiló para obtener 90.5% de una masa, la cual contenía 68.7% de la N,N-dimetilfenilestearilamina; esta amina se separó por destilación en 97.2% de pureza.

Miller también preparó diaminas, las cuales se pueden convertir después en aminas biterciarias, de la manera siguiente: acrilonitrilo (61 g) se añadió, en 2 hr, a una mezcla de 363.5 g de feniloctadecilamina y 17 g de agua a 60-70°C, se agitó la mezcla durante 4 hr a 80°C y se secó por destilación en vacío a 60-70°C, obteniéndose 99.5% de la N-(β-cianoetil)feniloctadecilamina pura. A ésta se le añadió hidrógeno, sobre 1% de Niquel Raney, con 8.75 atm de presión de NH₃, obteniéndose una mezcla de isómeros de la feniloctadeciltrimetilendiamina, la cual contenía 53.4% de aminas primarias y 45.5% de aminas secundarias.

En 1968, Drew realizó varias síntesis de diferentes tipos de aminas en los E.U.A. Dodecil glicidil éter (1818 g) reaccionó con (CH₃)₂NH a 390°F y 450 psi (presión ajustada con nitrógeno), durante 1 hr, obteniéndose la N,N-dimetil-3-(dodeciloxi)-2-hidroxipropilamina.

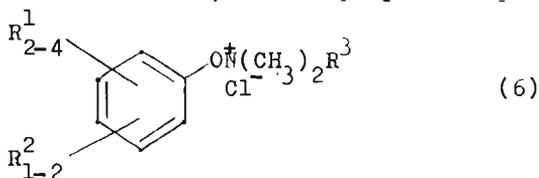
También las aminas se pueden preparar por la reacción de alfa-olefinas con HCN, dando como resultado la formación de las correspondientes N-(sec-alkil)formamidas. Un complejo de BF₃-H₂SO₄ (preparado por saturar una solución de H₂SO₄ con gas de BF₃) y ácido sulfúrico al 90% resultaron excelentes catalizadores. Estas N-(sec-alkil)formamidas se pueden convertir a las alkil-β-aminas mediante la hidrólisis con H₂SO₄ 7 M; se obtuvieron producciones de 65-95% (basadas en las alfa-olefinas). Una preparación similar fue realizada por Ishizuka en Japón.

Existen varios métodos para preparar las sales cuaternarias de amonio y las sales de piridina. En los E.U.A. (1961), varios autores prepararon compuestos de la fórmula general $[\text{RR}'\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NHR}'')_2]^+\text{X}^-$, donde n=2-4, R es un grupo alquilo de C₁₋₄, R' es un grupo alquilo o arilalquilo de C₁₋₈, R'' es un radical alquilo de un ácido graso líquido de C₁₂₋₂₄ y X⁻ es un anión.

Por ejemplo, se calentaron 1120 g de ácido oléico a 105°C y después se añadieron lentamente 290 g de la N,N-bis(aminopropil)-metilamina; la mezcla se calentó durante 1 hr en una corriente de

nitrógeno a 200°C, obteniéndose un producto de adición (73 g) de una diamina cíclica (de peso molecular aparente de 639). A este producto (639 g) se le añadieron 79 g de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SO}_4$ y la mezcla se calentó durante 10 min en una corriente de nitrógeno a 100°C y después a 120-130°C durante 1.5 hr.

Agentes tensioactivos catiónicos de la fórmula general (6), útiles como bactericidas, fueron preparados por Kumamoto en Ja



pón (1962). En un ejemplo, se goteó una solución de 54 g de N-dimetilpalmitilamina en 200 cc de nafta dentro de una mezcla fría (0-5°C) de 50 g de 2,4,6,6-tetracloro-2,4-ciclohexadien-1-ona y 600 cc de nafta, manteniendo a la mezcla a menos de 5°C; después, la masa se agitó durante 1 hr a 0°C y el precipitado resultante se lavó con nafta para obtener 64 g del compuesto de la fórmula general (6):

$R^1=2,4,6$ -triclorohexil, $R^2=H$ y $R^3=C_{16}H_{33}$.

Un bromuro de alquilpiridina fue preparado de alcoholes grasos de C_{15-20} por Rumyantsev en la U.R.S.S. (1963). Una mezcla de 900 g de NaBr y 900 g de alcoholes grasos se calentó, en un baño de arena, a 100°C; después, se mezcló, se calentó a 110°C, se trató con 700 ml de H_2SO_4 al 70% durante 2.5 hr y se calentó durante 5 hr a 110-115°C. La solución se enfrió a 60°C y el bromuro de alquilo obtenido se lavó con agua destilada y se neutralizó con NaOH al 25%. Una mezcla de 120 g del bromuro de alquilo y 34 ml de piridina se calentó, con agitación, a 100°C y después a 140°C. La mezcla se mantuvo a 140-150°C durante 3.5 hr y se enfrió a 80°C, obteniéndose el bromuro de alquilpiridina como una pasta café; esta pasta resultó soluble en agua y en alcohol y un poco menos soluble en $C_4H_9OOC-CH_3$.

Gershenovich preparó agentes tensioactivos catiónicos, basados en alquilbencenos, en 1964. Una mezcla de 170 g de alquilben

ceno técnico (una mezcla de 50% de alquilbencenos de C_{10-15} y 50% de hidrocarburos no aromáticos y de peso molecular aproximado de 260), 7.7 kg de paraformaldehído, 30 kg de $ZnCl_2$ (recientemente fundido) y 62 kg de CH_3COOH se calentó, con agitación, a $70^\circ C$, mientras que se pasaba HCl a través de la mezcla (a 3 kg/hr) durante 10 hr. La capa superior se separó, se burbujeó nitrógeno a través de ella para eliminar el HCl residual y el líquido se filtró.

El producto, cloruro de p-alquilbencilo, se adicionó a una cantidad estequiométrica de piridina por medio del calentamiento a $90^\circ C$ durante 10 hr; la reacción se llevó a cabo en un medio alcohólico. Después se separó la capa alcohólica, se lavó con agua para separar los productos que no se saponificaron y el líquido restante se evaporó. El residuo resultó ser cloruro de (p-alquilbencil)piridina ("katapin"), una sustancia como grasa, ligeramente café y fácilmente soluble en agua y en alcohol; preparado así contenía 14.48% de agua, 85.17% de sustancia activa y 0.35% de sustancia sin saponificar.

Se han preparado agentes tensioactivos que tienen un efecto suave sobre la piel, si el grupo hidrófobo de cadena larga del compuesto no está unido directamente al átomo de nitrógeno, sino a través de una cadena de poli(oxialquileno) con un mínimo de 3 grupos de oxialquileno. Las sales cuaternarias de amonio se preparan por la conversión con un haluro orgánico apropiado, o un sulfato de una amina terciaria que contenga un grupo hidrófobo de cadena larga unido al átomo de nitrógeno a través de una cadena de poli(oxialquileno), a $150-250^\circ C$ durante 1-6 hr. Una de estas preparaciones fue realizada por Kuebner en Inglaterra.

Así, se obtuvo el lauriltris(oxietileno) sulfato de sodio por medio de la reacción de alcohol laurílico con 3 moles de óxido de etileno, seguida por la conversión a éster sulfúrico y la neutralización. Una mezcla de 550 partes del compuesto obtenido en el paso anterior (como una solución acuosa al 30%) y 112.5 partes de $HN(CH_3)_2$ se calentó, con agitación, a $180^\circ C$ durante 3 hr; la reacción

se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable. La mezcla de reacción se enfrió y se agitó con 50 partes de NaOH; la capa de aceite resultante se separó, se lavó con agua y se secó para obtener 419 partes de la lauriltris(oxietilen)dimetilamina. A este compuesto (345 partes) se le añadieron, lentamente y con agitación, 130 partes de $C_6H_5CH_2Cl$ y 700 partes de agua, el pH se mantuvo a más de 8.0 con una solución 2 N de Na_2CO_3 y la mezcla se agitó a 40-50°C durante 4 hr; la agitación se detuvo hasta obtener una solución acuosa al 40% del cloruro de lauriltris(oxietilen)bencildimetilammonio.

Halpern preparó sales cuaternarias tensioactivas, las cuales tenían átomos catiónicos de nitrógeno, en Alemania (1966). Las sales tienen la fórmula general $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, en la cual R_1 es un grupo alquilo de C_{8-20} ; R_2 y R_3 son grupos alquilo de C_{1-4} ; R_4 es un grupo alquilo de C_{1-4} , un grupo cíclico de C_{3-6} , un grupo fenilo o un grupo piridilo; y X es un salicilato, p-aminosalicilato o acetilsalicilato. Esta sal se preparó por la reacción de una sal cuaternaria de amonio de un ácido mineral con una sal de Na, de K o de Li del ácido orgánico seleccionado; la reacción se llevó a cabo en un solvente inerte, tal como agua, acetona, etanol, $CHCl_3$ o C_6H_5Cl .

Una solución de 1 mol de salicilato de sodio en un litro de isopropanol se agregó a una solución que contenía 1 mol de cloruro de cetildimetilbencilamonio en un litro de isopropanol. La mezcla agitada se calentó durante 4 hr a 80°C, se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El solvente se redujo a 1/3 de su volumen original bajo presión reducida y se añadió, con agitación, un volumen igual de agua. La mezcla se enfrió después para permitir la cristalización del salicilato de cetildimetilbencilamonio (un sólido como cera de color blanco).

La preparación de los agentes tensioactivos catiónicos, sales de piridina o de trialquilamina de los cloruros de alquilbencilo, fue realizada por Ogata en Japón. La síntesis consistió en la adición de cloruro de metileno a difenilalcanos, seguida por la

reacción con piridina o trialquilaminas. Por ejemplo, se alimentó gas seco de HCl dentro de una mezcla de difenilalcanos (p.e. 162-192°C/2 mm de Hg y peso molecular promedio de 313), paraformaldehído y $ZnCl_2$; la reacción se llevó a cabo bajo agitación a 100°C durante 8 hr. El producto obtenido en el paso anterior se calentó con piridina a 140°C durante 8 hr, obteniéndose la sal de piridina. Mediante la reacción de los difenilalcanos con una mezcla de agua, $(CH_3)_3N.HCl$ y $NaHCO_3$ a 60-70°C durante 6.5 hr, se obtuvo una sal de trimetilamonio.

Basov hizo la síntesis del cloruro de alquiltrimetilamonio (surfactante catiónico 10) en la U.R.S.S. (1968). Una mezcla de ácidos grasos (con un contenido de productos que no se podían saponificar del 1.4% y un peso molecular promedio de 290) se trató con NH_3 (1:20), sobre un catalizador de Al_2O_3 mantenido a 300-310°C. Los nitrilos resultantes se separaron del agua, se destilaron a 190-220°C/10 mm de Hg y se les adicionó hidrógeno sobre Niquel Raney a 110-135°C y 35 atm. Después de la destilación a 160-185°C/5 mm de Hg, el producto contenía 80-90% de aminas primarias; a este producto se le adicionó metileno por medio de la reacción con 86% de HCO_2H y $HCHO$ a 60-80°C durante 4-6 hr, lo que produjo a las aminas terciarias. Después de la neutralización con $NaOH$, se separó la capa orgánica y se trató durante 3.5-4 hr con 1.2-1.5 veces de exceso de CH_3Cl a 80-85°C y 3-4 atm, obteniéndose una solución en etanol al 70% del producto deseado.

En Rumanía (1970), Mindru preparó cloruros de dodecilpoli(oxi-etilen)piridina y de dodecilpoli(oxi-etilen)trimetilamonio. Clorododecano se trató con las sales de sodio de los etilen glicoles para obtener intermediarios; a estos compuestos se les añadió cloro, seguido por el tratamiento con piridina o $(CH_3)_3N$ para obtener el cloruro de dodecilpoli(oxi-etilen)piridina o el cloruro de dodecilpoli(oxi-etilen)trimetilamonio, respectivamente.

Una síntesis de agentes tensioactivos catiónicos a partir de un condensado gaseoso fue hecha por Ashimov en la U.R.S.S. Así,

RC_6H_5 (R contenía 1-5 átomos de carbón), procedente del condensado gaseoso, se convirtió a RC_6H_4Cl (en 75-90% de producción) mediante la reacción con 1.2 moles de paraformaldehído, en HCl concentrado, el cual contenía $ZnCl_2$, a 80-90°C. El calentamiento con piridina, $(CH_3CH_2)_3N$ o $(HOCH_2CH_2)_3N$ a 80-90°C dio las sales correspondientes; estos compuestos eran sólidos como cera, obtenidos así después de su secado en vacío.

Loktev hizo reaccionar cloruros o bromuros de alquilo con 1.4-2.2 partes en mol de piridina (en solución de etanol) a 110-120 °C durante 10-12 hr. La masa de reacción se disolvió en una mezcla de agua, etanol y gasolina para separar los haluros, los cuales se purificaron por extracción. Las sales obtenidas, como aquellas preparadas de la fracción alcohólica de C_{13-18} , resultaron agentes tensioactivos catiónicos y tuvieron alta actividad contra las bacterias.

Sales cuaternarias de amonio, basadas en hidrocarburos alquilaromáticos, fueron preparadas por Khodzkhánov. Las sales se prepararon de aceites combustibles libres de fenol, los cuales contenían 50-60% de alquilaromáticos, 23-37% de naftalenos y 6-9% de alquitranos.

Primero se adicionó cloruro de metileno a los aceites, mantenidos en una mezcla agitada vigorosamente de HCl concentrado y paraformaldehído (o HCHO), la cual se mantuvo saturada con HCl, a 60-80°C durante 6-8 hr. La mezcla resultante se diluyó con agua y se hizo reaccionar con una cantidad estequiométrica de piridina, trietilamina o trietanolamina a 98°C durante 6-8 hr. Después de la dilución con agua y de la separación de los hidrocarburos que no reaccionaron, la capa de alcohol-agua se evaporó para producir 85-95% de agentes tensioactivos de la fórmula general $(C_{9-15}ArNR_3)^+ Cl^-$ o equivalente a $(C_{19-29}H_{27-39}CH_2NR_3)^+ Cl^-$. Estos compuestos son agentes tensioactivos catiónicos.

3.- Agentes Tensioactivos Noniónicos

Después de los agentes tensioactivos aniónicos del tipo

de alquilarilsulfonatos, los agentes tensioactivos noniónicos, en especial lo que se han desarrollado recientemente, importantes por su alta biodegradabilidad, son los que han recibido mayor atención.

A.-POLIETILEN GLICOL ÉTERES DE ALCOHOLES

Existen 2 métodos principales para preparar este tipo de agentes tensioactivos noniónicos. El primero, aplicado por Abe en Japón (1963), es por medio de la reacción de alcoholes con polietilen glicol clorhidrinas de bajo grado de polimerización. Así, se disolvieron 62 g de alcohol laurílico en 5 volúmenes de tolueno y la mezcla se calentó con 13 g de potasio durante 20-40 hr, obteniéndose el alcoholato. Este se calentó con 2 equivalentes molares de etilen glicol clorhidrina, o polietilen glicol clorhidrina de bajo grado de polimerización, a 110-120°C durante 17-20 hr; el KCl formado se eliminó por filtración y el filtrado se destiló en vacío para obtener $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$ (n, p.e./mm de Hg y % de producción): 1, 129-133°C/2, 45.6; 2, 165-170°C/2, 41.9; 3, 190-193°C/2, 41.6; 4, 180-185°C/1, 35.9; 5, 207-210°C/0.8, 34.8.

El otro método consiste en la reacción de alcoholes con óxido de etileno; este método fue aplicado por Dicker en Alemania (1966). Por ejemplo, en una autoclave agitada, se colocó una mezcla de 10 kg de alcoholes y 0.25% de NaOH y se calentó a 140-150°C. El aire se eliminó con nitrógeno y se añadieron 11.6 kg (correspondientes a 6 moles de óxido de etileno/mol de alcohol) de óxido de etileno, a una velocidad de 4 kg/hr. La reacción se llevó a cabo a 140-150°C y 1.5-2.5 atm. El producto se neutralizó después y se blanqueó con H_2O_2 para obtener un poliglicol éter. Cuando la relación molar óxido de etileno-alcohol fue de 12, el producto resultó una pasta sólida. Ryter hizo una preparación similar en los E.U.A.

Usando el método anterior, Diery preparó alquilpoliglicol éteres a partir de alcoholes secundarios de C_{8-18} en Alemania (1967). Para esto, se disolvieron, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, 0.84 g de litio en 214 g de un alcohol secundario de C_{14} (a una temperatura de 160°C). Se alimentó óxido de etileno ca-

de la solución a 160-180 °C y se cortó la "alimentación" una vez que habían reaccionado 484 g. Después de la adición de 13 g de agua, el pH se ajustó a 7 con HCl concentrado. Se obtuvo un aceite de color amarillo claro; este aceite resultó soluble en agua, con un punto de turbiedad de 73.9 °C (como solución acuosa al 0.5%). En los E.U.A., Smith en 1968 y Sosis en 1969, realizaron síntesis similares.

Con respecto a la reacción entre los alcoholes y el óxido de etileno, Rue propuso, en los E.U.A., la adición de un haluro de bencilo para la terminación de la reacción. Así, se cargaron 2 g de KOH molido y aproximadamente 185.14 g de una mezcla alcohólica (30% de decanol, 40% de dodecanol y 30% de tetradecanol) en un reactor a presión. El sistema se limpió con una corriente de nitrógeno y se dejó ventilado a la atmósfera, mientras que se agitaba y se calentaba a 110 °C, añadiendo nitrógeno adicional, antes de cerrar el sistema, para dejar una presión de 15 psig. La adición, en 2 hr, de 704 g de óxido de etileno, aumentó la temperatura a 170 °C, después de lo cual se agitó la mezcla, mientras que se enfriaba a 60 °C.

La mezcla anterior (aproximadamente 223.3 g) se cargó en otro reactor y, bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadieron lentamente, en 2 hr, 5.75 g de sodio, mientras que se mantenía una temperatura de 100-125 °C. La mezcla se agitó con una corriente de nitrógeno a 80-110 °C durante 1 hr, se cortó el flujo de nitrógeno y se agregaron lentamente, en 15 min, 31.6 g de $C_6H_5CH_2Cl$ a 100-120 °C. Después del calentamiento durante 1 hr, se añadió 50% en peso de agua y la mezcla se calentó a 65-95 °C, lo que provocó una separación en 2 fases. La capa inferior se descartó, la capa orgánica se calentó a 150 °C y se filtró para obtener un líquido claro (de color amarillo), el cual solidificó a temperatura ambiente.

B.- POLIÉTERES GLICOL TERES DE ALQUILFENOLES

Munn propuso un proceso para la adición de 2-butenol a fenol, en presencia de BF_3 , en los E.U.A. (1962). Se produjeron agentes tensioactivos biodegradables por la adición de óxido de etileno

a los alquilfenoles obtenidos. Por ejemplo, una mezcla de 940 partes de fenol y 6 partes de BF_3 se calentó a 70°C y se añadieron, en 2 hr, 1120 partes de 2-buteno a $70-80^\circ\text{C}$, manteniendo una presión ligeramente positiva durante la adición. La masa de reacción se mantuvo a 100°C durante 4 hr y se enfrió a temperatura ambiente. Se lavó con hielo de agua, con solución diluída alcalina y nuevamente con agua.

La mezcla se destiló a 10 mm de Hg; se obtuvieron 2196 partes (80.3% de O_2) entre 132 y 155°C ; la fracción contenía aproximadamente 55% de una mezcla de 2,4-diseo-butilfenol, 2,4,6-triseo-butilfenol, 2-octilfenol y 4-octilfenol. La fracción de p.e. $150-170^\circ\text{C}$ representó aproximadamente el 40% del destilado y contenía aproximadamente el 40% de una mezcla de 2-seo-butil-4-octilfenol y 4-seo-butil-2-octilfenol. El resto del 5% (p.e. $170-185^\circ\text{C}/10$ mm de Hg) contenía una mezcla de 2-dodecilfenol y 4-dodecilfenol. A los fenoles se les añadió óxido de etileno (1-150 moles). Ivanov hizo una síntesis similar en la U.R.S.S.

En 1965, Koronev obtuvo alquitrán por medio del rompimiento térmico del carbón a 580°C . De los productos obtenidos, se separaron los fenoles y se destilaron fraccionadamente en 4 partes (p.e. 180-182, 182-206, 206-230 y $180-230^\circ\text{C}$); estas fracciones contenían principalmente fenol, cresoles, xilenos y etilfenoles. Una fracción (p.e. $110-150^\circ\text{C}$) de polímeros (que contenía principalmente iso-octanos e isononenos), la cual se formó de la polimerización de una mezcla de butileno-amileno, se adicionó a los fenoles; como catalizador se usó la resina intercambiadora catiónica KU-2 (en su forma de H^+). Para esto, la fracción se goteó, en 2 hr, a los fenoles, los cuales contenían 10% de la resina catiónica KU-2, a 120°C ; la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 10 hr más. Los fenoles inferiores reaccionaron más lentamente y en menores producciones que los fenoles superiores. Estos alquilfenoles reaccionaron con óxido de etileno, en una atmósfera de nitrógeno, a $160-180^\circ\text{C}$ y usando, como catalizador, NaOH.

Otras síntesis fueron realizadas por Dmitriev, en 1967, y por Bedina, en 1971. Dmitriev uso vapor del trímero de propileno (a una temperatura de 70-80°C) para deshidratar a la resina catiónica KU-2, la cual se encontraba colocada en una columna; el agua eliminada se separó por condensación del trímero de propileno. El trímero de propileno se mezcló con fenol (en una relación molar fenol-trímero de propileno de 1:1.2) y se puso en contacto con la resina deshidratada a 120-135°C. El fenol y el trímero de propileno que no reaccionaron se separaron del producto por medio de la evaporación a 100 mm de Hg y el residuo se purificó por destilación al vacío. El producto resultó un líquido transparente de color amarillo y con un peso molecular promedio de 220-230; este producto reaccionó después con óxido de etileno. Bedina, por su parte, añadió alfa-olefinas al fenol.

Para el proceso de hidroxietilación existen varios métodos, como el propuesto por Freeman en los E.U.A. (1962). Etilfenol (488 partes) se colocó en un recipiente de presión, adaptado con un agitador y con accesorios para el calentamiento y para el enfriamiento. El recipiente se purgó con nitrógeno y se limpió, mientras que se mantenía una atmósfera de nitrógeno. Después, el recipiente se calentó a 100°C, se añadieron 5 partes de potasa y se cortó el flujo de nitrógeno; el vacío se eliminó por medio de la adición de óxido de etileno a 1 atm de presión, seguida por la adición gradual de 352 partes de óxido de etileno a 110-120°C y 5-6 atm. Una vez terminada la adición, el recipiente se agitó hasta que la presión regresara a la atmosférica, después se enfrió y se descargó para dar 840 partes de etilfenoxipolietoxietanol. Otras preparaciones similares fueron hechas por Enyeart, en 1967, y por Raizner, en Alemania (1969).

Como caso especial de este tipo de agentes tensioactivos, están los aductos de alquilfenol-glicidol, los cuales fueron preparados por Walke en Holanda (1963) y por De Voldre en los E.U.A. (1966). Estos agentes tensioactivos se preparan mediante el calenta

amiento de glicidol con un alquilfenol que tenga 2 grupos alquilo en posiciones orto y para, uno de los cuales con 8-12 átomos de carbón y el otro con 1-6 átomos de carbón. El número requerido de moles de glicidol por mol de alquilfenol para producir agentes tensioactivos útiles y solubles en agua es de 5.5-26 (de preferencia 5.5-13).

Por ejemplo, una mezcla de 220 g de p-isononilfenol técnico (mezcla de isómeros de p-isononilfenoles, obtenida por la reacción de fenol con tetrapropileno, en presencia de BF_3 o H_2SO_4) y 1 g de KOH se agitó en un recipiente de vidrio (adaptado con un agitador y un condensador de reflujo) y se calentó, bajo atmósfera de nitrógeno, a 150°C . A esta misma temperatura ($\pm 5^\circ\text{C}$), se goteó gradualmente glicidol, a una velocidad tal que la concentración de glicidol en la mezcla se mantuviera abajo de aproximadamente el 5%. La velocidad inicial de alimentación del glicidol a un recipiente de vidrio de 3 gal fue de 3.5-5 g/min y la velocidad de reacción fue tal, para que reaccionaran linealmente 5 moles de glicidol por mol de alquilfenol, que se requirieron aproximadamente 4.5 hr para añadir suficiente glicidol. Cuando la alcalinidad disminuyó a menos del 25% de su valor original, se agregó KOH adicional (0.75 g de KOH por 220 g de p-isononilfenol). Al final de la reacción, se agregó una cantidad de agua igual al peso del KOH usado. Por último, se introdujo CO_2 a la mezcla hasta que, después del enfriamiento a 100°C , el pH estuviera abajo de 9.0. Sobre el enfriamiento a temperatura ambiente, se obtuvo un jarabe viscoso y soluble en agua, el principal componente del cual era el iso- $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_5\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$.

C.-ESTERES DE XILITOL Y ESTERES DE AZUCARES

Estos agentes tensioactivos se preparan a partir de compuestos que contienen muchos grupos funcionales y su principal característica es que son casi 100% biodegradables. Los ésteres de xilitol, útiles como agentes emulsionantes y de dispersión, se preparan por el tratamiento (en fase líquida) de un glicérido con xilitol, en presencia de un carbonato o un fosfato de un metal alcali-

no, a 20-120°C durante 6-16 hr. Los ésteres pueden reaccionar con óxido de etileno para dar un producto que tenga mejores propiedades de emulsionar.

Así, se añadieron 762 g de sebo y 18 g de K_2CrO_3 a 206 g de xilitol en 650 ml de $HCON(CH_3)_2$ y la mezcla resultante se calentó a 90-95°C durante 16 hr. Después de la destilación del solvente, se obtuvieron 960 g de un material soluble en aceite. El producto (peso molecular de 982) se calentó con 1558 g de óxido de etileno y 0.5 g de KOH, en 0.5 g de agua, a 90-100°C y 2 kg/cm², durante 50 min; se formaron 260 g de un aceite de color café, el cual resultó soluble en agua. Esta preparación fue realizada por Jaffa en Italia (1959).

En otra preparación, hecha por Bennett en 1960, se formó una mezcla de monoestearato de xilitol y diestearato de xilitol mediante la fusión a 245-248°C de 270 g de ácido esteárico y 175 g de xilitol. La masa resultante se agitó, bajo atmósfera de nitrógeno, durante 4 hr, y se eliminaron 19 g de agua de esterificación. El xilitol que no reaccionó se lavó con agua. Después del enfriamiento, se obtuvo una masa como parafina (insoluble en agua), la cual consistía principalmente de una mezcla de monoestearato de xilitol y diestearato de xilitol (con un contenido de 1.52% de ácido esteárico libre). El tratamiento de estos ésteres con óxido de etileno da productos más solubles en agua.

Con respecto a los ésteres de azúcares, existen diferentes preparaciones, como la propuesta por Prey en Austria (1960). Así, una mezcla de 50 g de naftalenato de metilo, o de naftalenatos de metilo (p. e. 122-184°C/12 mm de Hg y peso molecular promedio de 228), 200 g de sacarosa, 4 g de K_2CrO_3 y 700 ml de $HCON(CH_3)_2$ se calentó, en vacío y bajo reflujo, a 100°C y 100 mm de Hg, durante 48 hr. La masa de reacción se lavó con 3 porciones de 200 ml de éter del petróleo y se destiló en vacío la $HCON(CH_3)_2$; el residuo se partió con butanol y con una solución al 10% de NaCl; se evaporó el butanol, obteniéndose el naftalenato de sacarosa (una resina incolo-

ra).

Borkovec obtuvo agentes tensioactivos de sacarosa y de ésteres de ácidos alifáticos insaturados o saturados, en España (1961). En un recipiente cerrado, se calentó una solución de 100 g de sacarosa en 400 ml de $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ con 173 g de triestearato de glicerilo (o 94 g de diestearato de glicerilo) y 1 g de CH_3ONa a 145-155°C durante 3 hr. La mitad del solvente se destiló y la solución destilada se enfrió. El filtrado se extrajo con benceno y se destiló hasta la consistencia de un jarabe. La adición de acetona precipitó a la sacarosa que no reaccionó, la cual se filtró y el filtrado se evaporó para dar 29-34% de monoestearato de sacarosa.

En Israel, Rosen preparó agentes tensioactivos (los cuales tenían la estructura de un hemiacetal), basados en carbohidratos, mediante el tratamiento de polisacáridos con alfa- o vinil ésteres, en presencia de un carbonato de un metal alcalino, y bajo condiciones en las que el hemiacetal no se deshidratara y el éter no se polimerizara. El grupo alquilo del éter contenía 10-19 átomos de carbón/unidad de hexosa.

El clorometil hexil éter se preparó por tratar una mezcla de 32 g de paraformaldehído, 102 g de L-hexanol y 122 g de CaCl_2 con HCl, bajo condiciones anhidras, a 26-29°C, deteniendo la reacción una vez que se alcanzó la saturación. Por otra parte, se suspendieron 18 g de sacarosa y 10.6 g de Na_2CO_3 en 50 ml de $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, bajo condiciones anhidras, y la mezcla resultante se calentó, con agitación, a 50±2°C. Una solución de 15 g del clorometil hexil éter en 20 ml de $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ se añadió en 3 hr; después, la mezcla se agitó durante 1 hr a 50±2°C y se filtró. El filtrado se extrajo con éter del petróleo. Se obtuvo una resina incolora y blanda por medio de la destilación bajo presión reducida del solvente del refinado. La resina se purificó y se recuperó de una mezcla de acetona y éter del petróleo, obteniéndose un agente tensioactivo (30 g), con una tensión superficial de 29 dinas/cm (solución al 0.01% a 24°C).

Los oligosacáridos, tales como lactosa, maltosa o refinosa, se hicieron reaccionar con óxido de propileno y los productos de reacción se trataron con un ácido polibásico, tal como H_2SO_4 o ácido maléico, para dar los ésteres de los ácidos y los oligosacáridos. Esta preparación fue hecha por Hagge en Alemania. Por ejemplo, una mezcla de 200 g de sacarosa, 1 g de KOH en polvo y 2710 g de óxido de propileno se calentó a 105-110°C y 11-12 atm, durante 12 hr, obteniéndose el producto de adición de sacarosa-óxido de propileno. Una mezcla de 625 g de este compuesto, 48.5 g de ácido sulfámico y 24 g de urea se calentó a 170°C durante 2 hr, obteniéndose la sal de amonio del éster formado por el ácido sulfámico y el compuesto de adición de sacarosa-óxido de propileno.

Kale propuso un proceso para el secado, la purificación y la preparación de los ésteres del ácido graso de la melaza, un subproducto de la industria del azúcar, en la India (1963). La melaza se secó por medio del reflujo con propanol, isopropanol, benceno o piridina durante 6 hr. El solvente se eliminó por destilación al vacío. La melaza seca (50 g) se pulverizó y se trató con 80 g de metanol y 5 ml de H_3PO_4 para mantener un pH de 2.5-4.0. La mezcla se reflujo durante 3 hr. Después del enfriamiento, del filtrado y del secado, se obtuvieron 7 g de un residuo insoluble. El suero se destiló y se trató con $CH_3CH_2OOCCH_3$ para eliminar el metanol; la $CH_3CH_2OOCCH_3$ se eliminó a baja presión.

El éster de sacarosa se preparó por medio de la disolución, con agitación constante, de 50 g de la melaza refinada y seca en 165-170 ml de $HCON(CH_3)_2$ a 90-95°C. Se añadieron 14.53 g de estearato de metilo y 0.9694 g de K_2CrO_3 anhidro a la solución (para mantener una relación 3:1 del estearato y una relación molar de 0.1 del K_2CrO_3). La mezcla se reflujo, en una columna de fraccionamiento, a 90-95°C durante 14 hr. Después, esta mezcla se agitó con un agitador magnético y el éster de la sacarosa se extrajo con butanol. El secado del éster se hizo a presión reducida; se recuperaron 70 g del éster. El monoéster de sacarosa se purificó por medio del trata

miento con 400 ml de agua destilada, la cual contenía 5% de NaCl y butanol, a 60°C. La capa de butanol, la cual contenía al monoéster, se destiló en vacío y el residuo se cristalizó de acetona con refrigeración; se obtuvieron 5 g de un éster a 60°C.

Los ésteres del ácido graso de la sacarosa, preparados por Varlamov en la U.R.S.S. (1967), se prepararon por la alcoholólisis (usando sacarosa pura) de los ésteres metílicos de los ácidos grasos del aceite de la semilla de algodón y de los ácidos grasos sintéticos de C_{10-13} y de C_{10-16} . La $HCON(CH_3)_2$ se usó como solvente y el catalizador fue potasa calcinada. Los reactivos se mezclaron en una relación de 1 mol de los ésteres metílicos, 3 moles de sacarosa, 0.05 moles de potasa y 4 l del solvente por mol de éster. La reacción se llevó a cabo a 99-101°C y 100-120 mm de Hg, durante 12 hr; el solvente y el metanol formado se colectaron en condensadores. La masa de reacción se calentó después a la misma temperatura y a presión atmosférica, durante 3 hr, y en presencia de 0.1% de agua, para convertir los diésteres formados a monoésteres. Los monoésteres de los ácidos grasos y la sacarosa se separaron de los ésteres metílicos sin reaccionar por medio de la extracción con éter del petróleo; después, la sacarosa que no reaccionó se separó por la precipitación con dicloroetano de su solución en $HCON(CH_3)_2$. La producción de los monoésteres (basada en la mezcla de reacción) fue de hasta el 32% y purificados contenían nada de sacarosa, hasta el 0.8% de jabones de potasio y una pequeña cantidad de diésteres.

También en la U.R.S.S., pero en 1968, Koren'kova preparó un agente tensioactivo mediante el tratamiento del clorometil hexil éter (de los alcoholes alifáticos de C_{9-21}) con sacarosa, en un solvente tal como $HCON(CH_3)_2$, a 30-80°C. El proceso se llevó a cabo en presencia de $(CH_3CH_2)_3N$ para aumentar la efectividad del agente tensioactivo.

D.-OXIDOS DE AMINA

Se considera que los óxidos de amina son agentes tensioactivos esencialmente noniónicos y su preparación es a partir de la o

oxidación de aminas terciarias. En los E.U.A. (1960), algunos autores prepararon óxidos de amina de la fórmula general RR_1R_2NO , donde R es un radical alquilo de C_{8-18} y R_1 y R_2 son radicales alquilo o hidroxialquilo, radicales arilo o aralalquilo mononucleares o están unidos formando un radical heterocíclico. El N-óxido de amina de la di(2-hidroxietyl)dodecilamina se preparó como sigue: una mezcla de 13 g de la di(2-hidroxietyl)dodecilamina, 26 g de H_2O_2 al 30% y 26 ml de etanol al 95% se calentó a temperatura ambiente durante 15 horas, se concentró bajo vacío a 30-45°C y se secó sobre H_2SO_4 ; se obtuvieron 14.2 g del compuesto $C_{12}H_{25}N(O)(CH_2CH_2OH)_2 \cdot 1.5H_2O$ sobre la cristalización con $CH_3CH_2OOCCH_3$.

De manera similar, se han preparado otros óxidos de amina, como los preparados por Zimmerer en 1961 y por Drew en 1961 y en 1968. Como se puede observar de la preparación anterior, los pasos a seguir en las síntesis de estos agentes tensioactivos son los siguientes: la preparación de las aminas terciarias, usando los métodos existentes para la preparación de estos agentes tensioactivos catiónicos, y la oxidación de estas aminas terciarias.

4.-Agentes Tensioactivos Anfotéricos

Los agentes tensioactivos anfotéricos o anfotéricos han recibido poca atención a través de los años. El simple examen de la forma estructural del agente tensioactivo, con respecto a su reactividad aparente, tanto para los ácidos como para las bases, puede ser totalmente engañoso en cuanto a si el compuesto es anfotérico. La única prueba real es la del examen experimental de cada compuesto. En general, si los valores de las constantes de disociación ácida y básica son relativamente pequeños y no muy diferentes, entonces se dice que el compuesto es un verdadero anfotero. Si una constante de disociación es mucho mayor que la otra, o ambas constantes de disociación son grandes, no se puede decir que el compuesto sea un verdadero anfotero. En el caso de la multiplicidad de los grupos ácidos y básicos, o entre grupos estequiométricamente desequilibrados, la situación es más compleja, pero el razonamiento anterior se

aplica totalmente. De los compuestos probados por Moore en Inglaterra (1963), los ácidos alquilaminocarboxílicos presentaron un anfoterismo inequívoco.

Los ácidos alquilaminocarboxílicos se preparan por medio de la reacción entre la dicianogendiamida y un ácido aminocarboxílico con HCHO, en un medio neutro o ácido. Estos compuestos, preparados así, son líquidos anfotéricos; éstos no se pueden solidificar por el calentamiento, ni por soluciones ácidas o básicas, ni por alcoholes o sulfatos. El ácido aminocaprílico es el ácido aminocarboxílico preferido. La fórmula probable del compuesto es: $[H_2NC(O)NHC(:NH)N(-)-CH_2N(CH_2-)(CH_2)_5CO_2H]_n$.

Por ejemplo, se mezclaron 150 g de HCHO al 40%, 50 g de agua y 50 g de HCl. A esta solución se le añadió una mezcla de 84 g de dicianogendiamida y 131 g de ácido aminocaprílico, a temperatura ambiente. Después, se mezcló y se calentó a 90°C para disolver los sólidos. Sobre el enfriamiento y el filtrado, se obtuvo un líquido claro, de color amarillo y viscoso; éste resultó soluble en agua y en alcoholes secundarios y resistente a ácidos, a álcalis y a sulfatos. Esta preparación fue realizada por Selle en Alemania (1959).

Agentes tensioactivos quelantes del N(alquilbencil)diethylentriaminoacético, de la fórmula general $(RC_6H_4CH_2)_q [N(-)CH_2CH_2N(-)CH_2CH_2N(-)](CH_2CO_2M)_m H_n$, se preparan por la reacción de aminas de la fórmula general $(RC_6H_4CH_2)_q [N(-)CH_2CH_2N(-)CH_2CH_2N(-)] H_n$, con 1-4 veces la cantidad molar de un compuesto que contenga al radical CH_2CO_2H ; en estos compuestos, R es un radical alquilo de C_{6-24} , M es H, un metal alcalino, NH_4 o NH_4 substituído con un grupo alquilo o hidroxialquilo, m es 1-4, n es 0-3, q es 1-4, $q+m+n=5$ y $q+n_1=5$. Uno de estos métodos fue aplicado por Williams en los E. U. A. (1961).

Así, se añadieron, en aproximadamente 1 hr, 100 partes de $ClCH_2CO_2Na$ en 150 partes en peso de (dodecibencil)diethylentriamina a 58 partes de $ClCH_2CO_2Na$ en 150 partes de agua, a 85°C. Después de 4 hr, la mitad de la mezcla de reacción se acidificó con 65 partes en volumen de HCl concentrado; el precipitado obtenido se separó,

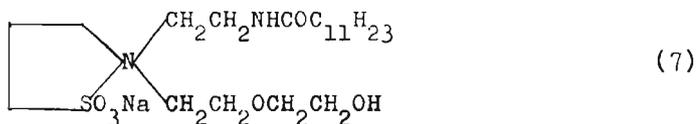
se disolvió en dioxano, se filtró y el filtrado se destiló a 15 mm de Hg, obteniéndose el ácido N(dodecibencil)diethylentriaminoacético (59 partes). La sal de sodio de este compuesto se preparó por medio de la evaporación a sequedad de la otra mitad de la mezcla de reacción; el residuo se disolvió en metanol, se filtró para eliminar el NaCl y el filtrado se destiló a 15 mm de Hg, obteniéndose la sal de sodio (65 partes).

Por otro lado, Low preparó sulfobetainas tensioactivas en 1962. En la preparación, las monoaminas terciarias (con hidrocarburos hidrófobos de cadenas lineales o ramificadas de C_{8-12}) reaccionaron con epíclorhidrina, en presencia de agua y agentes neutralizantes de álcalis (H_2SO_4 , HCl, HCO_2H , etc.). Los compuestos resultantes se trataron con Na_2SO_3 , $NaHSO_3$ o $Na_2S_2O_5$ para dar las sulfobetainas, las cuales contenían un grupo de OH.

Epíclorhidrina (0.1 moles) se añadió, gota a gota y con agitación, en 3 hr, a 0.1 moles de $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$ a $40^\circ C$, mientras que se mantenía un pH de 8 con 0.1 moles de HCl (usando fenolftaleína como indicador). Después de la agitación a $40^\circ C$ durante 2 hr más, se añadieron 0.1 moles de Na_2SO_3 y la mezcla se mantuvo a $100^\circ C$ durante 6 hr. El agua se destiló en vacío y la mezcla se purificó por medio del tratamiento consecutivo con acetona y con etanol; se obtuvieron 28.5 g de $R(CH_3)_2N^+CH(CH_2OH)CH_2SO_2O^-$ o $R(CH_3)_2N^+CH_2CH(OH)CH_2SO_2O^-$ ($R=C_{12}H_{25}$).

Mannheimer hizo la síntesis de los amidoamino sulfatos y de los amidoaminosulfonatos en los E.U.A. (1964). Una solución de 104 partes de $Na_2S_2O_5$ en 600 partes de agua, la cual contenía 1 cc de NaOH acuoso al 50%, se calentó durante 15 min a $90^\circ C$, se enfrió a $28^\circ C$ y, durante la adición lenta (en 45 min) de 101 partes de epíclorhidrina, la temperatura se mantuvo a $47-50^\circ C$ con enfriamiento externo. La mezcla se agitó a $47-50^\circ C$ durante 2.5 hr, después se reflujo durante 1 hr y se enfrió para producir el sulfonato. A una solución acuosa de 130 partes del sulfonato, a $80^\circ C$, se le añadieron, con agitación, 330 partes de $C_{11}H_{23}CONHCH_2CH_2NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ y la

mezcla se mantuvo, con agitación, a 20°C. Después, se calentó a 80°C durante 3 hr para producir una solución de la sal interna, de la fórmula general (7), la cual tenía un pH de 7.0.



A esta sal interna se le añadieron 88 partes de una solución al 50% de NaOH y la mezcla se calentó, con agitación, a 75-85°C durante 3 hr, obteniéndose una solución acuosa del $\text{R}(\text{R}_1)\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, donde $\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHC}_2\text{H}_5$, $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$. Después, se preparó una solución acuosa de 450 partes de este compuesto en 750 partes de agua y se le añadió, con agitación, una solución de 450 partes de la sal de sodio del laurilmonoetanolamido sulfato en 600 partes de agua. La mezcla se calentó a 45°C y se le ajustó el pH a 7 con HCl diluido para producir una solución acuosa del $\text{R}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, donde R es $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHC}_2\text{H}_4$, R_1 es $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ y R_2 es $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3$.

Las sales de HCl de las N-alquilbetaínas fueron obtenidas por Nishida en Japón (1966). Por medio de la reacción de la laurilamina con HCO_2H y HCHO , se obtuvo la dimetil-laurilamina (p.e. 115-118°C/6 mm de Hg). Se añadieron 0.1 moles de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ y 0.1 moles de la dimetil-laurilamina en etanol acuoso al 50% y la mezcla se puso a ebullición durante 6-8 hr. Después del enfriamiento, se añadió HCl concentrado, obteniéndose la precipitación de unos cristales blancos. Estos cristales se recrystalizaron en una mezcla de etanol y éter etílico (2:1); los cristales consistían de N-laurilbetaína-HCl (60% de producción).

También en Japón, pero en 1967, Hayashi mejoró la reacción entre las N,N-di(2-hidroxiethyl)alquilaminas y el $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Por ejemplo, se agitaron, en una atmósfera de nitrógeno, 6950 g de la N,N-di(2-hidroxiethyl)laurilamina con 2400 g de NaOH a 90-100°C, durante 1 hr. Después, se añadieron 7 g de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ en 1 hr y la mezcla se calentó durante 1 hr a 90-100°C para dar un producto de

reacción formado por 2% de $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2OH)_2N^+CH_2CO_2^-$, 62.3% de $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OCH_2CO_2Na)$, 5.3% de $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)CH_2CH_2OCH_2CO_2Na$ y 23.6% de la N,N-di(2-hidroxietyl)laurilamina.

En otra reacción, substancialmente anhidra, hecha por Cas tes, se mezclaron 6050 g de dietanol-laurilamina y 2400 g de NaOH en polvo a 90-100°C, mientras que se añadía nitrógeno; después, se adicionaron 700 g de $ClCH_2CO_2Na$ en polvo y la mezcla se enfrió a 90 °C, con agitación adicional. El producto de reacción se disolvió en etanol, se filtró y se evaporó para dar una mezcla; ésta contenía 2% de N-lauril-N,N-dietanolbetaína, 62.3% de N-lauril-β-iminodi(etoxiacetato de sodio), 5.3% de N-lauril-N-hidroxietyl-β-aminoetoxiacetato de sodio y 23.6% de dietanol-laurilamina.

Por último, en los E.U.A. (1970), Dozinski preparó compuestos de la fórmula general $RCH(CH_3)N(CH_3)CH_2CH_2CO_2M$, donde R es un grupo alquilo de C_{6-16} , M es H, un metal alcalino, o una alcanolamida. Así, la reacción de la N-metil-N-2-tetradecilamina (preparada a partir del alfa-tetradeceno) con acrilonitrilo a 13-40°C y 60 psi dio el 2(N-metil-N-2-tetradecilamino)propionitrilo. El tratamiento de este compuesto con NaOH acuoso, en presencia de isopropanol, dio el 2(N-metil-N-2-tetradecilamino)propionato de sodio.

CAPITULO IV

IDENTIFICACIONES ANALITICAS

1.-Identificaciones Analíticas Tradicionales

A.-METODOS GRAVIMETRICOS

B.-METODOS VOLUMETRICOS

2.-Identificaciones Analíticas Instrumentales

A.-METODOS POR ABSORCION ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

B.-METODOS POR ABSORCION INFRARROJA

C.-METODOS ELECTROQUIMICOS

D.-METODOS CROMATOGRAFICOS

1.-Identificaciones Analíticas Tradicionales

A.-METODOS GRAVIMETRICOS

Maurmeyer propuso un método gravimétrico para la determinación de microgramos, en muestras comerciales, de dodec**il**bencensulfonato o de non**il**bencensulfonato de sodio, basado en la precipitación de sus sales de bencidina, en los E.U.A. (1964). En un cono de centrifugación, se adiciona bencidina-HCl a la muestra, se centrifuga y el precipitado resultante se separa con la ayuda de un tubo de vidrio. De la relación existente entre el peso del alquilbencensulfonato y el peso del precipitado, se calcula el primero. La precisión entre determinaciones duplicadas varía de 4 a 8 ppm. En una determinación parecida, Linari encontró, en Italia (1971), que el lauril sulfato de sodio era precipitado rápida y cuantitativamente de sus soluciones mediante la adición de KNO_3 acuoso al 25%.

En la U.R.S.S., Chernushkina desarrolló métodos gravimétricos para la rápida determinación del material activo en jabones y en detergentes, en 1964. Para el análisis de los ácidos alquilbencensulfónicos en Sulfonol o en polvo sintético de lavado, se disuelve una muestra de 3-5 g en 50-60 ml de agua hirviendo y la solución resultante se trata con 15-25 ml de HCl al 20%. Esta solución, enfriada a temperatura ambiente, se transfiere cuantitativamente a un embudo de separación y el ácido alquilbencensulfónico se extrae 2-3 veces con éter etílico. Se combinan los extractos, se evaporan a sequedad y el residuo se seca a peso constante a 90-100°C. Cuando se trata del análisis de los ácidos alquilbencensulfónicos, más los compuestos no sulfonados y más los ácidos grasos en jabones duros caseros o en polvo de alto grado de lavado que contiene Sulfonol, la técnica seguida es semejante, sólo que ahora el residuo se seca a peso constante a 80°C.

Tratándose del análisis de los compuestos no sulfonados en cualquiera de los detergentes anteriores, se disuelve una muestra de 5 g en 100 ml de agua hirviendo y la solución resultante se trata después con 1.0-1.5 ml (para el Sulfonol), 30-40 ml (para el polvo de lavado), 10-15 ml (para el jabón) o 25-30 ml (para el polvo de alto grado) de CH_3COOH al 10%. La siguiente operación es la extracción con éter etílico como en los casos anteriores, sólo que ahora el residuo se seca a peso constante a 60°C . Para el análisis de los compuestos no sulfonados y más los ácidos grasos en estos detergentes, se sigue un procedimiento similar al anterior, pero secando el residuo a peso constante a 80°C .

Otra manera de determinar jabón en detergentes fue propuesta por Heinerth en Alemania (1967). Para esto, el extracto seco de etanol del detergente se trató 2-3 veces con acetona y el residuo del detergente se secó a 105°C . Este residuo se disolvió en agua y los ácidos grasos se precipitaron por acidificación.

Basándose en el hecho de que los ácidos grasos de bajo peso molecular son solubles en agua, Guseva determinó fracciones de jabón en ácidos grasos sintéticos, en la U.R.S.S. (1968). Así, el extracto de éter se lavó 3-4 veces con agua y se filtró a través de Na_2SO_4 . Se destiló el éter etílico y se secaron los ácidos a $70-75^\circ\text{C}$.

En 1971, Volkov determinó ácidos alfa-sulfocarboxílicos y ácidos alifáticos en los productos crudos de la conversión de los ácidos a sulfonatos. El método se basa en la precipitación de los ácidos sin reaccionar y de las sales monosódicas de los ácidos sulfónicos mediante la adición de una solución acuosa al 50% de acetona. El secado dio el peso combinado y la extracción con ligroína eliminó los ácidos sin reaccionar, los cuales se determinaron después por gravimetría.

Para el análisis del contenido de poliglicol en los productos de adición de óxido de etileno con alcoholes grasos, alquilfenoles o ácido oléico (con menos de 4 unidades de óxido de etile-

no), Voogt propuso un método gravimétrico en Holanda (1964). Para esto, se disolvió una muestra de 1 g en 50 ml de CCl_4 y se extrajo con 25 ml de una solución 1 N de NH_4HCO_3 , seguido por la extracción con agua; después de combinar los extractos, el extracto resultante se extrajo 3 veces con porciones de 10 ml de CCl_4 , se evaporó el CCl_4 y se pesó el residuo. La fase acuosa se calentó para evaporar el agua y eliminar el CO_2 y se extrajo con acetona. El extracto se evaporó, se secó y se pesó y los 2 pesos obtenidos se usaron para calcular el contenido de poliglicol.

Por otro lado, Michalska propuso un método para determinar este mismo tipo de agentes tensioactivos en Checoslovaquia (1966). Para el análisis, la muestra (5-40 ml) se diluye con agua hasta 100 ml y se añaden 10 ml de BaCl_2 acuoso al 10% y 10 ml de ácido fosfotungsténico al 5%. La solución resultante se calienta a 40°C , se filtra a través de papel filtro denso, se lava con agua, se seca y se pesa; las proteínas y el $\text{SO}_4^{=}$ interfieren en la determinación. Los resultados se pueden mejorar usando CaCl_2 en lugar de BaCl_2 y el error medio obtenido en este segundo caso es de 11.7-31.2%.

B.-MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

El principal método para la determinación de los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos por medio de la volumetría es el de la valoración en 2-fases. Este método se puede llevar a cabo con diferentes indicadores aniónicos y catiónicos y, de los últimos, el primero que se usó fue el del azul de metileno de Anton. El azul de metileno forma complejos de color azul con los agentes tensioactivos aniónicos, los cuales son preferentemente solubles en CHCl_3 , en un sistema $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$. Cuando este sistema se valora con una solución de un agente tensioactivo catiónico, éste reacciona con el complejo azul de metileno/agente tensioactivo aniónico, dejando nuevamente en libertad al azul de metileno en la capa acuosa y, por lo consiguiente, la capa de CHCl_3 pasa a ser incolora.

Así, en 1960, Getmanskii aplicó el método del azul de me-

tileno de Epton para analizar detergentes, basados en alquil sulfatos de alcoholes sintéticos, por medio de soluciones de polvo de Cetavión (una mezcla de bromuros de dodecil-, tetradecil- y hexadeciltrimetilamonio, con una concentración de fuentes activas del 98% y un peso molecular promedio de 336).

Para el análisis, se disolvió, con calentamiento, una muestra de 0.5-1.0 g en 75 ml de agua y la solución resultante, una vez fría, se transfirió dentro de un matraz volumétrico de 500 ml y se diluyó hasta la marca con agua destilada. Se tomó una alícuota de la muestra (25 ml), se colocó dentro de un frasco (con tapón de vidrio esmerilado) de 100 ml, se añadieron 15 ml de CHCl_3 y 25 ml de una solución de azul de metileno (preparada por disolver 0.015 g de azul de metileno en una mezcla de 0.5 l de agua destilada, 3.25 ml de H_2SO_4 y 25 g de Na_2SO_4 anhidro) y se valoró con una solución 0.002 M de Cetavión. Getmanskii obtuvo resultados más precisos usando verde de bromocresol como indicador.

En el caso de la determinación de los agentes tensioactivos catiónicos por medio de este método, ahora el punto final se alcanzara cuando la capa de CHCl_3 pase a ser de color azul (una vez que el agente tensioactivo aniónico haya reaccionado con todo el agente tensioactivo catiónico y, por lo consiguiente, empiece a reaccionar con el azul de metileno). Este tipo de determinación fue aplicado por Fitter en Checoslovaquia (1962) y por Kopesky, también en Checoslovaquia, en 1964. Además, Kopesky encontró que el punto final era más claro con el azul de bromofenol de Barr. En 1967, el método también fue aplicado por Scherr, para determinar al cloruro de laurilpiridina con el dioctilsulfosuccinato de sodio, en Hungría.

Otros estudios acerca del método del azul de metileno de Epton fueron los realizados por Fitter en Checoslovaquia (1964). En ellos se encontró que los ligninsulfonatos no interfirieron en el análisis de los agentes tensioactivos, puesto que la reacción entre el azul de metileno y los agentes tensioactivos aniónicos es aproxima

madamente 750 veces más sensitiva que la del azul de metileno con los ligninsulfonatos. En los U. U. A. (1972), Vold probó que el dodecil sulfato de sodio se podía determinar arriba de su concentración crítica de micelas y abajo de ella y aun en la presencia de alcohol laurílico.

Turney propuso una modificación al método del azul de metileno para la determinación de la concentración de los agentes tensioactivos aniónicos en medio alcalino. El método se basa en la oxidación del cloruro del azul de metileno a dimetiltionolina, un colorante rojo, en la presencia de CHCl_3 y NaOH .

En 1964, el método de la valoración en 2-fases fue aplicado por Praefer, utilizando el azul de bromofenol, para valorar un agente tensioactivo aniónico con una solución 0.1 N de Cuartolan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CONHC}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$, en presencia de tricloroetano (el punto final es en la aparición de las gotas rojas de tricloroetano) y por Stojkovic para determinar soluciones de 0.25-2 g/l de agentes tensioactivos aniónicos, con un colorante ácido (Cristalponceaux 6R extra) como indicador.

La eritrosina fue usada como indicador por Hordynska para valorar laurilpiridina con Monoksol CP, en Polonia (1966). Borrmeigter valoró Volturin FA con cloruro de laurildimetilbencilamonio, usando Rosa de Bengala como indicador, en 1967. En Hungría, Scherr usó el Indicador-Lag NS en la valoración del cloruro de alquildimetilbencilamonio con bencensulfonato HSR (se alcanzó el punto final en la desaparición del color rosa en la capa de CHCl_3), en 1967, y Szterjopoulos usó el azul de bromofenol en la valoración del dodecil sulfato de sodio con el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, en 1970.

También existen indicadores mixtos, como el azul de dimidio-azul de disulfina VN, propuesto por Heinerth en Alemania (1970), para usarse en la valoración en 2-fases; se valoraron agentes tensioactivos aniónicos con Hymina 1622, cloruro de $\{[\text{n}(\text{tert-octil})\text{fenoxi}](\text{etoxietil})\}$ dimetilbencilamonio. En Checoslovaquia, sales en-

contró que con el indicador anterior el punto final y la estequiometría de la valoración estaban mejorados. Bares lo aplicó en la determinación de alcansulfonatos de sodio en 1971.

El método del azul de metileno se ha modificado para determinar mezclas de agentes tensioactivos, como lo hizo Lew en los E.U.A. (1964). En una alícuota de la muestra, se determinó la cantidad total de los agentes tensioactivos aniónicos, usando verde de bromocresol como indicador, mediante la valoración con una sal cuaternaria de amonio. En otra alícuota (a la cual se le agregó primero una cantidad estequiométrica de la sal cuaternaria, para formar un complejo con los agentes tensioactivos aniónicos, el cual se extrajo con CHCl_3) se determinó la concentración de óxidos de amina mediante la valoración con un alquilbencensulfonato y azul de metileno.

Con respecto al análisis de mezclas de jabón y agentes tensioactivos aniónicos, Milwidsky propuso un método en Israel; la mezcla se determinó usando verde de bromocresol como indicador y los agentes tensioactivos aniónicos solos con el azul de metileno. También Bares determinó una mezcla de jabón-lauril sulfato de sodio en Checoslovaquia (1969). Para esto, se pesó una mezcla de jabón-detergente dentro de un matraz volumétrico de 100 ml, se añadieron 10 ml de una solución 0.1 N de HCl y 10 ml de acetona y la solución resultante se calentó a 35-40 °C. Después de 10-15 min a esta temperatura, la solución se diluyó hasta 100 ml con acetona, se tomó una alícuota de 5 ml, se colocó dentro de un matraz y se añadieron 40 ml de acetona y algunas gotas de una solución en metanol de rojo neutro y timolftaleína. Por medio de un capilar se sopló nitrógeno, para prevenir la interferencia del CO_2 en el segundo punto (la interferencia se manifiesta en un mayor consumo de reactivo valorante). Por último, se valoró con una solución en metanol de hidróxido de tetrabutylamonio (0.1 N), de rojo a amarillo para el agente tensioactivo aniónico y de amarillo a verde para el jabón; se obtuvo un error relativo del 0.6-0.9%.

En Alemania (1972), Diederich determinó una mezcla de alquilbencensulfonato y jabón mediante una valoración con Hyamina 1622, usando 2,7-diclorofluoresceína como indicador, y el alquilbencensulfonato solo mediante una valoración con Hyamina 1622, usando un indicador mixto de azul de disulfina VN-bromuro de dimidio. Barnes determinó mezclas de jabón-agentes tensioactivos aniónicos mediante la valoración con el bromuro de carboxipentadeciltrimetilamonio y verde de bromocresol como indicador y a los agentes tensioactivos solos por el método del azul de metileno.

Existen otros métodos para la determinación de los agentes tensioactivos aniónicos, entre ellos el propuesto por Arpino en Italia (1964). Así, a una muestra de 1-2 g de alquilarilsulfonato, se le añadieron 80 ml de agua, HCl hasta acidificar el indicador rojo Congo, 15 ml de p-toluidina y 50 ml de éter etílico. El extracto de éter se lavó con n-toluidina y agua destilada, se añadieron 100 ml de etanol y la solución resultante se neutralizó con NaOH 0.1 N, usando rojo de o-cresol como indicador. Después, la solución se trató con 1 ml de una mezcla de K_2CrO_4 y H_2SO_4 (0.1 N) y se valoró con $AgNO_3$ 0.1 N hasta la desaparición del color del cromato. El porcentaje de agente tensioactivo aniónico está dado por la ecuación: $\% = 100(a-b) \cdot NE / 1000P$, donde a=ml de NaOH 0.1 N, b=ml de $AgNO_3$ 0.1 N, N=normalidad, E=peso molecular equivalente medio del alquilarilsulfonato=348 y P=cantidad de muestra.

Montenegro determinó jabón de tocador en España. Para esto, una muestra de 5 g de jabón se disolvió en 250 ml de agua caliente y se gotearon 50 ml de $Hg(NO_3)_2$ 0.2 M; se filtró el precipitado resultante y el filtrado se diluyó hasta 500 ml con agua. De esta solución se tomó una alícuota de 100 ml y se trató con 5-6 ml de una solución amortiguadora de Schwarzenbach (pH 10); se agregaron 2 gotas de una solución en etanol (etanol al 60%) de ácido rojo (2%) y una pequeña cantidad de una mezcla de 1% de polvo de Negro Mordant 11 y 99% de NaCl (para obtener un débil color rosa) y la solución se valoró con la sal disódica del MDA, hasta el punto final

incolore, obteniéndose el porciento de ácidos grasos.

El análisis de una masa de jabón fue hecho por Bespyatov en la U.R.S.S. (1967). Así, una muestra de 5-10 g se introdujo en 100 ml de una mezcla neutra de alcohol-benceno (1:1), la cual también contenía 50-75% de la cantidad necesaria para la neutralización de la muestra de una solución alcohólica 0.1 N de KOH, y los ácidos grasos libres se valoraron hasta el punto final de fenolftaleína. También Levkovich aplicó un método parecido para determinar el material tensioactivo en el detergente Progress, después del calentamiento de la muestra con H_2SO_4 1 N a 140-142 °C durante 2 hr, en 1970. Amat determinó jabones en grasas mediante el burbujeo de HCl a través de sus soluciones en tolueno seco (para convertir cualquier jabón de la solución a ácidos grasos libres) y la determinación de la acidez antes del tratamiento con HCl y después de él.

Otro método para el análisis de los agentes tensioactivos catiónicos fue propuesto por Solomon en Rumanía (1963); el método sirve para determinar Cetazol (bromuro de N-cetilpiridina) en medio acuoso. Para esto, se seca una muestra a peso constante a 45-50 °C y se pesan 3 g. Esta muestra se disuelve en una mezcla de 2 cc de $CHCl_3$ y 30 cc de benceno; se añaden 3 cc de una solución en CH_3COOH de acetato de mercurio (6%) y se valora con una solución en dioxano de $HClO_4$ (0.1 N), en presencia de amarillo de metanol, hasta rojo cereza. En Japón (1971), Kasai valoró agentes tensioactivos catiónicos con una solución en HCl diluido de ácido fosfotungsténico, en presencia de rojo Congo.

Los métodos de Uno y Petel fueron aplicados por Cross en Inglaterra (1965); los métodos se basan en la valoración de los agentes tensioactivos catiónicos con una solución de $NaB(C_6H_5)_4$ a diferentes valores de pH. Para la valoración a pH 3, se diluye una alícuota de la solución acuosa al 1% del agente tensioactivo hasta 50-100 ml, se añaden 3 ml de una solución amortiguadora de fosfato (pH 3), 30 ml de $CHCl_3$ y 2 gotas de naranja de metilo y se valora con $NaB(C_6H_5)_4$ 0.01 M (hasta la formación de una coloración roja en

la capa acuosa); este valor es X. Para la valoración a pH 10, se procede igual que antes, pero se usan 6 gotas de azul de bromofenol como indicador. La valoración se completa cuando la capa inferior pasa a ser incolora y la capa superior, púrpura; este valor es Y. Para otra valoración a pH 10, se diluye con NaOH en lugar de agua, se omite la solución amortiguadora y se usa azul de bromofenol como indicador; este valor es Z.

Grupo A, cationes: cetiltrimetilamonio, diestearildimetilamonio, cetildimetiletilamonio, trimetil(etil-laurilamino)amonio y cetildimetilbencilamonio, valoración=ml de Z. Grupo B, cationes: alquilpiridina, valoración=Y-Z. Grupo C, cationes: compuestos cuaternarios de amonio que pierden sus protones bajo condiciones alcalinas, titulación=X-Y.

Para el caso del análisis de los agentes tensioactivos no niónicos, por ejemplo, los diferentes aductos de poli(oxietileno), Alessandro propuso un método en Italia (1962). Así, los aductos de poli(oxietileno) se determinaron mediante su precipitación con un reactivo modificado de Dragendorff y la valoración complejométrica del exceso del reactivo con EDTA.

Obruba propuso un método para determinar polietilen glicoles en agentes tensioactivos noniónicos, los cuales contenían hasta 30 unidades de óxido de etileno, en 1964. Para el análisis, a una muestra de 5 g del compuesto, se le añaden 4 porciones de 30 ml de una solución concentrada de NaCl, a 65°C si los compuestos contienen hasta 25 moles de óxido de etileno y a 50°C cuando el contenido excede a las 25 moles. El polietilen glicol separado (3 ml) se trata con 10 ml de HI y 5 ml de una solución acuosa de KI, manteniendo una atmósfera de nitrógeno, a 160-165°C durante 90 min. El yodo libre se determina mediante una valoración con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Basándose en el hecho de que los compuestos de adición de óxido de etileno reaccionan con el ácido ferrocianúrico formando productos de adición entre éste y el óxido de etileno, Schoenfeldt probó, en 1965, que el exceso de ferrocianuro de potasio, el cual se

había añadido a la solución de los aductos de poli(oxietileno) y que permanecía sin reaccionar, pasa con el filtrado bajo las condiciones dadas y se puede determinar cuantitativamente mediante la valoración con $ZnSO_4$, en presencia de ferrocianuro, y difenilamina como indicador.

Este método fue modificado por Urbanowicz en Polonia (1966). La modificación consistió en determinar el exceso de ferrocianuro de potasio por medio de una reacción de óxido-reducción con una solución de una sal de cerio y ferroína como indicador. La cantidad de $K_4Fe(CN)_6$ que está unida al aducto de poli(oxietileno) está dada por la ecuación: $X = [(A-B)368.36N]/100$, en la cual A=ml de $Ce(SO_4)_2$ para valorar el blanco, B=ml de $Ce(SO_4)_2$ para valorar la muestra, N=normalidad de la solución de $Ce(SO_4)_2$ y 368.36=peso molecular del $K_4Fe(CN)_6$. La cantidad del aducto de poli(oxietileno) se calcula de una gráfica de la cantidad de aducto de poli(oxietileno) vs el consumo de $K_4Fe(CN)_6$; la desviación normal del método es de 0.01-0.02%. En la U.R.S.S., Chestnova aplicó este mismo método en 1967.

Otro método se basa en la formación de complejos, insolubles en agua, entre los agentes tensioactivos del tipo de poli(oxietileno) y el $NaB(C_6H_5)_4$, en presencia de Ba^{+2} , y en una solución acuosa acidificada. Para el análisis, se pesa el agente tensioactivo (50-100 mg), se disuelve en 10 ml de agua y se añade 1 ml de $BaCl_2$ acuoso al 1%. Después de ajustar el pH de la solución a 3.0 con HCl 0.1 N, se añaden lentamente 20 ml de $NaB(C_6H_5)_4$ 0.025 M, obteniéndose un precipitado insoluble. El precipitado se filtra a través de un filtro de vidrio, se lava con 20 ml de agua, se seca a 60°C (bajo vacío) durante 3 min y se pesa (peso P en mg). Se ajusta el pH del filtrado a 3.0 con HCl 0.1 N y se valora con una solución acuosa 0.025 M de cloruro de tetradeciltrimetilamonio, usando naranja de metilo como indicador, para determinar el exceso de $NaB(C_6H_5)_4$.

La pureza del agente tensioactivo está dada por la ecuación: $\% = 100 [P - 0.698f_{QA}(b-c)]/e$, donde e=mg de muestra, b=ml de valo

rante para el blanco, a =ml de valorante para la muestra, f_{QA} =factor de 0.025 M (solución del cloruro de tetradeciltrimetilamonio).

2.-Identificaciones Analíticas Instrumentales

A.-METODOS POR ABSORCION ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

El principal método para la determinación de los agentes tensioactivos aniónicos por medio de la absorción ultravioleta y visible es el método del azul de metileno de Longwell y Maniece. Así, una muestra de 100 ml de agua (con un contenido de 20-150 μ g de agente tensioactivo aniónico) se mezcla con 10 ml de una solución amortiguadora de fosfato ácido de sodio (preparada por disolver 10 g de Na_2HPO_4 en agua, aforando a 1 l y ajustando el pH a 10) y 5 ml de una solución neutra al 0.035% de azul de metileno. La solución resultante se deja reposar durante 5 min, se añaden 10 ml de CHCl_3 , se agita bien, se centrifuga y se elimina la capa acuosa. La capa de CHCl_3 se agita con 100 ml de agua y 5 ml de una solución ácida de azul de metileno (preparada por disolver en 1 l de agua 0.35 g de azul de metileno y 6.5 ml de H_2SO_4) y se filtra la capa separada de CHCl_3 . La extracción se repite 3 veces, se combinan los extractos, se aforan a un volumen específico y se mide la intensidad del color azul de la solución.

Este método fue aplicado por Cohen para analizar alquilbencensulfonatos en las aguas contaminadas de los E.U.A. La intensidad del color se comparó contra un conjunto de soluciones patrones de CuSO_4 (visualmente equivalentes a concentraciones conocidas de alquilbencensulfonato) para determinar la concentración. En Inglaterra (1961), Bolton probó que se podía vencer la interferencia de las proteínas haciendo las extracciones a pH 10. Michelsen simplificó el método, omitiendo las extracciones múltiples, en Suiza; el examen colorimétrico se hizo a 640-650 m μ , usando tetrapropilencensulfonato como sustancia patrón, o por medio de la comparación visual contra un conjunto de soluciones patrones de tetrapropilencensulfonato.

Para el caso del análisis de los agentes tensioactivos a-

niónicos en lodos, Dozanska modificó el método del azul de metileno en Polonia (1963). La modificación consistió en hacer una extracción preliminar del lodo con CHCl_3 ; también se reemplazó la solución amortiguadora de fosfato por una de borato. Este método también fue aplicado en 1964, por Testa en Holanda y por Geyer en Alemania. En la U.R.S.S., Lukinykh lo aplicó para la determinación de los agentes tensioactivos aniónicos en lodos, después de la dilución de éstos a más de 10 veces su volumen original.

Bando determinó lauril sulfato de sodio o dodecilbencensulfonato de sodio, en Japón (1965); estos compuestos se habían añadido ilegalmente a las salsas. Con una pipeta, se toma una muestra de 1 ml y se coloca dentro de un tubo tapado; se añaden 9 ml de agua, se acidifica con CH_3COOH 1 N y la solución resultante se lava 3 veces con alícuotas de 20 ml de benceno. La solución se neutraliza con NaOH 1 N, se aplica el método del azul de metileno y se lee la absorbancia a 650 m μ . Kakeda encontró que la adición de metanol eliminaba la emulsión que se formaba durante la extracción con el CHCl_3 ; hasta el 2% en vol de metanol no interfirió en el análisis. En la U.R.S.S., Vesiene uso este método para determinar un agente emulsionante en los baños de niquelado de Ni y de Cd; la absorbancia se leyó en un fotómetro FPK-M, con un filtro rojo ($\lambda=650$ m μ).

En 1966, el método del azul de metileno fue aplicado por Hordynska, para el análisis del dodecilbencensulfonato de sodio en las botellas lavadas con él, en Polonia y por Kaplin, para determinar microgramos de detergentes aniónicos en las aguas naturales de la U.R.S.S. Pitter aplicó el método para el análisis de lodos, después de su extracción con metanol, en Checoeslovaquia (1967).

Los efectos producidos por las sales inorgánicas KCl , KBr , KNO_3 y Na_2SO_4 en las determinaciones de los agentes tensioactivos aniónicos por el método del azul de metileno fueron determinados por Sliwa en Polonia (1969). El KCl , el KBr y el KNO_3 tienden a aumentar los valores medidos, pero el Na_2SO_4 no tiene ningún efecto. Estas interferencias se pueden eliminar por medio de un lavado

anterior con una mezcla de HCl 0.1 N, azul de metileno 10^{-5} M y agua saturada con CHCl_3 . Por otro lado, Mozhaev uso el método colorimétrico para el análisis de las aguas soviéticas en 1970.

El análisis de los alquilbencensulfonatos en las aguas del lavado del arroz fue hecho por Iimori en Japón (1971); el análisis se hizo después de la hidrólisis, con HCl, del extracto alcohólico y del tratamiento con éter del petróleo para separar el material aceitoso. En Polonia, otros autores encontraron que se podía eliminar la emulsión formada durante la extracción de los lodos con CHCl_3 por medio de la dilución de las muestras con Na_2SO_4 al 10%. Por último, Bejan aplicó el método en Rumanía (1972).

También el método del azul de metileno se ha aplicado al análisis de mezclas de agentes tensioactivos. Así, Pitter determinó mezclas de agentes tensioactivos aniónicos sulfatados y sulfonados en Checoeslovaquia (1964). Primero, se determinan los agentes tensioactivos totales por el método del azul de metileno. Después, se hace la hidrólisis de los alquil sulfatos por medio de la ebullición, bajo reflujo, de una muestra de 10 ml con 1 ml de H_2SO_4 concentrado, durante 4 hr; se neutraliza con NaOH y se calculan los agentes tensioactivos sulfonados restantes. Stroehl hizo una determinación similar en Sud Africa (1969).

En Japón, Izawa determinó directamente a los agentes tensioactivos aniónicos en mezclas ternarias de agentes tensioactivos aniónico-anfólitico-noniónico, por ejemplo, dodecibencensulfonato de sodio-cetildimetilbetaína-poli(oxietil)nonilfenol. El método se basa en la formación de los complejos aniónico-azul de metileno y anfólitico-azul de metileno, usando el método del azul de metileno; estos complejos se pasan a través de una columna empacada con algodón humedecido con CHCl_3 (para retener al complejo anfólitico-azul de metileno) y se mide la absorbancia del efluente en un espectrofotómetro a 656 mu. La concentración del agente tensioactivo está dada por la ecuación: $(E+0.023)M/[(17E-0.014M)10^{-3}]$, donde M= peso molecular del agente tensioactivo aniónico y E=extinción del



tracto.

Para el análisis de los agentes tensioactivos aniónicos también existen otros métodos, como el propuesto por Renault en Francia (1964). Los agentes tensioactivos aniónicos, en especial los n-alkil sulfatos (1.1-4.4 micromoles), reaccionan cuantitativamente, en un solvente orgánico, con el bromuro de 2,3,5-trifeniltetrazolio formando sales; la reducción de la sal a $C_6H_5:NCC_6H_5:NNH-C_6H_5$ con 2.5 g de benzoína produce un color rojo. La reacción se lleva a cabo en un medio alcalino proporcionado por el hidróxido de tetrametilamonio, con una concentración en el medio de reacción del 0.2%, la cual se debe mantener constante, puesto que su cambio da grandes variaciones en los resultados. La extracción de las sales se lleva a cabo con el 1,2-dibromoetano, pero como se arrastra algo del bromuro de 2,3,5-trifeniltetrazolio, se debe lavar el extracto con una solución amortiguadora de $CH_3COONa-CH_3COOH$ (pH 5). Por último, se mide la densidad óptica del extracto a 488 mμ, usando una solución del bromuro de 2,3,5-trifeniltetrazolio como patrón y utilizando un factor de corrección del 30% (calculado por el autor), debido a que la solución amortiguadora descompone algo de las sales.

Yamagishi descubrió que los agentes tensioactivos aniónicos sulfatados y sulfonados (25-100 μg) forman sales o complejos coloridos con el amarillo de Pinacriptol, los cuales resultan solubles en una solución ácida (de pH menor a 3.0) de $CHCl_3$, en Japón. Después de la extracción repetida del complejo con $CHCl_3$, se lee la absorbancia a 380 mμ. Stevennick encontró que los alkil sulfatos forman sales con el colorante Azure A (solubles en CCl_4) en Holanda (1966). Así, a una muestra de 50 ml de agua, la cual contiene 0.01-0.15 micromoles del agente tensioactivo, se le añaden 5 ml de H_2SO_4 0.1 M, 1 ml de una solución de Azure A (40 mg de Azure A y 5 ml de H_2SO_4 0.1 M en 100 ml de agua) y 10 ml de CCl_4 . Después de 5 min de agitación, se separan las fases, se centrifuga la fase de CCl_4 y se mide la absorción del complejo a 630 mμ. Este método también fue aplicado por Veksler en la U.R.S.S. (1972).

Un método para la determinación de los agentes tensioactivos residuales en los licores minerales de flotación, propuesto por Gregory en Inglaterra (1966), hace uso de un reactivo de triétilentetramina cúprica. Para la preparación de este reactivo, se disuelven 25 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 125 ml de agua y la solución resultante se agita dentro de una solución que contenga 16.25 g de triétilentetramina en 125 ml de agua; a la nueva solución, se le añade una solución de 250 ml de monoetanolamida en 250 ml de agua y se afiora a un litro.

El análisis se lleva a cabo como sigue: una alícuota de 25 ml de la muestra, la cual se centrifuga en caso de estar turbia, se transfiere a un tubo de extracción de 75 ml (adaptado con un tapón de vidrio esmerilado) y se añaden 5 ml del reactivo de triétilentetramina cúprica y 10 ml (medidos exactamente) de una mezcla extractora de isobutanol-ciclohexano (2:8). Después, se tapa el tubo y se invierte rápidamente 100 veces. La capa orgánica se pasa a un tubo de ensayo usando un gotero, se añaden 2 gotas de una solución de dietilditiocarbamato de dietilamonio, se deja reposar durante 15 min y se mide la absorbancia relativa a 435 m μ (en celdas de 2 cm). El método sirve para determinar ácido oléico y ácidos carboxílicos de cadenas largas de C_{14-22} (0.2-10 ppm). En Sud Africa, Fowler también aplicó este método en 1968.

Saito uso al colorante Rodamina 6G para determinar por espectrofotometría dodecilsulfonato de sodio en Japón (1966). Para esto, se colocan, en un recipiente tapado, una muestra (hasta 48 μg) de dodecilsulfonato de sodio, 9.5 ml de una solución amortiguadora de glicina-HCl (pH 3.0) y 1.6 ml de una solución acuosa al 0.5% de Rodamina 6G. Después de la dilución hasta 15 ml con agua, la solución se agita con 15 ml de benceno durante varios minutos; se eliminan la fase acuosa y el agua residual por medio de la centrifugación y se mide la absorbancia de la fase orgánica a 530 m μ contra una referencia de benceno puro. Bejan aplicó este método en Rumanía (1972).

La especie catiónica de ferroína fue propuesta por Taylor para determinar detergentes aniónicos (μg) por medio de la absorción ultravioleta en Inglaterra (1969). Para la aplicación a muestras de soluciones acuosas, el reactivo de ferroína deberá tener una concentración de Fe^{+2} de 50 ppm y un exceso molar de 5-6 de la 1,10-fenantrolina. En el caso del análisis de lodos, el reactivo de ferroína deberá contener 500 ppm de Fe^{+2} y una relación 1,10-fenantrolina- Fe^{+2} de 2.5. Cuando el contenido de tiocianato sea mayor que unas cuantas ppm, deberá reemplazarse el reactivo de ferroína por reactivos de Fe^{+2} -bipiridil.

Un método más sensitivo para la determinación de microcantidades (0.17 μg) de alquilado lineal sulfonado, propuesto por Bailey en los E.U.A. (1971), se basa en el espectro ultravioleta de un complejo de difenantrolina cúprica-eritrosina, formado por la adición de eritrosina a un complejo de difenantrolina cúprica-alquilado lineal sulfonado (el cual se puede extraer con CHCl_3). El procedimiento es más reproducible que el del azul de metileno.

En Sud Africa (1966), Lovell uso el método de flotación iónica para determinar al ion laurato; puesto que la eficiencia del método depende de la ausencia de agregados micelares o coloidales, las concentraciones de las soluciones de los agentes tensioactivos deberán estar abajo de sus concentraciones críticas de micelas. En el análisis se usa una solución de cristal violeta, la cual se prepara como sigue: se disuelven 4000 mg de cristal violeta en un volumen mínimo de etanol, se diluye a 1 l con agua redestilada y se aña de suficiente NH_4OH para hacer la solución alcalina. La solución resultante se almacena en una botella oscura, lejos de la luz, durante 16 hr (para asegurar su homogeneidad). Esta solución pierde su color en soluciones fuertemente alcalinas.

Para el análisis, a una muestra de 250 ml de la solución que contiene 0-40 mg/l de laurato de potasio, se le añaden 5 ml de Na_2HCO_3 0.5 N. Después, se agregan 50 ml de la solución de cristal violeta y, transcurridos 5 min, la solución resultante se transfie-

re a una celda de flotación iónica. Se burbujea aire comprimido a través de la solución, eliminando continuamente la espuma formada sobre la superficie, hasta que se haya eliminado todo el agente tensioactivo (comprobado por la obtención de una absorbancia constante de la solución residual). Una vez hecho esto, se toma una alícuota de la solución residual, se diluye 10 veces su volumen y se mide la absorbancia a 590 μ m.

El método anterior se adaptó para el análisis del ion de laurilpiridina. Para este análisis se usa una solución de 100 mg/l de azul de bromofenol. El procedimiento seguido es similar al anterior, usando una solución (250 ml) que contenga 0-50 mg/l del agente tensioactivo, a la cual se le añaden 25 ml de la solución del azul de bromofenol. En Holanda, Steveninck usó el método anterior, haciendo la extracción con 1,2-dicloroetano.

El método de Auerbach, usado en el análisis de los agentes tensioactivos catiónicos, fue aplicado por Ikuine para la determinación del cloruro de laurilbencildimetilamonio sobre seda cruda, en Japón (1969). Así, una solución de la muestra se extrajo con 260 volúmenes de una solución 0.1 N de ácido tartárico a 80°C, durante 30 min. Una alícuota de 1 ml del extracto se mezcló con 0.5 ml de una solución al 10% de Na_2CO_3 y 0.5 ml de una solución al 0.1% de azul de bromofenol, se agitó con 5 ml de CHCl_3 durante 10 min y se dejó reposar hasta que se formaron 2 capas. Se midió la intensidad del color azul de la capa de CHCl_3 a 610 μ m. En Sud Africa, Fheiham encontró que este método era impropio para aplicarse en un intervalo de pH de 4 a 12; lo anterior se corrigió usando una solución al 0.1% de ácido pícrico en NaOH 0.002 M.

Para el caso del análisis de los agentes tensioactivos catiónicos y anfotéricos, se ha usado el colorante Naranja II. Así, Kato analizó mezclas binarias de agentes tensioactivos catiónico-anfotérico, por ejemplo, alquilpiridina-betaína, en Japón (1963). Para esto, en el análisis de la cantidad total de los agentes tensioactivos, se ajustó el pH de la mezcla en 1.0, se trató con Naranja

II para formar los complejos catiónico-Naranja II y anfotérico-Naranja II, se extrajo con CHCl_3 y se midió la extinción del extracto. En el análisis del constituyente catiónico, la mezcla se ajustó a un pH de 5.0, se trató con Naranja II, se extrajo con CHCl_3 , el extracto se pasó a través de una columna de vidrio (para eliminar una pequeña cantidad de impurezas) y se midió la extinción de la solución resultante.

Este mismo método fue adaptado por Scott para el análisis de cationes o precursores catiónicos, tales como aminas u óxidos de amina, en los E.U.A. (1968). Para la extracción de las sales cuaternarias de amonio, se usó una solución amortiguadora alcalina (NaHCO_3 0.2 M, de pH 9.2) y para la extracción de las aminas, se usó una solución amortiguadora ácida (CH_3COONa 0.2 M o citrato de sodio 0.2 M, de pH 3.6).

La sal de amonio del ácido de Reinecke, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{H}_2\text{O}$, fue usada por Nishida para el análisis de los agentes tensioactivos anfotéricos en Japón (1966). Por ejemplo, a una solución de la muestra, se le añadió una solución de la sal de amonio del ácido de Reinecke, produciéndose un precipitado de la sal de Reinecke de la N-alkilbetaína; después, se midió la absorbancia a 525 m μ , de una solución en acetona de la sal. En 1968, Nishida aplicó el método para el análisis de mezclas binarias de agentes tensioactivos anfotérico-catiónico. Para el análisis de la mezcla, se midió la absorbancia de una solución en acetona, de pH 10, y para el análisis del agente tensioactivo catiónico, se midió la absorbancia de una solución en acetona, de pH 9.0

Tratándose del análisis de los agentes tensioactivos no iónicos, el método del tiocianato de cobalto de Brown y Hayes, para determinar compuestos de poli(oxietileno), es el más usado. Los iones de tiocianato forman complejos de color azul con estos compuestos, los cuales son solubles en CHCl_3 . Para la preparación de la solución de tiocianato de cobalto, se disuelven en agua 178 g de NH_4SCN y 28 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la solución resultante se diluye a

un litro.

Así, en un embudo de separación de 60 ml, se añaden 20 ml de la solución de tiocianato de cobalto y 5 ml de agua (con un contenido de 0.5-0.8 mg del agente tensioactivo). La solución se mezcla durante 1 min, se deja reposar durante 5 min y se extrae con 4 ml de CHCl_3 . El extracto de CHCl_3 se pasa a través de una fibra de rayón humedecida con CHCl_3 , se extrae con 2 porciones de 2 ml de CHCl_3 , se combinan los extractos y se aforan a 10 ml con CHCl_3 . La densidad óptica de esta solución se mide a 620 m μ .

En los E.U.A. (1964), Weber le hizo una modificación a este método, usando dicloroetano para la extracción. Además, se preparó una solución patrón por medio de la disolución de 2 g de Tritón X-100 en 100 ml de etanol y la dilución con etanol acuoso al 50% a l l; como blanco se usó etanol acuoso al 50%. En 1965, Greff utilizó una modificación de este método, la cual consistió en la extracción con benceno del complejo de una solución saturada con sal. El método se puede usar para compuestos que contengan 3 o más unidades de óxido de etileno (en una concentración hasta de 0.1 ppm). En 1967, Lur'e aplicó el método de Brown y Hayes en la U.R.S.S. y Favretto usó la modificación con 1,2-dicloroetano en Italia.

Más aplicaciones del método del tiocianato de cobalto fueron realizadas en 1968, por Sebban en Francia y por Belen'kii en la U.R.S.S. Belen'kii encontró que las aguas coloridas interferían en el análisis; la interferencia se venció mediante la filtración a través de carbón activado, pero como en la filtración también se eliminó a los agentes tensioactivos noniónicos, se encontró que una mezcla de benceno- CHCl_3 -éter del petróleo-etanol (en una relación en volumen de 4:2:2:1) resultaba apropiada para su recuperación.

Hey aplicó la modificación del método de Brown y Hayes, extracción con benceno, para determinar agentes tensioactivos noniónicos en lodos industriales, en Inglaterra (1969). En Israel, Milwidsky acertó el método para el control rutinario del componente noniónico en la producción de detergentes sintéticos. Así, se disuel-

ven 10 g del detergente en agua, la solución se diluye a 500 ml, se toma una alícuota de 50 ml y se valora con un ácido, usando rojo de metilo como indicador. A otra alícuota de 50 ml, se le añade la misma cantidad de ácido, se diluye con agua y se le aplica el método de Brown y Hayes, con una sola extracción con CHCl_3 . En 1971, Milwidsky encontró que la adición de una mezcla de alcohol isopropílico y CH_2Cl_2 antes de la extracción, realzaba el color y eliminaba la turbiedad.

La prueba de Rosen, para el análisis cualitativo de los grupos de poli(oxietileno) y de poli(oxipropileno) en los agentes tensioactivos noniónicos, fue adaptada por Lee sobre una base cuantitativa en los E.U.A. (1964). El producto de la pirólisis (a 310°C durante 40 min) de una solución (1 ml) del agente tensioactivo (en H_3PO_4 al 35%) se recolecta en 4 ml de una solución de nitroprosurio de sodio (preparada de 2 g de nitroprosurio de sodio deshidratado en 5 ml de agua y aforando a 50 ml con metanol libre de carbonilo) y 6 ml de dietanolamina 0.5 M. Después de enfriar a 0°C , agitar y dejar reposar durante 19 min, la solución se agita bien y se toma una alícuota de 5 ml; esta alícuota se coloca en 5 ml de piridina, en un tubo de ensayo de 10 ml, y se afora hasta la marca con piridina. Se tapa el tubo, se agita bien, se deja reposar durante 10 min y se lee la absorbancia del color rojo, a 565 m μ para el grupo de poli(oxietileno) y a 405 m μ para el grupo de poli(oxipropileno). Si las cantidades presentes de ambos no son muy grandes, se pueden determinar simultáneamente.

Otro método para la determinación de los agentes tensioactivos noniónicos es el del fosfotungstato de bario, en presencia de hidroquinona, en H_2SO_4 . Para esto, en un tubo de centrifugación, se añaden 10 ml de agente tensioactivo (0.01-0.25 mg), 2 gotas de HCl (1:1), 1 ml de una solución al 10% de BaCl_2 y 1 ml de una solución al 2% de ácido fosfotungsténico y se mezclan. Después, el tubo se calienta en un baño de agua durante 10-15 min y se centrifuga a 2500 rpm durante varios minutos. Se descarta el licor superior y el

precipitado se lava 2 veces con porciones de 2 ml de agua, centrifugando y eliminando el licor en cada lavado. Por último, se disuelve el residuo en 2-3 ml de H_2SO_4 concentrado, se añade 1 ml de una solución en H_2SO_4 concentrado de hidroquinona (al 5%), se mezcla, se afora a 10 ml con H_2SO_4 concentrado y se transfiere la solución a la celda de un fotómetro; después de 15 min, se mide la extinción a 500 m μ , en comparación con agua destilada.

Con respecto a este método, Pitter encontró, en Checoslovaquia (1966), que la interferencia del $SO_4^{=}$ se podía vencer usando $CaCl_2$ en lugar de $BaCl_2$; comprobó lo anterior en 1967. En la U.R.S.S., Lur'e eliminó la interferencia de las proteínas mediante la precipitación con $Zn(OH)_2$, pero como el precipitado se lleva parte del agente tensioactivo, es necesario usar un método normal de adición.

El método modificado de Oliver y Preston fue usado por Krygielowa para determinar detergentes noniónicos en agua de río y en lodo, en Polonia (1966). Este método se basa en la precipitación del detergente noniónico con ácido fosfomolibdico y la determinación colorimétrica del complejo en el precipitado, después de su disolución con H_2SO_4 concentrado. Muchos compuestos que interfieren, por ejemplo, Cl^- , $SO_4^{=}$, etc., se pueden eliminar por coagulación con $ZnSO_4$ y $Ba(OH)_2$. Una variación sobre este método fue hecha por Pachenko, en la U.R.S.S. (1971), la cual consistió en la extracción del agente tensioactivo con $CHCl_3$ y la formación de su complejo con el ácido fosfomolibdico y NH_4SCN , en presencia de $SnCl_2$.

En Alemania (1966), Wickbold propuso un nuevo método para la determinación de los agentes tensioactivos noniónicos en agua natural y en agua de desperdicio. El método consiste en la precipitación del agente tensioactivo con un reactivo modificado de Dragendorff ($KBiI_4 + BaCl_2$); el precipitado se aísla por centrifugación, se lava con ácido acético glacial y se redisuelve con tartrato de amonio. La solución de bismuto así obtenida, se convierte en un complejo, de color amarillo, de ditiocarbamato de pirrolidona, el cual se mantiene en solución por la adición de una cantidad suficiente de a

cetona.

Miyagishi hizo la determinación por espectroscopía de los agentes tensioactivos noniónicos, con la sal de amonio del ácido de Reinecke, en Japón (1970). El polietilen glicol, de peso molecular promedio de 1000-10000, forma un precipitado del complejo estequiométrico de polietilen glicol-sal de Reinecke (relación molar de 13:1). El polietilen glicol, pero de peso molecular promedio de 2000-20000, reacciona en forma estequiométrica para dar complejos de sodio-polietilen glicol-sal de Reinecke (1:10:1) y de bario-polietilen glicol-sal de Reinecke (0.5:10:1), en presencia de Na^{+1} y Ba^{+2} . Los agentes tensioactivos pueden determinarse de una curva de calibración de la absorbancia vs el contenido de óxido de etileno.

La espectrofotometría de absorción ultravioleta, del complejo de tetrafenilborato de sodio-agente tensioactivo noniónico, a 267 y 275 m μ , fue usada por Kasai para la determinación de los agentes tensioactivos noniónicos de poli(oxietileno), en Japón. Así, el agente tensioactivo se precipitó con $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, en presencia de BaCl_2 , a pH 3.0, y se midió la absorbancia del complejo. En Inglaterra, Cropper determinó el contenido de fenol libre en aductos de óxido de etileno-alquilfenol comercial mediante la medición de la absorbancia del complejo, de color naranja, con el cloruro de p-clorobencendiazonio.

Por último, en 1972, Baleux determinó, en Francia, agentes tensioactivos noniónicos por medio de la formación de sus complejos con una solución acuosa que contenía 1% de yodo y 2% de KI y Szeplaky determinó, en Hungría, por medio de la colorimetría, a 600 m μ , al complejo de rodamina de cobalto-agente tensioactivo noniónico.

Un caso especial del análisis de los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos por medio de la absorción ultravioleta y visible, aplicado por Stroehl en Sud Africa (1968 y 1969), es el de la valoración fotométrica. En este método, se mide la disminución de la absorbancia (a 660 m μ), debida a la descomposición del comple

jo del azul de metileno/ agente tensioactivo aniónico al valorar éste con un agente tensioactivo catiónico, lo que da como resultado la formación estequiométrica del compuesto entre los agentes tensioactivos aniónico y catiónico. Este método también se aplicó para el análisis de mezclas binarias de estos 2 tipos de agentes tensioactivos en aguas de desperdicio, después de pasar éstas a través de una columna intercambiadora de Zeo-Karb, a pH 6.5-7.0.

B.-METODOS POR ABSORCIÓN INFRARROJA

Frazer hizo la determinación infrarroja de la ramificación del grupo alquilo en los alquilbencensulfonatos, en los E.U.A. (1964). El alquilbencensulfonato se aisló como la sal de la 1-metilheptilamina, se convirtió a la sal de la n-octilamina y se registró la absorción de su solución en CCl_4 (al 2-3%) entre 1450 y 1350 cm^{-1} . Después, se calculó la relación de absorbancias de las bandas 1367/1400 cm^{-1} y se leyeron las cantidades relativas de los alquilbencensulfonatos de cadenas lineal y ramificada de una curva de calibración, la cual se había preparado con anterioridad usando n-alquilbencensulfonato de sodio (99% de pureza) y tetrapropilbencensulfonato de sodio normal. Este mismo tipo de análisis había sido aplicado por Bolton en Inglaterra.

También Wright investigó la ramificación del grupo alquilo en los alquilbencensulfonatos, en los E.U.A. (1965). Para esto, se le eliminó el grupo sulfonato a una muestra de 200 mg mediante el calentamiento, en un baño de aceite, con HCl a 200°C y durante 3 hr; después, se disolvieron los contenidos en 40 ml de NaOH al 20%. La solución resultante se extrajo con porciones de 300 ml de éter en un embudo de separación; el extracto combinado se lavó 2 veces con porciones de 15 ml de NaOH al 20%, después con agua destilada hasta la obtención de los lavados neutros y se secó la capa de éter con 2-3 g de Na_2SO_4 durante toda la noche; por último, se filtró y se evaporó el éter.

El análisis infrarrojo demostró que los alquilbencensulfonatos de cadena ramificada tienen un doblete gem-dimetilo a 7.2-7.3

μ , lo que está ausente en los de cadena lineal. Además, el análisis sobre la muestra desulfonada demostró la existencia de ramificación en la cadena, debido a la presencia de una banda de neopentilo a aproximadamente 8.4μ .

En Inglaterra, Puttnam encontró que la espectroscopía infrarroja por el método de la reflectancia total atenuada, desarrollado por Fahrenfort, hace posible el registro de espectros intensos de muestras que son difíciles de estudiar por el procedimiento de transmisión ordinaria. La reflectancia total atenuada, la cual es esencialmente independiente del espesor de la muestra, permite que se obtengan espectros de muestras de bulto, los cuales son equivalentes a aquéllos obtenidos mediante la transmisión a través de películas. El método fue aplicado por Kullbom para el análisis de los alquilbencensulfonatos en los E.U.A.; se hizo uso de la medición de la absorbancia a 1172 cm^{-1} , en celdas IRTRAN-2, con aproximadamente 0.025 mm de longitud de trayectoria. También Puttnam aplicó este método para el análisis de jabón y barras de jabón-detergente. En 1966, Puttnam aplicó el método anterior sobre soluciones acuosas, relativamente concentradas, de detergentes; en el caso de concentraciones menores al 5%, se deberá llevar a cabo, con anterioridad al análisis, un método de concentración.

Abe aplicó la espectroscopía infrarroja al análisis de los agentes tensioactivos en detergentes caseros, en Japón. Para el análisis, se añade una muestra de 3 mg a 700 mg de KBr y la mezcla se muele un mortero de ágata durante 25 min ; después, se mezclan perfectamente la muestra y el KBr. Por último, se determinan las absorbancias, a 815 cm^{-1} para el p-toluensulfonato de sodio y a 1650 cm^{-1} para la monoetanolamida.

En otros análisis, también sobre detergentes caseros, de agentes tensioactivos, Abe encontró las absorciones características de varios compuestos. Así, la absorción característica de cada compuesto apareció en los siguientes números de onda: 1190 , 1140 , 1040 , 1010 y 830 cm^{-1} para los n-alquilbencensulfonatos e isoalquil

bencensulfonatos; 1410, 722 y 690 cm^{-1} para los n-alquilbencensulfonatos; y 1220, 1085, 1000 y 835 cm^{-1} para los alquilsulfonatos. También se estudiaron los efectos del ion contrario sobre las bandas de absorción. La banda de absorción de los n-alquilbencensulfonatos e isoalquilbencensulfonatos a 1405 cm^{-1} cambió a números de onda más bajos; para los alquilsulfonatos los cambios ocurrieron a 1085 y a 835 cm^{-1} . Por otro lado, la urea, añadida a los detergentes líquidos como disolvente, tuvo fuertes absorciones a 3450, 3350, 1680, 1615 y 1465 cm^{-1} , así que a veces interfirió en el análisis cualitativo de los detergentes líquidos.

En el análisis de los alquil sulfatos en polvos detergentes, Abe midió las bandas características de la espectroscopía infrarroja a 1085 y a 1000 cm^{-1} . El análisis cuantitativo se hizo por el método del coeficiente de extinción, $1085 \text{ cm}^{-1} / (1085 \text{ cm}^{-1} + 1045 \text{ cm}^{-1})$. Se recomienda que cuando el contenido de alquil sulfato es menor al 40%, la línea de la base se debe dibujar desde la línea de 0% hasta el punto de absorción a 1035 cm^{-1} y cuando el contenido es mayor al 40%, la línea de la base se debe dibujar a través de los puntos de absorción a 1110 cm^{-1} y a 1030 cm^{-1} .

Selistskaya encontró, en la U.R.S.S. (1970), que la magnitud del coeficiente de extinción de un grupo que contenía azufre no dependía de la ramificación del grupo alquilo, pero el coeficiente molar de absorción del grupo sulfo a 1150-1280 cm^{-1} dependía grandemente de su concentración.

Para el caso del análisis de los agentes tensioactivos catiónicos, Miyagishi primero los precipitó, por la adición de una solución acuosa al 1% de la sal de amonio del ácido de Reinecke a una solución acuosa (o en etanol) al 2% de los agentes tensioactivos, como sus sales de Reinecke; los precipitados se lavaron con agua y se secaron sobre P_2O_5 , antes de la determinación infrarroja por medio de la técnica del disco de KBr. Los agentes tensioactivos se separaron en aminas y sales cuaternarias de amonio, sales de piridina y anfotéricos. Para el análisis, se usaron las bandas de absorción

de los agentes tensioactivos ($700-1800\text{ cm}^{-1}$) y aquellas del ion del ácido de Reinecke ($3000-3500\text{ cm}^{-1}$). El análisis cualitativo se hizo en Japón (1969) y el cuantitativo en 1971, usando la absorción a aproximadamente 1250 cm^{-1} , asignada al ácido de Reinecke, pero utilizando una curva de calibración para cada agente tensioactivo.

El análisis de los productos de adición de poli(oxietileno) también se ha llevado a cabo por medio de la absorción infrarroja. Así, Voogt determinó, en Holanda (1963), el contenido de óxido de etileno en los productos de adición de poli(oxietileno) por medio de la absorción infrarroja a $2485\text{ m}\mu$.

Tanimori aplicó la espectroscopía infrarroja al análisis de los agentes tensioactivos noniónicos en detergentes caseros, usando un método de solución y un método de "sandwich" con Armeen 12 (lauronitrilo) como patrón interno, en Japón (1966). En el método de solución, las muestras se probaron como soluciones en CCl_4 al 0.5-5% y usando una celda de NaCl de 0.5 mm. Se obtuvo una curva de calibración para el contenido de fenol ($\leq 0.8\%$) a 1615 cm^{-1} y para el contenido de óxido de etileno ($\leq 0.7\%$) a 1110 cm^{-1} ; este método no resultó apropiado para la determinación de la etanolamida, puesto que contamina a la celda de NaCl. En el método de "sandwich", los contenidos de fenol, óxido de etileno y etanolamida se determinaron directamente, pero en el caso de los detergentes de alcoholes, también se requirieron las determinaciones del peso molecular por los valores de OH. Para los detergentes noniónicos de alquilfenol, la curva de calibración del contenido de óxido de etileno, obtenida por las intensidades de absorción a 1120 cm^{-1} , coincidió con la de los detergentes noniónicos de alcoholes.

En los E.U.A., Anderson determinó al detergente noniónico de nonilfenol-óxido de etileno en grasa de lana, después de su extracción con metanol bajo reflujo, mediante su absorción infrarroja a 1510 cm^{-1} .

Un método para la determinación de la proporción de óxido de etileno y de óxido de propileno en los Plurónicos, basado en el

alargamiento de las bandas de los grupos CH_3 y CH_2 , fue propuesto por Uno en Japón (1967). Para esto, se hizo la gráfica de la relación de la absorbancia a 2780 cm^{-1} (CH_3) a la absorbancia a 2975 cm^{-1} (CH_2), A_1/A_2 , vs el % en mol de óxido de etileno, de acuerdo al análisis usual infrarrojo del grupo funcional. Cuando se hizo la gráfica del $\log(A_1/A_2)$ vs el contenido de óxido de etileno, se obtuvo una relación aproximadamente lineal.

Por otro lado, se usó un método que envolvía la espectrometría de 2 componentes para calcular los porcentajes molares de óxido de etileno, usando los valores experimentales de A_1 y A_2 y aplicando la ecuación: $100n/(n+m) = 100 [(55A_1 - 52A_2)/(47A_1 + 8A_2)]$, en la cual $100/(n+m) = \%$ en mol de óxido de etileno, $n = \text{número de moles de óxido de etileno en los Flurónicos}$ y $m = \text{número de moles de óxido de propileno en los Flurónicos y en una mezcla de poli(etilen glicol)-poli(propilen glicol)}$.

C.-METODOS ELECTROQUIMICOS

En la U.R.S.S. (1964), Kreshkov determinó los ácidos presentes en los lavados con metanol de una columna cromatográfica, en la cual se había realizado la cromatografía de un jabón, mediante la valoración con una solución en metanol de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (0.1 N), usando un medidor electrométrico de pH, un electrodo de vidrio resistente a álcalis y una media celda de calomel; la concentración se calculó de las gráficas de pH vs volumen de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$.

La valoración potenciométrica también fue usada por Kikolshí en Polonia. Se determinaron los contenidos de sustancia activa en algunos detergentes comerciales, por ejemplo, cloruro de n-dodecilpiridina, bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio, etc. Los compuestos terciarios, libres de haluros de amina y de otros haluros, se analizaron mediante una valoración potenciométrica con AgNO_3 , usando electrodos de vidrio y de plata.

Stroehl hizo la determinación potenciométrica de algunos agentes tensioactivos catiónicos, por ejemplo, *liyamina 3500* (cloruro de n-alquildimetilbencilamonio), en Sud Africa (1968). El punto

final se detectó con un electrodo de plata y un electrodo de referencia de Ag/AgCl o Ag/AgBr. La solución neutra de la mezcla se ajustó a un pH de 1.1 con HNO₃ diluido (1:5), antes de la valoración.

En Checoslovaquia, Ranny determinó ácidos grasos, junto con sus pesos moleculares medios, en jabones de alquitrán. Para la determinación de los ácidos grasos, se disuelven 4 g de jabón de tocador en 100 ml de agua, la solución resultante se agita con 10 ml de HCl diluido (1:1), se enfría la mezcla y se hacen extracciones sucesivas con 100 y 50 ml de éter etílico. Después de combinar los extractos, se lavan con porciones de 5-30 ml de una solución acuosa al 1% de NaCl, se filtra la solución del éter a través de Na₂SO₄ anhidro y se afora el volumen a 250 ml con éter etílico. A una alícuota de 25 ml de la muestra, se le añaden 30 ml de metanol o etanol y se valora potenciométricamente con una solución alcohólica 0.1 N de KOH.

Tratándose de la determinación del peso molecular, una alícuota de 100 ml de la solución anterior se deja libre del éter etílico, se seca el residuo a 70 °C y se pesa. Por otro lado, se prepara una solución de 11.8 g de urea en 56 ml de metanol; con esta solución se disuelve el residuo anterior (mediante calentamiento a 55 °C), se deja el sistema en reposo durante aproximadamente 1 hr (agitando cada 10 min) para cristalizarlo, se centrifuga, se lavan los cristales 2 veces con porciones de 10 ml de hexano (con el fin de eliminar el alquitrán), formándose así un compuesto de inclusión. Este compuesto se descompone con 40 ml de una solución acuosa al 0.65% de HCl a 95 °C, se hacen unas extracciones de la mezcla con porciones de 250 ml de éter etílico, se filtra el extracto a través de Na₂SO₄ anhidro y se afora a 100 ml con éter etílico. A una alícuota de 25 ml de esta solución, se le añaden 30 ml de etanol y 20 ml de agua y se valora con una solución alcohólica 0.1 N de KOH.

Wickbold determinó pequeñas concentraciones (0.011-0.026 mm) de agentes tensioactivos noniónicos en muestras acuosas de al-

gunos ríos de Alemania (1972). Después de la extracción de los agentes tensioactivos con $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, usando una corriente de nitrógeno, se precipitaron con el reactivo de Dragendorff ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$) como un complejo agente tensioactivo- $\text{Ba}(\text{BiI})_2$ y se determinaron por medio de la valoración potenciométrica del bismuto contenido en el complejo, usando pirrolidenditiocarboxilato de sodio 0.005 M.

El análisis de los agentes tensioactivos por medio de la polarografía también ha recibido muchas investigaciones. Así, Kopa-nica uso la polarografía para determinar lauril sulfato de sodio o bromuro de cetiltrimetilamonio (10^{-5} M) en Checoeslovaquia (1964 y 1965). En una solución saturada de electrólito (NaCl o KCl), el método polarográfico permitió la determinación del agente tensioactivo (10^{-5} M) con una precisión de $\pm 6\%$. Para la determinación del bromuro de cetiltrimetilamonio, se añaden 2.5 ml de agua y 2.5 ml de metanol a 25 ml de una solución del agente tensioactivo saturada con KCl , se agita con un agitador magnético o con una corriente de nitrógeno y se valora con una solución 0.001 M de lauril sulfato de sodio, mientras que se registra el polarograma en un osciloscopio; el punto final se detecta por una incisión sobre la porción superior de la rama catódica. Para la determinación del lauril sulfato de sodio, se añade un volumen medido en exceso de una solución 0.001 M del bromuro de cetiltrimetilamonio y se valora igual que antes.

En Japón, Kumbara determinó alquilbencensulfonatos en agua mediante la polarografía de corriente alterna del solvente de extracción. Para esto, se toma una muestra (μM o menor) de alquilbencensulfonato, se le añade una solución de azul de metileno y el complejo formado se extrae con 10 ml de CHCl_3 , en medio ácido. Después de la separación, se pasan (con una pipeta) 5 ml de la fase de CHCl_3 dentro de un matraz volumétrico de 25 ml, se añaden 5 ml de una solución acuosa amortiguadora de NH_4OH 3 M y NH_4NO_3 3 M y se afora el matraz con metil celosolva. La mezcla así obtenida presenta,

después de la aereación, un pico prominente y bien definido de corriente alterna, debido al azul de metileno.

Krotky determinó agentes tensioactivos en aceites mediante la polarografía, en Checoslovaquia. Después de la extracción con metanol del aceite de los agentes tensioactivos oxidados, el extracto se añade a una solución de Cu^{+2} (CuSO_4 en solución de H_2SO_4 en metanol), cuyo máximo polarográfico se suprime por dichas sustancias tensioactivas. Los polarogramas se evalúan por la comparación con el máximo polarográfico del Cu^{+2} , el cual se obtiene con una muestra de aceite fresco bajo las mismas condiciones.

Los polietilen glicol éteres (0.2-0.8 g/l) en HCl 1 M, KCl 1 M o NaCl 1 M fueron determinados mediante la oscilopolarografía, usando el cátodo goteante de mercurio, por Peter en Hungría (1966); los compuestos se identificaron por medio del deslizamiento de la incisión a $Q=0.92$. También Peter determinó al butilnaftalensulfonato de amonio usando la polarografía de adsorción. Así, el butilnaftalensulfonato de amonio se determinó con el electrodo goteante de mercurio por medio de su efecto sobre la reducción de la onda del ácido p-nitrobencensulfónico (10^{-3} M), en un pH de 3.0 proporcionado por la solución amortiguadora de Britton-Robinson, debido a que parte a la onda en 2 ondas nuevas; ya sea mediante el deslizamiento del potencial de onda media ($E_{1/2}$) de la nueva onda formada o por medio del cambio de la altura de la onda, se calcula la cantidad del butilnaftalensulfonato de amonio.

El método anterior también fue usado por Peter para determinar aductos de alquilfenol-óxido de etileno, por sus efectos sobre la onda del ácido m-nitrobencensulfónico 0.001 M, en 1967. A pH de 1.8, el potencial de onda media (medido contra el electrodo saturado de calomel) varió de -0.215 v a 0.0 g/l del agente tensioactivo, a -0.415 v a 0.049 g/l del agente tensioactivo. La altura de la onda disminuyó con el incremento de la concentración del agente tensioactivo. La onda se partió en dos, a 0.099 g/l, con $E_{1/2}$ de -0.425 y -0.745 v. La primera onda desapareció a 0.196 g/l del agen

te tensioactivo y la segunda onda aumentó en la altura y en el $E_{1/2}$ con el incremento de la concentración del agente tensioactivo.

La polarografía de corriente alterna fue aplicada por Dietrich, en Alemania, para el análisis de varios agentes tensioactivos. El análisis se llevó a cabo sobre n-dodecil sulfato de sodio y n-dodecansulfonato de sodio, en KCl 0.1 N, a 0.53 y a 0.54 v, respectivamente, y sobre el bromuro de cetiltrimetilamonio y el aducto de propileno-óxido de etileno, en KCl 0.5 N, a 0.73 y a 0.67 v, respectivamente.

En Alemania (1968), Jehring encontró que el análisis polarográfico de corriente alterna podía ser más sensitivo usando una corriente alterna de super onda (segunda armónica) en lugar de la corriente alterna simple. Además, se usó un electrodo de gota estacionaria de mercurio en lugar del electrodo goteante de mercurio.

Shapoval usó la polarografía para el análisis de los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos en la U.R.S.S. La solución del agente tensioactivo se añadió a una solución 8.3×10^{-4} M de $S_2O_8^{2-}$ (como su sal de sodio), en NaCl 0.1 M, lo que provocó una disminución en el máximo polarográfico del $S_2O_8^{2-}$; antes del análisis, la solución se burbujeó con un gas inerte durante 15 min. El método de la curva de calibración se usó para el análisis en serie de Tweens (aproximadamente 10^{-3} g/l) o de lauril sulfato (aproximadamente 7×10^{-7} M) y el método de adición normal para las determinaciones de las concentraciones de lauril sulfato (aproximadamente 7×10^{-7} M) y de Tweens (4×10^{-5} g/l).

Paly usó la oscilopolarografía para determinar alquilfenolpoliglicol éteres, en presencia de 10-110% de ácido dodecilbenzensulfónico, en KOH 1 M, y con el electrodo goteante de mercurio. Se registró la reducción de la onda del agente tensioactivo ($Q=90$) con un osciloscopio; la disminución de la onda del ácido dodecilbenzensulfónico apareció a $Q=62$. Mamakov aplicó este método en la U.R.S.S. (1971) y Linhart en Alemania (1972).

Otro tipo de análisis electroquímico es el de la valora-

ción conductométrica. Así, Zwierzykowski determinó agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo, alquil sulfatos y alquilarilsulfonatos, por medio de la valoración conductométrica con p-toluidina-HCl (el punto final se alcanzó en la conductancia mínima de las soluciones) en Polonia (1963). También Chromniak determinó a los agentes tensioactivos aniónicos en 1967. Para esto, el agente tensioactivo (50-150 mg) se disolvió en 100 ml de agua, la solución resultante se neutralizó con HCl 0.1 N y se valoró conductométricamente con HCl-bencidina (0.3 N), usando electrodos de platino.

Chromniak aplicó este mismo tipo de análisis a mezclas de H_2SO_4 y ácido sulfónico y a mezclas de H_2SO_4 y ácido alquil sulfúrico. La acidez total se calculó por medio de la valoración de una solución de la mezcla, en acetona-agua (1:1), con NaOH 0.1-0.5 N y la cantidad de H_2SO_4 por medio de una valoración con $BaCl_2$ 0.2-0.5 N. En el caso de mezclas ternarias de H_2SO_4 , ácido alquil sulfúrico y ácido sulfónico, primero se determinó la acidez total mediante una valoración con NaOH y $BaCl_2$; después, el ácido alquil sulfúrico se descompuso al refluir la muestra con HCl 0.5 N durante 2 hr y el ácido sulfónico formado se valoró con $BaCl_2$.

Basándose en el hecho de que las sales orgánicas que contienen más de 20 átomos de carbón son insolubles en soluciones acuosas, Sliwa determinó agentes tensioactivos catiónicos abajo de sus concentraciones críticas de micelas, ya que éstas interfieren en el análisis, en Polonia (1972). Así, cuando el cloruro de dodeciltrimetilamonio se valora con el decil sulfato de sodio, se precipita el decil sulfato de dodeciltrimetilamonio y una vez que se alcanza el punto de equivalencia, la conductancia eléctrica del sistema depende únicamente de la concentración del NaCl, es decir, tiene un valor mínimo.

D.-METODOS CROMATOGRÁFICOS

Drewry aplicó la cromatografía de papel en el análisis de los agentes tensioactivos. Como mezcla de elución, se usó una mezcla de $CH_3CH_2OCCCH_3$ -metanol- NH_4OH (60:15:15), la cual desarrolló a

los cromatogramas de los detergentes en 2-3 hr. Para el revelado, el papel se roció con minhidrina y se calentó durante 5 min a 180° C. Las aminas primarias dieron manchas moradas, las sustancias que contenían nitrógeno, manchas moradas o azules y los metales, manchas rosas. Esto se realizó en Inglaterra (1963).

En Checoslovaquia (1966), Borecky uso una mezcla de elución de $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ -metanol-agua para separar a los agentes tensioac^{ti}vos como sus derivados del 3,5-dinitrobenzoato, después de que se había hecho su hidrólisis y se habían extraído con alcohol. Tratándose de los compuestos que contenían grupos sulfo unidos a un anillo aromático, primero se sujetaron a una fusión alcalina con KOH, para obtener los fenoles correspondientes, a los que se les aplicó la cromatografía de papel, usando un papel impregnado con HCONH_2 o $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ y, como eluyente, hexano o una mezcla de hexano-benceno; el revelado se efectuó con una solución, preparada recientemente, de FeCl_3 - $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. El papel tratado con alcohol laurílico se uso para la separación de los agentes tensioactivos catiónicos, los cuales se recuperaron con una solución alcohólica de HCl, como eluyente.

El agente mojante Hungekl BXA (butilnaftalensulfonato de sodio) fue separado sobre papel Scheicher y Schull 2043 B o Whatman No. 3, usando una mezcla de propanol- NH_3 al 25% (2:1) como eluyente, por Bartha en Hungría (1967). La separación se completó en 4-5 hr y, para revelar las manchas, se presionó el papel con hierro caliente.

Usando la cromatografía de papel, con una mezcla eluyente de metanol-agua-HCl, Miyagishi separó agentes tensioactivos catiónicos, en la forma de sus sales de Reinecke, en Japón (1969). En Polonia (1971), Adamski realizó la cromatografía de papel de los ésteres poli(óxido de etileno)-ácidos grasos, después de su hidrólisis con una solución alcohólica 0.5 N de KOH; la cromatografía sobre el papel Whatman No. 1 (tratado con aceite parafínico), usando ácido acético al 99% como eluyente, separó al agente tensioactivo en los

diferentes ácidos grasos.

También la cromatografía de capa fina se ha usado ampliamente en el análisis de los agentes tensioactivos. Así, Takagi separó a los diferentes agentes tensioactivos sobre platos recubiertos con gel de sílice, usando una mezcla de CHCl_3 - CH_3OH - H_2O como revelador, en Japón (1964). En Alemania, Thoma llevó a cabo la separación cromatográfica de los derivados de polietilén glicol en ciertos grupos, usando una mezcla de butanol-etanol- NH_4OH al 25%, en 1965. En el caso de la existencia de estearatos de polietilén glicol, se puede llevar a cabo una separación muy efectiva en componentes simples empleando una mezcla de CHCl_3 -metanol-agua (3:25:12).

Mezclas de agentes tensioactivos aniónicos y noniónicos fueron separadas sobre Al_2O_3 , usando butanol saturado con NH_3 , por Bey. Para la resolución de las mezclas de los agentes tensioactivos aniónicos, se usó gel de sílice impregnada con dodecanol y una mezcla de CH_3OH - HCOOH - NH_3 (50:1:50), obteniéndose una buena separación del dodecilbencensulfonato de los alcohol graso sulfatos. Para el revelado de las manchas se usó amarillo de Pinacriptol y, bajo la luz uv, las manchas presentaron los siguientes colores: dodecilbencensulfonato y toluensulfonato-naranja; xilensulfonatos-amarillo; alcohol graso sulfatos-amarillo limón; alquilfenoletersulfonatos-negro azulado; dioctilsulfosuccinato-azul intenso; y mono- y dialquilolamidas-azul claro. Para la resolución de los aductos de óxido de etileno y alcoholes grasos y nonilfenol, se usó la cromatografía bidimensional, usando los solventes propanol-metanol- NH_3 10 N- CHCl_3 (10:5:2:10) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ -metanol- NH_3 (45:25:5).

En los E.U.A., Pelka determinó cuantitativamente óxidos de amina (de aminas terciarias de cadena larga) por medio de la cromatografía de capa fina. Para esto, la muestra se disolvió en isopropanol y se tomó una alícuota, la cual se esparció sobre un portaobjetos cubierto con gel de sílice G. El portaobjetos se resolvió con una mezcla de CHCl_3 - NH_3 - CH_3OH , se roció con una solución en metanol de diclorofluoresceína y se observó bajo la luz uv. Después,

se midió el área de la mancha y se calculó el peso de la amina.

Yoshikawa separó y detectó agentes tensioactivos catiónicos en enjuagues para el cabello por medio de un plato recubierto con SiO_2 , que incluía 5% de CaSO_4 , y un sistema solvente formado de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ -benceno-etanol-agua, en Japón. En 1966, Yoshikawa usó un plato recubierto con una mezcla binaria de SiO_2 (con 5% de sulfato de calcio) y $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ o Na_2CO_3 , logrando así una separación de acuerdo al grado de polimerización del óxido de etileno.

La separación cromatográfica de capa fina de los agentes tensioactivos noniónicos de los 2[alquiltiopoli(oxietileno)]etil alquil tioéteres, especialmente los derivados de nonil con 23 grupos de óxido de etileno y los derivados de hexil con 27 grupos de óxido de etileno, fue llevada a cabo por Lokar en Italia. Las placas se prepararon con platos de vidrio (20×20 cm) cubiertos con una capa de gel de sílice G (de 250 μm de espesor), los cuales se secaron con aire, se activaron durante 30 min a temperatura ambiente, después a menos de 200°C durante otros 30 min y se secaron. Las muestras (50 μg) de las sustancias se aplicaron con una micropipeta de 10 μl , tomando la muestra de una solución alcohólica que contenía 10 mg/ml del tioéter. Las separaciones se llevaron a cabo por medio del desarrollo ascendente a 25°C, usando como eluyentes $\text{CH}_3\text{COCC}_4\text{H}_9$, iso- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCCCH}_3$ y diferentes mezclas de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ -etanol (relaciones en volumen de 99:1, 97:3, 95:5, 93:7, 91:9 y 88.6:11.4). Una vez que el solvente había viajado 15 cm, el plato se sacó del tanque y se secó. Como reactivo de indicación se usó el reactivo de Dragendorff y la intensidad del color desarrollado dependió del grado de polimerización del óxido de etileno de cada derivado.

Los derivados del 3,5-dinitrobenceno de algunos agentes tensioactivos noniónicos, por ejemplo, el aducto de glicerol-óxido de etileno, fueron separados fácilmente por medio de la cromatografía de capa fina, usando un agente fluorescente sobre gel de sílice, por Kinoshita en Japón. Para la separación de los agentes tensioactivos comerciales del tipo de fosfato, por ejemplo, alquil fos

fratos, se prepararon capas finas, de 0.3 mm de espesor, a partir de 2.5 partes de una solución acuosa 0.1 M de la sal disódica del EDTA y 1 parte de gel de sílice comercial. Entre algunos reveladores usados están las mezclas de CHCl_3 - CH_3OH - CH_3COOH - H_2O (60:10:11:3), metanol- CHCl_3 - CH_3COOH - H_2SO_4 1 N (10:74:15:1) y CHCl_3 - CH_3OH - H_2SO_4 0.1 N (90:3.8:0.2). En el caso de la separación en formulaciones detergentes de los alquilbencensulfonatos de cadena corta de los de cadena larga, se pasó un extracto de etanol sobre los platos impregnados con una mezcla de 15% de n-undecano y 85% de éter del petróleo a 40-60°C, los cuales se habían secado con anterioridad, y se detectaron con una mezcla de H_2SO_4 5 N- KNO_3 0.1 N (1:1).

En Italia, Gasco aplicó la cromatografía de capa fina (monodimensional ascendente), usando un plato de Kieselgel G, para separar agentes tensioactivos catiónicos, por ejemplo, cloruro de cetilpiridina, cloruro de cetiltrimetilamonio, etc.; se usaron sistemas de CHCl_3 -metanol-agua (75:18:1.5, 75:20:2, 75:40:3 y 75:40:7). En Inglaterra, Patterson determinó agentes tensioactivos del tipo de aductos de alquilfenol-óxido de etileno, usando sistemas solventes de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ - CH_3COCH_3 -agua.

La aplicación de la cromatografía de capa fina para el análisis de polidispersiones de los agentes tensioactivos noniónicos de poli(oxietileno)glicol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$, fue realizada por Bruni en Italia (1967). Las capas finas de adsorbente se prepararon de suspensiones de gel de sílice en agua (1:2), las cuales se secaron a 200°C durante 30 min para obtener capas de 200, 300 y 400 μ de espesor. Las soluciones en etanol de las polidispersiones se mancharon sobre los platos en cantidades de 40-500 μg y las manchas se desarrollaron con mezclas eluyentes de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ - H_2O (88.6:11.4) y $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ - CHCl_3 (1:1 y 1:4) a 22°C, a una distancia de 15 cm, durante 30-45 min. Después del secado de los cromatogramas en aire durante 12 hr, se rociaron con el reactivo de Dragendorff; cada mancha sobre la capa de la gel de sílice se dispersó en 4 ml de etanol durante 30 min, se filtró y se examinó en un espectrofotómetro uv,

usando como blanco una solución obtenida mediante un tratamiento similar del gel de sílice solo.

Pertoldi aplicó este mismo método para el análisis de los agentes tensioactivos noniónicos del tipo del 4-tert-C₉H₁₉C₆H₄O-(CH₂CH₂C)_nH, usando vapor de yodo para el revelado, en Italia (1969). En Alemania (1970), Koenig uso platos de gel de sílice impregnados con ácido oxálico y, como sistema solvente, CHCl₃-metanol (9:1) para separar detergentes noniónicos. Se obtuvo una coloración amarilla o naranja mediante el rociado con el reactivo modificado de Dragendorff. Por último, en 1972, Daradics en Rumanía y Favretto en Italia, también usaron este método.

Otro tipo de análisis cromatográfico es la llamada cromatografía de columna. Así, Voogt determinó el contenido de poliglicol y separó a los diferentes homólogos de los diversos aductos de óxido de etileno. Para la determinación del contenido de poliglicol en detergentes con más de 4 unidades de óxido de etileno, se lavó una columna de gel de sílice con un eluyente de etanol acuoso al 90%, se disolvió 1 g de la muestra en 10 g del eluyente, se pasó el eluyente a 2 ml/min y, después, etanol acuoso al 90% a 2 ml/min.

Para detergentes con más de 8 grupos de óxido de etileno, se evaporaron ambas fracciones a sequedad sobre un baño de agua, el residuo se disolvió en 10 ml de acetona, se filtró y se eliminó la acetona hasta que el residuo no tuviera un fuerte olor a ésta; el residuo obtenido se secó a 105°C durante 20 min y se pesó. En el caso de detergentes con 4-8 unidades de óxido de etileno, se evaporaron ambas fracciones hasta 50 ml, se trataron con CHCl₃ hasta obtener una solución turbia y se agregó etanol hasta que el líquido se aclaró. Después de la evaporación hasta 5 ml, se filtró la solución, se evaporó a sequedad, se trató con 5 ml de acetona, se evaporó nuevamente y se pesó el residuo para calcular los contenidos. La separación de los homólogos se llevó a cabo con una columna de gel de sílice y un eluyente apolar de CH₃CH₂OCCCH₃-heptano-NH₃. Esto se hizo en Holanda (1964).

En Italia (1966), Favretto separó mezclas de 2-tert-hexil poli(oxietilen)etil tert-hexil tioéteres en columnas de 12 mm de diámetro y empacadas con 40 g de ácido salicílico, usando primero un eluyente de CHCl_3 -acetona (relación en volumen de 94:6) y después otro eluyente de CHCl_3 -acetona (relación en volumen de 88:12).

Por otro lado, Buerger propuso un método, llamado cromatografía en cascada, para la determinación de las distribuciones del peso molecular en los aductos de óxido de etileno, en Alemania (1967). El aparato está formado por 10 columnas, cada una de las cuales está empacada con gel de sílice. Para la separación de una mezcla en sus homólogos, se usó butanol saturado con agua. En 1968, Wickbold usó la cromatografía con una columna de gel de sílice para separar en sus homólogos a los aductos de óxido de etileno.

Pollerberg separó mezclas de alquilbencensulfonato y jabón y mezclas de polietilen glicol y aductos de óxido de etileno, usando una columna empacada con poliestireno, en Alemania. En 1969, Mutler separó el material activo de una composición detergente, usando una columna empacada con Sephadex G-10, en Holanda. También separó mezclas de materia orgánica no detergente de formulaciones detergentes, usando diferentes eluyentes. El eluyente de éter contenía parafinas y alcoholes grasos, el eluyente de isopropanol contenía etanolamidas de ácido graso y el eluyente de una mezcla de metanol-propilamina (9:1) contenía detergentes noniónicos. Por último, en 1971, Huber aplicó este mismo tipo de análisis.

Otro tipo de análisis cromatográfico es la cromatografía intercambiadora iónica. Así, Barsegyan propuso al carbón sulfonado para determinar alquil sulfatos de sodio en detergentes sintéticos del tipo del Novost, en 1960. Para esto, se trató el carbón sulfonado (100 g) con HCl 6 N durante 18 hr, se lavó 16 veces con porciones de 200 ml de agua destilada, se sumergió en 200 ml de etanol al 50% durante 1 hr y se lavó 7 veces con etanol al 50% y 2 veces con etanol al 96% (hasta que se consumieron ± 0.3 ml de NaOH 0.1 N en la valoración de 100 ml de la solución de lavado).

Para el análisis, una muestra (0.5-1.0 g) se disolvió en 25 ml de etanol al 97-97.5% y se calentó a 90-96 °C durante 20 min. El sulfato se filtró, se lavó 2 veces con porciones de 25 ml de etanol caliente y la solución obtenida (100 ml), incluyendo los 25 ml usados para el enjuagado, se pasó a través de la columna (a 6-7 ml/min). El filtrado, el cual contenía a los sulfoésteres, se valoró con una solución en etanol de KOH (0.1 N). El residuo se lavó con 100 ml de etanol; éste también se valoró. Finalmente, se pasaron 100 ml de etanol a través de la columna y se valoraron como blanco.

La separación y determinación de los agentes tensioactivos noniónicos en mezclas ternarias aniónico-noniónico-anfolítico, usando una torre intercambiadora (de 2 ml) empacada con Amberlita IRA-400 o Amberlita IRA-401 (en forma de OH⁻), fueron realizadas por Izawa en Jabón (1963). Para esto, una solución acuosa al 10% de isopropanol (5 ml), la cual contenía 0.3% de la mezcla ternaria, se pasó a través de la columna (a 0.2 ml/ml de resina/min) y el efluente se enjuagó con 10 ml de isopropanol acuoso al 10%. El agente tensioactivo aniónico quedó fijado en la resina, el anfolítico se eluyó en microcantidades (pero su absorbancia a 277 m μ fue cero) y el noniónico se determinó en el efluente colorimétricamente. Kimura hizo un análisis similar en 1964.

Kreshkov determinó ácidos grasos en jabón, en la U.R.S.S. Así, se disolvieron 0.02-0.05 g de jabón para afeitar en 10 ml de metanol a 45 °C, se añadieron 5 ml de acetona y se mezclaron. Después, se agregaron 5 ml de metanol, se mezclaron, la mezcla resultante se pasó a través de una columna intercambiadora aniónica KU-2 o SDV-3 (en forma de H⁺) y se lavó 10 veces con porciones de 2-3 ml de metanol para eliminar todos los ácidos, los cuales se determinaron después por medio de una valoración electroquímica.

Por otro lado, en los E.U.A., Weber separó al agente tensioactivo noniónico Tritón X-100 de los agentes tensioactivos iónicos, usando una columna empacada con una cama de la resina mixta de Amberlita MB-1. Para esto, la columna se lavó sucesivamente con 25

ml de agua y 16 ml de etanol acuoso al 50% en volumen. Por otro lado, se preparó una solución de la muestra en etanol acuoso al 50%, la cual contenía 0.2 mg/ml de agente tensioactivo, y se añadió a la columna en alícuotas de 8 ml, recolectando el efluente cuando se añadía la tercera alícuota.

Una variación de este método, aplicada por Czaja en Polonia, consiste en usar 2 columnas en serie, Amberlita IR-120 (en la forma de H^+) y Amberlita IRA-400 (en la forma de CH^- o Cl^-). Así, se pasó una solución de los detergentes a través de las columnas, después se lavaron las columnas con una mezcla de $CH_3CH-CH_2Cl_2$ (4:1) y se combinaron los efluentes para determinar a los detergentes noniónicos. Los agentes tensioactivos aniónicos se recuperaron con una mezcla de metanol/ CH_2Cl_2 , la cual contenía 15% de HCl. En 1965, Miro en España y Le Peintre en Francia, también usaron la cromatografía intercambiadora iónica.

De Rosa propuso un procedimiento para el análisis de mezclas de ácidos sulfónicos y trietanolamina en Italia. La muestra se disolvió en una mezcla de etanol-agua y se pasó a través de una columna Dowex 50 (a 100 ml/hr), en la que se fijó la trietanolamina. Los ácidos se pueden determinar en el efluente y la trietanolamina se puede recuperar con una solución alcohólica 0.5 N de HCl.

De una manera similar, Tanimori determinó óxidos de dimetilalquilamina en detergentes caseros, en Japón (1966). Para esto, los detergentes caseros, los cuales contenían 0.2 g de los óxidos, se extrajeron con etanol al 95% (la solución era neutra o básica de pH menor a 12), el extracto se diluyó a 100 ml con etanol al 95% y la solución se pasó a través de 20 ml de Dowex 50-WX-8 (a 1 ml/min). Para la recuperación de los óxidos, se usó una solución en metanol de HCl (2 N).

En 1960, Varlmov usó 2 columnas en serie, intercambiador catiónico KU-2-8Ch e intercambiador aniónico AB-17-8Ch, para separar a los agentes tensioactivos noniónicos de los agentes tensioactivos iónicos en la U.R.S.S. Por otro lado, Detyner usó dimetilfor-

manida y a la resina intercambiadora iónica AG-Xc para separar a los agentes tensioactivos noniónicos en baños de colorantes aniónicos, en los E.U.A. (1970). En Alemania, Koening separó detergentes anfóliticos de detergentes aniónicos y noniónicos, usando una resina intercambiadora catiónica Dowex 50W X4 (en forma de H^+); los detergentes se pasaron sobre la resina como una solución neutra en etanol. En 1971, Koening volvió a usar la cromatografía intercambiadora iónica, lo mismo que Kikolshi en Polonia.

También la cromatografía de gas ha sido usada en el análisis de los agentes tensioactivos. Así, Nishi aplicó la cromatografía de gas a sulfonatos aromáticos, después de la eliminación del grupo sulfonato, en Japón (1965). Para el análisis, se calentaron una muestra de 10-200 mg y 20 ml de H_3PO_4 a $270^\circ C$, durante 90 min, para descomponer a los bencendisulfonatos y a $250^\circ C$ durante 60 min, para los bencensulfonatos y naftalensulfonatos. Puesto que los alquilbencensulfonatos de más de 3 átomos de carbón se carbonizaron a $200^\circ C$, se usaron 2 g de estaño o 4 g de $SnCl_2$ en 20 ml de H_3PO_4 para prevenir la carbonización. Los hidrocarburos aromáticos se destilaron por arrastre de vapor y se estimaron por cromatografía de gas. La cromatografía se llevó a cabo en una columna de 3 m, con una fase estacionaria de Silicón D. C. 500, hidrógeno como gas llevador (a 60 ml/min), a una temperatura de columna de $100-180^\circ C$ (dependiendo del tipo de muestra) y un detector del tipo de conductancia térmica y de ionización de flama.

También Nishi uso la cromatografía de gas, junto con la fusión alcalina, para identificar alquilarilsulfonatos. Para esto, una muestra de 10-100 mg del detergente se agitó con 500 mg de KOH a $350-360^\circ C$, durante 5 min; la mezcla se enfrió, se disolvió en 2 ml de H_2O_2 , se neutralizó con H_2SO_4 y el fenol liberado se extrajo con 0.5 ml de benceno. El análisis se llevó a cabo en una columna como la anterior: muestra de 10-50 μl de extracto, temperatura de columna de $150^\circ C$ y fase estacionaria de 30% en peso de dioctilftalato para los alquilfenoles de 0-4 átomos de carbón; y $100^\circ C$ y 2% en

peso de QF-1 para naftalensulfonatos; y 100 o 150°C y 2% en peso de SE-30 para alquilbencensulfonatos.

La pirólisis ácida con H_3PO_4 (calentamiento a 330°C durante 10 min), junto con la cromatografía de gas, fue usada por Kudawa para la determinación de los grupos de oxialquileno en los agentes tensioactivos noniónicos. En 1968, Swisher uso la cromatografía de gas para la estimación de sulfonados lineales en aguas o efluentes de los E.U.A.

En Francia, Kourovtszeff uso, en el análisis cromatográfico de fase vapor de los agentes tensioactivos catiónicos, 0.5% de A piezón N sobre cuentas de vidrio como fase estacionaria. La temperatura programada fue de 180°C para las aminas primarias de C_{12-18} y el cloruro de alquildimetilbencilamonio, 225°C para las diaminas y 250°C para las triaminas y los cloruros de dialquildimetilamonio. En Italia, Panetti hizo la pirólisis del poli(etilen glicol)nonilfenol éter en solución etérea y los volátiles los analizó por medio de la cromatografía a través de petrolato líquido.

Lee aplicó la cromatografía de gas-líquido para determinar la distribución de la longitud de la cadena en los aductos de alcoholes grasos-óxido de etileno y en sus derivados sulfatados, en Inglaterra. Los compuestos se analizaron como sus derivados volátiles yodados, los cuales se prepararon de la manera siguiente: en un tubo de ensayo, se colocó el compuesto con ácido hidroyódico, el tubo se tapó a presión y se calentó a 185°C durante 10 min. En el análisis, primero se eluyeron los derivados de l-diiodo y, exactamente después, los derivados de l-yodo de la misma longitud de cadena. En 1967, Lew aplicó la pirólisis ácida, junto con la cromatografía de gas, para el análisis de los agentes tensioactivos en los E.U.A.

La aplicación del $LiAlH_4$ en el análisis por medio de la cromatografía de gas-líquido fue realizada por Kojima en Japón. Los agentes tensioactivos del tipo éster, por ejemplo, los ácidos grasos de sorbitan, de sacarosa y de glicerol, se redujeron con el $LiAlH_4$ en éter absoluto bajo reflujo, después se trataron con hexa-

metildisilazonio y trimetilclorosilazonio en piridina para dar los derivados volátiles de trimetilsilil de los correspondientes polialcoholes o alcoholes superiores. Los agentes tensioactivos del tipo éter, por ejemplo, los éteres de ácido graso, los alquil éteres y los alquilfenol éteres de poli(oxi-etilen glicol), se pasaron directamente a compuestos similares sin la reducción con el LiAlH_4 .

La cromatografía de gas se llevó a cabo en una columna de 3×1500 mm, 1.5% de SE-30, $100-250^\circ\text{C}$, $4^\circ\text{C}/\text{min}$ para los agentes tensioactivos del tipo éster; y 3×750 mm, 0.75%/80-100 mesh de Chromosorb G Q, $80-280^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para los agentes tensioactivos del tipo éter.

Por último, en 1968, Kojima aplicó este mismo tipo de análisis para reducir sales cuaternarias de amonio de cadena larga con LiAlH_4 y sales de piridina con NaBH_4 ; la distribución de los grupos alquilo se determinó por medio de la cromatografía de gas.

CAPITULO V

PROPIEDADES

- 1.-Propiedades Espumantes 110
- 2.-Propiedades mojadoras 114
- 3.-Propiedades Emulsionantes 120
- 4.-Propiedades Flotantes
- 5.-Propiedades Anticorrosivas
- 6.-Propiedades Detergentes
- 7.-Propiedades Bactericidas
- 8.-Propiedades Biodegradables

1.-Propiedades Espumantes

Popescu estudió la estabilidad de la espuma y la habilidad de espumar de algunos agentes tensioactivos en Rumanía (1963). Para los estudios se usaron soluciones acuosas al 0.2-0.4% y las pruebas se llevaron a cabo a 25°C durante 24 hr. La habilidad de espumar de todos los productos estudiados aumentó primero con el incremento del contenido de óxido de etileno hasta alcanzar un máximo y después decayó lentamente. Los valores máximos (en cm) de la habilidad de espumar de las soluciones al 0.4 y 0.2% fueron, respectivamente: 24.5 y 23 para el iso-octilfenol-óxido de etileno (1:20), 27.5 y 25 para el iso-octilcresol-óxido de etileno (1:15), 27.5 y 22.5 para el dodecilfenol-óxido de etileno (1:17), 24.8 y 21.8 para dodecilcresol-óxido de etileno (1:27), 17.7 y 15 para el ácido nafténico del tipo de iso-octilcresol-óxido de etileno (1:14) y 15.8 y 13 para el ácido nafténico del tipo de dodecilcresol-óxido de etileno (1:20). Para las resinas, en soluciones al 0.2%, los valores fueron: 22.5 para el iso-octilfenol-HCHO, 19 para el octilcresol-HCHO, 24.4 para el dodecilfenol-HCHO y 19.5 para el dodecilcresol-HCHO.

La estabilidad de la espuma de todos los compuestos estudiados disminuyó con el incremento del grado de polimerización del óxido de etileno, con la excepción del aducto del ácido nafténico del tipo de dodecilcresol-óxido de etileno (1:20) y de las resinas de iso-octilfenol-HCHO y dodecilcresol-HCHO, en cuyas soluciones la estabilidad de la espuma aumentó primero con el grado de polimerización y después disminuyó.

Un generador de espuma, el cual elimina errores manuales, desarrolla la espuma por fricción, como es el caso de muchas aplicaciones prácticas, fue diseñado por Wilasmann en Alemania (1964). El aparato consiste en un cepillo de poliéster, el cual frota a un tu-

bo cilíndrico rotatorio que está sumergido en la solución del agente tensioactivo. Como un resultado del movimiento horizontal de fricción del cepillo, el nivel de la espuma aumenta lentamente y se conserva sin perturbación, por lo que se puede obtener como una función del tiempo.

En Japón, Saito estudió la habilidad de espumar de soluciones acuosas diluídas de alquilbencensulfonato. El incremento de la concentración aumentó la habilidad de espumar. La adición de una pequeña cantidad de Na^{+1} e H^{+1} aumentó el espumado, pero una gran cantidad lo suprimió. La adición de iones bivalentes inhibió el espumado. Los iones trivalentes, tales como Al^{+3} y Fe^{+3} , formaron coloides, los cuales también suprimieron el espumado.

Para el caso de soluciones de tetrapropilénbencensulfonato, en concentraciones muy abajo de la concentración crítica de micelas, Goette encontró, en Alemania, que se obtenía una espuma con mayor estabilidad en presencia de los productos de degradación de las proteínas, en el orden descendente: orina, albúmina de patata, cola de piel, peptona, albúmina de suero. La estabilidad de la espuma se realizó adicionalmente por la presencia de materia suspendida, tal como la bentonita. Se obtuvieron resultados similares con agentes tensioactivos noniónicos.

Edwards hizo una estimación real de la estabilidad de la espuma de detergentes especiales para el lavado de platos, en Inglaterra. Para el manchado de platos de porcelana, se usó una mezcla de grasa-polvo seco de huevo-agua (3:1:3). Los platos se amontonaron y se dejaron reposar durante 8 hr. El detergente de prueba, disuelto en 6 l de agua, se usó para lavar los platos, anotándose el número requerido de platos para eliminar la espuma de la mitad de la superficie del agua. Las mejores combinaciones fueron una mezcla ternaria de alquilbencensulfonatos, alquilfenolpoli(oxietilen) sulfatos y etanolamidas de ácido graso y una mezcla binaria de alquilbencensulfonatos y alquilpoli(oxietilen) sulfatos.

En Bélgica (1965), Joos encontró que la estabilidad de la

espuma del laurato de sodio, del dodecil sulfato de sodio y de la saponina (soluciones de saponificación) no estaba gobernada por un solo factor, sino que más bien era el resultado de varios factores. En algunos casos específicos se puede encontrar un factor decisivo; este factor es la tensión superficial para las soluciones de laurato de sodio, la adsorción superficial para el dodecil sulfato de sodio y la velocidad de disminución de la tensión superficial para la saponina.

Un procedimiento similar al usado por Edwards, fue aplicado por Stupel para determinar el funcionamiento de la espuma de diferentes detergentes en los E.U.A. (1966). La estabilidad de la espuma se comparó por el número de platos lavados (los platos estaban manchados con grasa y polvo de huevo). La espuma se produjo mediante la adición del detergente líquido, colocado en un embudo a determinada altura, determinándose el número de platos lavados hasta la desaparición de la espuma.

El alcoholetoxi sulfato (de alcoholes primarios de 12, 13, 14 y 15 átomos de carbón, con una relación en peso de 20:30:30:20 y con 3 grupos de óxido de etileno) tuvo mejor estabilidad de espuma que el nonilfenoletoxi sulfato (grupo nonilo ramificado y con 4 grupos de óxido de etileno), ya sea que se usaran solos o en mezclas binarias con alquilbencensulfonatos de sodio (con un promedio de 11.8 átomos de carbón); dietanolamida del ácido láurico (principalmente derivados de C_{12} y con 7% de dietanolamida libre) u óxido de alquildimetilamina (grupo alquilo terciario de C_{14}). Tanto la dietanolamida del ácido láurico como el óxido de alquildimetilamina, tuvieron un efecto sinérgico más pronunciado sobre el espumado de alcoholetoxi sulfato, que sobre él del nonilfenoletoxi sulfato.

Para un funcionamiento excelente, se requirieron mezclas binarias, con altas relaciones del alcoholetoxi sulfato, de alcoholetoxi sulfato de amonio/dietanolamida del ácido láurico o de alcoholetoxi sulfato de sodio/óxido de alquildimetilamina; con esta segunda mezcla, se obtuvieron los niveles más altos en el funciona-

miento. Experimentos similares fueron hechos por Kortland en Holanda; en ellos se encontró que la presencia de un grupo secundario hidrófilo aumenta el espumado y el máximo ocurrió con detergentes de C_{12-15} .

En Checoslovaquia (1969), Ranny encontró que se obtenían valores óptimos del volumen de la espuma y de la estabilidad de la espuma con agentes tensioactivos de cadenas largas y rectas y con el grupo hidrófilo en un extremo de la cadena. El deslizamiento de los grupos hidrófilos hacia la mitad de la cadena disminuyó la estabilidad de la espuma.

La relación existente entre la altura inicial de la espuma (H), obtenida por la prueba de Ross-Miles, y los diferentes factores fue estudiada por Rosen en los E.U.A. Para los sistemas estudiados, la espuma inicial fue claramente constante y existió una relación lineal entre la altura inicial de la espuma y el área superficial de la espuma. El trabajo para la producción de la espuma cayó dentro de un intervalo estrecho de concentraciones, cerca de la concentración crítica, existiendo una relación inversa entre el área superficial y la tensión superficial. Así, $H^2 = (1000/\gamma) - 3.6$; la altura máxima ocurrió en la vecindad de la concentración crítica.

El espumado de soluciones de jabones de peso molecular promedio de 289 (88% de ácidos grasos) y de soluciones de jabones de peso molecular promedio de 217 (90% de ácidos grasos), con constructores o sin ellos, fue estudiado por Kohler en Suecia. La cantidad de espuma aumentó considerablemente con el incremento de la concentración del jabón hasta aproximadamente 0.1 g/l. El NaOH aumentó el espumado de las soluciones de jabón con una concentración de hasta 0.5 g/l. Para los jabones de peso molecular promedio de 289, la dureza del agua x (en unidades de 10 mg/l de CaO) y la cantidad de jabón requerida y (en g/l) para producir 100 ml de espuma por 100 ml de la solución de jabón, a 60°C, están relacionadas por la expresión: $y = 0.135x + 0.18$, bajo la consideración de que la dureza del agua proviene únicamente de ella misma. Los constructores influyeron

menos sobre el espumado de las soluciones de los aductos de óxido de etileno, que sobre él de las soluciones de jabón.

Gara estudió el volumen de la espuma de soluciones de dodecil sulfato de sodio, de dodecilbencensulfonato de sodio y de oleil-cetil sulfato de sodio en Hungría (1970). El volumen de la espuma disminuyó exponencialmente con el tiempo y aumentó con la concentración del agente tensioactivo hasta un determinado valor, después del cual se niveló. El incremento de la temperatura también aumentó el volumen de la espuma, pero la densidad y la persistencia de la espuma disminuyeron.

Por último, en la U.R.S.S. (1971), Grishina probó que el grado de espumado (H =altura de la espuma/altura de líquido), producido por medio del soplado de aire a través de las soluciones de los agentes tensioactivos, era una función exponencial de la altura original del líquido (h_0) y de la tensión superficial (γ). Para el caso de soluciones al 0.0025-0.01% de Sulfonol NR-1A, la relación es: $H=7.85h_0^{0.12} \exp [(-3.85h_0)-10^{-4}(\gamma-0.08)^2]$.

2.-Propiedades Mojadoras

Popescu estudió la habilidad de mojar de ciertos productos noniónicos como una función de su contenido de óxido de etileno, en Rumanía (1963). La habilidad de mojar disminuyó con el incremento en el contenido de óxido de etileno, en un intervalo de concentración del agente tensioactivo de 0.3 a 4 g/l y en un intervalo de 4 a 50 moles de óxido de etileno.

En Japón (1964), Matura uso soluciones acuosas puras de los alquil sulfatos de sodio de C_{12} , C_{14} y C_{16} , del cloruro de cetilpiridina y del alquil sulfato de sodio de C_{12} construido con $NaCl$, Na_2SO_4 y $Na_3Fe(CN)_6$ para mojar la superficie de una parafina (p.f. 49°C). Se uso el método del ángulo de contacto (θ) del tamaño de la gota, midiendo la altura (h) de una gota de aproximadamente 0.01 ml y el radio (x) de su base, para aplicar después la ecuación $\theta=2\tan^{-1}(h/x)$.

Las pendientes de las curvas del ángulo de contacto vs la

concentración presentaron rompimientos abruptos en puntos cercanos a los valores de las concentraciones críticas de micelas (lo que se propuso para el cálculo de dichos valores), los cuales se determinaron de los cambios abruptos en las pendientes de las curvas correspondientes de la tensión superficial vs la concentración. El mojado aumentó con el incremento de la longitud de la cadena, como lo probó la disminución de los ángulos de contacto de las soluciones de los alquil sulfatos de sodio en los puntos de las concentraciones críticas de micelas. Las adiciones de NaCl , Na_2SO_4 y $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a los alquil sulfatos de sodio de C_{12} aumentaron el mojado del último. Se encontró una relación aproximadamente lineal entre el $\cos\theta$ y la tensión superficial.

Rehbinder estudió la habilidad de mojar de algunos agentes tensioactivos en Alemania (1965). En el método estático, no existió diferencia apreciable entre la habilidad de mojar de los jabones y los agentes mojadores no jabones. La habilidad de gotas acuosas de inundar partículas de polvo se puede aumentar mediante la adición de agentes mojadores noniónicos, en baja concentración. El cloruro de octadecilamina disminuye el poder cinético del agua para mojar el cuarzo empolvado y de la misma manera actúa el oleato de sodio con respecto al polvo industrial de piedra caliza.

Un nuevo método para la determinación del poder de mojar de los agentes tensioactivos fue propuesto por Getmanskii en la U. R. S. S. (1966). El método mide el tiempo requerido para la penetración de una cantidad constante de líquido de un agente tensioactivo dentro de un tejido. El aparato usado tiene un tubo capilar horizontal, el cual contiene al líquido mojador, iluminado por 2 corrientes angostas de luz. El arreglo garantiza que siempre se consuma una cantidad constante y conocida del líquido en el proceso de mojado. La temperatura se conserva a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ con un termóstato. Se requieren cantidades muy pequeñas (40 mg para 40 mediciones) de tejido, el cual se debe almacenar, 24 hr antes del experimento, en un cuarto con una humedad constante del aire (60%).

Para simplificar el análisis y aumentar la precisión, la capacidad de mojar se determina de la relación entre la fluorescencia de la solución mojadora con la que se va a lavar el tejido, el cual se ha impregnado con anterioridad con un compuesto que contenga un agente luminoso, y la fluorescencia de una sustancia patrón, por ejemplo, lauril sulfato de sodio, expresada en por ciento. También se puede determinar de la diferencia entre la fluorescencia del tejido que está siendo lavado, o de la solución mojadora, antes y después del lavado.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes: la velocidad de mojado de un tejido viscoso con soluciones de alquil sulfatos disminuyó con el incremento de la longitud de la cadena de los alquil sulfatos, lo que fue al revés en el caso de la seda. Las curvas de la velocidad de mojado vs la concentración presentaron discontinuidades, las cuales correspondieron a las concentraciones críticas de micelas. En los E. U. A., Komor encontró que el mojado más eficiente se obtenía en la concentración crítica de micelas o muy cerca de ella.

La posible aplicación de una mezcla binaria de agentes tensioactivos aniónico-noniónico (naftalenato de sodio-aducto de iso-octilfenol-óxido de etileno) al mojado de superficies metálicas fue investigada por Anastasiu en Rumanía; como superficies metálicas se usaron cojinetes de cromo-acero. Las consideraciones teóricas mostraron lo aconsejable de expresar la capacidad de mojar por medio del ángulo de contacto y no mediante el coeficiente $E = \gamma_L (\cos \theta - 1)$, donde γ_L = tensión superficial del líquido; no obstante, se determinaron paralelamente los valores de las tensiones superficiales de las soluciones de los agentes tensioactivos. Tanto los valores de los ángulos de contacto como los de las tensiones superficiales, se presentaron como funciones de la proporción del naftalenato de sodio con respecto a la del aducto de iso-octilfenol-óxido de etileno, a diferentes valores de la concentración total (de 0.1 a 1.5%). Para la determinación de los valores de los ángulos de

contacto, se usó el método de la gota, 30 seg después del contacto inicial con la superficie, y para el cálculo de las tensiones superficiales, se usó un tensiómetro de Nußy.

Los valores de los ángulos de contacto para 0.1-1.5% de naftalenato de sodio fueron 60-40°, respectivamente, mientras que a ellos para 0.1-1.5% del aducto de iso-octilfenol-óxido de etileno fueron 30-23°, respectivamente; los valores correspondientes de las tensiones superficiales fueron 32-35.5 y 32-31 dinas/cm, respectivamente. Un sinergismo sobre el mojado se observó con una mezcla de aducto de iso-octilfenol-óxido de etileno/naftalenato de sodio (9:1) en las curvas del ángulo de contacto contra la relación de aducto de iso-octilfenol-óxido de etileno/naftalenato de sodio, lo cual no se pudo detectar sobre las curvas de la tensión superficial contra la relación de aducto de iso-octilfenol-óxido de etileno/naftalenato de sodio; los valores correspondientes de los ángulos de contacto fueron 30-19° para una concentración total de 0.1-1.5%, demostrándose que el efecto sinérgico era más acentuado a una mayor concentración total. Este sinergismo se explicó como una modificación de la naturaleza de la película mixta de adsorción, la cual se formó en la interfase sólido-solución.

Nuyatov estudió la capacidad de mojar de algunos agentes tensioactivos en el procesado del polvo de aluminio, en la U.R.S.S. (1968). En el experimento, las soluciones de los agentes tensioactivos se añadieron gradualmente a mezclas acuosas al 1-10% de polvo de aluminio, deteniendo la adición en la aparición de un espejo compacto de aluminio sobre la superficie; esta capa sobre la superficie se analizó después. La capacidad de mojar se definió como la relación entre las cantidades de agente tensioactivo y aluminio en esta capa. La óptima capacidad de mojar se encontró con los siguientes agentes tensioactivos: Sulfonol NI-3 (0.0217), NAV-3 (0.0184) y OP-7 (0.0257); la combinación de los agentes tensioactivos OP-7 y Sulfonol NI-3 produjo la más baja capacidad de mojar (0.0145).

En Inglaterra, Bland encontró que el poder de mojar de

Los agentes tensioactivos noniónicos, aductos de óxido de etileno-alcoholes de cadena larga, se podía mejorar por la adición de pequeñas cantidades de *n*-octanol. Este efecto mejorado del mojado se explicó por medio de la consideración de que las moléculas pequeñas del *n*-octanol llenaban los espacios abiertos entre las cadenas del hidrocarburo del agente tensioactivo y los cuales eran provocados por la diferencia entre los diámetros de la cadena del hidrocarburo y las cadenas del óxido de etileno.

Los agentes tensioactivos Brij, Tween y Myrij fueron probados por Kasem, para determinar el mejor agente mojadador de las suspensiones del palmitato de clorofenicol, en la U.R.S.S. (1969). El aparato de prueba consistió de tubos de vidrio, los cuales estaban recubiertos con silicón, empacados con 0.5 g de polvo (5-12 μ) del palmitato de clorofenicol y tapados con papel filtro (1 cm de largo) en cada extremo. Los tubos se encontraban colocados verticalmente y estaban unidos a botellas de vacuna (de 10 ml), cada una de las cuales contenía 5 ml del agente tensioactivo. La extensión de la penetración del agente tensioactivo a través de la columna del palmitato de clorofenicol, determinó la eficiencia del mojado. La eficiencia del mojado aumentó en el orden de Brij, Tween, Myrij. La habilidad de mojar pareció estar influenciada por la estructura característica del grupo de poli(oxietileno) de cada serie y por el radical específico del ácido graso en cada agente tensioactivo.

La variación del poder de mojar de compuestos de poli(oxietileno) con la temperatura, arriba del punto turbio y abajo de él, en agua de 30° de dureza, fue investigada por Lamendin en Francia (1969 y 1970). El poder de mojar se determinó del tiempo requerido para que un disco de algodón, saturado y sin lavar, se empezara a sumergir, después de su inmersión en una solución del agente tensioactivo. Con estos datos, se construyó una curva logarítmica del tiempo de mojado vs la concentración.

De los resultados obtenidos con un aducto de nonilfenol-óxido de etileno (1:10), se concluyó que, para temperaturas mayores

a T_i (la temperatura del punto de inflexión sobre la curva del tiempo de mojado vs la concentración), el tiempo de mojado viene a ser independiente de la temperatura a una concentración c_T , la cual dependió de la longitud de la cadena y del porcentaje de óxido de etileno en el compuesto. El poder de mojar disminuyó con el incremento de la concentración hasta c_T , pero aumentó con el incremento de la concentración a concentraciones mayores a c_T . Para concentraciones menores a c_T , el poder de mojar disminuyó con el incremento de la temperatura, pero para concentraciones mayores a c_T , aumentó con el incremento de la temperatura hasta T_i y después disminuyó. La temperatura T_i no estuvo relacionada al punto turbio y resultó aproximadamente 55°C para la mayoría de los compuestos estudiados.

Con respecto al método anterior, Alba propuso una manera de interpretar fácilmente los resultados en España. Esta consiste en obtener las curvas del tiempo de mojado vs la concentración para el di-n-heptilsulfosuccinato de sodio (alto poder de mojar) y para el di-n-hexilsulfosuccinato de sodio (bajo poder de mojar). Las 2 líneas rectas obtenidas separan a la gráfica en 3 zonas: cuando la curva del tiempo de mojado vs la concentración cae a la izquierda de la curva del di-n-heptilsulfosuccinato de sodio, el agente tensioactivo tiene un buen poder de mojar; cuando cae a la derecha de la curva del di-n-hexilsulfosuccinato de sodio, el poder de mojar es bajo; y cuando cae entre las 2 curvas, el poder de mojar es regular.

En la U.R.S.S., Tarasova encontró que las soluciones del agente tensioactivo noniónico OR-10, en bajas concentraciones (0.01-0.05%), eran inferiores al agua para mojar, tanto a una superficie hidrófila de cuarzo como a una superficie medio hidrófoba (debido a la contaminación con residuos del petróleo) de cuarzo. Gubin encontró que la capacidad de mojar de algunos agentes tensioactivos noniónicos a superficies metálicas, aumentaba con el uso de un aceite de mayor viscosidad. De los agentes tensioactivos probados, se recomendó el agente tensioactivo Naftenox-10 para usarse en el bom-

leo.

También en la U.R.S.S. (1971), Tselikovskii determinó el poder de mojar de soluciones acuosas de detergentes, usando las mediciones de los ángulos de contacto estático y cinético en una frontera de 3-fases. Un líquido de hidrocarburo se midió en una jeringa, la cual estaba colocada dentro de una fase estacionaria de agua, y formó una gota que permaneció estable sobre la superficie sólida dentro de 10-15 min. Después, la fase acuosa se circuló a una velocidad determinada, mientras que se registraban los pasos de la deformación de la gota con una cámara fotográfica; la gota se encontraba iluminada con una corriente de luz. Las pérdidas de calor se compensaron con un termóstato de aire y las rápidas fluctuaciones de temperatura, con un líquido que circulaba entre las paredes dobles del recipiente (a $\pm 1\%$). Los errores relativos en las mediciones fueron de 3-5% para los ángulos de contacto estáticos y de 7-10% para los ángulos de contacto cinéticos.

Lorina encontró que el efecto de mojar del agente tensioactivo de nonilfenolpoliglicol éter (Lerolat N), $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, aumentaba con el incremento de la concentración hasta alcanzar el valor de la concentración crítica de micelas; una vez que se sobrepasó el valor de la concentración crítica de micelas, el efecto de mojar disminuyó con el incremento de los valores del balance hidrófilo-hidrófobo (en el intervalo de 10.9-17.6). Esto se estudió en Hungría (1972).

3.-Propiedades Emulsionantes

Rimlinger determinó la habilidad de emulsionar de diferentes solventes y el poder de emulsionar de varios agentes emulsionantes en Francia (1964). Para la determinación de la habilidad de emulsionar del mejor solvente para formar emulsiones de aceite, se añaden 15 ml del solvente, por ejemplo, etanol, acetona, etc., a 10 ml de aceite y se anota la cantidad exacta de agua miscible con la solución. En el caso de la determinación del poder de emulsionar, se mezclan 10 ml de aceite y 15 ml del solvente escogido con 100 ml

de agua destilada. Después de la agitación vigorosa, dejando reposar para permitir la saturación, y de otra agitación vigorosa, se a nota el tiempo requerido para que se separe el 50% de la fase aceitosa. De una gráfica de ml de solvente vs tiempo requerido para la separación, se observa que el poder de emulsionar es una función de la cantidad de solvente.

Los procesos de la formación de una autoemulsión y de la solubilización de agua en una solución en benceno de un agente tensioactivo noniónico de poli(oxietileno) fueron examinados, usando un método de capa doble a 25 °C, por Nakagaki en Japón. El proceso de la formación de una autoemulsión ocurrió en la zona de contacto de las fases acuosa y aceitosa. Las gotas de agua que se formaron, se dispersaron dentro de la capa aceitosa y se solubilizaron después en dicha capa aceitosa; el exceso de agua se combinó nuevamente con la fase acuosa para alcanzar el equilibrio de solubilización. La cantidad de agua solubilizada en la solución en benceno de un agente tensioactivo, aumentó linealmente con el incremento de la concentración del agente tensioactivo y con el incremento del grado de polimerización del compuesto, es decir, con el incremento del balance hidrófilo-hidrófobo; además, fue independiente de la clase de grupos hidrófobos del agente tensioactivo. Aproximadamente 1 mol de agua fue solubilizada por un compuesto con un grado de polimerización de 10 moles de óxido de etileno.

En 1965, Nakagaki estudió la influencia de la temperatura, realizando el mismo experimento anterior a 10 y a 40 °C. El contenido de agua de equilibrio aumentó con el incremento de la temperatura, pero debido a un aumento de la solubilidad del agua en el benceno y no a un incremento en la solubilización de agua por mol de residuo de óxido de etileno.

Arai encontró que la temperatura de inversión de fase de las emulsiones formadas por mezclas de hidrocarburos (parafina líquida, ciclohexano, m-xileno, etc.), estabilizadas con agentes tensioactivos noniónicos de poli(oxietileno)nonilfenol éter (de varios

grados de polimerización), cambiaba linealmente con el punto turbio de dichos agentes tensioactivos. Para el caso de mezclas binarias: $T_m = T_A \phi_A + T_B \phi_B$, donde ϕ_A y ϕ_B son las fracciones en volumen de los hidrocarburos A y B en la mezcla y T_A , T_B y T_m son las temperaturas de inversión de fase de los hidrocarburos A y B y de su mezcla. También se encontró que la adición de una pequeña cantidad de dodecil sulfato de sodio aumentaba la temperatura de inversión de fase, pero cuando la adición excedía el 1%, el tipo de emulsión pasaba a ser indeterminado.

Las acciones estabilizadoras de la preparación OP-10 y del dodecilbencensulfonato de sodio, en un sistema aceite-agua, fueron intensificadas, por Shits en la U.R.S.S., mediante el uso de los 2 agentes tensioactivos juntos.

Además de comprobar la existencia de una relación lineal entre la temperatura de inversión de fase y el punto turbio en las emulsiones de aceite (ciclohexano, palmitato de isopropilo o aceite de olivo) y agua, Mizutani descubrió, en Japón (1966), que cuando se conservaban constantes la concentración del agente emulsionante y el volumen de la fase aceitosa, la temperatura de inversión de fase presentaba también una relación lineal con el valor del balance hidrófilo-hidrófobo.

Para el caso de los monoestearatos, monopalmitatos y monooleatos de los polietilen glicol éteres, Chistyakova encontró, en la U.R.S.S., que su habilidad de emulsionar disminuía con el incremento del número de grupos de óxido de etileno y con la disminución del número de átomos de carbón en las partes hidrófobas de la molécula y aumentaba con el incremento de la concentración hasta alcanzar un máximo, después del cual disminuía o permanecía constante. El balance hidrófilo-hidrófobo de los compuestos resultó una función lineal de la cantidad de agua que no se separó de las emulsiones.

En Japón, Mitsui preparó emulsiones con aceite mineral (con relaciones en volumen agua/aceite de 30/70, 50/50 o 70/30), u-

ando 4, 6 o 12 partes de los agentes tensioactivos de poli(oxietileno)alquil éter, poli(oxietileno)poli(oxipropileno)alcohol cetílico éter, poli(oxietileno) monoéster del ácido graso o poli(oxietileno)alquilaril éter. La estabilidad de las emulsiones aumentó con el incremento de la viscosidad, la cual dependió de la relación en volumen del agua, excepto en los casos de los agentes tensioactivos del tipo éter con un número óptimo de moles de óxido de etileno. El tipo de emulsión estuvo grandemente afectado por el balance hidrófilo-hidrófobo del agente tensioactivo y si un agente tensioactivo fue capaz de producir emulsiones de los tipos de aceite-en-agua o agua-en-aceite, el incremento de la concentración del agente tensioactivo, o la adición de la fase acuosa a la fase aceitosa, tendió a producir emulsiones del tipo de agua-en-aceite.

Eberle encontró, en Alemania (1967), que las mezclas de los mono- y diglicéridos del ácido graso eran normalmente útiles como agentes emulsionantes para producir emulsiones del tipo de agua/aceite (valor del balance hidrófobo-hidrófilo de 3) y del tipo de aceite/agua (valor del balance hidrófilo/hidrófobo de 8 y 18). Las propiedades emulsionantes se pueden mejorar por medio de la adición de otros agentes emulsionantes o detergentes.

Por otro lado, Taubman propuso una barrera mecánica-estructural sobre las gotas de una micro-emulsión como un factor básico que condiciona la estabilidad de las emulsiones concentradas (50% de o-xileno), estabilizadas con agentes tensioactivos del tipo de jabón (butilnaftalenato de sodio), en la U.R.S.S. (1968). Esta barrera es prácticamente una cubierta sólida formada por una micro-emulsión de dispersión coloidal, la cual es provocada por el transporte casi espontáneo de las micro-gotas de la fase orgánica de la emulsión a través de la interfase de la solución acuosa del agente tensioactivo. Esta teoría la comprobó Nikitina con los agentes tensioactivos $RO(CH_2CH_2O)_nH$, donde $R=C_{10}H_{21}-C_{18}H_{37}$ y $n=4-19$, en la U.R.S.S. (1969). Además, la estabilidad de las emulsiones se asoció con la solubilidad del agente tensioactivo en ambas fases y aumentó

con el incremento de n . Se observó un efecto sinérgico con una mezcla de $RC(CH_2CH_2O)_4H$ y $RC(CH_2CH_2O)_{19}H$.

El volumen de la fase interna en el punto de inversión fue examinado por Lin, en los E. U. A., como una función de la distribución inicial del agente tensioactivo; como la fase aceitosa se usó un aceite mineral y como agente emulsionante, un agente tensioactivo noniónico, tal como el Treen 80, el Arlacel 80, el Tritón X-100, etc. Para la preparación de las emulsiones, se disolvieron o se dispersaron los agentes emulsionantes en cada fase, antes de la formación de la emulsión, y la mezcla se mantuvo a $240^\circ C$. La fase acuosa se colocó en un recipiente y encima de ella, la fase aceitosa; la emulsión se mezcló a 400 rpm durante 30 seg y a 750 rpm durante 2.5 min. La colocación de más agente tensioactivo en la fase acuosa favoreció la formación de emulsiones del tipo de aceite-en-agua y produjo un incremento en el volumen del aceite en el agua en el punto de inversión. El tipo de aceite, el tipo de agente tensioactivo y la localización del mezclador también afectaron el tipo de emulsión que se formó.

En Japón, Shinoda encontró que el tamaño de las gotas de las emulsiones del tipo de aceite-en-agua, estabilizadas por el poli(oxietilen)nonilfenil éter, cambia claramente con la variación de la temperatura y del balance hidrófilo-hidrófobo de los agentes emulsionantes. El diámetro de las moléculas fue muy pequeño, pero menos estable al englobamiento, cerca de la temperatura de inversión de fase. Para la preparación de una emulsión fina y estable, se usó el proceso designado como "formación de una emulsión por el método de la temperatura de inversión de fase", el cual consistió en el rápido enfriamiento de una emulsión preparada en la temperatura de inversión de fase. Se obtuvieron emulsiones relativamente estables del tipo de aceite/agua, siempre y cuando las temperaturas de inversión de fase de los sistemas respectivos fueran aproximadamente $20-65^\circ C$ más altas que la temperatura de almacenamiento. Por último, se encontró que la estabilidad de una emulsión era relativamente inde-

pendiente al cambio en los valores del balance hidrófilo-hidrófobo o al cambio en la temperatura de inversión de fase de los agentes emulsionantes, pero era muy sensitiva a la temperatura de inversión de fase del sistema, por lo que se recomendó seleccionar al agente emulsionante de acuerdo a esta temperatura. Saito comprobó estos experimentos en 1970.

Un aumento en la estabilidad de las emulsiones de querosina-en-agua, las cuales contenían mezclas binarias de Monoksol OT (dioctilsulfosuccinato de sodio), bromuro de cetilpiridina y Tween 60, con el incremento de la viscosidad, de la conductancia y del tamaño de partícula y con la disminución de la tensión superficial y de la gravedad específica fue observado por Jain en la India (1971). Las emulsiones más estables se prepararon con un contenido mínimo de agua y con mezclas binarias de agentes tensioactivos aniónico-noniónico, más que con mezclas binarias de agentes tensioactivos catiónico-noniónico.

También Jain estudió el efecto de los electrólitos sobre la estabilidad y el rompimiento de las emulsiones estabilizadas con agentes tensioactivos sencillos, con mezclas binarias de agentes tensioactivos, con mezclas binarias de agente tensioactivo-proteína o mezclas ternarias de proteína-agentes tensioactivos. El efecto estabilizador de los electrólitos hacia los agentes emulsionantes aumentó en el orden: (a) Monoksol IB, Monoksol OT, Monoksol IB+Tween 60, Monoksol OT+Tween 60, Monoksol IB+Tritón X-100, Monoksol OT+Tritón X-100, Monoksol IB+gelatina, Monoksol OT+gelatina, Monoksol IB+Tritón X-100+gelatina, Monoksol OT+Tween 60+gelatina, Monoksol OT+Tritón X-100+gelatina y (b) bromuro de cetilpiridina, bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de cetilpiridina+Tween 60, bromuro de cetiltrimetilamonio+Tween 60, bromuro de cetilpiridina+Tritón X-100, bromuro de cetiltrimetilamonio+Tritón X-100, bromuro de cetilpiridina+gelatina, bromuro de cetiltrimetilamonio+gelatina, bromuro de cetilpiridina+Tween 60+gelatina, bromuro de cetilpiridina+Tritón X-100+gelatina, bromuro de cetiltrimetilamonio+Tritón X-100+gelatina.

En la U.R.S.S. (1972), Koretskii encontró que la temperatura a la cual las emulsiones de benceno, estabilizadas con agentes tensioactivos noniónicos de aductos de octilfenol-óxido de etileno, pasaban a ser turbias, se disminuía por la presencia de Na_2SO_4 o NaCl . El electrólito se adsorbe sobre la micela del aceite-agente tensioactivo, lo que elimina algo del agente tensioactivo o todo de él, dejando en libertad glóbulos de aceite, los cuales se engloban después.

Para las emulsiones de aceite-en-agua del alcohol oleílico, estabilizadas con los aductos de óxido de etileno con el alcohol cetílico o con el alcohol oleílico, Low descubrió, en Francia, que los números críticos del balance hidrófilo-hidrófobo aumentaban casi linealmente con la disminución del logaritmo de la constante dieléctrica de la fase aceitosa: 8.5 y 10.5 para el tetradecano (2.0368) y hexano (1.89), respectivamente; esta relación también se observó en el caso de las series homólogas de hidrocarburos alicíclicos y aromáticos. Para el caso de hidrocarburos con el mismo número de átomos de carbón, pero en series diferentes, el balance hidrófilo-hidrófobo aumentó con el incremento de la constante dieléctrica. Para cualquier tipo de emulsión, el tamaño de las gotas fue un mínimo (menos de 0.5μ) y la estabilidad fue máxima en el valor crítico del balance hidrófilo-hidrófobo.

Konovalova propuso la aplicación del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ) para la evaluación de la estabilidad de sedimentación de los sistemas agua-solvente orgánico-agente emulsificante noniónico. La estabilidad de estas emulsiones dependió de la solubilidad del agente emulsificante en el solvente. La máxima solubilidad en una serie de solventes y la máxima viscosidad intrínseca de los sistemas solvente-agente emulsificante, se obtuvieron cuando los valores de los parámetros de solubilidad de Hildebrand de ambos componentes eran aproximadamente iguales; además, se obtuvo en este caso una baja tensión superficial. Esto se investigó en la U.R.S.S.

La velocidad de separación del aceite de las emulsiones

de Nujol-agua (1:1), las cuales contenían Tween 60 o Tritón X-100, y de las emulsiones de aceite de olivo-agua (1:1), las cuales contenían dodecil sulfato de sodio, fue estudiada, por medio de la ultracentrifugación a 39460 rpm, por Mital en los E.U.A. La estabilidad de las emulsiones, en todos los casos, aumentó con el incremento de la concentración del agente emulsionante y, en el caso de las emulsiones de Nujol, esto sucedió aun bastante arriba de la concentración crítica de micelas. La cantidad separada, durante un tiempo de terminado, de aceite de olivo disminuyó linealmente con el incremento de la concentración del agente emulsionante y fue cero abajo de la concentración crítica de micelas del dodecil sulfato de sodio. Vold demostró que esta velocidad de separación disminuía con la disminución del tiempo de centrifugación.

4.-Propiedades Flotantes

Belash encontró que la adición de 80-100 g de oleato de sodio/ton a una mezcla que contenía minerales metalíferos de hierro (martita, magnetita y hematites), con una relación en volumen sólido/líquido de 1:10 y un tamaño de grano de los sólidos de -0.2 a +0.14 mm, daba como resultado una extracción completa de los minerales, en la U.R.S.S. (1963). La cantidad de oleato sorbido selectivamente sobre los óxidos de fierro fue de 30-40 kg/ton. Un incremento en la concentración del agente colector aumentó la cantidad de oleato sorbido, pero un incremento superior a los 2000 g/ton, dio una cantidad constante (130-150 g/ton) de agente sorbido. El oleato de sodio tuvo la más alta habilidad de flotar en un medio débilmente ácido (pH de 6.5). También se encontró que la adición del agente tensioactivo OP-7 al aceite "tall" (agente colector) disminuía la concentración de éste y mejoraba la flotación.

También en la U.R.S.S., Solozhenkin estudió la habilidad de flotar minerales de antimonio y de mercurio, en una celda de laboratorio de 75 ml y con una relación sólido/líquido de 1:7.5, de varios agentes tensioactivos. Los agentes tensioactivos que dieron mejores resultados fueron: OP-10, OP-7, Reactivo A (aducto de 10 mo

les de óxido de etileno con ácidos grasos de cadena larga y los cuales contienen un átomo de nitrógeno cargado positivamente) y Alca-món (agente tensioactivo catiónico). El pH óptimo para la flotación cayó dentro de un estrecho intervalo neutro y en el caso de la flotación con el agente tensioactivo OR-10, disminuyó abruptamente en medio ácido. En 1965, se encontró que las sales cuaternarias de amonio de los dietilaminoetil diglicidil éteres también resultaban efectivas.

Experimentos sobre la flotación de hematites y barita, usando alquil sulfatos de sodio de una serie homóloga, fueron realizados por Plaskin. La flotación se llevó a cabo en una celda de flotación de 75 cc y usando agua destilada de pH 5.5-6.0. Se usaron 5 g de hematites y 2.5 g de barita, con un tamaño de partícula de 0.063 mm. El mezclado de los minerales con el colector, antes de la flotación, fue de 1 min.

A una concentración inicial de 10^{-2} M, se extrajo el 30.4% de la hematites en 10 min y a una concentración inicial de 3×10^{-3} M, el 86.4% en el mismo tiempo. Con el aumento del tiempo de mezclado antes de la flotación, se aumentó abruptamente la velocidad de flotación. La adición a la mezcla de alquil sulfato en una concentración arriba de la concentración crítica de micelas, provocó un rompimiento de las micelas a iones, debido a la dilución de la solución, a la unión de los iones del alquil sulfato por la superficie del mineral y a la dispersión mecánica.

Mientras que las propiedades colectoras de los alquil sulfatos mejoraban con el incremento de la cadena hasta C_{14} , incrementos adicionales trajeron consigo una disminución en la velocidad de flotación, provocada por la baja velocidad de rompimiento de sus micelas y por la alta actividad superficial, la cual causa un bloqueo superficial a las moléculas del aire. Esto se puede vencer usando soluciones iniciales muy diluidas, por medio de una alta duración en el mezclado de los minerales o mediante la eliminación del colector de la fase líquida de la mezcla de los minerales después de su

mezclado. Todo esto último fue comprobado por Grebner en 1966.

En Italia, Grazia propuso una teoría para explicar la expulsión de agua de los compuestos, los cuales contenían una cadena de parafina, durante la flotación de los minerales oxidados. En un sistema agente tensioactivo-solución, una superficie sólida, la que contiene sitios activos cargados electroestáticamente, ejerce una atracción sobre el grupo hidrófilo del agente tensioactivo, produciéndose un recubrimiento, el que hace que el sólido sea flotado.

Para estudiar los diferentes factores que afectan a la flotación, se llevaron a cabo 2 series de experimentos a temperatura ambiente durante 10 seg o 6 min. Se usaron 5 g de hematites, 3 isómeros de dodecilsulfonatos como colectores y agua desmineralizada y destilada (40 cc como solución colectora). La concentración varió, mientras que el pH se conservaba constante. Para los 3 agentes tensioactivos, la actividad colectora decayó repentinamente tan pronto como se alcanzó la concentración crítica de micelas y los resultados obtenidos con un sulfonato de cadena lineal fueron mejores a los obtenidos con uno de cadena ramificada. Esto se explicó como una disminución en las fuerzas laterales de cohesión, debido a la ramificación de la cadena. Los resultados justificaron la hipótesis de la existencia de una correlación entre los agregados en solución (micelas) y los agregados en la superficie (adsorción).

Para investigar el efecto del pH, se llevaron a cabo los experimentos a un pH de 2-11 para 4 concentraciones de los agentes tensioactivos (0.61 y 3.44×10^{-5} M para 2 sulfonatos ramificados y 1.44 y 4.22×10^{-5} M para un sulfonato de cadena lineal). De los experimentos, se obtuvieron los diagramas de producción (%) vs pH y de concentración (M) del colector vs el pH crítico (el cual correspondió al 10% de producción y en el que se inició la flotación).

En soluciones diluídas, la hematites flotó únicamente en un medio fuertemente ácido. El intervalo de pH en el que el mineral resultó flotable aumentó con el incremento de la concentración del colector y para concentraciones mayores a 8.7×10^{-5} M, este interva-

lo fue más estrecho para un agente tensioactivo de cadena lineal que para uno de cadena ramificada. En soluciones diluidas (aproximadamente 8.5×10^{-5} M), los valores del pH crítico resultaron casi idénticos para los 3 agentes tensioactivos y sus diferencias aumentan con los incrementos de la concentración y del pH. El mejor poder colector del compuesto de cadena lineal (para el cual la producción resultó prácticamente constante dentro de un intervalo de pH de 2 a 6, a 6.44×10^{-5} M) se explicó por la diferente interacción entre el grupo hidrófobo y el agua, lo cual favoreció al fenómeno de agregación. Con respecto a estos experimentos, Usoni probó que se obtenían resultados similares usando lauril sulfato de sodio o laurilbencensulfonato de sodio.

Schubert determinó la habilidad de flotar del cuarzo con diferentes agentes tensioactivos catiónicos a 50°C , en Alemania. La efectividad relativa de la flotación del cuarzo, a pH 8 y con una concentración de los agentes tensioactivos de 10^{-6} - 10^{-4} M, fue, en un orden descendente: cloruro de dodecilamonio, cloruro de N-metildodecilamonio, cloruro de N,N-dimetildodecilamonio, cloruro de N-do decilpiridina. La flotación se atribuyó al efecto electroestático entre el extremo polar del colector y la superficie cargada del mineral, a la acción entre los grupos polares de la molécula del colector, a la asociación de los grupos no polares de los colectores y a la hidratación de la superficie del mineral.

Para aumentar la selectividad de la flotación del carbón y la depresión de la flotación de la roca, Karlina añadió agentes tensioactivos al medio de flotación, en la U.R.S.S. (1971). Todos los agentes tensioactivos, en cantidades de hasta 0.8 ml/l, provocaron que la superficie de las rocas se hiciera hidrófila y la superficie del carbón, hidrófoba. Esto se comprobó por el incremento del calor de mojado de las rocas y por la disminución, dentro de los mismos límites, del calor de mojado del carbón.

En Polonia, Jasienko encontró que la flotación de carbón bituminoso con 1300 g de querosina daba bajas concentraciones de co

niza y azufre. La adición de agentes tensioactivos (350 g/ton) aumentó el contenido de ceniza, pero simultáneamente incrementó la producción y el contenido de ceniza en los lodos. Además, se acortó el tiempo de flotación y se mejoraron las propiedades de coque del carbón enriquecido.

Por otro lado, en la U.R.S.S., Rotobyl'skaya descubrió que el alquilarilsulfonato de bajo peso molecular tenía la más alta selectividad para flotar a la hidroboraquita y al yeso, aunque muy baja actividad, ya que se requirieron más de 2-3 kg de reactivo por ton; el incremento de la longitud de la cadena a C_{12} aumentó la flotación, pero redujo la selectividad. La adición de menos de 150 g de almidón/ton, aumentó la sorción del Azolato A sobre la hidroboraquita, a la vez que deprimió la flotación del yeso, pero cantidades mayores la redujeron. También el alquilarilsulfonato de alto peso molecular con celulosa aumentó la selectividad. El incremento de reactivos no polares (querosina y terpentina) aumentó la habilidad de flotar de la hidroboraquita y redujo la del yeso; estos reactivos hicieron más hidrófobas a las superficies minerales y mejoraron la selectividad del colector. Los reactivos de bajo peso molecular estaban unidos químicamente sobre la hidroboraquita y se encontraban sorbidos físicamente sobre el yeso; los de alto peso molecular estaban unidos químicamente sobre las superficies de ambos minerales.

También los alquilarilsulfonatos de cadena lineal y de alto peso molecular fueron usados, por Ruzumov, para la flotación selectiva de cianita, en un medio débilmente ácido y en presencia de cuarzo y moscovita, ya que fueron sorbidos muy débilmente sobre estos últimos. Morozov demostró, en experimentos similares, que los alquilarilsulfonatos lineales y de alto peso molecular eran sorbidos sobre la superficie de la cianita en una forma iónica, con la consiguiente formación, bajo las condiciones óptimas de flotación, de los sulfonatos de aluminio. La presencia simultánea sobre la superficie de la cianita de formas físicas y químicas de fijación de los agentes tensioactivos, suministra la eficiencia de su flota-

ción, ya que los sulfonatos fijados químicamente sólo poseen una insuficiente actividad de flotación.

De un examen teórico de los resultados de estas investigaciones previas, Schulze concluyó, en Alemania, que la flotación se debe considerar que está formada de varios micro-procesos, a saber, el espesor crítico para la ruptura de la película, el tiempo de ruptura o de inducción, la velocidad de expansión de los contactos de las 3 fases, las magnitudes de las fuerzas de cohesión, la estabilidad de los agregados de las partículas y la capacidad de soporte de flotación de la espuma.

5.-Propiedades Anticorrosivas

Gonik estudió los efectos de los agentes tensioactivos al inhibir la corrosión del hierro o del acero por el H_2S en un sistema de 2-fases electrólito-hidrocarburo, en la U. R. S. S. (1963). Como electrólito se usó NaCl al 3%, como hidrocarburo gasolina y como aditivos un polietilen glicol éter de un alquilfenil, el cloruro de monoalquiltrimetilamonio, el cloruro de dialquildimetilamonio, un acetato de una amina primaria, una amina alifática y un dioleato de amina. Las propiedades promedio de las películas de estos aditivos se evaluaron por medio del tiempo necesario para que se formara una capa de cobre sobre la superficie de un metal, el cual se encontraba sumergido en una solución al 3% de $CuSO_4$ y en presencia de 1% de aditivo.

Mientras que en la ausencia de agente tensioactivo se observó, con el tiempo, un deslizamiento substancial del ángulo selectivo de mojado hacia los valores positivos hidrófilos de su coseno, la adición de pequeñas cantidades de un agente tensioactivo, provocó un cambio abrupto del mojado selectivo en la dirección del coseno negativo, lo que aumentó las propiedades hidrófobas de la superficie metálica, realizando así su mojado por el solvente orgánico.

Los experimentos probaron que el solvente de hidrocarburo por sí mismo no forma una película. Por otro lado, si se elimina el medio orgánico de la superficie metálica por evaporación, la película

la residual del agente tensioactivo es muy permeable e imperfecta (lo mismo que una capa orientada). Una película protectora se forma sólo si un hidrocarburo y un agente tensioactivo están presentes simultáneamente. Además, una protección confiable del metal en medios agitados y corrosivos, como es este el caso, requiere de una recuperación continua o periódica de la película inhibidora. El papel de los hidrocarburos en la inhibición y en la formación de la película es el de estabilizar dicha película protectora y de actuar como portadores de los agentes tensioactivos, del bulto de la mezcla de electrólito-hidrocarburo hacia la superficie metálica, realzando así la recuperación de la película inhibidora.

También Gonik encontró que la presencia de una pequeña cantidad de un agente tensioactivo catiónico soluble en agua, por ejemplo, Katapin A, en el volumen del electrólito, era más dañina que protectora, puesto que facilitaba, en presencia de H_2S , la formación de una película hidrófila sobre la superficie del metal y la que promovía el desarrollo de la corrosión por el H_2S . Sin embargo, la adición de agentes tensioactivos solubles en hidrocarburo, por ejemplo, los cloruros de dialquildimetilamonio de cadenas largas y cortas (fueron más efectivos los de cadenas largas), previno que la superficie metálica se volviera hidrófila y que se formara una capa delgada de electrólito. Por esta razón, se recomendaron agentes tensioactivos solubles en hidrocarburos para la industria del petróleo.

En experimentos similares, en 1964, Negreev evaluó el efecto de los agentes tensioactivos en el mojado y en la adhesión al acero de los hidrocarburos, usando la medición de la velocidad de su corrosión. Para esto, se agitaron pedazos de acero sin alear en una mezcla compuesta de gasolina o querosina, electrólito ($NaCl$ al 3% o HCl 1 N) y un agente tensioactivo (en concentraciones de 10, 25, 50, 100, 200, 500 y 1000 mg/l) durante 3 hr. Sin inhibidores presentes, la velocidad de corrosión aumentó considerablemente con el incremento relativo del volumen del electrólito arriba del 70%,

pero este incremento fue despreciable, aun a 85% en volumen de electrolito, cuando se añadió el inhibidor Katapin A soluble en agua; esto es esencial en la protección de pozos de petróleo con el único cambio de la relación hidrocarburo-agua. Las eficiencias de los inhibidores no estuvieron en proporción a sus concentraciones y su potencia más alta se obtuvo en un intervalo estrecho de concentración, específico para cada inhibidor. Los inhibidores solubles en aceite perdieron su eficiencia en presencia del H_2S , pero la recuperaron cuando se agregó el agente tensioactivo Katapin A.

Mediante el tratamiento de polvo de cobre con una solución de jabón de sodio, seguido por el tratamiento con una solución 0.1 M de benzoato de sodio, Brynza aumentó la humedad crítica (de 25 a 45-50%) a la que se establecía la corrosión por el aire, el cual contenía 1% de SO_2 , sobre dicho polvo de cobre a 20°C. La corrosión se estableció después de un período de inducción de 45-55 hr. En los E.U.A. (1965), Boggs encontró que la corrosión de las superficies metálicas se podía prevenir por medio de la penetración de una solución acuosa (de tensión superficial y viscosidad pequeñas) que contenía 300 g/l de $MgCrO_4$, 1 g/l de una sal del ciclohexilamonio y 0.14 g/l de un agente tensioactivo.

Otros experimentos acerca de la corrosión fueron llevados a cabo por Larizonova en la U.R.S.S. Los experimentos se realizaron con Acero 3, usando agua que contenía Cl^{-1} y Ca^{+2} (63% de NaCl, 36% de $MgCl_2 + CaCl_2$ y 1% de otras sales), con un contenido de minerales de 19 g/100 partes y un pH de 5.8, durante 10 días. El efecto de los agentes tensioactivos sobre la velocidad de corrosión del plato de la muestra, se determinó electroquímicamente por medio de las curvas de potencial-tiempo, las cuales se obtuvieron usando un electrodo saturado de calomel, una fem baja (0-1000 mv) para compensar el aparato empleado y una resistencia inicial de ≥ 10 megohm y se confirmó gravimétricamente. La eficiencia de la protección contra la corrosión, se determinó sobre la base del deslizamiento del potencial estacionario del Acero 3 hacia el lado positivo, en rela-

ción al del mismo acero en un medio no inhibido.

En los E. U. A., Duncan encontró que la estructura de las moléculas del inhibidor y los factores estéricos jugaban un papel importante en el desarrollo de una barrera efectiva de protección contra la corrosión. Además, la acción sinérgica de una mezcla de inhibidores (amina de C_{16} , alcohol de C_{16} , ácido carboxílico de C_{18} y sulfato de C_{12} o fosfato de C_{13}) redujo la pérdida en peso del acero en HCl (pH 1 a 60°C) de 45% (85% de inhibición) con una amina sola, a 0.2% (94.6% de inhibición) con la mezcla de inhibidores en una concentración total de 1×10^{-4} M. Con respecto a esto, Bielowski descubrió que la adición de agentes tensioactivos noiónicos al dibencil sulfato y al sulfóxido de dibencilo promovía la acción inhibidora de los últimos; esto se investigó en Polonia (1966).

Continuando con sus investigaciones, Gonik descubrió que con la aplicación de un potencial lo suficiente negativo o con un mezclado intenso, la adsorción irreversible (quemisorción) tomaba lugar únicamente sobre la parte protegida de la superficie, mientras que sobre las otras partes del metal, las moléculas del agente tensioactivo que estaban unidas débilmente a la superficie sólida se desorbían. La restauración continua de la capa protectora sobre una superficie metálica, bajo un mezclado intenso del medio acuoso y en presencia de una solución en un hidrocarburo de un agente tensioactivo, estaba asociada con la disolución de algo del agente tensioactivo y del hidrocarburo solubilizado por el agente tensioactivo en el electrólito y el mojado subsecuente de la superficie metálica por el hidrocarburo solubilizado por el agente tensioactivo.

La acción protectora de los inhibidores de corrosión (agentes tensioactivos solubles en hidrocarburo) es el resultado de su interacción peculiar con la superficie corroída del metal, en la cual toma lugar la adsorción orientada. Estas moléculas bloquean a las partes electroquímicamente activas (corrosivas). En resumen, las características del mojado selectivo de fases contiguas cambian

como un resultado de la formación de una barrera especial de agente tensioactivo orientado y del hidrocarburo solubilizado entre ellas, colocado sobre la superficie metálica. Tal capa protectora, bajo condiciones de restauración continua, efectivamente previene la penetración de partículas reactivas hacia la superficie corroída y, por lo tanto, inhibe la corrosión electroquímica.

Negreev encontró que la velocidad de corrosión era menor a 60°C que a temperatura ambiente, lo que se atribuyó a que el H₂S fue volatilizado. Además, para la prevención de la corrosión de un equipo de pozos de gas condensado, se recomendó al inhibidor ANPO (mezcla de aminas alifáticas en forma de bases) soluble en hidrocarburo y para la protección de los sistemas de condensación en las refin^{erías}, al inhibidor ANR-2 (mezclas de aminas de hidrocarburos alifáticos con un promedio de C₁₅) soluble en agua. Gonik encontró que el tiempo necesario para cubrir el 80-90% de la superficie con cobre, iba de unos cuantos segundos para superficies tratadas con el cloruro de monoalquiltrimetilamonio (soluble en agua), a unas cuantas horas para superficies tratadas con el cloruro de dialquildimetilamonio o el dioleato de monoalquildiamonio (solubles en agua) o una sal del acetato de una amina primaria (soluble en hidrocarburo).

En Checoslovaquia, Nemcova propuso 2 nuevas preparaciones, cera protectora KRNB (cera microcristalina y un jabón metálico en un solvente hidrocarburo) y envoltura de papel impregnado en fase vapor con la mezcla inhibidora SVIK (NaKCO₂+urea+una sal de benzoato), para prevenir la corrosión. En el caso de la cera protectora KRNB, el jabón altamente polar, el cual es el inhibidor activo, contribuye a una buena adhesión, ya que está unido dentro de una capa de dimensiones moleculares y es muy efectivo contra la penetración de elementos corrosivos. La película de cera protege a la capa inhibidora contra la abrasión mecánica y debido a su carácter hidrófobo, a su viscosidad, a su cohesión y a su adhesión, retarda la penetración de elementos corrosivos y realiza el valor total de protec

ción del recubrimiento. El recubrimiento con esta preparación previno la corrosión atmosférica (humedad relativa del 100% a 35°C) de paneles de acero al carbón durante medio año y de carrocerías de automóviles durante un año y la corrosión atmosférica (con SO_2 a 35°C) de paneles de acero durante 7 días.

Para el caso de climas tropicales o extremos, se recomienda el recubrimiento con KRNBY y la envoltura de papel impregnado con SVIK. Bajo condiciones severas de almacenamiento, es necesario proteger a la envoltura de papel con un papel parafinoso o con una cubierta de plástico. El papel de SVIK se humedece un poco y se ablanda como un resultado de la presencia del NaHCO_2 y de los componentes higrométricos de la urea, lo cual es deseable en el sentido de que el agua participa en la reacción que produce a las especies inhibitoras y también funciona como una barrera de vapor de agua, interceptando así al agua antes de que alcance la superficie metálica, pero es indeseable en el sentido de que provoca una pérdida en la fuerza física del papel. El vapor de amoníaco neutraliza a los elementos ácidos corrosivos de la atmósfera.

Haciendo uso de los métodos de electrocapilaridad (sobre mercurio) y de la curva de polarización (sobre titanio), Brynza estudió los efectos de varios agentes tensioactivos sobre la corrosión del titanio en H_2SO_4 5 N a temperatura ambiente, en la U.R.S.S. (1964). Los agentes tensioactivos catiónicos no se adsorbieron y no afectaron la corrosión del titanio. En cambio, los agentes tensioactivos aniónicos que contenían un grupo nitro o nitroso, sí la previnieron.

También Gleizer realizó investigaciones semejantes con varios metales en soluciones acuosas 2.5 M de H_2SO_4 a 25, 50 y 80°C y usando el inhibidor Katapin K (0.2-20 g/l), corroborando las velocidades de corrosión de las mediciones de las pérdidas en peso. Las adiciones de Katapin K disminuyeron las pérdidas en peso de todas las aleaciones de fierro a 25-80°C. Las velocidades de corrosión disminuyeron para el fierro, para el acero 10 y para el níquel que

do se aumentó la concentración del Katapin K a 5 g/l, para los aceros BKnl3 y KHLON9T, a 10-15 g/l y para el zinc, a 15-20 g/l; un incremento adicional de la concentración no tuvo ningún efecto. La corrosión del titanio se inhibió ligeramente y pequeñas cantidades de Katapin K disminuyeron la corrosión del aluminio, pero concentraciones mayores a 0.5-5 g/l, provocaron un incremento en la velocidad de corrosión.

En Hungría (1966), Lahunyai encontró que la velocidad de corrosión del plomo en HNO_3 1 M, a 30°C, era constante en ausencia de inhibidor, pero disminuía en presencia de éste y la protección aumentaba con el incremento en el tamaño de las moléculas del inhibidor usado.

Krein demostró, en la U.R.S.S. (1969), que los sulfonatos y algunas sales de los ácidos grasos se caracterizaban por una polaridad señalada, la cual conducía a una pasividad anódica de los metales con los que estaban en contacto y que los compuestos que contenían oxígeno ejercían un efecto promedio más general; el uso de los 2 juntos, realzó la acción protectora de los primeros. Junto a la protección contra la corrosión, se propone que puede ocurrir un número de procesos fisicoquímicos sobre la superficie metálica, a saber, el desalojo del agua de la superficie metálica, la formación de películas quemisorbidas y sorbidas y la formación de sistemas estructurales.

Otros experimentos, realizados por Rozenfel'd, demostraron que los oleatos de sodio y de magnesio tenían el efecto más estable de convertir al acero en hidrófobo, ya que desplazaban a su potencial estacionario hacia el lado positivo. En Yugoslavia (1970), Kirkov probó que la eficiencia de las aminas tensioactivas en prevenir la corrosión del acero disminuía con el incremento en la diferencia entre los recubrimientos máximo y mínimo de la superficie por molécula; la máxima protección contra la corrosión fue una monocapa de los compuestos tensioactivos, en una orientación de superficie metálica-grupo amino-grupo hidrófobo-solución ácida. En

la U.R.S.S., Novoshinskaya encontró que los jabones de naftaleno inhibían la corrosión atmosférica del acero, con NaNO_3 y Na_2CO_3 o sin ellos, debido a que disminuían el ángulo de contacto en la interfase agua-metal.

Sobre una investigación acerca de las propiedades de los compuestos que inhiben la corrosión del zinc, Forecki demostró que la acción de los inhibidores consistía en bloquear los sitios catódicos sobre la superficie metálica; esto se estudió en Polonia. El orden descendente de eficiencia fue de: aducto de alcohol cetílico-óxido de etileno (1:30), aducto de ácido esteárico-óxido de etileno (1:15), aducto de ácido oléico-óxido de etileno (1:15). Cuando se uso el aducto del alcohol cetílico-óxido de etileno (1.4 g/l de eléctrolito), se encontraron 4% en peso de pérdidas y el número mínimo de perforaciones después de 6 meses de almacenamiento a 313°K; el número de perforaciones fue 60% menor que el de sin inhibidor.

6.- Propiedades Detergentes

Zeidler estudió la habilidad de lavado de algunos tejidos, usando ácido esteárico marcado con C^{14} y trialquil fosfatos de cadena larga marcados con P^{32} , en Rumanía (1962). Para esto, se trataron los tejidos con una solución en benceno de los trialquil fosfatos para dar 1 mg/cm², después se lavaron y se determinó la actividad del tejido lavado con un contador Geiger-Muller. Otras piezas (de 4 cm²) de los tejidos se trataron con 4 mg de ácido esteárico, después se lavaron y se disolvieron en un solvente apropiado, determinándose la actividad de las soluciones resultantes. El triesteáril fosfato se eliminó más rápida y completamente del poli(cloruro de vinilo) que del algodón. Después de 30 min de lavado, la cantidad de ácido esteárico que permaneció en los diferentes materiales fue: 17% en el algodón, 18% en el poliacrilonitrilo, 20% en la poli amida y 100% en el poli(cloruro de vinilo).

En los E.U.A. (1963), Matson estudió varios aspectos acerca de la detergencia de los diferentes derivados de alcoholes. A 100°F, los alcohol sulfatos de C_{14} y C_{16} resultaron mejores deter-

gentes que los de C_{12} y C_{18} ; a 140°F , los de C_{16} y C_{18} resultaron superiores. Bajo condiciones muy adversas (baja concentración y dureza anormal del agua), las formulaciones detergentes de los alcohol sulfatos tuvieron aún una detergencia significativamente mejor que la del dodecylbencensulfonato de sodio. Con respecto a las fibras de algodón manchadas con una mezcla de tinta India y aceite mineral o con aceite de pata de buey, Kretzchmar encontró, en Alemania, que los alquil sulfatos de C_{12} , C_{14} , C_{16} y C_{18} tenían una detergencia óptima a 60°C y que el deterioro a mayores temperaturas, se debía comúnmente al cambio en la adsorción de las moléculas de los alquil sulfatos sobre la superficie textil.

Para hacer un estudio cinético de la teoría y la práctica de la detergencia, Bourne manchó, en los E. U. A., una lámina de prue de acero inoxidable (tipo 302) con una capa delgada de triestearin marcado con C^{14} , el cual se aplicó como una solución en CCl_4 . Se midió la radioactividad de la mancha y la lámina se lavó repetidamente con NaOH 0.03 M a una temperatura y tiempos fijos, midiendo el porcentaje de radioactividad residual después de cada lavado y registrando estos valores vs el número de lavados en una gráfica semi-logarítmica.

La figura de la línea obtenida resultó curva para los primeros 7 lavados y lineal para los lavados del 8° al 18° . Esta figura es similar a la obtenida por medio de la suma de 2 procesos independientes de primer orden, los cuales ocurren a diferentes velocidades, y se atribuyó a la presencia de 2 especies de triestearin, las cuales eran eliminadas simultáneamente por medio de 2 reacciones de primer orden, una rápida con una constante de velocidad k_1 y una lenta con una constante de velocidad k_2 ; el primer tipo de triestearin se convirtió al segundo tipo con el tiempo. La eliminación ocurrió por medio de 2 mecanismos independientes actuando simultáneamente, a saber, el "mecanismo de flujo", el cual fue dependiente del tiempo y aumentó en velocidad con el incremento de la velocidad de flujo, y el "mecanismo de Dupre", el cual fue independiente del

tiempo, nació de la interfase aire-detergente que se movía sobre la superficie y fue independiente de todas las velocidades de flujo; este segundo mecanismo, para ambas especies de mugre, aumentó con la disminución de la tensión superficial.

En los E.U.A., Mankowich encontró que la adición de ciertos aditivos noniónicos a una solución de limpieza de pH alcalino (pH 12), la cual contenía un agente tensioactivo aniónico, daba lugar a un sinergismo. Así, los aditivos noniónicos con valores del balance hidrófilo-hidrófobo de 13.2-17.1, impartieron de buena a excelente detergencia del asfalto a las soluciones que contenían dodecil sulfato de sodio (con éste se formaron las mezclas más sinérgicas) o alquilarilsulfonatos de cadenas lineales y los aditivos noniónicos con valores del balance hidrófilo-hidrófobo de 13.4-16.18, dieron de regular a excelente eliminación del asfalto a limpiadores que contenían oleato de sodio. En los 3 sistemas, un incremento adicional en el valor del balance hidrófilo-hidrófobo sobre 19.05, disminuyó la detergencia del asfalto.

Este sinergismo de los aditivos noniónicos se atribuyó a un incremento en la tensión superficial de sus soluciones al 0.39% (su concentración en las soluciones de limpieza que se investigaron), la cual aumentó con el incremento del valor del balance hidrófilo-hidrófobo hasta el valor de 17.1. También se atribuyó a un incremento en la concentración crítica de micelas de los agentes tensioactivos aniónicos puros y al incremento en el número de la carga y en el número de monómeros aniónicos en las micelas mixtas. Además, esta mejora en la detergencia pareció estar conectada con la reducción en la disociación de las micelas.

Para el caso de la deficiencia de los jabones de calcio para eliminar grasa en un medio alcalino (pH 12), ésta se venció mediante la adición de una pequeña cantidad del agente orgánico quelante EDTA (en la forma de su sal tetrasódica), el cual provocó la eliminación por medio de un mecanismo de intercambio, o mediante la adición de una pequeña cantidad de glicoles específicos, los cuales

produjeron soluciones detergentes estables y de una sola fase, las cuales poseían poder sinérgico. En 1964, Karnaukis mejoró la detergencia de las soluciones acuosas al 0.125-0.5% del cetil sulfato por medio de la adición de las monoetanolamidas de los ácidos grasos de C_{11-14} ; la adición de las monoetanolamidas de los ácidos grasos de C_{11-18} , mejoró la detergencia del Sulfonol NP-I.

Tratándose de manchas patronas para tejidos de algodón, O kuyama prefuso al oxinato férrico, en lugar del negro de carbón, en Japón. La ventaja del oxinato férrico sobre el negro de carbón es que tiene partículas más uniformes y, por lo tanto, se encuentra distribuido más uniformemente por unidad de área. Además, su estimación se puede hacer fácilmente por colorimetría.

Por otro lado, otros autores han propuesto un negro de carbón con una apropiada cantidad de materia aceitosa. Para su preparación, se quemó naftaleno a 400-500 °C y se extrajo con acetona durante 40 hr para ajustar la cantidad de materia aceitosa sobre la superficie de la partícula. Este negro de carbón presentó, en comparación a otros tipos, un diámetro más pequeño de partícula, más desviación en el tamaño de partícula, más materia aceitosa, más uniformidad en las telas manchadas y una diferencia entre las eficiencias deterativas del lavado con agua y del lavado con una solución de jabón, semejante a la de otros tipos de negro de carbón cuando se hizo el manchado con máquina, pero mucho mayor cuando el manchado se hizo a mano.

Szmidgetal encontró que las propiedades de limpieza de los jabones sintéticos de C_{16-18} eran un poco menores que las de los jabones naturales similares, los cuales resultaron idénticos a los jabones sintéticos de C_{18-22} . Los jabones sintéticos de C_{12-16} todavía presentaron adecuadas propiedades de limpieza, no así los de cadenas más cortas.

En la U. R. S. S. (1965), Kral-Osikina estudió la acción detergente de mezclas binarias de compuestos aniónicos (alcan- y alquilbencensulfonatos) con compuestos noniónicos (aductos de óxido

de etileno con ácidos grasos y con alquilfenoles) como una función de la composición de las mezclas, realizando las pruebas de lavado en agua dura (5.35 meq/l) a 50°C. Se obtuvo un efecto sinérgico con mezclas de bajas concentraciones y en presencia de un componente con una alta acción detergente. Un incremento de la concentración o la adición de grandes cantidades de electrólitos, disminuyó el efecto sinérgico y, aún más, guió a un antagonismo.

El efecto de la adición de 3 tipos de constructores a los licores del estregado de la lana fue estudiado, desde el punto de vista del consumo de detergente, por Grove en Sud Africa. El orden de eficiencia, cuando los constructores se usaron solos, fue de: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ para los detergentes noniónicos probados y $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{NaCl}$ para el jabón. El consumo de detergente disminuyó abruptamente con el incremento de las adiciones de constructor en los más bajos intervalos de concentración y este efecto resultó mucho menor en los mayores intervalos de concentración. En la U.R.S.S., Bespyatov encontró que el orden descendente de la eficiencia era: NaCl , Na_2CO_3 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ para los alquilsulfonatos y su poder de limpieza aumentó con el incremento de su concentración.

Arai probó, en Japón (1966), que las máximas eficiencias de eliminación de aceite resultaban a la misma dureza de agua para un aceite dado. Cuando aumentó la concentración de detergente (o de tripolifosfato de sodio), aumentó la dureza del agua en la máxima eficiencia de eliminación de aceite; existió una relación lineal entre esta última y la concentración de detergente y la cual dependió de la naturaleza de la mugre aceitosa y de la clase de detergente. El valor de la máxima eficiencia de eliminación de aceite no estuvo influido grandemente por la concentración del tripolifosfato de sodio, sino que la acción de éste fue la del ablandamiento del agua. Se obtuvo una máxima eficiencia de eliminación de aceite a un pH de 7.7, usando soluciones en agua dura de tripolifosfato de sodio-dodecilsulfonato de sodio (al 0.10% en peso).

Con el fin de obtener resultados más reales acerca de la

función de los polifosfatos de sodio en la detergencia de los n-alquilbencensulfonatos, Fenley usó pruebas de laboratorio sobre telas de algodón, las cuales se habían manchado naturalmente, en Inglaterra. Se comprobó que la detergencia aumentaba en una manera regular con el incremento del contenido de polifosfato, hasta que éste estuvo presente en suficiente cantidad para secuestrar todo el Ca^{+2} .

También la cromatografía de papel ha sido aplicada, como lo hizo Takada en Japón, para estudiar la eliminación de manchas inorgánicas (Ca^{+2} y Co^{+2}) de la celulosa. Para un detergente aniónico, la eliminación se llevó a cabo por medio de la disolución de los jabones metálicos en una porción de las micelas de los detergentes. En cambio, en el caso de los detergentes catiónicos, la eliminación procedió mediante un proceso de intercambio iónico entre los iones metálicos y un monómero del detergente.

En Italia, Zanella confirmó que la detergencia de los n-alquilbencensulfonatos no dependía exclusivamente de la distribución del peso molecular, sino también de la estructura de las micelas. Si el peso molecular promedio es mayor a 260 y la temperatura es mayor a 50°C , parece ventajoso restringir la distribución del peso molecular tan cerca como sea posible del valor medio. En cambio, cuando el peso molecular promedio es menor a 260, es bueno tener un amplio intervalo de pesos moleculares, especialmente de los componentes más pesados.

Un estudio acerca de la relación existente entre la acción detergente de varias soluciones de agentes tensioactivos y el balance molecular, expresado éste como la relación entre la concentración crítica para la formación de una capa superficial saturada de adsorción y la concentración crítica para la formación de las micelas en el cuerpo de la solución, fue realizado por Bespyatov en la U.R.S.S. Para el caso de las soluciones en agua destilada de jabón (a 60°C), la relación presentó un máximo en un balance molecular de 1.3. Tratándose de alquil sulfato solo, la relación resultó una función periódica y la óptima concentración del detergente exce

dió en 1.6-14.7 veces a la concentración crítica para la formación de las micelas; en la presencia de cantidades variables de electrolitos, la relación se mantuvo constante.

La aplicación de un radiotrazador doblemente marcado en los estudios sobre la detergencia fue propuesta por Gordon en los E.U.A. (1967). Así, se usaron 4 tejidos de prueba (algodón, nylon, Dacrón y Dacrón/algodón) y una mancha doblemente marcada (C^{14} y H^3) de 7 componentes. Los resultados se expresaron como detergencia total, es decir, la cantidad de mugre que se eliminó de los 4 tejidos. Bajo condiciones de agua fría, los alquil sulfatos (cadenas lineales con un promedio de C_{13}) resultaron significativamente menos efectivos que los agentes tensioactivos noniónicos investigados y, entre éstos, los aductos de óxido de etileno con los alcoholes lineales primarios (C_{12-15} y C_{14-15}) eliminaron ligeramente más mugre que los aductos de óxido de etileno con los alcoholes Ziegler (C_{12} , C_{16} y C_{18}) y con los alcoholes secundarios al azar (C_{12-15}).

Otros estudios acerca de los efectos de los aditivos activos, tales como Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $Na_5P_3O_{10}$, Na_2SiO_3 y carboximetil celulosa, sobre la detergencia de algunos alquilbencensulfonatos fueron realizados por Ashimov en la U.R.S.S. La cantidad de aditivo fue de 10-300% de la cantidad de detergente, cuya concentración en agua dura fue de 0.25%; se usó un Launder-Ometer para las pruebas de lavado y una solución al 0.25% de alquil sulfato (grupo alquilo de coco) como solución patrón (100%). La adición de electrolito arriba del 100% no tuvo ningún efecto significativo sobre la detergencia de las soluciones, pero una adición de 40-90% a una solución de alquilbencensulfonatos de bajo peso molecular, provocó un incremento considerable en su detergencia (de 300 a 400%).

En experimentos similares, Ashimov encontró que la adición del tripolifosfato de sodio a los alquilbencensulfonatos aumentaba considerablemente la detergencia y disminuía la concentración crítica de micelas, en comparación con las de las soluciones de un alquilbencensulfonato solo, siendo más señalado el efecto con los

de grupos alquilos menores. Por ejemplo, la detergencia del hexilbencensulfonato de sodio, relativa a la del jabón, fue del 19.6%, pero del 69% para una mezcla de trinitrofosfato de sodio-hexilbencensulfonato de sodio (125:100).

Con respecto al aditivo de carboximetil celulosa, Johnson estudió, en Inglaterra, su acción en el anti-redépósito de partículas de mugre sobre un tejido de algodón en un sistema de lavado, tratándola como un caso particular de la teoría general de la estabilidad coloidal. Para otros experimentos, se usó un detergente extra-fuerte, el cual contenía 1% de carboximetil celulosa (marcada radioactivamente), y se determinó la cantidad adsorbida sobre cada tipo de algodón. En este caso, aun cuando los tejidos se habían prelavado 25 veces, todavía se adsorbió algo de la carboximetil celulosa (hasta 40 $\mu\text{g/g}$ de tejido) en cada lavado. Se sugirió que la carboximetil celulosa inactiva se desorbía en cada lavado y era reemplazada por más de la solución.

Los 3 mecanismos que contribuyeron a la acción del anti-redépósito fueron: (a) la adsorción sobre el algodón, aumentando así la carga electroestática sobre la superficie y la repulsión entre la mugre y el algodón, debida a las fuerzas de van der Waals; una fuerza adicional, la cual dependió del peso molecular, se debió a la solvatación de las moléculas de la carboximetil celulosa; (b) la repulsión entre la mugre y el tejido, provocada por el tamaño físico del polímero enrollado sobre la superficie de la fibra; y (c) la eliminación de la mugre de la superficie exterior, provocada por la desorción de la carboximetil celulosa en cada lavado.

Hoff estudió el efecto detergente de algunas combinaciones de detergentes aniónico-noniónico sobre la lana manchada con mugre MPA o con 3% de un aceite mineral olifático, en Alemania. El lavado se llevó a cabo en soluciones de pH neutro, alcalinas (con 3 g/l de Na_2CO_3) o ácidas (con 2 ml/l de ácido acético al 60%), a 45° C durante 20 min y con una relación artículo-licor de lavado de 1:20.

En agua natural, una relación de 60:40 de n-alkilbencensulfonato/aducto de nonilfenol-óxido de etileno (1:6) dio los mejores resultados para ambos tipos de manchas, mientras que una relación de 80:20 resultó óptima en agua sin iones. En agua tratada, el alkilbencensulfonato solo dio los mejores resultados para la mugre EMPA, mientras que el aducto de nonilfenol-óxido de etileno solo dio los mejores resultados para la mugre aceitosa. Para el caso de soluciones alcalinas, los resultados fueron similares. En solución ácida, generalmente apareció un máximo con una relación de 80:20-60:40. Las tendencias para las soluciones neutras resultaron más complejas, en algunos casos presentándose un máximo y en otros, un mínimo.

Para la combinación de alcohol graso sulfato/aducto de alcohol graso-óxido de etileno (1:10), el alcohol graso sulfato dio los mejores resultados para la mugre EMPA a todos los valores de pH y para la mugre aceitosa en soluciones neutra y ácida (en agua natural), obteniéndose en el segundo caso mejores resultados con el aducto de alcohol graso-óxido de etileno. El alcohol graso sulfato dio los mejores resultados para la mugre EMPA en soluciones neutra y alcalina, usando los otros 2 tipos de agua, y para solución ácida de agua sin iones. Para agua tratada, se obtuvo un máximo a una relación de 60:40 para la mugre EMPA. El alcohol graso sulfato también dio los mejores resultados para la mugre aceitosa en soluciones ácida y neutra de agua sin iones. Las soluciones neutras presentaron un máximo a una relación de 40:60-20:80.

En Holanda, Nieuwenhuis uso, en procedimientos patrones para el probado de detergentes usados en el lavado de ropa, como manchas patrones los siguientes tipos de mugre artificial: una mezcla de 40% de aceite de cacahuete, 5% de galea de petróleo, 4% de polvo de cuarzo y 5% de óxido de fierro; una mezcla de grasas, carbohidratos, proteínas y pigmentos orgánicos; y sangre.

Así, los tejidos manchados se pre-lavaron con agua (4.5 l/kg, dureza ± 1.5 meq/l), la cual contenía 1.25 g/l de jabón de so-

dio (20% de ácidos grasos), durante 3-5 min a 40 °C. Después, se lavaron con la misma cantidad de agua, pero que contenía 1.25 g/l de un jabón de sodio, 0.15 g/l de carboximetil celulosa de sodio, 3.8 g/l de Na_2CO_3 y 0.66 g/l de Na_2SiO_3 , durante 10-12 min a 85 °C. Por último, se enjuagaron 3-4 veces (5-8 l de agua/kg) durante 10 min a 25 °C y, durante el último enjuague, se trataron con NaHSO_3 (2-3 g/kg) para evitar que se pusieran amarillos cuando se secaran al calor. Para evaluar a los detergentes, se observaron los mínimos requerimientos de funcionamiento de los tejidos (encogimiento, tersura, olor, decolorización de las telas blancas y de colores, contenido de ceniza y usos mecánico y químico) después de 24 lavados.

Otro método de evaluación, aplicado por Bruchweiler en Suiza, uso lana y lino a 30 °C, algodón de color y fibras sintéticas a 60 °C y algodón y lino a 95 °C. Como detergentes para máquinas lavadoras, se uso una mezcla de 6% de jabón de sebo, 6% de alquilarilsulfonato, 6% de agente tensioactivo noniónico, 40% de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 8% de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, 2% de silicato de magnesio, 0.2% de la sal tetrasódica del EDTA, 2% de carboximetil celulosa, 6.8% de Na_2SO_4 y 8% de agua; como detergente neutro, una mezcla de 35% de lauril sulfato de sodio, 20% de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 5% de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y 40% de Na_2SO_4 ; como detergente de pre-lavado, una mezcla de 12% de alquilarilsulfonato de sodio, 15% de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 20% de Na_2CO_3 , 5% de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, 2% de carboximetil celulosa y 6% de agua; y como composición de blanqueo, 100% de perborato de sodio. Las eficiencias de lavado y de blanqueo se calcularon mediante la determinación de la reflectancia de pedazos de prueba, los cuales se habían manchado en diferentes formas, vs la temperatura.

El uso del lauril sulfato de sodio, del bromuro de cetiltrimetilamonio y del nonilfenol polietilen glicol como soluciones detergentes para desorber partículas hidrófilas e hidrófobas de C^{14} de tejidos y películas de nylon, de poli(etilen tereftalato) y de celulosa fue estudiado, en presencia de mugre grasosa o en ausencia de ella, por Grindstaff en 1967 y por Fort en 1968, en los E.U.A.

La mugre grasosa se preparó de una mezcla de 30% de triestearato de glicerilo, 30% de ácido esteárico, 20% de alcohol octadecílico y 20% de octadecano en CCl_4 (8 mg/l). La mugre de partículas de carbón se preparó por medio de la suspensión en 50 ml de CCl_4 de 20 mg de C^{14} hidrófobo.

Las variaciones en la rugosidad de las superficies de las películas y en la concentración de la mugre no afectaron grandemente la velocidad de detergencia. Las velocidades relativas de eliminación para las 4 manchas aumentaron en el mismo orden de la polaridad: octadecano < triestearato de glicerilo < alcohol octadecílico < ácido esteárico. La eliminación de mugre resultó mucho más rápida de algunos substratos que de otros y dependió de la temperatura. Así, a 20°C, las velocidades de eliminación disminuyeron en el orden de poli(etilen tereftalato) = nylon < celulosa, mientras que a 60°C, el orden fue de poli(etilen tereftalato) < nylon < celulosa. La velocidad de eliminación aumentó con el incremento del carácter hidrófilo del substrato.

Las eficiencias de los agentes tensioactivos disminuyeron en el orden: bromuro de cetiltrimetilamonio < polietilen glicol nonilfenil éter < lauril sulfato de sodio para la celulosa y en el orden de lauril sulfato de sodio < bromuro de cetiltrimetilamonio < polietilen glicol nonilfenil éter para el nylon y para el poli(etilen tereftalato); la velocidad de la detergencia dependió fuertemente de la concentración del agente tensioactivo. Cuando se aumentó la temperatura de lavado, la eliminación de mugre pasó a menudo por un máximo, lo que también sucedió con un precocido antes del lavado; esto se atribuyó a la fusión de la mugre grasosa y a su subsecuente difusión en el interior de la película de prueba, en donde fue inaccesible para el detergente.

Cuando existió agitación, ésta resultó más efectiva para la eliminación de manchas líquidas que para la de las manchas sólidas y fue más efectiva para los substratos hidrófobos que para los hidrófilos. El cambio en la concentración inicial de mugre de partí

culas de carbón, no alteró grandemente la velocidad de la eliminación o la extensión de ella; este tipo de mugre se eliminó más fácilmente de celulosa que de poli(etilen tereftalato) y las velocidades de eliminación no variaron mucho con el cambio de agente tensio activo usado. La eliminación resultó más completa a 60 y 80°C que a 20°C, usando polietilen glicol nonilfenil éter o bromuro de cetil-trimetilamonio, con algo de disminución en la desorción al pasar de 60 a 80°C. El carbón depositado sobre la mugre grasosa fue mucho más fácil de eliminar que el carbón solo. De igual modo, el carbón hidrófilo se eliminó más fácilmente que el hidrófobo.

También Grindstaff encontró que el depósito de la mugre grasosa sobre películas de poliéster y la transferencia a través del agua de tales películas, se podían prevenir por medio de la adición de nonilfenol polietilen glicol en concentraciones arriba de la concentración crítica de micelas, no así en cantidades abajo de esta concentración y, para el caso del lauril sulfato de sodio, este depósito aumentó abajo de la concentración crítica de micelas. El depósito aumentó con el incremento de la temperatura de 20 a 80°C. La carboximetil celulosa disminuyó este depósito.

Con respecto a la limpieza de superficies duras, Adler preparó una dispersión de óxido de fierro en una mezcla de solvente-aceite mineral-aceite vegetal, con la cual manchó un substrato pre-limpiado de linoleum, en los E.U.A. El linoleum manchado se lavó en una máquina lavadora Gardner y la eficiencia de la detergencia se evaluó como el porciento de retorno a la reflectancia inicial del substrato. Para una serie de aductos de óxido de etileno con alcoholes primarios, con un contenido de 3-30 grupos de óxido de etileno, a una concentración de 0.3%, la máxima eficiencia de eliminación se encontró con los compuestos con 6.5-9 unidades de óxido de etileno. Cuatro constructores inorgánicos, con 0.16% de detergente noniónico, a 0.064% de concentración, presentaron una relación directa entre el pH y la detergencia.

Schott estudió un sistema de detergencia, el cual conte-

nía celulosa (algodón), arcilla (montmorinolita de sodio y kaolinita) y al detergente noniónico $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ en agua, dividiéndolo en 3 sistemas binarios: arcilla+detergente \rightleftharpoons arcilla.detergente, celulosa+detergente \rightleftharpoons celulosa.detergente y celulosa.arcilla \rightleftharpoons celulosa+arcilla; después, se estudió el sistema ternario (la suma de las 3 ecuaciones).

Los detergentes sorbidos por la arcilla se intercalaron entre capas adyacentes (9.5 Å de espesor de enrejado) de arcilla, con sus cadenas paralelas a estas capas y en hojas de 1 o 2 moléculas de espesor. El proceso se llevó a cabo por deshidratación. La defloculación de las suspensiones de la montmorinolita de sodio, provocada por el detergente noniónico, aumentó la turbiedad y disminuyó la viscosidad y la sedimentación volumétrica. La celulosa sorbió reversiblemente al detergente noniónico. La arcilla tomada por la celulosa de las suspensiones acuosas, se eliminó gradualmente, siguiendo una cinética de primer orden, mediante el lavado con agua, excepto el 0.13±0.01% de la montmorinolita de sodio, el cual resultó independiente de la concentración de la arcilla, de la velocidad de agitación y de la temperatura. Los detergentes aniónicos y catiónicos eliminaron poco del 0.13% de la montmorinolita de sodio o nada de él, no así los detergentes noniónicos, los cuales eliminaron a toda la arcilla.

Otro tipo de mugre que se encuentra comúnmente es la proteína. Así, Tomiyama usó suero de globulina de ganado vacuno, proteína de esperma de bacalao y queratina de plumas de pato salvaje como mugre de proteína. Los detergentes contruidos de dodecilbencensulfonato tuvieron una mejor detergencia sobre las telas manchadas con este tipo de mugre, que la obtenida con los detergentes contruidos del aducto de nonilfenol-óxido de etileno, los 2 a la misma concentración de 0.05%, aunque no se observó ninguna diferencia en la prueba de redeposición. Se observó una significativa acción disolvente del dodecilbencensulfonato, por lo que se consideró que existía una reacción entre éste y la proteína, además de su actividad

fisicoquímica, en el proceso de detergencia.

Usando algodón sin blanquear y el cual estaba manchado artificialmente con una mezcla de ácido oléico-aceite de olivo (1:9), aceite de parafina y hollín, Kurzendoerfer encontró, en Alemania, que la máxima eficiencia de eliminación de hollín y aceite, obtenida con el dodecil sulfato de sodio, se alcanzaba en la concentración crítica de micelas, de lo que se concluyó que los iones tensioactivos, y no las micelas, causaban la acción detergente. Mientras que el aceite no polar se eliminó principalmente mediante el mojado, la mayor parte del aceite polar se eliminó debido a la posible formación de la mezcla ácido oléico-dodecil sulfato de sodio-agua.

En la U.R.S.S., Taran investigó la dependencia de la acción detergente del pH, usando los 3 sistemas amortiguadores siguientes: solución 0.1 M de H_3BO_3 -KCl, solución 0.2 N de $CH_3COOH-NH_4OH$ y solución 0.08 M de $H_3PO_4-CH_3COOH$, usando además NaOH 0.4 N y un detergente doméstico. Las corridas se llevaron a cabo con algodón y tejidos mixtos de algodón/lino, los cuales estaban manchados con una mezcla de caseína, negro de carbón, grasa, aceite y ácido oléico. La acción detergente de los 3 sistemas aumentó con el incremento del pH, obteniéndose un máximo a un pH de 10-11 para los sistemas H_3BO_3 -KCl y $H_3PO_4-CH_3COOH$ y a un pH de 2 para el sistema ácido acético- NH_4OH .

Para el caso de manchas naturales, Kashiwa estudió el efecto del cambio de estación sobre los componentes de la mugre natural adherida a cuellos y camisetas, en los E.U.A. (1970). La cantidad de mugre sobre las camisetas usadas durante el verano fue de 1%, la que correspondió a la mitad de la del invierno, y contenía menos triglicéridos y más NaCl y compuestos de nitrógeno; no se observó ninguna diferencia entre las manchas de primavera y de otoño.

Serafinov propuso, en Bélgica, una mezcla patrón para el manchado de tejidos de algodón y de lana, con el fin de verificar el efecto del lavado con detergentes, la cual consistía de 1% de negro de carbón, 3% de aceite mineral de semilla de tornasol, 3-4% de

lanolina, 6% de parafina líquida, 5-7% de gel de sílice, 0.5% de FeO y 1% de CCl_4 . El incremento de los componentes hidrófobos disminuyó la habilidad de lavado y la lanolina presentó un efecto de dispersión.

Kashiwa investigó los efectos de las manchas artificiales sobre la detergencia. La estructura cristalina tuvo mucho efecto sobre la detergencia y las manchas preparadas de arcilla cristalina se eliminaron más fácilmente que aquéllas obtenidas por medio de la calcinación de la arcilla cristalina. Se adsorbió mayor cantidad de constructores cristalinos sobre la arcilla cristalina que sobre la amorfa.

También en Japón, Takada propuso al tripalmitin marcado con C^{14} para manchar algodón y probar su eliminación con varios detergentes. Así, se mancharon muestras de algodón (0.03 g) con una solución en benceno (1%), la cual contenía 1.4 mg de tripalmitin, y después se secaron con una lámpara de luz infrarroja a 80°C durante 10 min. Para las pruebas de detergencia, se lavaron las telas manchadas con 200 ml de las soluciones, de varias concentraciones, de cada detergente durante 10 min a 30°C . Después, se secaron con papel filtro y con luz infrarroja; se determinaron las radioactividades, usando un contador GM, antes del lavado y después de él.

La habilidad de eliminación de mugre de todos los detergentes aumentó cuando sus concentraciones eran mayores a los valores de sus concentraciones críticas de micelas. A la misma concentración (1×10^{-3} moles/l), el grado de eliminación de mugre aumentó en el siguiente orden: decaoxietilen nonilfenil éter > dodecibencen-sulfonato de sodio > dodecil diaminoetil glicina > dodecil sulfato de sodio > cloruro de dodecibencildimetilamonio.

Komeda también realizó una serie de estudios acerca de la detergencia. Así, se mancharon telas de prueba con mezclas de mugre sólida (negro de carbón) y mugre aceitosa (aceite de olivo o parafina líquida). La detergencia para la mezcla de negro de carbón-aceite de olivo estuvo afectada grandemente por el componente aceitoso,

no así para la mezcla de negro de carbón-parafina líquida. Las pruebas de adsorción mostraron que la afinidad del negro de carbón por el aceite de olivo era mayor que la afinidad por la parafina líquida y así el negro de carbón fue mojado bien por el aceite de olivo y fue coagulado por la parafina líquida.

Haciendo uso de un microscopio, se encontró que el ácido oléico era eliminado inmediatamente de los filamentos de la fibra de algodón al contacto con la solución del detergente, pero era eliminado gradualmente del hilado enroscado en forma de gotas. La parafina líquida, sobre el hilado enroscado de algodón, se eliminó parcialmente en forma de gotas. Para el caso de la lana, el ácido oléico también formó gotas sobre los filamentos de la fibra y se eliminó con una envoltura, pero no se observó ninguna eliminación del hilado enroscado. La eliminación de sebo natural del hilado enroscado estuvo afectada por la composición de la mugre, incluyendo los componentes solubles en agua, y por la forma de la adherencia.

La eficiencia de un detergente formulado principalmente con alquilados lineales sulfonados, dependió directamente de la dureza del agua y esta dependencia resultó grande para los tejidos hidrófobos (lana), no así para los tejidos hidrófilos (algodón y nylon); consecuentemente, se observó la máxima detergencia con algo de dureza del agua, el nivel de la cual dependió de la polaridad de las manchas adheridas al tejido. Cuando se usaron detergentes formulados principalmente con agentes tensioactivos noniónicos, la detergencia dependió poco del balance hidrófilo-hidrófobo de los agentes tensioactivos para los tejidos hidrófilos, no así para los tejidos hidrófobos.

En los E.U.A., Selman estudió los efectos de los lavados simple y múltiple y del remanchado-relavado de los tejidos, los cuales estaban manchados con un sebo (marcado con C¹⁴) de 7 componentes, en pruebas, usando un Terg-O-Tometer, a diferentes temperaturas y concentraciones de detergentes y a varias durezas de agua. En las pruebas sencillas de lavado, tanto en agua caliente como fría,

el aducto de alcohol primario lineal-óxido de etileno resultó más efectivo que el n-alkilbencensulfonato para la eliminación de sebo, especialmente a bajas concentraciones, en las cuales no había suficiente cantidad de tripolifosfato de sodio para secuestrar la dureza del agua; una mezcla 1:1 de los 2 agentes tensioactivos se aproximó al funcionamiento del aducto de alcohol primario lineal-óxido de etileno. La fracción no polar del sebo se eliminó más fácilmente de Dacrón o de nylon en agua fría; en otras circunstancias, la detergencia resultó mejor a temperaturas altas.

Para las pruebas de relavado, se uso una mezcla de aceite, colesterol y arcilla; se encontró un incremento progresivo en la eliminación de mugre durante los primeros 5 ciclos de lavado. El componente no polar del aceite se eliminó con más dificultad del tejido de Dacrón-algodón, pero fue eliminado más fácilmente del algodón. El colesterol no polar, y especialmente la arcilla, se eliminaron más fácilmente del tejido de Dacrón-algodón. El aducto de alcohol primario lineal-óxido de etileno dio una mejor detergencia en caliente y en frío que el dodecilbencensulfonato de sodio, especialmente en agua dura.

Sobre pedazos de algodón remanchado con sebo después de cada lavado, la cantidad residual de sebo aumentó después de los primeros ciclos de lavado; con un tejido de Dacrón-algodón se alcanzó un estado estable después de los 3-5 primeros ciclos de lavado. La acumulación de mugre aumentó cuando la dureza del agua aumentó y la temperatura de lavado y la concentración de materia activa disminuyeron y el efecto resultó más pronunciado sobre algodón que sobre Dacrón-algodón. El aducto de alcohol primario lineal-óxido de etileno no permitió una bastante menor acumulación de mugre que el dodecilbencensulfonato, especialmente a bajas concentraciones, por lo que se necesitó un requerimiento reducido de tripolifosfato de sodio.

Por otro lado, en Japón, Tokiwa encontró que la detergencia dependía mucho del tipo de electrólito y, en general, aumentaba con el incremento del pH de las soluciones de los detergentes. La

acción constructora de los fosfatos, cuando se comparó al mismo pH, resultó mayor que la de otros electrólitos. Los constructores deben cumplir los siguientes requisitos: la suspensión de partículas de mugre en la solución detergente, el secuestro de iones metálicos pesados y la alcalinidad, incluyendo la acción amortiguadora para conservar a la solución en un pH alcalino. Los fosfatos condensados, especialmente el $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, tienen la habilidad de satisfacer estos 3 requisitos, aunque su alcalinidad no es tan fuerte.

La aplicación de otros constructores, como el polietilen glicol, el poli(alcohol vínfilico) y la poli(vinil pirrolidona), se realizó en pruebas sobre algodón y algodón/poliéster. La acción constructora dependió grandemente del peso molecular de los polímeros (la máxima ocurrió en el intervalo de 1000-8000) y estuvo relacionada aproximadamente con su habilidad de dispersar partículas de mugre en la solución detergente. La máxima acción constructora, usando polietilen glicol o poli(alcohol vínfilico) con óptimos pesos moleculares, se obtuvo con una concentración, en la composición detergente, del 5% para la muestra de algodón/poliéster y del 10% para el algodón.

7.-Propiedades Bactericidas

Shumaeva estudió las propiedades bactericidas del cloruro de carboximetilpiridina, de una mezcla de hexilresorcinol sulfonado y poliglicerol y de una mezcla de hexilresorcinol y etanolamina. Todos destruyeron un cultivo de Staphylococcus aureus después de 5-15 min en una concentración de 0.05-0.25% y de Escherichia coli después de 5-15 min en una concentración de 0.25-0.5%. La mezcla de hexilresorcinol sulfonado y glicerol, en una concentración de 0.6%, mató esporas de Malignant anthrax a $\pm 60^\circ\text{C}$ y en 30-60 min.

También en 1961, pero en Japón, Obayashi encontró que los agentes tensioactivos catiónicos, tales como los cloruros de cetiltrimetilamonio y de cetilpiridina, en una concentración de 0.1 mg/ml, tenían fuertes acciones germicidas sobre 5 bacterias, una levadura y 4 hongos. Los agentes tensioactivos aniónicos, tales como el

$C_{12}H_{23}OSO_3Na$ y el $C_{12}H_{23}C_6H_4SO_3Na$, tuvieron débiles acciones germicidas y los noniónicos, tales como los derivados de 2-poli(oxitileno), no tuvieron ninguna acción germicida, ambos tipos a 1 mg/ml.

Se consideró que la acción germicida del cloruro de cetiltrimetilamonio dependía de su efecto sobre la permeabilidad celular y la del cloruro de cetilpiridina se debía, además de la permeabilidad celular, a la desnaturalización de las células de las proteínas.

En Italia (1964), Aru demostró que la acción bactericida de los detergentes catiónicos en la desinfección del lino dependía de la constitución química del detergente y del tipo de microorganismo. El grupo de bacterias Klebsiella aerógenes fue el más sensible, mientras que las Pseudomonas presentaron la mayor resistencia. La presencia de proteínas, o de Ca^{+2} , Mg^{+2} o Cl^{-1} , ejerció una considerable acción inhibitoria.

Una aplicación práctica, tanto a escala de laboratorio como comercial, de algunos agentes tensioactivos como desinfectantes fue hecha por Brzowska en Polonia (1967). El cloruro de cetilpiridina, el cloruro de laurilpiridina y el bromuro de laurildimetilbenzilamonio resultaron efectivos contra Pediococcus, Sarcina, Acetobacter, Flavobacterium, Lactobacillus y bacterias del grupo coli en intercambiadores de calor, a 0.02% durante 10 min y a 80 °C, y en tinas de fermentación, a 0.1% durante 30 min y a 10 °C.

Por otro lado, en Corea, Lee encontró que 0.005% de cloruro de benzalconio o 0.05% de la $N[2(2\text{-dodecilamino})\text{etilamino}]\text{etil glicina}$ esterilizaban a la Staphylococcus aureus y a la Escherichia coli dentro de 1 min. La adición de 5% (peso/volumen) de agentes de suspensión (carboximetil celulosa) a cualquiera de los agentes tensioactivos, disminuyó la esterilización a más de 2 hr. La adición de 5% de agentes suspendores a 0.05% de cloruro de benzalconio o a 0.1% de la $N[2(2\text{-dodecilamino})\text{etilamino}]\text{etil glicina}$, dio la esterilización dentro de 10 min.

La adición de un aducto de nonilfenol-óxido de etileno (1:8-15) a una solución del cloruro de alquildimetilbenzilamonio,

aumentó la acción antiséptica de este último contra la Micrococcus pyogenes var aureus. El efecto resultó más señalado a una concentración del agente tensioactivo catiónico de 10^{-4} - 10^{-3} g/l y con una concentración del agente tensioactivo noniónico de $1-2 \times 10^{-1}$ g/l. También Delmotte encontró, en Bélgica, que la adición de otros agentes tensioactivos noniónicos (Tween y Plurónicos), con unas cuantas excepciones, aumentaba el poder antiséptico del agente tensioactivo catiónico, usando el diámetro de la zona de inhibición como una medida de la acción antiséptica, en presencia de sangre humana.

Zafir investigó los requerimientos necesarios para la aplicación de los detergentes como bactericidas, en Turquía (1968). El experimento mostró que la reacción de los cultivos de la Pseudomonas aeruginosa, la cual estaba infectando una solución de un sulfato orgánico, se desplazaba continuamente hacia el lado alcalino, debido a la acumulación de NH_3 . Puesto que el radical detergente del cloruro de benzalconio está presente como catión, y el cual es normalmente bactericida en intervalos de pH alcalino, el cual era el pH de las soluciones anteriores, por lo tanto, el cloruro de benzalconio resultó efectivo como bactericida en ese medio.

Como una generalización, se estableció lo siguiente: fuera de los casos raros, cada descomposición de material orgánico reacciona alcalinamente cuando está infectado por bacterias, pero en forma ácida cuando está infectado por hongos. Si prevalece una reacción alcalina debido a la infección, una preparación que contenga al radical detergente como catión puede proteger al sustrato, particularmente antes de la infección, no así una preparación que contenga al radical detergente como anión.

Otros experimentos para comprobar las propiedades bactericidas de varios agentes tensioactivos fueron realizados, en la U.R.S.S., por Kovehnikov. Así, el Novost tuvo una débil acción bactericida y al 5% inhibió el crecimiento de 9 de los 100 cultivos de Staphylococcus aureus y de 6 de los 50 cultivos de Escherichia coli. El sintetika inhibió el crecimiento de 78 cultivos de Staphyloco-

ccus a una concentración del 5% y su solución al 3% inhibió el crecimiento de los 50 cultivos de Escherichia coli. El Aina y el preventz, al 1%, inhibieron el crecimiento de 25 cultivos de Staphylococcus aureus, al 3% inhibieron el crecimiento de 93 cultivos de Staphylococcus aureus y de los 50 cultivos de Escherichia coli y al 5% destruyeron los 100 cultivos de Staphylococcus aureus.

Para otros experimentos, en Japón, Yamada evaluó los efectos desinfectantes de varios agentes tensioactivos, usando el tiempo de esterilización de varias bacterias y el tiempo de desinfección de barras de vidrio infectadas con estas bacterias. En el caso de la Staphylococcus aureus y de la Escherichia coli, los agentes tensioactivos anfotéricos, en concentraciones clínicas, resultaron menos efectivos que el isopropanol, el cresol saponificado y el cloruro de benzalconio, aunque fueron más efectivos que la formalina. Entre los surfactantes anfotéricos, se obtuvieron mejores resultados con el TEGO-51 y con el TEGO-103G, que los obtenidos con el Hypal No. 3 y con el Hypal No. 20, sobre la Staphylococcus aureus, pero fueron igualmente efectivos sobre la Escherichia coli. Para el caso de esporas de Bacillus subtilus, el TEGO-51 y el TEGO-103G, así como también la formalina, resultaron efectivos, no así el Hypal No. 3 y el Hypal No. 20.

En Yugoslavia (1969), Puhac uso pruebas de laboratorio para probar las propiedades bactericidas de los agentes tensioactivos TEGO y de algunos otros desinfectantes sobre Escherichia coli, Salmonella pullurum y Staphylococcus aureus. En el método de suspensión, el TEGO-51 y el TEGO-103G, en soluciones al 0.10%, mataron a todos los microorganismos (a la Escherichia coli en 5 min), mientras que en soluciones al 0.30% mataron a todos los microorganismos en 1 min. La acción bactericida del Bradofen se observó únicamente en solución al 0.05% para la Escherichia coli, mientras que las soluciones al 0.10% o al 0.30% presentaron una eficiencia similar a la de los agentes tensioactivos TEGO.

De estos mismos agentes tensioactivos y desinfectantes,

Kendereski hizo una investigación comparativa de sus poderes bactericidas en la industria alimenticia. Dependiendo del mecanismo de prueba que se aplicó, las concentraciones usadas mataron a todos los microorganismos, excepto esporas, a 18-20 °C dentro de 5 min; el efecto del TEGC-51 fue el más débil. En la presencia de 10% de leche, se redujo en 3-4 veces la actividad bactericida del TEGC-51, mientras que la reducción fue de 20-25 veces en los agentes tensioactivos de las sales cuaternarias de amonio.

C.-Propiedades Biodegradables

Nelson estudió la biodegradabilidad de diferentes sulfonados, usando un lodo activado, en los E.U.A. (1960). Para esto, se puso a crecer un lodo activado (procedente de una planta tratadora) en un recipiente de 2.5 l, el cual contenía 1.5 l de licor; después, se introdujo aire, con el fin de mantener al lodo activado en suspensión, a una presión de 10 psi, el cual se cortó después de 23 hr. Después de la aclimatación durante 1 hr, se vació el licor superior (1 l) y se reemplazó por 1 l de una solución de un lodo sintético que contenía 125 mg de caldo de nutrientes, 125 mg de jabón de castilla, 125 mg de benzoato de sodio y 125 mg de K_2HPO_4 . El lodo activado se adaptó a los alquilbencensulfonatos de sodio por medio de la adición de cantidades en aumento. Para medir la cantidad de CO_2 producido, se usó un equipo convencional de Warburg, en el cual el CO_2 se absorbió en una solución al 10% de KOH, y el consumo de oxígeno se determinó por el cambio en la presión después de 28 hr. El contenido del tanque de Warburg se filtró y se analizó para la demanda química de oxígeno, la extracción del azul de metileno y la prueba de espuma.

Se hizo el metabolismo completo de un grupo de productos de estructura conocida, el cual contenía grupos alquilo sin ramificar y con el anillo de benceno en el extremo de la cadena. Con 1 o 2 grupos ramificados de CH_3 sobre el carbono adyacente al anillo de benceno, no se alteró significativamente la biodegradabilidad. Un átomo cuaternario de carbono situado en el extremo de la cadena later-

ral o un anillo de ciclohexilo en la cadena lateral, impidieron grandemente la biodegradabilidad.

Para vencer el principal problema encontrado en el estudio de la oxidación microbiana de los hidrocarburos, él de su solubilidad en agua, Huddleston adaptó, en 1962, cultivos puros de Escherichia coli, Serratia marcescens, Proteus vulgaris y Pseudomona fluorescens y cultivos mixtos de mugre, de ríos y de lodo activado a alquilbencensulfonatos (30 mg/l) mediante la transferencia sucesiva en tanques agitados, los cuales contenían un medio inorgánico reforzado con extracto de levadura (0.30 mg/l), a un pH de 7.1 después de la esterilización y a una temperatura de incubación de 25° C. La descomposición del agente tensioactivo se siguió por medio de las tomas periódicas de muestras, determinando en ellas al agente tensioactivo por colorimetría, y aplicando la cromatografía de gas para los estudios de degradación.

Después de 2 semanas de exposición al ataque de las bacterias, se había degradado el 22% del propilbencensulfonato y para otros derivados de propileno, la resistencia a la oxidación aumentó con el incremento del peso molecular. Después del ataque microbiano durante 1 semana, se habían degradado el 20-30% del hexilbencen-, el 70-80% del octilbencen-, el 100% del decilbencen- y el 100% del dodecilbencensulfonato. Cuando se probaron los potenciales de degradación de los 14 isómeros presentes en los alquilbencensulfonatos de cadenas lineales de C_6 , C_8 y C_{14} , se encontró que la resistencia a la biodegradación estaba relacionada directamente con el número de átomos de carbón entre el punto del ataque y el anillo de benceno y a la mayor distancia terminal de los carbonos del alquilo. La ramificación simple no impidió la oxidación, pero las velocidades de oxidación disminuyeron conforme la ramificación se hacía más compleja. La oxidación-beta fue una de las trayectorias que se siguió en la oxidación de los alquilbencensulfonatos.

Estudios similares, conducidos en modelos de laboratorio de tanques de activación, usando un lodo activado basado en glucosa

o peptona y sales de nutrientes (KH_2PO_4), fueron realizados por Pittter en Checoslovaquia. A bajas concentraciones, el 78.5% del alquilbencensulfonato se descompuso en el medio de glucosa y el 67.2% en la solución de peptona; 15 mg/l afectaron adversamente el proceso del lodo activado, 25 mg/l tuvieron un efecto nocivo y 100 mg/l resultaron letales para el microorganismo. El bromuro de cetilpiridina o el bromuro de cetiltrimetilamonio (1 mg/l) en el efluente (2.6 g de materia activa/ m^3 /día) no afectaron la purificación y la nutrición, mientras que 3 mg/l ejercieron una influencia perturbadora. Cantidades iguales de agentes tensioactivos catiónicos y aniónicos no deterioraron el tratamiento en concentraciones hasta de 6 mg/l (15.5 g de materia activa/ m^3 /día) y la presencia de los agentes tensioactivos aniónicos redujo el efecto tóxico de los catiónicos, aunque no lo suprimió totalmente.

Otros estudios sobre la degradación de compuestos detergentes con cultivos puros, como los realizados por Payne en Grecia (1963), fueron hechos con bacterias. Una bacteria (Cl2B) creció pobremente sobre alcoholes de cadenas lineales de 6 y 8 átomos de carbón, bien sobre los de 10 y 12 átomos de carbón y lentamente, pero bien, sobre los de 14-18 átomos de carbón; inesperadamente, las células restantes de esta última oxidación crecieron sobre los alcoholes de 6, 8 y 10 átomos de carbón. Los extractos de las células adaptadas al lauril sulfato de sodio, oxidaron bien a los alcoholes de 12 átomos de carbón, siempre y cuando se usaran bajas concentraciones de sustrato. El microorganismo creció sobre bencensulfonato y las células adaptadas restantes también oxidaron al compuesto. Otra bacteria (TEG-5) creció bien sobre el tetraetilen glicol y también fue capaz de oxidar polietilen glicoles con un peso molecular hasta de 600.

Una de las pruebas que se usa comúnmente en los experimentos de biodegradación es la prueba de "river die-away". Así, en los E.U.A., Wayman aplicó esta prueba bajo condiciones aireadas y sin airear, puesto que el agua superficial se considera generalmente ai

reada y el agua del suelo, ligeramente aireada (o sea sin aire). La fuente de bacterias se tomó del Río South Platte, cerca del efluente de descarga de la Planta de Tratamiento de Denver. Las soluciones se prepararon con agua procedente del río, sin diluir o diluida hasta 100 veces con agua destilada, para dar concentraciones iniciales de 2000-5000000 de bacterias totales o bacterias coliform/ml, haciendo las pruebas en recipientes volumétricos de 1 l y usando 500 ml de agua con 25 ppm de agente tensioactivo. Se tomaron muestras periódicas, en las que se determinaron los agentes tensioactivos aniónicos usando el método modificado del azul de metileno, los agentes tensioactivos noniónicos mediante los cambios de la tensión superficial y las bacterias totales o las bacterias coliform usando la técnica de la caja de Petri.

Bajo condiciones sin airear, los alquilbencensulfonatos de cadenas ramificadas y lineales no se pudieron degradar significativamente en cortos períodos de tiempo, los alfa-sulfoalquil metil ésteres parecieron degradarse un poco mejor, pero incompletamente aún después de 1 semana, los poliglicoles condensados (usados comúnmente en preparaciones de detergentes noniónicos) se degradaron continuamente, pero lentamente, sin embargo, mejor que los 2 anteriores, y los ésteres de azúcares se degradaron prácticamente en 1 día. Bajo condiciones aireadas, únicamente los alquilbencensulfonatos no se pudieron degradar bien.

En experimentos similares, usando agua inoculada con bacterias y siguiendo el curso de la biodegradación durante un período de 30 días, Ruschenburg encontró, en Alemania, lo siguiente: el n-hexadecil sulfato se descompuso en 1 día, el hexadecansulfonato en 5 días, el bencensulfonato en 7 días y sólo el 70% del tetrapropilbencensulfonato en 20 días. Para todos los derivados de alquilo con más de 13 átomos de carbón, el tiempo de descomposición aumentó con el incremento del número de átomos de carbón y para los aductos de alcohol primario de C_2 -óxido de etileno, la susceptibilidad a la biodegradación disminuyó en proporción al incremento de la longitud

de la cadena de óxido de etileno.

Otra prueba de la biodegradabilidad, bajo condiciones aireadas, de los agentes tensioactivos fue conducida en unidades de operación continua de lodos activados, usando lodos domésticos, por Sweeney en los E.U.A. (1964). El método consistió en la adición del agente tensioactivo, marcado con S^{35} radioactivo, al lodo doméstico esterilizado, el cual se alimentó continuamente a un equipo combinado (de 700 ml) de aereación-sedimentación, en donde se mezcló y se ventiló con lodo activado fresco, procedente de una planta comercial que operaba sobre lodo doméstico. El tiempo de residencia fue de 6 hr y las corridas se llevaron a cabo durante 8-9 días, tiempo durante el que el contenido de la unidad de aereación se circuló continuamente a través de la unidad de sedimentación y el lodo activado se regresó a la unidad de aereación.

Se eliminó el 65-69% del tetrapropilbencensulfonato y casi el 99% de un n-alkilbencensulfonato. De 30 a 50% del n-alkilbencensulfonato se oxidó lo suficiente para que el S^{35} apareciera como sulfato inorgánico. La biodegradabilidad de los alkil sulfatos presentó las mismas características que la de los alkilbencensulfonatos. También se observó una disminución en la biodegradabilidad con el incremento del peso molecular o por el movimiento del grupo fenilo hacia la mitad de la cadena. Cuando las corridas de las pruebas se hicieron con el agua de un lodo usado con anterioridad, existió una eliminación del período de inducción, lo que condujo a menos diferencias en la biodegradabilidad de los diferentes alkilbencensulfonatos, atribuidas dichas diferencias a la inhibición de los microorganismos. Por otro lado, Hitzman propuso la adición de microorganismos adicionales para disminuir el período de inducción, obteniéndose así una mayor reproducción entre las diferentes muestras.

En Alemania, Koelbel realizó pruebas de biodegradabilidad usando un cultivo diluido de Escherichia coli O-111 o de bacterias de lodos y determinando la actividad del azul de metileno, la deman

da biológica de oxígeno y el espectro ultravioleta. Los anillos de benceno, naftaleno y bifenilo retrasaron grandemente la degradabilidad, previniendo la oxidación de la cadena alquilo. Los p(2,2-di-n-alcuiletil)bencensulfonatos y el tetrapropilbencensulfonato resultaron degradados ligeramente y con dificultad y los p(N-metil-n-alcil)anilidasulfonatos (con cadenas acilo de C_{10-16}) se degradaron completamente. La acción de retraso del grupo $CONCH_3$ disminuyó con el incremento de la longitud de la cadena. Las bacterias mixtas de lodos degradaron mejor que la Escherichia coli O-111 pura y fueron capaces de degradar anillos de benceno.

Un estudio de los intermediarios de la degradación biológica de los n-alcilbencensulfonatos, conducido en una planta de laboratorio de lodo activado, fue hecho por Wickbold en Alemania. De las fracciones obtenidas por medio de la extracción, se encontró que más del 90% del producto había sufrido degradación, a tal extensión que ya no era agente tensioactivo, y la baja cantidad residual del agente tensioactivo tenía como principal constituyente al 5-fenildodecansulfonato. La oxidación biológica comenzó en el extremo de la cadena alquilo, dando como resultado la formación de los ácidos mono- y dicarboxílicos, los cuales también contenían cantidades variables de grupos OH. El anillo de benceno se partió cuando procedió la oxidación. El tiempo de vida media de los sulfonados alifáticos que se formaron, pareció ser corto y esta fracción, por lo tanto, no tuvo importancia. Bajo las condiciones de lodo activado, la mitad del total de los alcilbencensulfonatos se mineralizó totalmente y los puentes de C-S se partieron únicamente un poco antes de la mineralización.

Dronkers sugirió que el dodecil sulfato se degradaba más rápidamente que el dodecilsulfonato debido a que el grupo sulfato era atacado biológicamente, junto con la cadena alquilo. Según esto, debería esperarse que se formara el correspondiente alcohol dodecílico, pero el hecho de que no haya sido encontrado, se atribuye a que es degradado tan rápidamente como se forma.

Con respecto a los estudios de biodegradación de los apentes tensioactivos noniónicos, Pitter llevó a cabo una prueba sobre detergentes del tipo de poli(oxietileno), usando la determinación volumétrica de la demanda biológica de oxígeno y el análisis con el azul de metileno, en agua modelo inoculada con lodo activado (10-70 mg/l de sustancia activa) a pH 7.2, durante 20 días. Los detergentes sulfatados de poli(oxietileno) resultaron resistentes no sólo a la descomposición biológica, sino también a la hidrólisis biológica del grupo OSO_2Na , conservando parcialmente su carácter aniónico.

En los E. U. A., Vath encontró que el aducto de un alcohol primario lineal con óxido de etileno perdía el 95% de su actividad superficial dentro de 8 días en la prueba de "river die-away" y en 1 día en un lodo activado, degradándose la cadena del óxido de etileno, y el aducto de alquilfenol-óxido de etileno se degradaba significativamente más despacio. Sobre este último, Steinle encontró que la posición del ataque en la cadena lineal tenía un gran efecto sobre la degradación; el ataque normal o primario guió a una mayor velocidad de desaparición que el ataque secundario. Huddleston comprobó lo anterior.

Para hacer un estudio de campo de las velocidades relativas de biodegradación, Hanna distribuyó diferentes tipos de detergentes a los residentes del estado de Brookside, cerca de Columbus, Ohio. El área se encontraba abastecida con una planta de tratamiento de lodos. En un período inicial de Diciembre a Enero, cuando los residentes usaron detergentes escogidos por ellos mismos, se obtuvo una eliminación promedio de sustancia activa de azul de metileno del 52%. Durante Febrero y la primera quincena de Marzo, cuando se suministró exclusivamente propilbencensulfonato, las eliminaciones disminuyeron a 32.8 y 7.2%, respectivamente. Durante 5 períodos subsecuentes, cuando se suministró exclusivamente n-alkilbencensulfonatos, las eliminaciones fueron 32.5, 70.2, 87.1, 93.5 y 85.3%, respectivamente. En Holanda, de Jong realizó experimentos similares.

Edeline propuso un procedimiento rápido para medir la biodegradabilidad, el cual establece la velocidad de degradación, la cantidad de detergente adsorbido sobre la masa de los microorganismos y la cantidad de detergente no degradable, en Bélgica (1965). Un lodo sintético se circuló a través de una cama que contenía bacterias y la cual estaba soportada sobre una columna (1.10 m de altura) de piedra arenisca molida (10-30 mm). Para eliminar cada traza del detergente, la cama se lavó con una solución de NaCl (9 g/l) durante 1-2 hr. Un blanco de lodo sintético, el cual no contenía agente tensioactivo, se pasó al principio del período de recirculación y al final de él, con el fin de determinar la demanda biológica de oxígeno de los 5 días. Una comprobación similar con una muestra que contenía 20 mg/l de detergente, mostró el efecto del detergente sobre el funcionamiento de la cama.

Existen otros métodos para evaluar la biodegradabilidad de los agentes tensioactivos, como los propuestos por Klein en los E.U.A. Los experimentos a escala de laboratorio se hicieron con filtros de velocidad normal de goteo y en unidades de lodo activado, usando condiciones de carga, tanto continuas como intermitentes. Los experimentos a escala de campo se llevaron a cabo en tanques sépticos de filtración. La biodegradabilidad de las muestras se evaluó en 3 estanques convencionales de estabilización (de 4000 gal de capacidad cada uno) y en unidades a escala de laboratorio (de 1 l) de crecimiento de algas.

La eliminación de un n-alquil sulfato fue del 97% en sistemas de campo (tanques sépticos de filtración), estuvieran inundados o no lo estuvieran, y del 93% en estanques convencionales de estabilización, comparadas con el 75 y 40%, respectivamente, para el propilbenzensulfonato. El propilbenzensulfonato probó ser 5-8 veces más resistente al tratamiento que los alquilsulfonatos. El alcohol sulfato (alcohol de sebo o de coco) resultó casi completamente degradado en todos los sistemas estudiados. Usando también un tanque séptico de filtración, Kelly encontró el siguiente orden de

biodegradabilidad: lauril sulfato de sodio>alcansulfonatos de sodio>alquilbencensulfonatos>tetrapropilbencensulfonato.

Otro tipo de prueba de biodegradabilidad, como el propuesto por Oba en Japón, es el almacenamiento aireado en un pozo negro. Todos los n-alquilsulfonatos mostraron más del 80% de biodegradación dentro de 24 hr y probaron ser más biodegradables que los alquilbencensulfonatos en este tipo de prueba. Se encontró que las bacterias obtenidas del pozo negro crecían sobre un medio sintético que contenía 0.2-78% de n-alquilsulfonatos.

Un estudio acerca de los efectos de varios detergentes sobre la digestión aireada de un lodo activado fue hecho por Maurer en los E.U.A. Los alcohol sulfatos se degradaron fácil y completamente. Los alfa-sulfoésteres de ácidos grasos no se degradaron, pero no tuvieron ningún efecto adverso sobre la digestión de las bacterias. Los alquilbencensulfonatos de cadenas ramificadas no se degradaron y desbarataron el proceso normal de digestión. En este tipo de proceso, pero sin aire, Eldib probó que los agentes tensioactivos anfotéricos del tipo de β -aminopropionato, Deriphats, eran $\geq 88\%$ biodegradables.

En Inglaterra, Tarring mostró, con la ayuda de una prueba que envolvía el almacenamiento del producto en agua de río durante 35 días, que existía una relación inversa entre el número de grupos metilo por molécula del n-alquilbencensulfonato y su grado de degradación y que el contenido que no fuera anillos de benceno, también afectaba el grado de biodegradación. En una prueba acelerada, la cual requirió únicamente 7 días, se encontró que a mayor peso molecular, más rápida degradación. Cuando se hizo una gráfica del tiempo tomado para degradar el 50% de cada producto (vida media) vs el número de átomos de carbón en las cadenas laterales, se encontró que, aunque la velocidad de degradación aumentaba con el incremento de la longitud de la cadena lateral, el grado final de degradación era el mismo para todos los productos.

También Osburn hizo pruebas similares con aductos de al-

quilfenol-óxido de etileno, usando muestras de 20 ppm de detergente, en los E.U.A. La recuperación de las muestras se hizo usando la cromatografía de adsorción, la extracción con CHCl_3 y el desalojamiento de la espuma durante un período de 30-35 días. Las muestras se analizaron por medio de las espectroscopías ultravioleta o infrarroja. La degradación de la cadena alquilo fue vía ácidos carboxílicos y la degradación de la cadena de éter tomó lugar sólo cuando la cadena contenía ≤ 10 unidades de óxido de etileno. Los resultados obtenidos mediante la medición ultravioleta fueron más altos que los obtenidos por medio del procedimiento del $\text{Co}(\text{SCN})_2$; esto hizo ver la necesidad de comprender el mecanismo de degradación, con el fin de evaluar que tan confiables son las pruebas usadas en los estudios de degradación de los detergentes. Smithson encontró que se obtenían los óptimos resultados de degradación de los aductos de alquilfenol-óxido de etileno, siempre y cuando el fenol fuera atacado cerca de la cadena lateral.

Bajo las condiciones de un tanque de Warburg, Brink encontró que el n-dodecil sulfato y los alquilbencensulfonatos secundarios de C_{11-14} eran oxidados completamente a CO_2 y H_2O , sobre la base del consumo de oxígeno, lo que se comprobó con cultivos microbianos marcados con C^{14} . Por otro lado, en Checoslovaquia, Kulovane probó que los ésteres de sacarosa y ácido graso se degradaban mejor que los n-alquilbencensulfonatos, considerando la velocidad de descomposición y la disponibilidad de carbón. En la determinación de la demanda biológica de oxígeno, se eliminó más del 90% de la demanda química original de oxígeno después de un período de incubación de 5 días, con más del 50% de oxidación, y la biodegradación tuvo lugar aún a 2% (en relación al contenido de lodo activado seco) de detergente, bajo condiciones aireadas.

Otros estudios de la biodegradabilidad, tanto a escala de laboratorio como en pruebas de campo, sobre un aducto de octilfenol-óxido de etileno (OPE-10) fueron hechos por Lashen en los E.U. A. La aclimatación de la microflora del río Delaware, arriba de Pi-

ladelfia, ocurrió naturalmente, presentando una rápida y extensa de gradación del OPE-10. Estos estudios demostraron que la aclimatación de la microflora de un río a un agente tensioactivo depende de la presencia de éste en esa muestra del río. La adición repetida de agente tensioactivo o la transferencia en serie a muestras de agua del río, las cuales ya habían degradado al agente tensioactivo, aumentó la velocidad de degradación.

Para las pruebas de campo, el OPE-10 se bombeó directamente dentro de las unidades de aereación, en cantidades proporcionales a los flujos de los lodos. Se probó la demanda biológica de oxígeno, los sólidos suspendidos (en las unidades de aereación y en los lodos crudo y purificado), el pH, el oxígeno disuelto en las muestras compuestas; para la estimación del agente tensioactivo, se aplicaron los métodos del tiocianato de cobalto y la cromatografía de capa fina. El OPE-10 se degradó en 90% o más. En Inglaterra, Patterson encontró, usando una prueba similar, que se degradaba el 50% del OPE-10 (5 mg/l) en 6 semanas; esta degradación provocó un incremento en el pH, lo que condujo a una más rápida velocidad de degradación.

Borstlap realizó diferentes estudios acerca de la biodegradabilidad de varios agentes tensioactivos en Alemania. Para el caso de los n-alquilarilsulfonatos, los substituyentes en el anillo de benceno (CH_3 -, CH_3CH_2 -, OH) deterioraron su tiempo de adaptación, la cantidad de residuo duro y, en menor extensión, la velocidad de biodegradación. El reemplazo de una cadena larga de alquilo por 2 cortas del mismo número de átomos de carbón, también retardó la biodegradación; cuando el anillo de benceno se substituyó por uno de tiofeno, se mejoró la adaptación.

De un análisis de los compuestos volátiles de la biodegradación después de 4 semanas, se encontró que la presencia de un anillo de benceno, de grupos alquilos ramificados y de cadenas largas de óxido de etileno retardaba la biodegradación. No se encontró ninguna diferencia entre los derivados de los alcoholes sintéticos de

C_{12-15} y los derivados de los alcoholes grasos. La biodegradación para los n-alkil sulfatos, los aductos de alcoholes primarios lineales-óxido de etileno (1:2) y los sulfatos de los aductos de alcoholes primarios lineales-óxido de etileno (1:3) fue mayor al 90%; para los aductos lineales con 30 grupos de óxido de etileno por molécula, los n-alkilbencensulfonatos y los aductos de alkilfenol-óxido de etileno (1:9) fue de 60-70%; para los aductos de n-alkilfenol-óxido de etileno (1:15) y los aductos de alkilfenoles ramificados-óxido de etileno (1:9-15) fue de 50%. El ataque biológico tomó lugar en ambos extremos de los derivados de los alcoholes y de los n-alkilfenoles, pero únicamente en el sitio hidrófobo de los derivados de los alkilfenoles con cadenas ramificadas.

En Italia (1968), Rismondo estudió la degradación de algunos agentes tensioactivos en un medio sin aereación. El sistema consistió en un tanque dividido en 4 secciones y el cual contenía un lodo artificial formado de caseína, extracto de carne, urea, NaCl, $CaCl_2$ y $MgSO_4$. La superficie del tanque estaba cubierta con una capa de parafina, con el fin de asegurar las condiciones sin aire. Los n-alkilbencensulfonatos, altamente biodegradables bajo condiciones aireadas, se degradaron en un máximo de 20% después de 3-6 hr de retención en el tanque.

Con respecto a este tipo de agentes tensioactivos, Ciattò ni encontró que, para concentraciones abajo de ciertos valores límites, todas las mezclas de los isómeros de los n-alkilbencensulfonatos de C_{10-15} eran biodegradables. Para cada homólogo de los n-alkilbencensulfonatos, el período de aclimatación de los microorganismos y el tiempo de la degradación total aumentaron con el incremento de la concentración hasta un valor máximo, "concentración límite", después del cual se inhibió la degradación. Este valor límite dependió de la temperatura, del pH, de la aclimatación de los microorganismos y, especialmente, del medio biológico. Los valores de las concentraciones límites disminuyeron rápidamente con el incremento del peso molecular de los homólogos.

Experimentos conducidos en una cuenca de 150 cc, hechos por Hubber en Alemania, demostraron que los factores más importantes en la biodegradación de los agentes tensioactivos eran la sustancia activa de azul de metileno y el período de contacto. El valor límite para la máxima sustancia activa de azul de metileno de la carga del lodo activado fue de 2.1 kg por kg de sustancia seca para el dodecilsulfonato y de 1.8 kg por kg de sustancia seca para el tetrapropilensulfonato.

Por otro lado, Kaplin uso un canal elíptico de plástico vinílico, el cual contenía agua (45 l) mantenida en movimiento regulado por medio de una rueda de paletas, para hacer estudios sobre la descomposición de los agentes tensioactivos. En los experimentos con lodo activado, se uso una capa (5 cm) de los depósitos del río Tuzlov, U.R.S.S., la cual se había obtenido recientemente, y el canal se llenó hasta el borde con el agua del río y con la cantidad específica del agente tensioactivo.

Otra prueba de laboratorio sobre la degradabilidad de los agentes tensioactivos aniónicos fue hecha por Petre en Italia. Para esto, a un embudo de separación de 500 ml, el cual contenía al lodo activado (menos de 3 mg/l de sustancia activa), se le añadió agua natural o acondicionada y la cual contenía 20 mg/l de detergente. El agua acondicionada se preparó por medio de la disolución de 3750 mg de peptona de caseína, 2500 mg de extracto de carne, 650 mg de urea, 150 mg de NaCl, 100 mg de CaCl₂ y 50 mg de MgSO₄ en 1 l de agua, diluyendo después a 24 l. Después de 24 hr de aereación y de 2 hr de sedimentación, se eliminó la parte superior y se agregó una nueva cantidad de agua que contenía detergente, repitiendo el proceso 7 veces. Se tomaron muestras desde el licor inicial, después de añadir el detergente y antes de introducirlo en el recipiente de reacción, hasta después de 5 hr de retención del licor superior.

En experimentos similares con alquilbencensulfonatos degradables, Janecke encontró, en Alemania (1969), que los tiempos de adaptación, hasta el final de la degradación, diferían en duración

y algunas veces resultaban muy grandes. El tiempo de adaptación se puede reducir por medio de la adición de un núcleo adaptable al comienzo del crecimiento del lodo activado o, en algunos casos especiales, mediante la adición del detergente después de la completa formación del lodo activado.

Más recientemente, se han hecho estudios acerca de los mecanismos iniciales de degradación de los diferentes agentes tensioactivos, como el realizado por Patterson en Inglaterra (1970). En él se demostró que, en el caso de los fácilmente degradables aductos de alcoholes-óxido de etileno, procedían simultáneamente 2 mecanismos: la fisión de la molécula en las partes hidrófoba e hidrófila y la rápida oxidación del grupo hidrófobo. No ocurrió ninguna fisión en el caso de los aductos de alquifenol-óxido de etileno, siendo la ruta más usual la oxidación lenta y la hidrólisis simultánea de los grupos alquilo, del anillo aromático y de la cadena etoxi; ocasionalmente y a un menor pH, la hidrólisis de la cadena etoxi procedió a una mayor velocidad.

Por otro lado, en Holanda (1971), Novi uso la prueba del lodo activado con agentes tensioactivos noniónicos (25 mg/l) y con alquilbencensulfonatos (7.5 mg/l), marcados radioactivamente, para estudiar los mecanismos de biodegradación. Los experimentos duraron 7 días, tiempo durante el cual se determinó la producción de $^{14}\text{CO}_2$, la actividad del C^{14} en la solución y, al final del experimento, el C^{14} unido al lodo activado. Inicialmente, el lodo activado tomó muy rápidamente al aducto de alcohol graso-óxido de etileno y sin producción significativa de CO_2 . El proceso subsecuente, el cual fue más lento, comenzó en la cadena alquilo y fue interrumpido cuando se había degradado una parte principal de ella. Los intermedios hidrófilos resultantes se describieron grandemente del lodo activado, pero después de algún tiempo, se degradaron por lo menos tan rápidamente como la cadena alquilo. La degradación de la cadena alquilo, así como también la del óxido de etileno, se retardó por el incremento de la longitud de la cadena de óxido de etileno.

Para el caso de los agentes tensioactivos aniónicos, Gordon uso un sistema con un lodo activado bajo condiciones aireadas y en el que el detergente era la única fuente de carbón, en los U. A. La biodegradación se siguió por medio de las pérdidas de carbón y de la substancia activa de azul de metileno y por la formación del $\text{SO}_4^{=}$. El alcohol sulfato (alcohol de sebo) se degradó rápida y completamente y los alcohol éter sulfatos, no tan rápidamente. La reducción en la substancia activa de azul de metileno fue rápida para los alfa-sulfoésteres, pero la pérdida de carbón y la formación del $\text{SO}_4^{=}$ fueron incompletas, probablemente debido a la formación de un intermediario resistente de sulfosuccinato.

En Alemania (1972), Anastasiu encontró que la rápida biodegradación de los alquil sulfatos, comparada con la de los alquil-arilsulfonatos y con la de los alquilsulfonatos, se debía a 2 diferentes mecanismos de biodegradación. Los alquilsulfonatos y los alquilarilsulfonatos fueron degradados por medio de la oxidación-beta, mientras que los alquil sulfatos, mediante la hidrólisis, debida a las sulfatasas, de las ligaduras S-O-C.

Por último, en Inglaterra (1973), Cain hizo un estudio acerca de los microorganismos capaces de crecer sobre los alquilbencensulfonatos de C_{1-14} y el cual reveló las diferentes rutas disponibles para el metabolismo. La biodegradación procedió por ≥ 5 diferentes mecanismos: (a) oxidaciones omega y beta de la cadena lateral, pero sin metabolismo de los núcleos aromáticos; (b) oxidaciones omega y beta de la cadena lateral, con la hidrólisis simultánea del grupo sulfonato, seguida por la división orto del anillo aromático; (c) oxidaciones alfa y beta de la cadena lateral, con una subsecuente división del núcleo (no necesariamente); (d) eliminación del grupo sulfonato del anillo aromático; y (e) un metabolismo iniciado en el núcleo aromático, a través del grupo sulfonato.

CAPITULO VI
CONTAMINACION

- 1.-Contaminación del Agua
- 2.-Efectos Tóxicos Sobre la Vida Acuática
- 3.-Eliminación del Agua Contaminada

1.-Contaminación del Agua

Prat reportó que las concentraciones de los detergentes en el río Sena estaban entre 1 y 2.5 ppm, en 1962. En 1963, Renn hizo una extensa investigación de los residuos de los detergentes aniónicos (alquilbencensulfonatos) en las corrientes de agua del estado de Maryland y Vauck notó la contaminación debida a los agentes tensioactivos sintéticos en el río Elba Superior.

Por otro lado, en 1964, Huber tomó mensualmente muestras del agua del río Bavaria, durante un período de 14 meses. Las muestras se tomaron de 24 posiciones diferentes, incluyendo lugares antes de las plantas de tratamiento de lodos y después de ellas. Estas muestras se conservaron mediante la adición, inmediatamente después de la toma, de 10 mg/l de $HgCl_2$ y los detergentes aniónicos se determinaron usando el método de Longwell y Maniece. Sólo 4 lugares presentaron valores promedio superiores a 0.6 mg/l de substancia activa de azul de metileno y la gran mayoría contenía menos de 0.2 mg/l. Tres sitios estuvieron arriba de límite, 1 mg/l, para la formación de espuma.

El análisis de las corrientes de agua del suelo de los condados de San Bernardino y Riverside, hecho por Warne en 1965, demostró que los detergentes del tipo de los alquilbencensulfonatos eran los responsables del espumado de las corrientes de agua. Eden encontró, en Inglaterra, una concentración de aproximadamente 0.5 ppm de alquilbencensulfonatos en el agua destinada para beber y la cual provenía de los ríos. También Patterson investigó la concentración de los detergentes aniónicos en las aguas británicas, en 1966. Las concentraciones variaron de aproximadamente 0.1 mg/l para una gran mayoría de las muestras, a 1.6 mg/l para 2 muestras, con un promedio de 0.4 mg/l.

Basándose en los resultados obtenidos del análisis de 111 muestras, procedentes de 50 corrientes de Checoslovaquia, Hanusova encontró que la contaminación promedio debida a los detergentes aniónicos, la cual no llegaba a los 500 $\mu\text{g}/\text{l}$, permanecía en un nivel permisible. Sin embargo, los valores máximos, que en algunos lugares alcanzaban el 500% del promedio, provocaron la formación de espuma.

Tanto Muzzi como Laudati, analizaron el agua potable de 14 acueductos y 20 pozos de Roma. La cantidad de detergentes aniónicos varió de 0.0 a 0.14 mg/l de alquilbencensulfonatos. En el 23% de las muestras, el contenido fue prácticamente de cero y en el 75% de ellas, de menos de 0.03 mg/l . Los valores altos se encontraron principalmente en las corriente de agua de los pozos.

Antes de la substitución de los detergentes de alquilbencensulfonatos por los de alquilados lineales sulfonados, un estudio, hecho por Starr, de las principales corrientes de agua de Winsconsin, demostró que éstas contenían menos de la cantidad permitida (0.5 mg/l) en el agua para beber. De las 393 muestras analizadas, únicamente 11 excedieron este patrón y 7 de las 11 provenían del río Root, el cual se sabía que estaba recibiendo un tratamiento inadecuado de lodos. En 1967, Lawton reportó que estas concentraciones disminuyeron con el cambio.

Sullivan hizo un estudio sobre los niveles de los agentes tensioactivos en el río Illinois, durante el período de 1959 a 1966. La primera fase del programa controlado, nombrada de los "alquilbencensulfonatos o pre-alquilados lineales", abarcó de 1959 a 1965. Sobre el análisis de 279 muestras, se encontró un valor medio de 0.56 mg/l de substancia activa de azul de metileno, el cual fue excedido de Octubre a Marzo, con un máximo de 0.87 mg/l en Febrero y un mínimo de 0.42 mg/l en Abril. El segundo período, llamado de los "post-alquilados lineales sulfonados", cubrió de Julio de 1965 a Junio de 1966 y se llevó a cabo con el fin de detectar el cambio a los alquilados lineales sulfonados. Del análisis de 99 muestras,

se encontró una menos variable curva de concentración, con un valor medio de 0.22 mg/l de sustancia activa de azul de metileno, un máximo de 0.30 mg/l en Noviembre y un mínimo de 0.13 mg/l en Mayo.

En 1968, Szebelledy reportó la contaminación de las corrientes de agua del río Danubio (Hungría) debida a los detergentes. Por otro lado, de la determinación de los agentes tensioactivos en las corrientes de agua del área de Padua (Italia), Perin encontró una concentración máxima de 0.095 ppm, la cual correspondió al 10% de la concentración de los agentes tensioactivos aniónicos.

La contaminación del agua en la República Federal de Alemania varía de acuerdo a los grados de población e industrialización, lo que se demostró mediante las tomas quincenales de muestras a lo largo del río Rin, en 5 puntos diferentes. Después de la sustitución de los detergentes duros por los blandos, las cantidades de detergentes en las corrientes de agua del río Rin disminuyeron de un promedio de 5-6 a 2-3 mg/l. Además de lo analizado por Hushman, Huber encontró, en 1969, que hubo una disminución de la sustancia activa de azul de metileno de 20.9 a 78.6%.

Un muestreo, hecho por Perlmutter en 1970, de los pozos de observación de pocas profundidades y diámetros pequeños y de los pozos para suministro público de Long Island, New York, demostró que los detergentes se encontraban distribuidos a través de casi todo el espesor del subsuelo. Las concentraciones de los detergentes en todas las muestras del agua de los pozos fue de menos de 0.02 mg/l a aproximadamente 5 mg/l y en las muestras del agua de los pozos para suministro público, de aproximadamente 0.1 a 1.3 mg/l.

De una serie de identificaciones analíticas de las corrientes de agua de los ríos soviéticos, Hozhaev encontró que las concentraciones de los agentes tensioactivos estaban abajo de la máxima concentración permitida, si ésta se tomaba como de 0.5 mg/l, pero que existía una tendencia al incremento. Por otro lado, Mann observó que los niveles de los agentes tensioactivos variaban de 0.1 mg/l en los estuarios de los ríos largos, a 0.3 mg/l en los lu-

garas después de las descargas de las corrientes del agua de desperdicio. Esto último lo comprobó Bock al analizar las corrientes de agua de los ríos Elba y Eider, en 1971.

2.-Efectos Tóxicos Sobre la Vida Acuática

Maldura estudió la acción tóxica de los alquilarilsulfonatos sobre la trucha arco iris (*Salmo gairdnerii*) en Italia (1961). Los experimentos se llevaron a cabo en una incubadora con agua caliente, a una temperatura de 10-12°C, un pH de 7.9 y con un contenido de oxígeno de aproximadamente 10 mg/l. El número de muertes no se vio afectado cuando los huevos fecundados se expusieron a los detergentes durante muchos días. Después de 24 hr de exposición a una concentración de los detergentes del 0.05%, las truchas en cría no presentaron alguna muerte. A esta concentración, ocurrió el más alto número de muertes, 62% después de 6 hr de exposición, un poco antes de que los peces se pudieran alimentar por ellos mismos; después, la resistencia hacia los detergentes empezó a aumentar con la edad. A una concentración de los detergentes del 0.09%, ocurrió el 100% de número de muertes para los grupos de todas las edades, después de 1.5 hr de exposición.

En contraste al tetrapropilbencensulfonato, cuyo nivel tóxico para la carpa (*Cyprinus carpio*) fue de 15 mg/l, Luedeman en contró, en Alemania (1963), que los niveles tóxicos, hacia los mismos peces, de los detergentes fácilmente biodegradables eran: seododecilbencensulfonato de 5 mg/l, un alquilbencensulfonato de 7 mg/l y dodecil sulfato de 28-32 mg/l.

También Marchetti calculó los niveles tóxicos, pero sobre la *Cerassius auratus* y la *Salmo gairdnerii*, de varios agentes tensioactivos, en Italia (1964). Así, los niveles tóxicos fueron: n-alquilarilsulfonatos de 7.5-10 ppm, alquilarilsulfonatos de cadenas ramificadas de 18.9-38.5 ppm, alquil sulfatos de 13.16-43.7 ppm, polietilen glicoles de 2500 ppm, compuestos cuaternarios de amonio de 6-8.5 ppm, laurato de alcanolamina de 16.4 ppm, aductos de aceite de ricino-óxido de etileno de 2500 ppm, aductos de óxido de etileno

con octil- y con nonilfenol de 5.2-650 ppm y derivados de sacarosa de 215-1230 ppm. Estos valores se obtuvieron durante un período de observación de 16 hr.

También se han investigado los efectos de los detergentes sobre las algas acuáticas, como lo hizo Matulova en Checoslovaquia (1965). La *Chlamydomonas gelatinosa* resultó más sensible que las algas *Scenedesmus abundans* y *Chlorella sacharophita*. Se observaron efectos desfavorables con 9 mg/l de alquil sulfatos, 7 mg/l de alquilbencensulfonatos, 0.1 mg/l de bromuro de cetilpiridina, 25 mg/l de di-isobutilbencensulfonato y 5 mg/l de un aducto de 20 moles de óxido de etileno con 1 mol de una mezcla de los alcoholes cetílico y oléico y las dosis letales fueron de 111, 70, 2, 200 y 200 mg/l, respectivamente.

Otros estudios acerca de la toxicidad de los detergentes fueron llevados a cabo por Bardach en los E.U.A. Concentraciones de 0.5-10 ppm de los detergentes que contenían alquilbencensulfonatos de cadenas lineales o ramificadas, provocaron la destrucción de los receptores químicos, destruyendo así su acción receptora, de los peces *Lepomis natalis*. La velocidad de la desintegración celular varió con los cambios en la concentración del detergente y en el tiempo de exposición.

Los efectos de los alquilbencensulfonatos y del tetrapropilbencensulfonato, en concentraciones en las que redujeran a la tensión superficial del agua a 50 dinas/cm, sobre los peces cypriónidos fueron determinados por Block en Alemania (1966). Sus efectos tóxicos se debieron probablemente a la combinación de las reducciones de la tensión superficial y del pH. En Inglaterra, Eden propuso que el aspecto más serio de la contaminación del agua por los detergentes era la reducción de la transferencia de oxígeno a través de la interfase aire-agua.

Haciendo uso de los límites medios de tolerancia, calculados de pruebas preliminares sobre 5 especies de peces (durante un período de 4 días), de los alquilbencensulfonatos y de los alcuila-

dos lineales sulfonados, Thatcher estudió los efectos tóxicos de estos detergentes en los E.U.A. De los resultados obtenidos, los peces *Notropis Atherinoides* fueron los más sensibles, mientras que los peces *Ictalurus melas*, los más resistentes. También se observó que existía una diferencia entre las formas de matar de estos detergentes. Mientras que para los alquilbencensulfonatos la mayoría del número de muertes ocurrió en los 2 primeros días, para los alquilados lineales sulfonados también ocurrió en el tercero y cuarto días. En experimentos similares, pero sobre el pecécillo tronco (*Princephales promelas*), Pickering encontró, sobre la base de las pruebas durante 9 días, que los alquilados lineales sulfonados eran 2 veces más tóxicos que los alquilbencensulfonatos.

Chivala comprobó, en Alemania (1967), que el efecto tóxico sobre los peces de los detergentes sintéticos no era específico, sino que dependía de su actividad superficial. Cuando la tensión superficial se redujo a 50 dinas/cm, las agallas de los peces se dañaron y se perturbaron irreversiblemente. Pitter corroboró estos hallazgos en Checoslovaquia.

Mann hizo estudios, en Alemania, acerca de los efectos tóxicos de los detergentes en cantidades subletales. A una concentración de 5 mg/l de dodecilbencensulfonato, el 25.8% de los espermatozoides de la trucha perdieron su movilidad, mientras que a 10 mg/l, la pérdida aumentó a 32.9%. Una solución al 20% mató al 50% de los huevos fecundados de la trucha dentro de unos cuantos días después de la fecundación y una solución más débil, 5 mg/l, mató al 50% después de 3 semanas. Aunque los huevos de la carpa también se vieron afectados por la presencia del detergente, el número de muertes fue de 9.5% para 3 mg/l y de 17.4% para 5 mg/l, mientras que en los huevos incubados normalmente fue de 2-3%. Estos efectos tóxicos aumentaron por una deficiencia de oxígeno.

En Alemania, Hamm investigó la toxicidad de varios detergentes sobre la trucha arco iris y sobre la carpa. La toxicidad entre los aductos del mismo grupo de alcoholes grasos con óxido de e-

tileno, disminuyó con el incremento del contenido de óxido de etileno, es decir, con el incremento del peso molecular. Además, la toxicidad de los compuestos con el mismo contenido de óxido de etileno, disminuyó con el decremento de las longitudes de las cadenas hidrófobas del hidrocarburo. Se observó una disminución en la toxicidad de los aductos de óxido de etileno en el siguiente orden: alcohol oléico, alcohol estearílico, alcohol graso de coco, isotridecanol, tributilfenol; todos los compuestos contenían 10 moles de óxido de etileno, excepto el de isotridecanol, el cual contenía 8.

Según los efectos de los compuestos, éstos se pueden dividir en 2 grupos: al primer grupo pertenecen los aductos del alcohol graso con 2, 5 y 10 unidades de óxido de etileno, los aductos del isotridecanol con 5 y 8 grupos de óxido de etileno y el aducto de tributilfenol con 10 unidades de óxido de etileno. Estos compuestos, a altas concentraciones, trabajan rápidamente y a menores niveles tóxicos, los efectos son rápidos, pero pueden ser reversibles. Al segundo grupo pertenecen los aductos del alcohol graso con 15, 20 y 25 grupos de óxido de etileno, los aductos del alcohol oléico con 5, 10, 15, 20 y 25 unidades de óxido de etileno y el aducto del alcohol estearílico con 10 grupos de óxido de etileno. Su modo de acción es similar a la de los detergentes aniónicos. Además, transcurre un tiempo relativamente largo antes de que el daño venga a ser evidente, pero en ese tiempo los peces son dañados tan señaladamente que no se recuperan.

Por otro lado, en Italia, Marchetti realizó estudios acerca de la pérdida total o parcial de la habilidad de nadar de la carpa dorada (*Careassuis auratus*), cuando ésta se expuso a corrientes de agua que contenían 3.5-100 mg/l de los detergentes, en 1968. El alquilbencensulfonato de cadena ramificada de C_{12} redujo la habilidad de nadar únicamente a muy altas concentraciones (más de 20 mg/l), mientras que el de cadena ramificada de C_{14} y los de cadenas lineales de C_{12} y C_{14} inhibieron la habilidad de nadar a bajas concentraciones, o sea, a las concentraciones que se encuentran normalmen

te en las corrientes de agua superficial de Italia.

Otros estudios acerca de la toxicidad de los detergentes fueron realizados por Bellan en Francia (1969) y por Nakajima en Japón (1970). Los resultados obtenidos por Bellan fueron los siguientes: las mezclas binarias de detergentes aniónicos y noniónicos (400 mg/l) mataron a la *Scolecopsis fuliginosa* dentro de 1 hr, los detergentes noniónicos (25 mg/l) la mataron dentro de 8 hr y los detergentes aniónicos (25 mg/l) la mataron dentro de 12 hr. Por su parte, Nakajima encontró que la toxicidad de algunos detergentes hacia el pez killi japonés era en el siguiente orden de disminución: polvo de alquil sulfatos, alquilados lineales sulfonados (líquido para el lavado de platos), polvo de alquilados lineales sulfonados, jabón en polvo; sus niveles tóxicos fueron de 13, 26, 96 y 530 ppm, respectivamente.

3.-Eliminación del Agua Contaminada

El principal método que se usa en la eliminación de los agentes tensioactivos de las corrientes del agua contaminada y de los lodos domésticos e industriales es el tratamiento biológico con un lodo activado. El método se basa principalmente en la biodegradación de los agentes tensioactivos y, en menor extensión, en su adsorción sobre el lodo activado. Esto ya se ha tratado extensamente en el capítulo de las propiedades y aquí sólo se tratarán algunas cosas importantes.

Así, Knopp hizo un estudio de campo acerca de la eliminación de los detergentes basados en los alquilados lineales sulfonados y los cuales estaban en uso en una escuela de los E.U.A. (1965). Para el estudio, se usó un proceso de lodo activado. La eliminación de estos detergentes fue del 90 al 95%, siempre y cuando la planta se operara satisfactoriamente. Existió una fuerte correlación (1:1) entre la eliminación de los detergentes y la eliminación de la demanda biológica de oxígeno. Con respecto a estos detergentes, Bruce mostró, en Inglaterra (1966), que podían inhibir la digestión aérea del lodo activado y que el factor gobernante parecía ser la rela

ción detergente/lodo activado. Con una relación menor al 1.5%, la inhibición fue pequeña o no existió.

Por otro lado, en la U.R.S.S. (1970), Lukinykh encontró que los agentes tensioactivos noniónicos, en comparación con los aniónicos, inhibían en un menor grado a los procesos bioquímicos. Esto se debió a una menor sorción y a una mayor velocidad de oxidación de los agentes tensioactivos noniónicos. Para los agentes tensioactivos biológicamente blandos, se obtuvo una máxima concentración permisible en las corrientes del agua de desperdicio de 5 mg/l, la cual fue 10 veces menor a la concentración en la que aparecieron perturbaciones en los procesos de purificación.

El tratamiento con ozono es otro método que se usa en la eliminación de los agentes tensioactivos. Así, en los E.U.A., Evans trató duplicadamente muestras de lodos con ozono, usando diferentes tiempos de tratamiento, con el fin de investigar el efecto de la adición del ozono sobre la degradación biológica, en 1963. El tratamiento con ozono redujo la concentración de los alquilbencensulfonatos (una dosis de 100 mg/l de ozono eliminó el 95% de la concentración original de los alquilbencensulfonatos), la demanda biológica de oxígeno y la demanda química de oxígeno (ésta se eliminó en proporción directa al agente tensioactivo eliminado). Después del tratamiento con ozono, se destruyó la resistencia de los alquilbencensulfonatos hacia la purificación natural de las corrientes de agua.

Con un tratamiento de 0.455 mg de ozono/mg de CPB-10, Malina redujo en un 70% la concentración del CPB-10 (120 mg/l); los mejores resultados se obtuvieron a un pH de 5.0. De manera similar, se redujo en 94% la concentración de un aducto de ácido graso-óxido de etileno; en este caso, los mejores resultados se obtuvieron en un medio alcalino. Por otro lado, en Polonia (1970), Zdybiewska obtuvo, por medio del tratamiento de un efluente (10 mg/l de detergente) con ozono durante 30 min, 90.2% de eliminación del $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4SO_3Na$ y 72.3% de eliminación del $n-C_9H_{19}O(C_2H_4O)_4SC_3Na$; el consumo de oxígeno fue únicamente del 20%.

Blater propuso un sistema para la eliminación con ozono de los detergentes de lodos, en Suiza (1970). Primero, en un tanque de almacenamiento, el agua de desperdicio se trató con reactivos químicos apropiados y el agua superior se bombeó hacia una cámara de purificación. La base de la cámara tenía adaptada una serie de difusores, por los cuales se bombeó ozono, el cual se elevó en forma de burbujas hacia la superficie del agua tratada. El agua del fondo de la cámara se bombeó hacia la parte superior y se regresó bajo presión, a través de una serie de regaderas, hacia la superficie del agua. La espuma producida por el elevamiento de las burbujas del ozono, se dispersó sobre la superficie. El agua purificada se pasó, a través de una salida colocada abajo de la superficie de la cámara de purificación, a un tanque de almacenamiento, con el fin de evitar la contaminación de las impurezas superficiales, y se bombeó después dentro de los canales de distribución.

En otros experimentos similares, hechos por Laskov en la U.R.S.S. (1971), se encontró que la concentración de los agentes tensioactivos era reducida rápidamente durante los primeros 5-10 min del tratamiento con ozono. Para el Nekal (dibutilnaftalensulfonato de sodio), en una concentración inicial de 5-100 mg/l, el consumo fue de 1-1.6 mg de ozono/mg de Nekal durante los primeros 10 min y la eficiencia de su uso fue de 65-85%; para un tratamiento adicional, el consumo aumentó hasta 5 mg de ozono/mg de Nekal. También la concentración del Stek (solución neutra o ligeramente alcalina al 25% de sulfonatos de sodio del petróleo, $C_{20}H_{28}SO_3Na$) disminuyó rápidamente en el período inicial del tratamiento con ozono. La velocidad de oxidación disminuyó rápidamente después de 20 min. Para concentraciones iniciales de 25-100 mg/l, se obtuvo una reducción de la concentración de $\geq 90\%$ en 30 min y, para 150-200 mg/l, en 40 min. El consumo de ozono fue más grande para las soluciones diluidas de los agentes tensioactivos.

También la oxidación de los agentes tensioactivos se puede llevar a cabo con H_2O_2 y el uso de un sol de una sal de fierro,

puede ayudar a la oxidación. Así, Wisenhauer llevó a cabo la eliminación de los alquilarilsulfonatos de cadenas ramificadas de las corrientes del agua de desperdicio, en los E.U.A. (1963). Por, ejemplo, una muestra de 400 partes de agua, la cual contenía 50 ppm de los agentes tensioactivos, se ajustó a un pH de 4 con H_2SO_4 . A esta solución, se le añadieron 1.36 partes de una solución acuosa al 10% en peso de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y 1.76 partes de una solución al 10% de H_2O_2 . Después de 30 min de reacción a 20°C, la concentración de los agentes tensioactivos fue de 5.2 ppm, después de 6 hr, de 2.7 ppm y en 24 hr, de 0.6 ppm.

La eliminación de los agentes tensioactivos se ha hecho por medio del espumado de sus soluciones. En los E.U.A., House eliminó a los agentes tensioactivos resistentes a la biodegradación mediante el siguiente método: en un tanque de sedimentación, se airearon los lodos, dejando que se asentaran después. El líquido superior se transfirió a un recipiente de fraccionación de espuma, en donde se pasó aire durante 10 min-24 hr, con el fin de producir la espuma, la cual se regresó al tanque de aereación. Por la porción inferior de la espuma, se sacó el agua, la cual contenía 1 ppm de sólidos. También en 1962, Derenk aplicó este método, reduciendo así la demanda biológica de oxígeno de los 5 días de 250 ppm (contenido promedio de agentes tensioactivos de 15 mg/l) a 12-15 mg/l; el contenido de lodo activado espeso fue de 2350 mg/l.

En 1963, Rubin redujo, usando 1.5 l de aire/mg de los agentes tensioactivos, la concentración de los alquilbencensulfonatos de 2-3.2 a 0.4 ppm. En 1964, Matsnev aplicó este método en la U.R.S.S. y Sharman en los E.U.A. Los estudios de Sharman, hechos durante 1 año, demostraron que las eliminaciones de 50-75% de los agentes tensioactivos obtenidas en el tratamiento con lodo activado, se podían aumentar hasta el 90% con este método. Las eliminaciones de la demanda química de oxígeno promediaron 75%.

Este tipo de proceso fue hecho a escala de laboratorio, por Bruner en los E.U.A. (1965), en columnas de vidrio. A relacio-

nes en volumen flujo de aire/alimentación líquida (G/F) ≥ 3 , se redujeron la demanda química de oxígeno en 25% y los alquilbencensulfonatos en 50-75%.

Cuando la alimentación se introduce en el líquido (alimentación en el líquido), el proceso representa una operación de equilibrio de una sola etapa. Newson encontró, en Inglaterra (1966), que se mejoraba el proceso con una operación de multietapas, la que se obtenía por medio de la alimentación dentro de la fase de la espuma (alimentación en la espuma).

Más aplicaciones del método anterior fueron hechas por Krygielowa en Polonia y por Banfield en Inglaterra. En la U.R.S.S. (1967), Pushkarev estudió este proceso, además de los efectos producidos por las adiciones de NaCl y KCl. Bajo condiciones óptimas, fue posible extraer el 90-98% de los agentes tensioactivos disueltos y la espuma contenía 1-3% del volumen original del agua. Los agentes tensioactivos OPE-7 y OPE-10 se extrajeron totalmente a un pH de 2-12, mientras que el jabón técnico empezó a pasarse a la espuma a un pH de 8-9. La adición de NaCl contribuyó, bajo condiciones apropiadas, a la transferencia de materias orgánicas a la espuma.

También en la U.R.S.S. (1969), Laskov encontró que se podían eliminar el 71.9% de los agentes tensioactivos aniónicos o el 78.7% de los agentes tensioactivos noniónicos de las corrientes del agua contaminada, las cuales contenían hasta 100 mg/l de los agentes tensioactivos, por medio del burbujeo de aire ($10-12 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, durante 120 min) a través de la solución y la eliminación de la espuma formada; un incremento de la velocidad del aire a $30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, tuvo un efecto despreciable sobre el grado de eliminación. Cuando la temperatura se aumentó a 40°C , aumentó el volumen de la espuma, pero no el grado de eliminación de los agentes tensioactivos, puesto que la espuma resultó inestable. El volumen total de la espuma fue de 8 l por cada m^3 de agua de desperdicio, el cual se redujo 2-3 veces mediante el calentamiento sobre espirales alimentados con

vapor. Swierzykowski encontró que la adición de salmuera aumentaba la eficiencia del proceso, en Polonia (1970).

La adición de $MgCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ o $ZnCl_2$ mejoró el proceso anterior. Así, en Jamón, Okabe pasó aire (2 l/min) a través de 500 ml de agua de desperdicio, la cual contenía 345 ppm de dodecilbencensulfonato de amonio y 0.1 mg de $MgCl_2$, durante 15 min, obteniéndose una espuma que contenía 2000 ppm del agente tensioactivo. La solución tratada contenía 5 ppm del dodecilbencensulfonato de amonio; en cambio, cuando el proceso se llevó a cabo sin el $MgCl_2$, el contenido del agente tensioactivo fue de 100 ppm. Arpino en Italia y Wada en Jamón, también usaron el método en 1972.

Una pequeña variación al método anterior fue propuesta por Chain en los E.U.A. (1962). El detergente se trató con una mezcla de una amina, un líquido orgánico y un ácido y se introdujo aire a través de la solución. El detergente separado flotó sobre la superficie del lodo activado, de donde se eliminó. El lodo activado se sacó del fondo del tanque.

La adsorción sobre carbón activado también ha sido usada para la eliminación de los agentes tensioactivos, como lo hizo Kotulski en Polonia (1962). Para bajar el contenido (de 5 a 0.5 mg/l) de dibutilnaftalensulfonato o de querilbencensulfonato de sodio fue necesario usar 100 mg de carbón activado por litro de agua. Cuando se usaron carbones finamente molidos, fue suficiente un contacto de 15 min para una adsorción efectiva. De la misma manera, en 1966, Bratescu uso carbón activado, con un tiempo de contacto de 10 min, para disminuir el contenido de los alquilbencensulfonatos de sodio, de 39 a 7.3 mg/l, de las corrientes del agua contaminada de Italia.

Chevenchenko encontró, en la U.R.S.S. (1970), que el carbón activado era el mejor adsorbente para la eliminación de los agentes tensioactivos del agua potable. En 1971, Akhmedov uso al carbón activado A-5 para adsorber a los agentes tensioactivos del agua de desperdicio de una planta textil. Con una altura óptima de 5-10 cm de carbón activado, una velocidad de filtración de $1 \text{ m}^3/\text{hr}$

y una concentración inicial de Nekal de 260 mg/l, se obtuvo una máxima eficiencia de adsorción de 82-83%.

También la eliminación de los detergentes se ha llevado a cabo mediante la precipitación con cal, como lo hizo Kotulski en Polonia (1962). Así, por medio de la adición de 10 g/l de CaO al agua que contenía 25-100 mg/l de dibutilnaftalensulfonato de sodio, se eliminó más del 80% del detergente dentro de 24 hr; en 10 días, la eliminación fue de aproximadamente 95%.

El método anterior fue usado, en combinación con la adsorción, por Kresta en Checoslovaquia (1964). Los experimentos para probar la eliminación del dodecilbencensulfonato de sodio se llevaron a cabo sobre soluciones puras, efluentes de lavado y efluentes de lavado diluidos con agua de enjuagado. El FeCl_3 resultó mejor coagulante que el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. En la región alcalina, se coaguló el 85% del detergente, pero se necesitó una alta dosis de coagulante, el lodo fue difícil de desaguar y no se eliminaron los fosfatos. La coagulación con CaCl_2 resultó más efectiva, ya que se eliminaron el 95% del detergente y el 80% de los fosfatos y se disminuyeron en 70% la demanda química de oxígeno y en 75% la demanda biológica de oxígeno; la desventaja fue su alto costo. Koubik usó el método con CaCl_2 .

Algunos polielectrólitos de resinas, como los copolímeros de anhídrido maléico y ácidos policarboxílicos insaturados, fueron usados como coagulantes efectivos por Fields en los E.U.A. Por ejemplo, la adición de 0.25% de un polielectrólito de una resina (menos de 1 μ de tamaño), redujo la concentración de los agentes tensioactivos de 10 a 0.9 ppm.

Por otro lado, en la U.E.S. (1966), Lur'e propuso un método para la eliminación de los agentes tensioactivos aniónicos de las corrientes del agua de desperdicio. El método se basa en la adsorción con adsorbentes que son estables en medio alcalino, por ejemplo, aluminato de calcio, óxido de magnesio, etc. Las pruebas se hicieron sobre soluciones acuosas de alquiltoluensulfonatos, dode-

cilbencensulfonato, alquilsulfonatos y alquil sulfatos. En un medio de pH 12.0-12.4, las adiciones de 160-250 mg/l de $Al_2(SO_4)_3$ y 1000-1600 mg/l de CaO, redujeron en 90-98% las concentraciones iniciales de 2000 mg/l. En 1970, Lur'e comprobó el método anterior, obteniendo mejores resultados con $AlCl_3$ en lugar del $Al_2(SO_4)_3$.

Los agentes para formar complejos también se han probado en la eliminación de los agentes tensioactivos. Sample se dio cuenta, en los E.U.A. (1964), que la adición de un detergente catiónico a una solución de un detergente aniónico producía una solución turbia, provocada por la precipitación del complejo aniónico-catiónico y el cual era ligeramente soluble. Basándose en esto, se eliminaron los alquilbencensulfonatos de sus soluciones (8 mg/l).

Dunning uso una resina intercambiadora iónica como un agente para formar complejos, en los E.U.A. (1962). La resina era una poliamina (o su sal cuaternaria), $\{N(R)CH_2XCH_2\}_n$, en la cual $n=2$ a 40, $R=H$, un grupo alquilo de C_{1-20} o un grupo arilo de C_{6-20} y X es un radical bivalente de un hidrocarburo de ácidos grasos. Así, en un embudo de separación, se colocaron 200 ml de una solución en querosina de la poliamina (1%) y 200 ml de una solución orgánica que contenía 99 mg/l de dodecibencensulfonato de sodio, se ajustó el pH de la mezcla a 9.6, se agitó y se separó, obteniéndose una extracción del 86.2%; cuando se ajustó el pH a 4.78, se obtuvo una extracción del 99%. También se puede pasar un gas inerte, tal como aire, a través de la mezcla para aumentar la velocidad de formación del complejo. La poliamina se puede liberar de su complejo con el detergente mediante la adición de sosa cáustica, lo que no se puede hacer en el caso de su sal cuaternaria.

En experimentos similares, hechos por Williams en 1963, se puso en contacto 90% en volumen de una fase acuosa, de pH 4.0 y con 324 ppm de dodecibencensulfonato de sodio, con 10% en volumen de querosina, la cual contenía 40 g/l de una alquilamina (el grupo alquilo era una mezcla de grupos alquilos de C_{6-10}). Las velocidades de flujo fueron de 1500 cc/min para el aire, 200-2100 cc/min pa

ra la solución acuosa y 12 cc/min para la fase orgánica. Después de 2.75 hr a pH 4.7, la fase acuosa contenía 190 ppm de dodecilbencensulfonato. La velocidad de flujo del aire se aumentó después de 3 hr y se añadió una solución acuosa (de pH 2.6 y con 462 ppm de dodecilbencensulfonato). Después de 3.75 y 4.75 hr, la fase acuosa contenía 195 y 232 ppm de dodecilbencensulfonato, respectivamente.

Corridas similares demostraron que el porcentaje de eliminación del dodecilbencensulfonato no dependía de la concentración inicial. La diferencia de pH no tuvo un gran efecto sobre la velocidad de extracción en un medio ácido, la cual aumentó con la temperatura. El tiempo requerido para eliminar el 50% del agente tensioactivo estuvo afectado por la velocidad de flujo del aire y a una mayor profundidad de entrada de éste, aumentó la eficiencia. Este método también fue aplicado por Odom en Inglaterra (1966).

Debido a que el método anterior no eliminaba a los fosfatos y polifosfatos inorgánicos, los cuales se agregan comúnmente a las formulaciones de detergentes, Jordan usó el método en combinación con un método de precipitación, en los E.U.A. (1963). Por ejemplo, se soplaron finas burbujas de aire a través de una capa inferior de 25 volúmenes de un efluente de lodos y una capa superior de una solución (1 volumen) de 40 g de oleilamina en Soltrol 170 (un solvente comercial de un hidrocarburo nafténico) a 50°C. Las burbujas transportaron al agente tensioactivo de la fase acuosa a la fase orgánica, obteniéndose así una corriente de un efluente turbio. A un extracto del efluente (10 ml), se le añadieron con agitación 10 ml de agua saturada con cal, obteniéndose un flóculo pesado, el cual se asentó dejando un líquido claro.

El efluente de lavado, el efluente extraído y el líquido claro tenían las siguientes características, respectivamente: 1265, 1374 y 1046 ppm de sólidos totales; 73, 0.7 y 0.7 ppm de dodecilbencensulfonato; 222, 215 y 67 ppm de fosfatos; 296, 225 y 63 ppm de demanda química de oxígeno; y 9, 4.6 y 1.3 de pH.

El último método que se usa para la eliminación de los a-

gentes tensioactivos está basado en el paso del agua a través de resinas intercambiadoras y adsorbentes, pero ahora colocadas en una columna. Así, Irving encontró que los detergentes aniónicos estaban presentes en las corrientes del agua de desperdicio en concentraciones bien abajo de las 5 ppm y que a tales concentraciones se podían eliminar económicamente por este método, puesto que se podían pasar grandes volúmenes de agua, antes de que la resina necesitara una nueva activación. Las primeras pruebas demostraron que usando 1 cc de un intercambiador poroso de una base fuerte, existía la posibilidad de eliminar 2 ppm de los alquilbencensulfonatos, clarificando más de 1 millón de galones del efluente.

En los E.U.A. (1963), Abrams encontró, al aplicar el método anterior, que una resina intercambiadora iónica adsorbía, en comparación con el carbón activado, 4 veces más de los alquilbencensulfonatos/g de la resina. En una prueba usando agua de la llave, a la cual se le añadieron con anterioridad 100 ppm de los alquilbencensulfonatos y 150 ppm de Na_2SO_4 , se pasó un efluente inicial (con menos de 0.5 ppm de los agentes tensioactivos) a través de la resina, deteniendo la adición cuando el efluente contenía 5 ppm. La columna se regeneró por medio del tratamiento con una solución al 40% de sosa. Con este método se obtuvieron eliminaciones de 92 a 99%. También Musatova aplicó este método en la U.R.S.S. (1971).

CAPITULO VII
CONCLUSIONES

Como puede observarse de los capítulos anteriores, la contaminación del agua es el problema principal que se deriva del uso de los agentes tensioactivos y todo está enfocado para vencer este problema. Para evitar el problema de la contaminación del agua, se recomienda usar agentes tensioactivos 100% biodegradables, por ejemplo, los ésteres de azúcares.

Debido al gran campo de acción de los agentes tensioactivos, no siempre pueden usarse los que son completamente biodegradables. Para cuando nos encontremos en la situación anterior, entonces lo que más se recomienda es el uso de agentes tensioactivos casi completamente biodegradables, por ejemplo, alquil sulfatos, alcansulfonatos y alquilbencensulfonatos, todos con grupos alquilo lineales.

Basándonos en lo anterior, podemos obtener una conclusión muy importante: cuando se tenga en mente la preparación de un agente tensioactivo, para la selección del método de preparación, no debe tomarse en cuenta únicamente la disponibilidad de las materias primas y la economía del proceso, sino que también, y lo cual es muy importante en nuestros días (debido al gran ascenso en la contaminación del agua), llegar a la obtención de un producto fácilmente biodegradable. Un ejemplo típico de la conclusión anterior, son los diferentes métodos de preparación que nos conducen a la obtención de alquilbencensulfonatos con grupos alquilo lineales.

Ahora bien, existen muchos casos en los que no es posible usar agentes tensioactivos biodegradables, por ejemplo, los productos de adición entre los alquilfenoles y el óxido de etileno con un alto contenido de este último. En estos casos se recomienda tratar al agua contaminada, antes de que ésta sea descargada en las corrientes naturales, por uno de los métodos descritos anteriormente.

CAPITULO VIII
LITERATURA QUIMICA CONSULTADA

- 1.-Schwartz, A. M. and Perry, J. W. "Surface Active Agents". Wiley-Interscience Pub. Inc. New York (1949).
- 2.-Schwartz, A. M., Perry, J. W. and Berch, J. "Surface Active Agents and Detergents", Vol. 2. Wiley-Interscience Pub. Inc. New York (1958).
- 3.-Cutler, W. G. and Davis, R. G. "Detergency. Theory and Test Methods", Vol. 1. Marcel Dekker Inc. New York (1972).
- 4.-Ayres, G. H. "Quantitative Chemical Analysis". Harper and Row Pub. Inc. New York (1958).
- 5.-Skoog, D. A. and West, D. M. "Principles of Instrumental Analysis". Holt, Rinehart and Winston Inc. New York (1971).
- 6.-Strobel, H. A. "Chemical Instrumentation". Addison-Wesley Pub. Co. Inc. Massachusetts (1960).
- 7.-Willard, H. H., Merritt, L. L. and Dean, J. A. "Instrumental Methods of Analysis". D. Van Nostrand Co. Inc. New York (1965).
- 8.-Bourne, M. C. and Jennings, W. G. "Kinetic Studies of Detergency". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 40, No. 10 (1963).
- 9.-Mankowich, A. M. "Studies in Detergency Correlation". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 41, No. 1 (1964).
- 10.-Cohen, C. A. "Alkylbenzenesulfonate Detergents". Patent U.S. 3115530, Dec. 24, 1963.
- 11.-Wayman, C. H. and Robertson, J. B. "Biodegradation of Anionic and Nonionic Surfactants Under Aerobic and Anaerobic Conditions". Biotechnol. Bioeng., Vol. 5 (1963).
- 12.-Hartmann, L. "The Removal of Alkylbenzenesulfonate (ABS) by Microorganisms". Biotechnol. Bioeng., Vol. 5 (1963).
- 13.-Lew, H. Y. "Analysis of Detergent Mixtures Containing Amine Oxides". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 41, No. 4 (1964).
- 14.-Frazee, C. D. and Crisler, R. O. "Infrared Determination of

- Alkyl Branching in Detergent ABS". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 41, No. 4 (1964).
- 15.-Ruschenburg, E., Meusel, A. and Herrmann, R. "Easily Biodegradable Tetrapropylenebenzenesulfonates". Patent Ger. 1166185, Mar. 26, 1964.
- 16.-Abrams, I. M. "Ion Exchange and Resinous Adsorbents for Waste Water Renovation". Am. Chem. Soc., Div. Water Waste Chem., Preprints, Jan., 1963.
- 17.-Feighner, G. C. and Kapur, B. L. "Detergent Alkylates". Patent Brit. 969104, Sept. 9, 1964.
- 18.-"Effects of Polluting Discharges on the Thames Estuary". Waste Water Eng., Vol. 69 (1965).
- 19.-Greff, R. A., Setzkorn, E. A. and Leslie, W. D. "A Colorimetric Method for the Determination of Parts/Million of Nonionic Surfactants". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 42, No. 3 (1965).
- 20.-Brunner, C. A. and Stephan, D. G. "Foam Fractionation". Ind. Eng. Chem., Vol. 57, No. 5 (1965).
- 21.-Arai, H., Maruta, I. and Kariyone, T. "Detergency". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 43, No. 5 (1966).
- 22.-Milwidsky, B. M. and Holtzman, S. "Rapid Method to Test Soaps/Syndets". Soap Chem. Specialties, Vol. 42, No. 5 (1966).
- 23.-Jordan, W. A., Dunning, H. N. and Ditsch, L. T. "Treatment of Aqueous Waste Solutions". Patent U.S. 3259568, July 5, 1966.
- 24.-Stupel, H. "Foam Performance of Ternary Surfactants in Light Duty-Liquid Detergents". Soap Chem. Specialties, Vol. 42, No. 9 (1966).
- 25.-Ferstandig, L. L. and Harrison, J. P. "Halogenation and Dehydrochlorination of Straight-Chain Alkanes". Patent U.S. 3277204, Oct. 4, 1966.
- 26.-Wright, E. R. and Glass, A. L. "Infrared Analysis of Detergents". Soap Chem. Specialties, Vol. 41, No. 11 (1965).
- 27.-Tarring, R. C. "The Development of a Biologically Degradable Alkylbenzenesulfonate". Air Water Pollution, Vol. 9, No. 9

(1965).

- 28.-Swenson, R. L., Canfield, K. S. and Griesinger, W. K. "Highly Biodegradable Alkylbenzenesulfonates". Patent U.S. 3214462, Oct. 26, 1965.
- 29.-Sharman, S. H., Schuett, W. R. and Sweeney, W. A. "Foam Recycle. A Method for Improved Removal of Detergents from Sewage". Am. Chem. Soc., Div. Water Waste Chem., Preprints, Vol. 4, No. 1 (1964).
- 30.-Swisher, R. D. "Identification and Estimation of LAS (Linear Alkylate Sulfonates) in Water and Effluents". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 43, No. 3 (1966).
- 31.-Osburn, Q. W. and Benedic, J. H. "Polyethoxylated Alkylphenols: Relation of Structure to Biodegradation Mechanism". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 43, No. 3 (1966).
- 32.-Dunning, H. N., White, J. M. and Wittcoff, H. "Polymeric Liquid Anion Exchange Process". Patent U.S. 3215625, Nov. 2, 1965.
- 33.-Potolovskii, L. A., Ivanova, E. K. and Doladugin, A. I. "Synthesis of Sodium Dodecylbenzenesulfonate (Sulfonol NP-3) Based on alpha-Olefins". C. A., Vol. 66, No. 4107a (1967).
- 34.-Tada, C. and Sato, M. "Preparation of Standard Carbon Black for Artificially Soiled Cloths". C. A., Vol. 66, No. 19682h (1967).
- 35.-Tokiwa, F. and Ohki, K. "Potentiometric Titration of a Nonionic-Cationic Surfactant in Aqueous Solution". J. Phys. Chem., Vol. 70, No. 11 (1966).
- 36.-Akimov, V. K., Busev, A. I. and Bragina, S. I. "Conductometric Determination of Sodium Sulfate in Sodium Alkylarylsulfonates and Alkylsulfonates". C. A., Vol. 66, No. 4117d (1967).
- 37.-Anderson, C. A., Ganly, R. G. and Wood, G. F. "The Determination of Nonylphenol Ethylene Oxide Detergents in Wool Grease". C. A., Vol. 66, No. 20197k (1967).
- 38.-Lovell, V. M. and Sebba, F. "Ion Flotation Method for Analysis of Some Cationic and Anionic Surfactants Below Critical Micelle Concentration". Anal. Chem., Vol. 38, No. 13 (1966).

- 39.-Joos, P. "Factors of Foam Stability Studied by Different Surfactants". C. A., Vol. 66, No. 4759y (1967).
- 40.-Chistyakova, L. M., Gluzman, M. K. and Lyashenko, S. B. "Emulsifying Properties of Some Surfactants". C. A., Vol. 66, No. 4758t (1967).
- 41.-Zenella, A. and Peri, P. "Correlation Between Detergency and Composition of Linear Alkylbenzenes". C. A., Vol. 66, No. 12150z (1967).
- 42.-Bock, K. J. "Effect of Detergents on Fish". C. A., Vol. 66, No. 17341x (1967).
- 43.-Saito, T., Ozasa, Y. and Hayashi, M. "Spectrophotometric Determination of Sodium Dodecylbenzenesulfonate by Using Rhodamine 6G". C. A., Vol. 66, No. 30258v (1967).
- 44.-Mizutani, H. "Relation Between Phase-Inversion Temperature, Cloud Point, and HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) for Emulsions Prepared with Nonionic Emulsifiers". C. A., Vol. 66, No. 39065n (1967).
- 45.-Hanusova, J., Cuta, J. and Dulovic, E. "The Content of Anion-Active Detergents in the Surface Waters of Czechoslovakia". C. A., Vol. 66, No. 68729n (1967).
- 46.-Buerger, K. "Quantitative Microdetermination and Trace Analysis of Surfactants". C. A., Vol. 66, No. 67046c (1967).
- 47.-Iashen, E. S., Trebbi, G. F. and Booman, K. A. "Biodegradability of Nonionic Detergents". Soap Chem. Spec., Vol. 43, No. 1 (1967).
- 48.-Smithson, L. H. "Performance of Ethoxylate Derivates of Nonrandom Alkylphenols". J. Am. Oil Chemists' Soc., Vol. 43, No. 10 (1966).
- 49.-Kaplín, V. T., Fesenko, N. G. and Pominá, A. I. "Determination of Microgram Amounts of Anion-Active Synthetic Detergents in Natural Waters". C. A., Vol. 66, No. 68783a (1967).
- 50.-Abe, K., Onzuka, H. and Hashimoto, S. "Analysis of Compounds in Detergents". C. A., Vol. 66, No. 77265k (1967).

- 51.-Bloch, H. S. "UCP Discloses New Way to Make Linear Alkylbenzene". C. A., Vol. 66, No. 75787h (1967).
- 52.-Kulovana, H. and Pitter, P. "The Biodegradation of Surfactants Based on Sucrose Fatty Acid Esters". C. A., Vol. 66, No. 77255g (1967).
- 53.-Heinerth, E. "Determination of Soap in Detergents". C. A., Vol. 66, No. 86877p (1967).
- 54.-Krygielowa, W., Szmalowa, H. and Wasowicz, J. "Experiments on the Determination of Detergents in River Water and Sewage". C. A., Vol. 66, No. 98283e (1967).
- 55.-Bartha, B., Zambo, I. and Palyi, G. "Determination of Surfactants in the Presence of Each Other". C. A., Vol. 66, No. 106168p (1967).
- 56.-Gardner, H. M. "A Reference Standard for Quaternary Solutions Used for Titrating Anionic Detergents". J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 44, No. 2 (1967).
- 57.-Mitsui, T., Tahara, S. and Machida, Y. "Emulsification of Liquid Paraffin Using Experimental Design". C. A., Vol. 66, No. 106179t (1967).
- 58.-Anastasiu, S., Jelescu, E. and Stoica, R. "Aspects of the Synergism of Surface-Active Agents in Case of Metallic Surface Wettings". C. A., Vol. 66, No. 96499f (1967).
- 59.-Bespyatov, M. P. and Gladkii, P. F. "Molecular Balance in the Detergent Capacity of Solutions of Synthetic Fatty Acid Soaps". C. A., Vol. 66, No. 106164j (1967).
- 60.-Bruce, A. M., Swanwick, J. D. and Ownsworth, R. A. "Synthetic Detergents and Sludge Digestion: Some Recent Observations". C. A., Vol. 66, No. 118609w (1967).
- 61.-Brenkman, J. A. "Quantitative Determination of Anion-Active Detergents which Contain a Carboxyl Group". C. A., Vol. 66, No. 118935a (1967).
- 62.-Koelbel, H., Kurzendoerfer, P. and Werner, C. "Composition and Properties of Surfactants". C. A., Vol. 66, No. 116936b (1967).

- 63.-Peter, F. and Osvald, I. "Determination of the Concentration of Polyethylene Glycol Ether Surface-Active Agents by Wave Splitting Polarography". C. A., Vol. 66, No. 116937c (1967).
- 64.-Zanella, A., Arpino, A. and Bertini, A. "Statistical Analysis of the Variability Sources in the Evaluation of Detergency. Preliminary Study". C. A., Vol. 67, No. 4023r (1967).
- 65.-Fernley, G. W. and Shepherd, E. L. "Laboratory Scale Evaluation of Cotton Detergency. The Behavior of Some Commercially Available, Artificially Soiled Test Cloths Compared with a Naturally Soiled Cloth". C. A., Vol. 67, No. 4027v (1967).
- 66.-Chwala, A. "Action of Raw Materials in Laundering Solutions on Fishes". C. A., Vol. 67, No. 1061r (1967).
- 67.-Borrmeister, B. and Schiffner, R. "Quantitative Determination of Anionic and Cationic Surfactants by Means of Two-Phase Titration". C. A., Vol. 67, No. 34086f (1967).
- 68.-Nieuwenhuis, K. J. "Standard Procedures for Testing Laundry Detergents". C. A., Vol. 67, No. 12855d (1967).
- 69.-Bespyatov, M. P., Novitskaya, I. I. and Efimov, V. T. "Analysis of Soap Mass After Carbonate Saponification of Oxidized Paraffin". C. A., Vol. 67, No. 4011k (1967).
- 70.-Bruschweiler, H. "Testing Detergents and Washing Processes with Artificially Soiled and Unsoiled Test Fabrics". C. A., Vol. 67, No. 12850y (1967).
- 71.-Gordon, B. E., Roddewig, J. and Shebs, W. T. "A Double Label Radiotracer Approach to Detergency Studies". J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 44, No. 5 (1967).
- 72.-Dupre, J. and Mansfield, R. C. "Stable Alkali-Soluble Surfactants". Patent U.S. 3312624, April 4, 1967.
- 73.-Nunn, L. G. and Schenck, L. M. "Biodegradable Surface-Active Agents". Patent U.S. 3317612, May 2, 1967.
- 74.-Lew, H. L. "Acid Pyrolysis-Capillary Chromatographic Analysis of Anionic and Nonionic Surfactants". J. Am. Oil Chem. Soc.,

- Vol. 44, No. 6 (1967).
- 75.-Caresik, W., Mausner, M. and Spiegelman, G. "Detergent Intermediate Analysis". C. A., Vol. 67, No. 45097m (1967).
- 76.-Nishida, M., Matoba, R. and Watanabe, Y. "Determination of Betaine Type Amphoteric Surfactants by Reinecke's Salts". C. A., Vol. 57, No. 65760a (1967).
- 77.-Getmanskii, I. K., Bavika, L. I. and Pisareva, A. G. "Determining the Wetting Capacity of Aqueous Solutions of Surfactants". C. A., Vol. 57, No. 65785n (1967).
- 78.-Gonik, A. A. "Characteristics of Adsorption Layers of Surfactants on a Surface with Retarded Steel Corrosion in an Electrolyte-Hydrocarbon System". C. A., Vol. 67, No. 69986b (1967).
- 79.-Negresv, V. F., Mamedov, I. A. and Agaev, N. M. "Steel Corrosion Inhibitors in the Flow of a Two-Phase Liquid System". C. A., Vol. 67, No. 75583s (1967).
- 80.-Linhart, K. "Polarographic Determination of Surfactants in Water and Waste Water and Determination of Their Degradability". C. A., Vol. 78, No. 5695a (1973).
- 81.-Willeys, A. J. and Cain, R. B. "Microbial Metabolism of Alkylbenzenesulfonates. Bacterial Metabolism of p-Undecyl- and p-Dodecylbenzenesulfonates". C. A., Vol. 78, No. 1832v (1973).
- 82.-Mamakov, A. A., Gorodetskii, Y. S. and Drondina, R. V. "Oscillopolarographic Determination of Small Concentrations of Sodium Laurylsulfate in Solutions". C. A., Vol. 77, No. 21967a (1972).
- 83.-Okabe, A. and Ishii, T. "Removal of Anionic Surfactants from Waste Waters". C. A., Vol. 77, No. 38695y (1972).
- 84.-Eda, K., Sugita, S. and Shoji, E. "Anionic Surfactant Based on Polyalkyleneglycol Diglyceryl Ether". C. A., Vol. 77, No. 154299f (1972).