

143
2e1



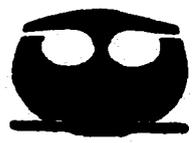
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



**ESCUELAS PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**JABONES METALICOS:
CARACTERIZACION DEL PALMITATO DE MAGNESIO
Y SUS POSIBLES INTERACCIONES CON
EL PALMITATO DE SODIO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ALEJANDRO RUIZ GARZA



MEXICO, D.F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Prof. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES
Vocal:	Prof. LETICIA OFELIA CERVANTES ESPINOSA
Secretario:	Prof. AÍDA JUDITH GANDARA TOVAR
1er. Suplente:	Prof. JOSÉ ANTONIO BELMONTE TRUJANO
2do. Suplente:	Prof. MARÍA TRINIDAD BUENO CARMONA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

The Procter & Gamble Company,
Cincinnati, OH., U.S.A.
Departamento de Físicoquímica,
Facultad de Química, UNAM.

ASESOR:



M. en C. Natalia Elvira de la Torre Aceves

SUSTENTANTE:



Alejandro Ruiz Garza

A MIS PADRES,
Jorge† y Magda

Por todo su inmenso amor, paciencia y apoyo que siempre me
brindaron y que me formó como profesionalista, pero sobre todo,
también como ser humano.

A MIS HERMANOS,
Jorge, Mauricio y Wendy

Porque siempre han sido un ejemplo a seguir de amor, entrega y
generosidad.

A TODOS MIS AMIGOS

En especial al grupo "Tandem": Erick, Fernando, Marcia e Iván
Porque aprendí tantas cosas de ustedes y me enseñaron qué es
compartir una amistad.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Agustín Ramos O'Reilly

Por apoyarme para hacer realidad este proyecto, y por los innumerables consejos y enseñanzas que han ayudado a moldear mi formación y mi pensamiento.

Al Dr. Douglas A. Cates

Por la guía, paciencia y apoyo continuo para el desarrollo de este proyecto de tesis. Gracias también por la amistad y el aprecio, que siempre me inspiraron a superar los obstáculos y alcanzar las metas.

A la M. en C. Natalia de la Torre Aceves

Por todo el apoyo, paciencia y guía, que fueron fundamentales para este trabajo de Tesis. Gracias por todos sus invaluable consejos.

Al Lic. Rolando Morgan Sanabria

Por la enseñanza, el consejo y la amistad. Sus palabras y sabiduría han contribuido a madurar y enriquecer mi pensamiento.

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1: La química de los tensoactivos	3
1.1 Características de los agentes tensoactivos	3
1.1.1 Usos domésticos.....	4
1.1.2 Usos industriales.....	5
1.1.3 Materias primas para la preparación de tensoactivos.....	9
1.2 El fenómeno tensoactivo	10
1.2.1 Formación de estructuras micelares	13
1.2.2 La temperatura de Krafft.....	16
1.2.3 El proceso de lavado.....	17
1.3 Clasificación de tensoactivos	18
1.4 Interacción entre especies tensoactivas	19
Capítulo 2: Los Jabones	21
2.1 Antecedentes Históricos.....	21
2.1.1 El desarrollo del jabón en México.....	23
2.2 Preparación del jabón	24
2.2.1 Materias primas.....	24
2.2.2 Proceso de fabricación.....	25
2.3 Estructura cristalina del jabón.....	32
2.4 Los jabones metálicos.....	35
2.4.1 Formación de jabones metálicos durante el lavado.....	38
Capítulo 3: Diseño Experimental	39
3.1 Justificación y Objetivos de la investigación	39
3.2 Definición del problema.....	40
3.2.1 La Hipótesis.....	41
3.2.2 Supuestos de la investigación.....	41
3.3 Metodología.....	42
3.3.1 Análisis por espectrometría infrarroja.....	44
3.3.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	45
3.3.3 Difracción en polvo de rayos X.....	47
3.4 Protocolo para la síntesis y preparación de muestras	49

Capítulo 4: Análisis de Resultados	54
4.1 Análisis por infrarrojo.....	54
4.2 Análisis térmico.....	65
4.3 Análisis por difracción de rayos X.....	75
4.3.1 Caracterización del palmitato de magnesio.....	75
4.3.2 Caracterización de mezclas de palmitatos de magnesio y sodio.....	83
Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones	95
5.1 Conclusiones generales de la investigación.....	95
5.2 Recomendaciones.....	98
Bibliografía	100
Anexos	103
Anexo 1: Carta de autorización para la publicación de la información experimental incluida en esta investigación.....	101
Índice de Gráficas	109

INTRODUCCIÓN

Los jabones metálicos han cobrado una gran importancia en los últimos 20 a 30 años debido a sus numerosas aplicaciones en diversos campos de la industria: petróleo y derivados, pinturas y tintas, productos cosméticos, productos farmacéuticos, por mencionar algunos. A pesar de esto, la investigación relacionada con los jabones metálicos no es muy extensa dentro de la literatura.

La presente investigación se centró en el estudio de los jabones de magnesio, específicamente, el palmitato. Los jabones metálicos poseen características particulares diferentes de los jabones "ordinarios" que, comúnmente, son sales de sodio o potasio. La inclusión del jabón metálico en mezclas de jabón ordinario parece provocar una interacción entre las especies, confiriéndole propiedades importantes a la mezcla resultante. La combinación de jabones ordinarios con jabones metálicos tiene aplicación dentro de la manufactura de los jabones de tocador.

En la literatura existe información muy limitada con relación a las posibles interacciones entre los jabones ordinarios y otros jabones metálicos. Este campo de estudio ha recibido poca atención hasta ahora. Por tanto, resultó de gran interés poder investigar el comportamiento y las propiedades de estas especies tensoactivas en condiciones de procesamiento representativas de la fabricación de mezclas de jabón.

La parte experimental de este trabajo se desarrolló en un centro de investigación de la compañía Procter & Gamble, ubicada en Cincinnati, Ohio, en los Estados Unidos de Norteamérica. Fue parte de una práctica profesional de tres meses de trabajo de tiempo completo. Los datos y análisis incluidos en este trabajo de tesis se consideraron de interés científico general y por tanto fueron autorizados por la Compañía para poder ser publicados. De esta forma fue posible, entre otras cosas, poner de manifiesto la importancia que tiene este campo de estudio dentro de la fisicoquímica de superficies.

En el primer capítulo se exponen los conceptos básicos relacionados con los fenómenos superficiales y los tensoactivos. En el segundo capítulo se profundizó sobre los jabones como materiales tensoactivos exponiendo sus propiedades básicas, estructura e importancia

de las especies metálicas. En el capítulo tres se presenta el diseño y desarrollo experimental de la investigación exponiendo claramente el problema bajo estudio y las hipótesis con las cuales se trabajó. En el capítulo cuatro se llevó a cabo el análisis de resultados y se hizo hincapié en los hallazgos de cada una de las etapas del diseño experimental. El último capítulo presenta las conclusiones finales a las que se llegó después del análisis detallado de los resultados obtenidos a lo largo de todo el proceso de investigación. Asimismo en este capítulo se exponen una serie de recomendaciones para futuras investigaciones relacionadas con este campo de estudio de los tensoactivos y jabones metálicos.

CAPÍTULO UNO

La Química de los Tensoactivos

1.1. Características de los agentes tensoactivos

Existen una gran variedad de sustancias químicas que poseen una afinidad característica por situarse sobre las superficies de un sistema cuando se encuentran a concentraciones relativamente muy bajas. Este fenómeno de adsorción de ciertas especies sobre superficies o interfases ha abierto un gran campo de estudio dentro de la química: el estudio de los agentes con actividad superficial denominados *tensoactivos* y de los fenómenos relacionados con éstos.

El término tensoactivo se refiere a aquellas sustancias que poseen propiedades para modificar la tensión superficial en un sistema. Asimismo, se denomina *superficie* al límite entre una fase líquida y una fase gaseosa (como es el caso de la superficie que existe entre agua y aire) e *interfase* al límite entre dos fases líquidas (como es el caso de agua y aceite). Es conveniente mencionar el hecho de que los autores norteamericanos e ingleses adoptaron el término "surfactant" (contracción de surface-active agent) para denominar a estos agentes con actividad superficial. No existe en la lengua castellana una traducción exacta de este término aunque algunas veces se ha pretendido emplear un neologismo: *surfactante*. Debe emplearse la palabra tensoactivo. Ahora bien, para que este término sea realmente equivalente a "surfactant" hay que suponer que la actividad superficial o interfacial se traduce necesariamente por un descenso de la tensión; esta suposición es adecuada para la gran mayoría de los casos con aplicación práctica.

Los tensoactivos son sustancias que han encontrado un enorme campo de aplicaciones en la industria química: en los jabones y productos de aseo personal, en los detergentes que se usan para el lavado de la ropa así como en los suavizantes de telas y limpiadores de uso para el hogar, en una variedad de medicamentos, herbicidas y pesticidas, en la industria petrolera y minera. Un resumen de estos campos de aplicación se ha detallado en la tabla 1.1.

El hombre ha hecho uso de estas sustancias desde mucho tiempo antes de que se iniciara formalmente su estudio dentro de la química. La historia de civilizaciones antiguas han puesto de manifiesto que desde esas épocas remotas los tensoactivos han tenido gran

aplicación. Se sabe que el jabón era conocido por los Sumerios, civilización que data del año 2.500 a.C., y se han encontrado restos de tablas con escritura cuneiforme donde se detalla la preparación del jabón a partir de aceites vegetales y cenizas de madera. En el antiguo Egipto se han encontrado jeroglíficos ilustrando cómo los esclavos movían grandes bloques de piedra lubricados para la construcción de las pirámides así como la preparación de bálsamos para el proceso de momificación de los reyes. En la antigua Grecia destacan la preparación de tintas y pigmentos empleados para la escritura y en cosméticos.

Debido a esta gran variedad de materiales tensoactivos, varios esfuerzos para clasificarlos se han hecho conforme avanza el estudio científico de la química de superficies. Podemos mencionar en este momento una clasificación en base a las propiedades particulares y los fenómenos involucrados:

1. Tensoactivos - sustancias que disminuyen la tensión superficial
2. Jabones y detergentes - para lavar
3. Humectantes - permiten cambiar la habilidad para mojar y el ángulo de contacto
4. Otros - como dispersantes, agentes espumantes (o antiespumantes), emulsionantes, inhibidores de corrosión, agentes antiestáticos, suavizantes, etc.

No obstante que esta clasificación preliminar no es del todo satisfactoria ya que las propiedades de los tensoactivos no dependen exclusivamente de su naturaleza sino también del medio o sistema en el que se encuentren interactuando, permite transmitir una idea más organizada del uso y tipo de aplicaciones que los tensoactivos tienen hoy en día. Una clasificación más completa basada en la ionización que estas sustancias presentan en disoluciones acuosas se detallará más adelante.

1.1.1. Usos domésticos

El uso principal de los tensoactivos en aplicaciones domésticas es para la formulación de jabones de tocador y de lavandería, de los diversos detergentes en polvo y líquidos para el lavado de la ropa, de todo tipo de limpiadores para pisos, cocinas, baños y ventanas, de los detergentes lavavajillas en polvo y líquidos, de los llamados suavizantes de telas, de pastas

Tabla 1.1
Panorama general de usos y aplicaciones de los tensioactivos

Rama de Aplicación	Usos
Hogar	Jabones y detergentes para ropa. Detergentes lavavajillas. Limpiadores de uso general. Suavizantes de telas.
Industria	Cosméticos. Pinturas, recubrimientos impermeables y tintas. Productos farmacéuticos. Enriquecimiento de minerales. Alimentos y bebidas.
Petróleo	Lodos de perforación y extracción. Refinación y productos terminados. Lubricación para maquinarias y equipos. Aditivos para gasolinas y aceites.
Agricultura	Herbicidas, pesticidas e insecticidas. Humectantes.
Fisiología	Respiración. Lubricación de articulaciones. Enzimas. Membranas celulares.

dentífricas, de champúes para el lavado del cabello, etc. En fin, las aplicaciones son prácticamente imposibles de enlistar con detalle ya que se encuentran presentes en nuestras vidas con demasiada frecuencia.

1.1.2. Usos industriales

Dentro de las más antiguas aplicaciones de los tensioactivos en la industria destaca el proceso de flotación mediante el cual es posible el enriquecimiento de minerales como el hierro, cobre, zinc y fósforo. El proceso de separación del mineral-ganga se basa en el hecho de que el mineral se introduce molido a una cámara donde se forma una suspensión acuosa que contiene algún material tensioactivo (generalmente un catiónico, una amina) que se adhiere al mineral confiriéndole un carácter hidrófobo que le permite adherirse al aire de las burbujas que circulan en la suspensión (formadas por una corriente introducida por el fondo de la cámara). Con agitación constante dentro de esta cámara se forma una cantidad constante de espuma que se separa por la parte superior y que contiene al mineral ya separado del resto del material; el agua restante y la ganga se eliminan por el fondo. El mineral ha quedado enriquecido. Este es el principio básico del proceso de flotación.

Diversas etapas pueden requerirse para la eliminación de las impurezas que acarrea el mineral al salir de las minas.

En el proceso de reciclaje de papel usado, también se emplean los tensioactivos. Para la obtención de la pasta primaria que sirve para la fabricación de la pulpa de papel es necesario remover del papel todo residuo de tinta que pudiera tener. Se hace un baño en una solución cáustica adicionando un detergente complejo y el papel se trata hasta obtener la pasta; ésta pasa después a un proceso muy similar al de flotación donde las partículas de tinta removidas son separadas y se obtiene la pulpa para la fabricación de papel nuevo.

Existen un gran número de aplicaciones de los tensioactivos dentro de la agricultura y actividades relacionadas. Los insecticidas y herbicidas modernos se atomizan en forma de aerosoles (que contienen al tensioactivo) que pueden contener una fase orgánica del activo dispersada mediante un agente emulsionante. Recientemente se ha puesto énfasis en la humectación lograda por estos productos para aumentar su eficacia al depositarse y permanecer en la superficie de hojas, tallos y frutos por más tiempo y de esa forma prevenir las plagas. Resulta interesante como en ciertos países con climas cálidos y áridos se trata de conservar el nivel de agua de los lagos y lagunas. Lo que se ha hecho es reducir la evaporación y arrastre del agua por la situación climática (calor y vientos) mediante el rocío de un material tensioactivo insoluble que forma una capa sobre la superficie del agua y que forma una barrera física para disminuir considerablemente el contacto agua-aire y de esa forma la evaporación y el arrastre.

Las aplicaciones en la industria alimentaria son también numerosas. Cabe mencionar que la gran mayoría de los saborizantes artificiales son de origen orgánico e insolubles en agua. Para resolver este problema, los fabricantes de alimentos y bebidas emplean ciertos tensioactivos inoocuos para la salud pero que son eficaces para dispersar estos saborizantes en el alimento. Destacan también las aplicaciones de agentes emulsionantes empleados para homogeneizar sistemas grasa-agua como el caso de la leche, el chocolate y de la mayonesa.

En diversas ocasiones, la industria química es señalada como una fuente de contaminación con un impacto negativo en el medio ambiente. No obstante, es la química la que ha permitido encontrar formas para combatir esta amenaza constante de nuestra época. Por regulación, las aguas industriales deben ser tratadas hasta ciertas condiciones a las cuales

son aptas para verterse al caudal hidráulico municipal. Estas aguas pueden contener una diversa variedad de contaminantes: material particular, residuos ácidos o alcalinos, aceites y grasas, hidrocarburos, microorganismos, etc. [Salager et. al, 1992]. Una aplicación importante de los tensioactivos en la lucha anticontaminación es en los derrames de petróleo en el mar; estos desastres ecológicos acarrearán graves implicaciones para la flora y fauna del lugar afectado. Una forma de luchar en contra de estas situaciones consiste en prevenir la expansión de la mancha de hidrocarburo sobre el agua y evitar que llegue a las playas. Una forma de lograrlo es mediante la acción de tensioactivos, los cuales producen una considerable disminución de la tensión superficial (mayor que los propios tensioactivos naturales que el crudo tiene). De esta forma se produce una contracción de la capa del hidrocarburo y se facilita el trabajo de bombeo del mismo. Si la capa de petróleo no puede bombearse, lo más conveniente será provocar una dispersión fina del hidrocarburo en el agua para acelerar las reacciones naturales de biodegradación. Se debe aclarar, que la contaminación que pudiera provocarse por la presencia de estos tensioactivos en el agua es infinitamente menor que los daños potenciales que produciría el derrame de petróleo.

Ahora bien, la propia industria petrolera también toma ventaja de la química de superficies. Desde el momento cuando el crudo es extraído de los yacimientos y pozos hasta la obtención de los derivados y productos terminados. La forma en que se aplican los diversos agentes tensioactivos: emulsionantes, dispersantes, lubricantes, es bastante compleja y variada. Tan sólo en las gasolinas para motores de automóviles se emplean agentes con propiedades tensioactivas que le confieren características que mejoran sus propiedades combustibles.

Un típico caso de un sistema complejo en el que los agentes tensioactivos juegan un papel muy importante es en la industria de las pinturas, recubrimientos y tintas. Las llamadas pinturas base agua (vinílicas) han sido utilizadas desde hace miles de años cuando se empleaban agentes dispersantes naturales como gomas, extractos vegetales, huevo, etc. Actualmente se emplean agentes dispersantes sintéticos (polímeros y emulsionantes, estearatos metálicos) que forman parte del vehículo o parte líquida de la pintura y que ayudan a que los pigmentos se depositen uniformemente sobre la superficie tratada. Se han desarrollado asimismo las pinturas base aceite que ofrecen una mayor resistencia al agua y a la intemperie. En estas pinturas el "secado" implica una serie de reacciones de oxidación y

polimerización (formación de la película y adhesión a la superficie). Estas reacciones son aceleradas por la adición de secadores o catalizadores, destacando los jabones metálicos: sal de los ácidos esteárico, oleico, palmítico, láurico o erúxico con un metal pesado. Análogo es el caso de las tintas que son también formulaciones complejas que contienen partículas de pigmentos suspendidas en un vehículo. Las tintas por su diversa forma de aplicación (en bolígrafos, imprentas, impresoras, etc.) poseen una gran variedad de propiedades especiales: reología muy específica como es el caso de los bolígrafos, tensión superficial precisa para las impresoras e imprentas. Todos estos sistemas dispersados involucran coloides protectores, agentes humectantes, emulsiones y otros materiales tensoactivos.

Finalmente es conveniente mencionar que los organismos vivos cuentan con una infinidad de fenómenos superficiales "naturales" que permiten la vida y su desarrollo. Un ejemplo sencillo es la lubricación de los alveolos pulmonares gracias a la cual es posible la respiración y el intercambio gaseoso. También la lubricación de la membrana conjuntiva del ojo que es indispensable para conferir a este órgano la humectación que requiere y que es provista por las secreciones de la glándula lagrimal que contienen estos agentes humectantes. No hay que olvidar que dentro del tema de bioaplicaciones destacan las contribuciones a la salud: un gran número de medicamentos requieren en su formulación diversos agentes tensoactivos que son claves para la dispersión de los principios activos, facilitan su absorción, previenen o retardan su descomposición una vez ingeridos, o bien, ayudan a eliminar interacciones con otras sustancias en el cuerpo.

En resumen, es claro que las aplicaciones que tienen las sustancias con propiedades tensoactivas abarcan prácticamente todas las facetas de nuestra vida. Conforme el estudio de esta ciencia de las superficies va progresando, un mayor número de aplicaciones y nuevos desarrollos van adquiriendo importancia. De este punto se desprende la importancia que tiene el estudio y desarrollo de esta parte de la Química. Existen diversos campos que requieren nuevas investigaciones y una mayor dedicación para encontrar teorías que amplíen nuestro conocimiento en estas áreas. Algunas áreas de estudio de interés se mencionan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2
Algunas áreas de interés para la química de superficies

Área de Estudio	Temas
Reacciones Químicas	Aceleración y catalización de reacciones en superficies mediante coloides. Reacciones interfaciales en sistemas químicos y biológicos.
Biología	Membranas e interacciones entre células y anticuerpos. Desarrollo de medicamentos de absorción específica.
Teorías	Energía en superficies sólidas. Propiedades termodinámicas en sistemas coloidales. Teoría de la doble capa eléctrica.

1.1.3. Materias primas para la preparación de tensoactivos

Las materias primas para la fabricación de tensoactivos son variadas y en general han ido evolucionando de materias primas naturales hasta las de origen petroquímico y sus derivados. El primer material empleado para su fabricación fueron los aceites y grasas de origen vegetal y animal. Se trata principalmente de triglicéridos, es decir, triésteres del glicerol y una combinación de diferentes ácidos grasos.

Otra fuente importante de materia prima para tensoactivos es la lignina, que constituye alrededor del 30% de las materias primas de origen natural. Esta sustancia es un polímero de alto peso molecular obtenido durante el proceso de la pulpa de madera en forma de sulfonatos u otros derivados que poseen propiedades tensoactivas.

Con el auge de la industria petroquímica se buscaron materias primas que pudieran sustituir a las naturales para la fabricación de tensoactivos. Fueron dos las principales razones para esto: (1)son más abundantes y fáciles de adquirir y (2)son comparativamente de un menor costo. Se han desarrollado un gran número de materiales de origen petroquímico para la industria de los tensoactivos sintéticos. Se puede mencionar el caso de los alquilbencenos que han sido materia indispensable para los detergentes sintéticos. En un inicio la materia prima era un tetrámero de propileno que mediante una reacción de Friedel-Crafts se unía a un núcleo bencénico y mediante una sulfonación se producía el llamado "ABS" (alquilbencen sulfonato). Tiempo después se descubrió que este tensoactivo no era fácilmente biodegradable debido a que la cadena de alquilo era ramificada. Un gran esfuerzo se requirió para que la industria de detergentes cambiara a un alquilbencen sulfonato de cadena lineal (LAS), pues el costo se incrementó al tener que emplear materias primas más caras como el

etileno. Actualmente se emplean cadenas lineales de alrededor de 12 carbonos para la producción de estos detergentes. Destaca también la sulfonación de hidrocarburos *n*-parafínicos, alfa olefinas, cicloalifáticos y aromáticos y de alcoholes lineales primarios. Las aminas y compuestos de amonio son indispensables para los tensioactivos *catiónicos* y en el caso de los *no iónicos* existe una variedad de alquilfenoles y alcoholes de cadena lineal etoxilados (con la adición de óxido de etileno).

1.2. El fenómeno tensioactivo

Es necesario preguntarse ahora por qué los tensioactivos tienen estas propiedades tan singulares que han encontrado un sinnúmero de aplicaciones tanto en la vida cotidiana como en los procesos industriales. En términos generales se puede decir que las sustancias tensioactivas poseen una estructura dual que les confiere estas propiedades superficiales. Estas moléculas poseen una parte denominada *grupo polar* que es afín a los disolventes polares como el agua (hidrofílica) y poseen también una parte llamada el *grupo no polar* que no es afín al agua (hidrófoba). Para poder visualizar este hecho e identificar estas dos zonas dentro de la molécula se ilustra en la figura 1.1 el caso del dodecil bencensulfonato de sodio. Este tensioactivo es ampliamente utilizado en la industria de los detergentes.

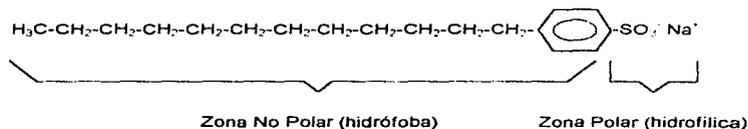


Figura 1.1 Dodecilbenceno sulfonato de sodio.

Como se observa en esta figura, las moléculas de un tensioactivo tienen por un lado afinidad hidrofílica y a la vez lipofílica (hidrófoba). Por esta circunstancia se dice que estas moléculas poseen un carácter anfifílico que significa que tienen cierta afinidad por dos fases que son esencialmente inmiscibles. De aquí que estas moléculas se orienten sobre superficies o en interfases (ver figura 1.2). Para poder entender este fenómeno es necesario definir algunos términos relacionados. En primer lugar debe destacarse que los átomos y moléculas que se encuentran en la superficie o interfase de un sistema poseen una energía y situación distinta del resto de las mismas especies localizadas en el bulto o seno del sistema (ver figura

1.3). Es claro que las especies en el seno experimentan una atracción por parte de las especies vecinas por la interacción con éstas. Por su parte, las especies situadas en la superficie o interfase del sistema sólo pueden interactuar con las especies vecinas del seno del sistema pero tienen una cierta libertad en la superficie en donde no existe una atracción. Estas especies son atraídas por tanto en la dirección del seno del sistema y poseen una mayor energía "libre" en comparación al resto. A esta situación se denomina la energía libre de superficie y es proporcional al área de la nueva superficie formada y a la densidad superficial de las especies presentes.

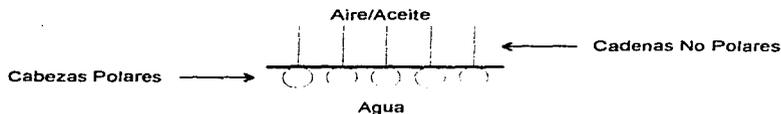


Figura 1.2 Orientación de moléculas de tensoactivo en una interfase.

Cuando un tensoactivo se disuelve en algún disolvente, por ejemplo agua, la presencia del grupo lipofílico causa una distorsión de las moléculas de agua que repelen a este grupo. La energía libre del sistema aumenta (una situación termodinámicamente desfavorable) lo que se traduce en el hecho de que es más fácil (menos trabajo es requerido) que una molécula del tensoactivo sea transportado a la superficie que una molécula de agua (la parte hidrófoba se orienta hacia fuera del agua y se reduce la energía libre del sistema). Por lo tanto, las moléculas del tensoactivo se concentran en la superficie y al ser ésta la situación energéticamente más favorable, es ahora menor el trabajo requerido para crear una unidad de área superficial (que se traduce en un decremento de la tensión superficial, es decir, de la energía libre superficial por unidad de área). La parte hidrofílica del tensoactivo asegura que las moléculas permanezcan en contacto con el agua en la superficie evitando que se forme una nueva fase. En resumen la estructura anfifílica del tensoactivo permite que las moléculas se orienten con la parte hidrofílica en la fase acuosa y la parte lipofílica alejada de ella.

El fenómeno por el cual una molécula de tensoactivo se ubica en forma orientada en una superficie o una interfase, se conoce como *adsorción*. La adsorción ha sido estudiada para determinar los mecanismos y el efecto que tiene en una disolución:

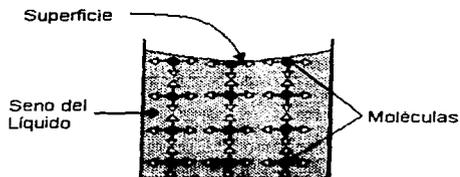


Figura 1.3 Interacción de las moléculas en el seno de un líquido

1. La concentración del tensoactivo en la superficie habla de cómo las moléculas del tensoactivo han cubierto la interfase del sistema y por tanto de cómo la han modificado.
2. La orientación del tensoactivo en la superficie, lo que habla de cómo la adsorción ha afectado la interfase y por tanto el carácter que tendrá (más hidrofílico o más hidrófobo).
3. Los cambios de energía en el sistema como resultado de la adsorción.

Es necesario destacar que para poder hacer una comparación del desempeño entre diferentes tensoactivos debe tomarse en cuenta la diferencia entre dos parámetros: la *eficiencia* que se refiere a la cantidad de tensoactivo necesaria para producir un cierto cambio en el fenómeno superficial estudiado, y la *efectividad* que se refiere al máximo cambio que el tensoactivo puede producir en el fenómeno superficial en estudio independientemente de la cantidad que se use. Ahora bien, es claro que la efectividad de un tensoactivo depende de la concentración que alcance en la superficie, que a la vez depende de la adsorción de dicho tensoactivo en la superficie. La efectividad de esta adsorción se relaciona con el área interfacial ocupada por la molécula de tensoactivo: cuanto menor sea el área transversal efectiva de la molécula mayor será la efectividad de la adsorción. De este hecho se desprende la importancia que tiene la estructura de los grupos que conforman la molécula del tensoactivo y de cómo se orienta ésta.

En toda interfase siempre va a existir una distribución desigual de cargas eléctricas entre las dos fases. Una de las fases tendrá una carga neta de un signo en particular mientras que la otra fase adquirirá una carga neta del signo contrario y de la misma magnitud para poder mantener la electroneutralidad en el sistema. Debido a la formación de estas cargas a lo largo de la interfase se da origen a una diferencia de potencial al través de dicha interfase. De aquí surge el concepto de la *doble capa eléctrica*. Diversas teorías han surgido para tratar de explicar el complejo problema de cómo es la distribución de las cargas neutralizantes que se encuentran en la solución que rodea a la superficie cargada. El primer modelo lo propuso Helmholtz en 1879 quien visualizó todas las cargas (contra iones) alineadas paralelamente a la superficie cargada a una cierta distancia fija de ésta. Este modelo no consideraba la difusión de estos iones en la solución. Fue reemplazado por el modelo de Gouy (1910) y Chapman (1913) quienes visualizaron una distribución difusa de los contra iones y una disminución de su concentración, primero abruptamente y posteriormente gradualmente, al alejarse de la superficie cargada. Este modelo fue modificado por Stern (1924) quien dividió la zona del bulto del sistema (solución) en dos partes: la primer capa de contra iones fuertemente retenidos cerca de la superficie cargada y una segunda capa de contra iones difusos (análogo al modelo simple de Gouy y Chapman).

1.2.1. Formación de estructuras micelares

La segunda propiedad fundamental de los tensioactivos cuando se encuentran en solución, tan importante como la propiedad de adsorberse en interfases y superficies, es su capacidad de *autoasociación*.

Se ha visto que las moléculas de tensioactivo en solución tienen una tendencia fuerte a migrar hacia una interfase para adsorberse en ella, debido principalmente al efecto hidrófobo de mantener la porción lipofílica del tensioactivo alejada del medio acuoso. Es evidente que cuando la concentración de tensioactivo va en aumento en la fase acuosa se llega a un momento en el que el área interfacial se satura rápidamente y las moléculas de tensioactivo restantes tienen que permanecer disueltas en la fase acuosa. Esta situación es energéticamente desfavorable tanto para la parte hidrófoba de la estructura del tensioactivo como para las propias moléculas polares del agua. El sistema tiene por tanto una mayor energía libre.

Cuando esta situación ocurre las moléculas de tensioactivo tienden a la autoasociación formando estructuras poliméricas denominadas *micelas*. Estas estructuras se forman cuando las zonas hidrófobas de las moléculas se atraen unas a otras para unirse y formar una estructura cerrada con la parte hidrofílica en contacto con la fase acuosa y la parte hidrófoba contenida y por tanto con un contacto mínimo con dicha fase acuosa. La figura 1.4 ilustra este fenómeno.

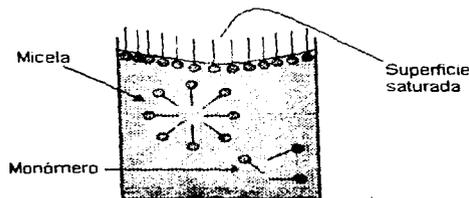


Figura 1.4 Formación de micelas

La concentración a la cual se suscita este fenómeno de autoasociación se denomina *concentración micelar crítica (CMC)*. Esta definición es tan fundamental para el estudio de los tensioactivos y sus propiedades superficiales, como la misma propiedad de adsorción. Las soluciones micelares poseen una capacidad solubilizante muy especial: pueden solubilizar especies no polares (grasas, aceites, mugre) o bien anfífilicas en cantidades apreciables dentro de la superficie externa de las micelas. De esta propiedad se desprende la habilidad que tienen los tensioactivos para la detergencia. En la figura 1.5 se ilustra el comportamiento de ciertas propiedades de soluciones acuosas de un tensioactivo en relación a su CMC.

La determinación del valor de la CMC para un tensioactivo se puede hacer mediante diversas propiedades físicas como las de la figura 1.5 y también: conductividad eléctrica, tensión superficial, dispersión de la luz y curvas de concentración-índice de refracción.

La forma de la micela producida en el medio acuoso es también de gran importancia para determinar las diversas propiedades de la solución de tensioactivo. Los principales tipos de micelas que han merecido un estudio detenido podemos reunirlos en los siguientes:

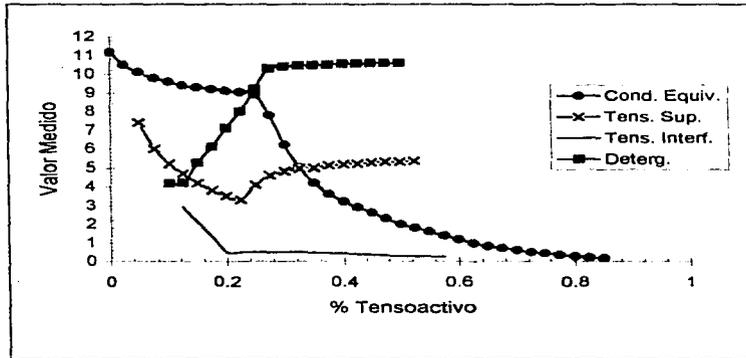


Figura 1.5 Propiedades de soluciones acuosas de un tensoactivo en relación a su CMC.

1. Estructura esférica de tamaño relativamente pequeño con un número de agregación menor a 100.
2. Estructura cilíndrica con micelas en forma de bastón alargado.
3. Micelas lamelares, de tamaño relativamente grande.
4. Vesículas, estructuras más o menos esféricas formadas por micelas lamelares arregladas en una o más esferas concéntricas.

Cuando las micelas se encuentran en el medio acuoso sus cabezas polares arregladas se encuentran en contacto con esta fase mientras que los grupos no polares (hidrófobos) se orientan en el interior de la micela. Esta región interior tiene un radio aproximadamente igual a la longitud de la cadena hidrocarbonada totalmente extendida [Rosen, 1989]. Se puede considerar que la fase acuosa no llega a penetrar en esta región interior aunque se ha observado que la esfera de hidratación puede abarcar no sólo las cabezas polares sino también una pequeña porción externa de la zona de cadenas hidrocarbonadas. En el caso de un medio no polar, la estructura de los agregados micelares es similar pero invertida. Las cabezas polares forman el núcleo interior que permanece unido por interacciones del tipo

dipolo-dipolo, y la región externa que lo rodea incluye las cadenas hidrocarbonadas y el medio no polar.

1.2.2. La temperatura de Krafft

Muchos tensioactivos son muy solubles en medio acuoso a temperaturas relativamente elevadas, pero a temperaturas inferiores se separan de la solución y forman una fase cristalina que puede o no encontrarse dispersa en la fase acuosa. Esta frontera de solubilidad de las estructuras cristalinas de dichos tensioactivos se ha denominado *la frontera de Krafft*. La temperatura o *punto de Krafft* se relaciona precisamente con la dependencia que tiene la CMC con la temperatura. Se trata de la intersección de la curva de CMC con la determinación (independiente) de la frontera de Krafft. Una consecuencia interesante de este modelo es que las soluciones micelares de estos componentes no existen (al menos como estados de equilibrio) por debajo de la temperatura del punto de Krafft. La fase líquida por debajo de esta temperatura es una solución molecular [Laughlin, 1994]. En la figura 1.6 se ilustra una gráfica de variación de la solubilidad de un tensioactivo iónico en agua en función de la temperatura.

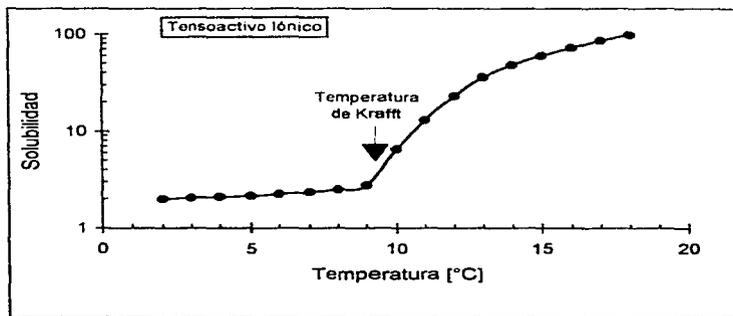


Figura 1.6 Ilustración de la solubilidad de un tensioactivo iónico en las cercanías de la temperatura de Krafft.

1.2.3. El proceso de lavado

Se denomina *detergencia* al conjunto de fenómenos involucrados con el proceso de lavado. Para poder explicar brevemente cómo ocurre la detergencia es necesario mencionar cuales son los elementos presentes en dicho proceso. Se distinguen tres elementos básicos:

1. El sustrato.- que es la superficie que va a ser limpiada.
2. La suciedad .- que es el material que va a removerse del sustrato con el proceso de lavado.
3. El medio de limpieza.- que es el líquido o baño que se aplica al sustrato para la remoción de la suciedad.

En términos generales el proceso de lavado puede dividirse en dos etapas: (1) la remoción de la suciedad del sustrato, y (2) la suspensión de la suciedad en el medio líquido previniendo su redeposición en el sustrato. En estas etapas se encuentran asociados dos fenómenos fundamentales dentro del proceso de lavado. El primero de ellos es el cambio de *mohabilidad* que permite que el agua “moje” la superficie o sustrato sobre la que se encuentra en contacto. Esto quiere decir que el agua al disminuir su tensión superficial, por la presencia de un agente tensoactivo apropiado, se puede esparcir con mayor facilidad sobre dicha superficie. Esto provoca un efecto de desplazamiento de la partícula de suciedad que se encuentra en el sustrato facilitando su remoción. El segundo fenómeno está relacionado con la remoción de la suciedad del sustrato mediante la desestabilización de las fuerzas de adhesión entre ellos. Esto se logra cuando el tensoactivo (iónico) penetra por difusión en el intersticio entre la suciedad y el sustrato. Eventualmente llega a cubrir todas las caras de la partícula de suciedad y del sustrato provocando un efecto repulsivo de cargas. Este efecto promueve el desprendimiento de la suciedad del sustrato. Una vez que se logra la remoción de la suciedad del sustrato, ayudado en muchas ocasiones por cierto trabajo mecánico de agitación, es importante que no ocurra una redeposición. En la detergencia es fundamental, por tanto, la acción dispersante de la suciedad en el medio líquido de lavado y la acción antirredepositante. En estos efectos entran en juego diversos factores como los fenómenos interfaciales dinámicos, la presencia de agitación mecánica, la carga del tensoactivo y su estructura (interacción estérica) entre otros. Existen agentes dispersantes con propiedades antirredepositantes (tensoactivos o no, generalmente polímeros hidrosolubles) que se

emplean para complementar el proceso del lavado y lograr una eficiente remoción de la suciedad.

1.3. Clasificación de Tensioactivos

La clasificación que se emplea más extensamente en el mundo de los tensioactivos se basa en la forma en que se disocian en agua, es decir, en la ionización que poseen cuando se encuentran en una solución acuosa.

1. Aniónicos - estos tensioactivos se disocian en un anión anfifílico (anión + cadena hidrófoba) y un catión (denominado el contra ion). A esta clase pertenecen los jabones, moléculas sulfatadas (de alcoholes, ésteres o ácidos carboxílicos), moléculas sulfonadas (de aromáticos hidrocarbonados, ésteres, éteres o aminas), etc.
2. Catiónicos - estos compuestos se disocian en un catión orgánico anfifílico más un anión (generalmente del tipo halogenuro). Muchos de estos tensioactivos son compuestos nitrogenados de amonio cuaternario o sales de aminas grasas. En esta clase podemos encontrar las sales de amonio cuaternario de aminas primarias, secundarias o terciarias, poliaminas aciladas y sales de bencilamonio.
3. No iónicos - después de los tensioactivos aniónicos son los de mayor importancia por su diverso campo de aplicación. Estos compuestos no se ionizan en solución acuosa ya que se solubilizan mediante sus grupos afines al agua del tipo alcohol, fenol, amida, éter o por poseer un grado de etoxilación (presencia de grupos óxido de etileno en la molécula). El grupo hidrófobo y estos grupos hidrofílicos le confieren las características anfifílicas a estos compuestos. Entre éstos destacan los ésteres de alcoholes polihídricos, alquil fenoles polietoxilados, alcoholes lineales etoxilados y los ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga.
4. Anfóteros (Zwitterionicos) - se trata de moléculas combinadas que poseen tanto un carácter aniónico como uno catiónico. Estos compuestos tienen la propiedad de exhibir las propiedades de los aniónicos a un pH elevado, y propiedades de un catiónico a un pH bajo. En las vecindades de su punto isoelectrico existen como anfóteros básicamente y tienen una muy baja solubilidad en agua y, por tanto, exhiben mínimas propiedades superficiales. En esta clase se encuentran las betaínas, sulfobetaínas y ciertos aminoácidos.

Es importante mencionar en este momento algunos aspectos relacionados con los tipos de tensoactivos. Los aniónicos son por lo general incompatibles con los catiónicos. Los no iónicos y anfóteros son compatibles con todos los tipos. Las sales de ácidos carboxílicos (jabones) son sensitivos a un pH bajo. La etoxilación de cualquier tipo de tensoactivo origina normalmente un compuesto que es más soluble en agua y que es más resistente a cambios en pH o adiciones de electrolitos. Hace unos años cobraron interés los llamados tensoactivos *poliméricos*. Se trata de moléculas con una estructura polimérica por la adición de bloques o injertos de tipo hidrofílico o hidrófobo. La aplicación de estos compuestos se ha centrado en los procesos industriales relacionados con macromoléculas y sus derivados.

1.4. Interacción entre especies tensoactivas

Una propiedad muy importante para determinar el comportamiento de especies tensoactivas solas o mezcladas es la *solubilización*. Esta se puede definir como el momento espontáneo en que una sustancia (sólido, líquido o gas) se disuelve por la interacción reversible con las micelas del tensoactivo en el disolvente para formar una solución isotrópica termodinámicamente estable [Rosen, 1989]. Diversos factores están relacionados con la solubilización: la estructura del tensoactivo, del disolvente, la presencia de electrolitos, aditivos orgánicos mono y poliméricos y la temperatura.

Existen diversas situaciones en las que se emplean mezclas de tensoactivos como resultado de combinaciones de dos o más tensoactivos, o bien, involuntariamente por la presencia de impurezas con propiedades superficiales en tensoactivos comerciales. Lo que se busca al combinar intencionalmente dos tensoactivos es un efecto tal que mejore las propiedades y el desempeño de la mezcla en comparación con lo que se obtendría con los tensoactivos individualmente. Esta condición se denomina un *sinergismo*. Mediante el estudio de ciertas propiedades relevantes del tensoactivo y la determinación de las interacciones moleculares es posible predecir si existirá un sinergismo entre los tensoactivos y en qué proporción deben mezclarse para maximizar dicho efecto. Este modelo plantea que la CMC de una mezcla viene dada por:

$$\frac{1}{C_{12}^M} = \frac{\alpha}{f_1 C_1^M} + \frac{1-\alpha}{f_2 C_2^M}$$

Donde α es la fracción mol del tensoactivo No. 1 en la solución en base de tensoactivo exclusivamente (la fracción mol del tensoactivo No. 2 será por tanto $1-\alpha$), f_1 , f_2 son los coeficientes de actividad de los tensoactivos 1 y 2 respectivamente, en el sistema mixto.

La mayoría de los sistemas que se han estudiado con cierto detalle se tratan de mezclas de sólo dos tensoactivos. En teoría es posible aplicar este método a mezclas multicomponentes. Hay que aclarar que en las mezclas de varios tensoactivos generalmente existe una interacción entre dos de los tensoactivos que es dominante. El estudio de esta interacción resulta adecuado para determinar la sinergia y las propiedades del sistema.

El sinergismo entre tensoactivos puede favorecer las propiedades superficiales del sistema (como cuando la CMC de la mezcla es menor que cualquiera de los dos tensoactivos) pero en ciertas ocasiones se presenta un sinergismo negativo (cuando la CMC de la mezcla es mayor que cualquiera de los dos tensoactivos). También puede ocurrir que no exista ningún sinergismo, esto es, que las propiedades de la mezcla tengan un valor intermedio entre aquéllas de los dos componentes.

El tipo de contra ion que posea el tensoactivo está también relacionado con el tipo de estructuras micelares que exhiba en solución. Asimismo, el tipo de contra ion determina las propiedades y la actividad superficial de la molécula. Podemos mencionar el caso de las sales de ácidos carboxílicos, comúnmente conocidas como *jabones*. Las sales de sodio o potasio (cationes metálicos con carga igual a uno) son moderadamente solubles en agua dependiendo del número de carbonos presentes en la cadena hidrocarbonada. Las sales de calcio y magnesio (cationes metálicos con carga igual a dos) tienen una solubilidad sumamente baja y las de aluminio (catión metálico con carga igual a tres) son totalmente insolubles. Este fenómeno se explicará en el capítulo dos.

CAPÍTULO DOS

Los Jabones

2.1. Antecedentes Históricos

Los primeros materiales que pueden ser considerados del tipo de los jabones remontan su origen a épocas muy antiguas. Se han encontrado evidencias científicas que indican que estos materiales se empezaron a usar con fines medicinales desde hace más de 4,000 años. Los sumerios fueron quizá la primera cultura en conocer y preparar jabón a partir de cenizas de madera y aceites. También los fenicios hacia el año 600 a.C. preparaban un jabón a partir de sebo de cabra y cenizas de madera aunque lo empleaban primordialmente con fines medicinales. En la cultura egipcia también figuran este tipo de preparaciones con fines medicinales y a pesar de que los sacerdotes egipcios participaban en rituales donde intervenían lavados corporales, no hay evidencia de que emplearan el jabón para este propósito. El uso del jabón como limpiador no cobró importancia hasta la época de la cultura helenística cuando el médico griego Galeno lo menciona en uno de sus tratados de medicina estableciendo sus propiedades como emoliente y lo recomienda como un material capaz de eliminar la suciedad corporal y de las prendas. Es de hecho en esta época cuando el jabón se emplea con fines higiénicos.

Durante el período de la edad media que comprende aproximadamente diez siglos de nuestra historia, el jabón se convirtió en un material de uso general. Surge el mercadeo de diversos artículos entre los que se menciona al jabón. Los centros más importantes para la fabricación de jabón eran Alicante, Málaga, Sevilla, Valencia y posteriormente también Génova y Venecia. Las materias primas empleadas en la fabricación del jabón fueron evolucionando y cambiando: grasas animales y vegetales, aceites vegetales (como el de olivo), cenizas de plantas (que contenían carbonato de potasio y daban origen a los jabones "blandos"), la potasa, el carbonato de sodio decahidratado (conocido como rochetta o barrilla y que daba origen a los jabones "duros"). La manufactura del jabón se hizo más importante y se extendió a diversas regiones y se comercializó, muchas veces a precios relativamente elevados, que hicieron que su empleo no fuera tan difundido especialmente entre las clases pobres.

Con el surgimiento de la ciencia y del reconocimiento de la química (ya no la alquimia) como parte de ella, dieron inicio diversos trabajos de investigación sobre los ácidos orgánicos, el glicerol, los aceites aromáticos y otras sustancias. Con estos avances y conocimientos se fueron mejorando tanto las técnicas de preparación como el tipo de materias primas empleadas. Gracias a estos adelantos, el jabón dejó de ser un artículo de lujo exclusivo de las clases ricas y su uso frecuente se incrementó. Durante el siglo XVIII se consolidaron fábricas destinadas exclusivamente a producir jabones. Los procesos de fabricación se mantenían en secreto y eran motivo de competencia entre los fabricantes. En esta época, por ejemplo, en Francia se producían alrededor de 3,500 toneladas de jabón por año que es una cantidad nada despreciable para ese siglo.

No fue sino hasta el siglo XIX cuando se dio el auge industrial y las fábricas de jabón se modernizaron aún más. Nuevos avances de gran valor científico dentro de la química (como el estudio de la naturaleza de los hidróxidos alcalinos y el estudio de las grasas, aceites, ácidos grasos y glicerol) contribuyeron grandemente a la industrialización del jabón. Nuevas materias primas son purificadas (como los aceites de sésamo, de coco y de palma) y otras comienzan a ser sintetizadas (como la oleína o la fabricación de sosa cáustica sólida). Diversas compañías importantes (que han crecido hasta nuestros días) se fundaron durante este siglo: Colgate, Procter & Gamble, E.R. Squibb, Andrew Jergens, Lever Brothers, Beiersdorf & Co., entre otras muchas. Para el siglo XX el jabón fue adquiriendo nuevas propiedades: como emoliente y humectante, suave para la piel, acción desodorante y antibacterial, dermolimpiadores, etc. El desarrollo y estudio de la química de superficies ha contribuido enormemente a la industria del jabón. Nuevas fórmulas han sido desarrolladas balanceando los diferentes ácidos grasos en base a sus propiedades, se han incluido tensoactivos sintéticos que mejoran las propiedades de limpieza y el procesamiento se ha beneficiado del estudio de las estructuras y fases presentes en el jabón.

Hace diez años el consumo total de jabones en el mundo alcanzó los 8.0 MM de toneladas por año. Dentro del mercado global de materiales tensoactivos con aplicaciones domésticas o de tipo industrial los jabones abarcaron el 33.0% y de este sector el 50.0% lo ocuparon los jabones de uso doméstico (que por tanto tuvieron una participación de entre 16.0-17.0% del mercado global de tensoactivos) [Anton et. al, 1990].

Los jabones han cobrado interés no sólo en la industria cosmética. Un ejemplo claro son los jabones *metálicos* (diferentes a los de metales alcalinos como el sodio y el potasio) que son insolubles en agua lo que les permite tener un campo diferente de aplicación en la industria: en pinturas, recubrimientos, plásticos, papel, petróleo y muchas otras más.

2.1.1. El desarrollo del jabón en México

En México el uso del jabón surge durante el período prehispánico. Una de las primeras culturas que, además de emplear con rutina el hábito del baño, utilizó sustancias con propiedades similares al jabón fue la cultura Maya. Las primeras evidencias del uso de jabón en esta cultura fue durante la edad Clásica entre los años 1 - 500 d.C. Los Mayas antiguos empleaban una diversa gama de plantas cultivadas y silvestres. Entre éstas destaca el "jaboncillo" (*Sapindus Saponaria*) de cuyos frutos se extrae una pulpa jabonosa que sirve para lavar. Es posible que también emplearan el guanacaste (*Enterolobium cyclocarpum*, *Shizolobium parahybum*) que es un árbol cuya corteza puede usarse como sustituto del jabón pues al contacto con el agua produce espuma abundante con buenos resultados limpiadores.

Otros grupos indígenas como los Navajos, empleaban los tubérculos del *peniocereus greggii*, el tallo molido del *Stenocereus* y las hojas del *Eurcranea* para lavar la ropa. Una planta que tenía muy diversos usos era el maguey. Las cenizas de las pencas además de emplearse como abono se usaban para hacer lejía y cierta parte de las raíces servía para lavar la ropa.

La cultura Mexica se distinguió por sus costumbres de limpieza y aseo. El baño era frecuente y tenía implicaciones rituales muy especiales. Aunque los Mexicas no fabricaban el jabón directamente empleaban productos vegetales sustitutos. Podemos mencionar los siguientes: el fruto del llamado "árbol del jabón" o copalxocotl (*Cyrtocarpa edualis*), la raíz de la amatli (*saponaria americana*). Estos productos se empleaban no sólo para el aseo personal sino también para lavar la ropa.

Con la llegada de los Españoles, el uso del jabón se extendió. Los indígenas utilizaban el tequesquite (formación sólida encontrada en los lagos desecados, compuesta principalmente de carbonato, bicarbonato y cloruro de sodio) para la fabricación del jabón. Los indios nos usaban este jabón en grandes cantidades pues seguían empleando los sustitutos naturales para el lavado. En la época de la colonia, el proceso de manufactura comercial de jabón cobró auge y prosiguió hasta llegar a la modernización e industrialización actuales.

2.2. Preparación del jabón

2.2.1. Materias primas

La materia básica para la elaboración de jabones son los ácidos grasos que se derivan principalmente de glicéridos naturales presentes en una gran variedad de sustancias: aceites vegetales, aceites minerales, grasas vegetales y grasas animales entre otras. Las fuentes principales de estos ácidos grasos en la naturaleza son: (1) de las semillas y frutos carnosos de plantas y vegetales, y (2) de las grasas (sebo) de algunos animales terrestres (como la res o el cerdo) o marinos (como la ballena o el bacalao). Las grasas son los constituyentes principales de las células del tejido adiposo en animales y plantas. Aquí se almacenan y constituyen una reserva energética muy importante para el organismo. Estas grasas animales y vegetales se pueden extraer para obtener sustancias como el aceite de maíz, de coco, de palma, el sebo y la mantequilla.

Desde el punto de vista químico, las grasas son ésteres carboxílicos derivados de un solo alcohol: el glicerol, por lo que se denominan usualmente *glicéridos*. Su estructura general se ilustra en la figura 2.1 y reciben el nombre genérico de *triacilgliceroles*.

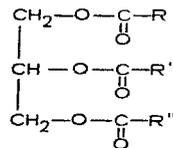


Figura 2.1 Ejemplo de un triacilglicerol

La mayoría de los ácidos grasos tienen una estructura de cadena recta de entre tres y dieciocho carbonos. De estas cadenas sólo se encuentran en cantidades importantes aquéllas que tienen un número par de carbonos. Es interesante cuestionar por qué sucede este fenómeno por el cual predominan los ácidos grasos con un número par de carbonos (a excepción de los ácidos con tres y cinco carbonos). Este fenómeno es una consecuencia natural del modo en que los ácidos grasos son sintetizados en los sistemas biológicos (biosíntesis) a partir de unidades de ácido acético (dos carbonos) procedentes de la acetil-Coenzima-A. Este ciclo se puede repetir varias veces para formar los ácidos grasos de diferente número de carbonos (pero siempre par). Después de siete ciclos se llega al ácido de

dieciséis carbonos, el palmítico, y este proceso se detiene. Mediante un proceso diferente se pueden incorporar más carbonos, o bien, dobles enlaces para formar los ácidos insaturados.

En la tabla 2.1 se ilustra la composición típica de los ácidos grasos presentes en diversos aceites y grasas. El grado de saturación de los ácidos grasos presentes afecta directamente al punto de fusión de la mezcla de ésteres. Los ácidos más insaturados (con dobles enlaces) producen ésteres con puntos de fusión menores y están presentes en los aceites. Por otra parte, los ésteres con menor grado de insaturaciones (más saturados) están presentes en las grasas que son sólidas. En resumen es claro que el factor para determinar si se trata de un aceite o de una grasa es el punto de fusión y por ende el estado de agregación que tendrá bajo condiciones ambientales normales.

El consumo de aceites y grasas se divide de la siguiente manera: la industria alimentaria tiene el 70%, la industria del jabón tiene alrededor del 6% (77% sebo, 22% coco) y otras industrias varias como aceites de secado, alimento para animales y producción de ácidos grasos tienen el resto. Cabe mencionar que a la industria jabonera se destinan por lo general las grasas de menor calidad para poder satisfacer al mercado de productos comestibles con las grasas y aceites de la mejor calidad.

2.2.2. Proceso de fabricación

La reacción básica en el proceso de fabricación del jabón es la *saponificación* que químicamente es el proceso por el cual se produce una hidrólisis alcalina de un éster. Cuando se neutralizan los ácidos grasos liberados por esta hidrólisis con el hidróxido se obtienen las correspondientes sales de los ácidos grasos más agua. Generalmente se emplean hidróxidos como la potasa o la sosa cáustica. Ahora bien, debido a que los ácidos grasos contenidos en las grasas y aceites se encuentran en forma de triacilgliceroles o triglicéridos, la reacción de saponificación origina además de las sales de los ácidos grasos y agua, el glicerol, comúnmente llamado *glicerina*. El esquema de esta reacción se ilustra en la figura 2.2.

La reacción entre el ácido graso (ácido carboxílico) y la base ocurre exclusivamente en la frontera entre las fases acuosa y grasa que inicialmente son inmiscibles entre sí. Al dar inicio la reacción se produce un efecto de emulsión (por la presencia del jabón que es un tensoactivo) que aumenta el área de contacto entre las dos fases inmiscibles promoviendo considerablemente el avance de la reacción. La reacción continúa hasta que se consume todo

Tabla 2.1
Composición típica de ácidos grasos en algunas grasas/aceites comunes

Número de Carbonos	Nombre del ácido	Número de dobles enlaces	Sebo de res	Manteca de cerdo	Basena	Mantequilla	Palma	Maíz	Coco	Soya	Oliva	Algodón
4	Butírico	0				4.0						
5	Caproico	0				2.0						
8	Caprílico	0				1.0			8.0			
10	Cáprico	0				2.5			7.0			
12	Láurico	0				3.0			48.0			
14	Mirfístico	0	3.0	1.0	8.0	10.0	1.0		17.5			
16	Palmitico	0	28.0	28.0	12.5	25.0	46.0	7.5	8.8	8.3	15.0	22.9
16	Palmitoleico	1		3.0	15.0							
18	Estearico	0	25.0	14.0	2.5	11.0	4.0	3.5	2.0	5.4	3.0	2.2
18	Oleico	1	42.0	46.0	33.5	28.5	38.0	46.3	6.0	25.0	68.0	24.7
18	Linoleico	2	2.0	7.0		2.5	10.0	42.0	2.5	53.0	13.0	49.7
18	Linoléico	3			9.0					8.0		
20	Araquidónico	2			8.4							
22	Clupanodónico	4			10.5							

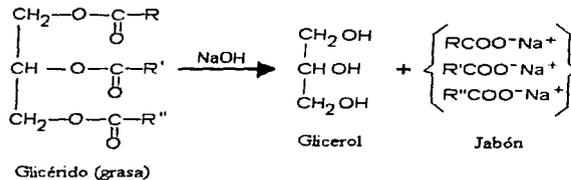
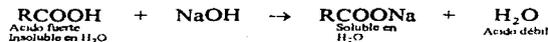


Figura 2.2 Reacción general de saponificación

el ácido para formar la sal correspondiente. Conviene mencionar que aunque mucho más débiles que los ácidos inorgánicos fuertes, como el sulfúrico o el clorhídrico, los ácidos carboxílicos son bastante más ácidos que el agua. De aquí que los hidróxidos acuosos los conviertan en sus sales con relativa facilidad y que al añadir un ácido inorgánico se reconviertan estas sales en los ácidos carboxílicos correspondientes.



Estas sales de los ácidos carboxílicos (jabones) son sólidos cristalinos no volátiles que poseen en su estructura iones positivos y negativos. En esta estructura existe una carga electrostática considerable que mantiene a los iones dentro del retículo cristalino. Estas sales sólo pueden ionizarse mediante un disolvente muy polar (como el agua) o bien, por un calentamiento a temperaturas elevadas. Por este motivo el punto de fusión de estos materiales es considerablemente alto. En la mayoría de los casos, estas moléculas se descomponen al romperse los enlaces carbono-carbono antes de poder llegar a la temperatura de fusión.

Algunas grasas y aceites empleados en la fabricación del jabón contienen ácidos polinsaturados como el linoleico o el linoléico (ver la tabla 2.1). Estas cadenas insaturadas tienen una fuerte tendencia a sufrir oxidaciones que provocan el clásico olor a "rancio" de las grasas y aceites. Por esta razón en la fabricación de jabón comercial se trata de evitar el uso de materias primas que posean cantidades importantes de esta clase de ácidos grasos. Una forma posible de "acondicionar" estos materiales es mediante una hidrogenación catalítica. Este proceso catalítico ataca a los ácidos grasos altamente insaturados logrando disminuir el

grado de insaturación hasta que finalmente se obtienen los correspondientes ácidos grasos saturados que son los más adecuados para la fabricación del jabón.

Los ácidos grasos más comunes en los procesos de fabricación de jabón son el oleico, el palmítico y el esteárico. Ahora bien, los aceites de coco y de palma contienen una gran proporción de ácido láurico combinado con cantidades apreciables del ácido mirístico. Los jabones de estos dos ácidos son de importancia ya que son fácilmente solubles en agua fría. En la tabla 2.2 se presentan las solubilidades en agua de algunos jabones puros a temperatura ambiente.

Tabla 2.2
Solubilidad de especies de jabón puras a 25°C (g de jabón por 100g de agua)

	Laurato (12 carbonos, saturado)	Palmitato (16 carbonos, saturado)	Estearato (18 carbonos, saturado)	Oleato (18 carbonos, mono- insaturado)
Sodio	2.75	0.8	0.1	18.1
Potasio	70.0	---	---	25.0
Calcio	0.004*	0.003	0.004*	0.040
Magnesio	0.007	0.008	0.004	0.024
Aluminio	---	§	ø	ø

* Solubilidad a 15°C.

§ Indica descomposición.

ø Indica que el compuesto es insoluble

--- Valor no reportado

Al revisar la información de esta tabla se pueden hacer algunas observaciones: las sales de sodio y potasio (iones monovalentes) son mucho más solubles que sus contrapartes de calcio o magnesio (iones bivalentes); las sales de aluminio (ion trivalente) son prácticamente insolubles o bien, sufren una descomposición al contacto con el agua. Un ion monovalente forma el jabón con una sola cadena hidrocarbonada, el ion bivalente lo hace con dos cadenas hidrocarbonadas y el ion trivalente con tres. Es evidente que conforme se incrementa la carga del contra ion, la naturaleza hidrófoba de la estructura del jabón correspondiente también se incrementa. También podemos mencionar el hecho de que la solubilidad de los jabones disminuye conforme el número de átomos de carbono de la cadena aumenta. No obstante, al llegar a una insaturación como es el caso del estearato y del oleato, ambos de dieciocho carbonos, ésta favorece la solubilidad de la molécula. Este hecho se debe en gran medida a la estructura que adquiere la molécula (predomina la forma *cis*) al presentar dicha insaturación. Esta estructura se ilustra en la figura 2.3. El isómero *trans* adquiere una estructura de tipo lineal y alargada mientras que el isómero *cis* adquiere una estructura angulada y por tanto de

jabón debe controlarse mediante la adición de pequeñas cantidades de cloruro de sodio (para mantener el balance de electrolito presente).

Este proceso resulta en la actualidad costoso debido a los grandes tanques requeridos y el espacio asociado a éstos, a la cantidad de energía que debe suministrarse para el calentamiento de la mezcla de grasas y al tiempo que cada lote de grasas requiere para producir el jabón con una calidad adecuada. El proceso moderno involucra un sistema de proceso continuo para la fabricación del jabón. Entre sus ventajas principales podemos mencionar que este proceso tiene una mayor capacidad de producción disminuyendo el tiempo, el espacio ocupado por los equipos y con una demanda también menor de energía. El control automatizado de este proceso permite que una planta de saponificación continua con sosa produzca en un par de horas la misma cantidad de jabón que por el método tradicional por lotes se llevaría de 2 a 5 días. Este procedimiento continuo de saponificación a nivel industrial se ilustra en la figura 2.4 [Austin, 1988].

Las etapas principales del proceso ilustrado en la figura 2.4 se pueden resumir de la forma siguiente:

Almacenamiento y transporte de las materias primas básicas: mezcla de grasas (principalmente de sebo y coco) y la solución acuosa concentrada de sosa cáustica (50% en peso).

Mezcla de las grasas con un catalizador de óxido de zinc y calentamiento en el tanque mezclador.

Las grasas fundidas y el catalizador se alimentan al fondo del hidrolizador. En esta torre de hidrolización se lleva a cabo la división de las grasas a contracorriente a 250°C y 4.1 Mpa. Se obtienen por el domo los ácidos grasos que se elevan en contra de la fase acuosa descendente. Esta última contiene la glicerina producida durante la reacción de hidrólisis de las grasas (ésteres de glicerilo) alimentados.

La fase acuosa que contiene a la glicerina disuelta cae y se separa para posteriormente entrar a una serie de evaporadores en donde la glicerina se purifica.

La fase que contiene a los ácidos grasos separados sale por la parte superior del hidrolizador y se seca por evaporación del agua para pasar por un intercambiador de calor donde se eleva la temperatura de la mezcla.

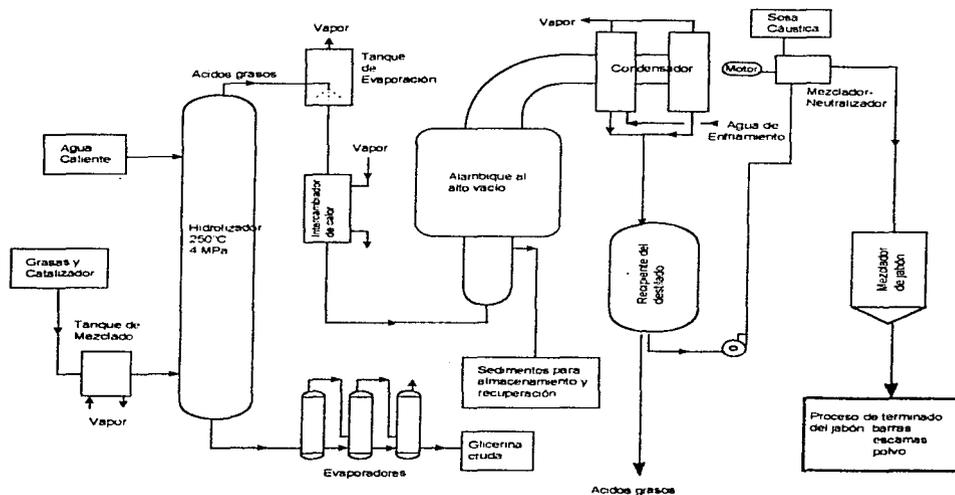


Figura 2.4 Proceso continuo para la fabricación de jabón

Los ácidos grasos se destilan en un recipiente al alto vacío para rectificarse.

Esta mezcla de destilados, una vez condensados, se alimentan a la etapa de neutralización continua con sosa cáustica en una tanque neutralizador-mezclador de alta velocidad.

El jabón formado se descarga en un tanque con agitación lenta para cualquier ajuste o diferencia durante la neutralización. En este punto el análisis de la mezcla de jabón debe tener una composición en el intervalo de: 0.002 a 0.10% de NaOH, 0.3 a 0.6% de NaCl y un contenido de agua de alrededor del 30%.

Esta pasta de jabón puede entonces secarse, molerse, dividirse en escamas o secarse por aspersión según el producto final que se desee fabricar (barras de jabón, jabón en polvo, escamas).

2.3. Estructura cristalina del jabón

El estudio de la estructura de materiales tensoactivos en estado sólido, como los jabones, ha demostrado que éstos poseen estructuras cristalinas bien formadas. Los cristales que poseen estos materiales sufren una serie de transiciones polimórficas al momento de fundirse. A diferencia de otros materiales, los cristales de estos tensoactivos no funden directamente a una fase líquida sino que pasan a través de una fase termotrópica en forma de cristales líquidos antes de llegar a la fase líquida isotrópica. Diversos autores han publicado trabajos relacionados con el estudio de la estructura de los cristales de tensoactivos y de la identificación de fases y diagramas de fases de estos materiales [Ferguson et. al, 1943; Ekwall, 1969; Laughlin et. al, 1990]. El comportamiento de las fases de diversos tensoactivos ha sido estudiado. No obstante, las investigaciones más detalladas sobre la química de fases y estructuras cristalinas de tensoactivos se han llevado a cabo con jabones, en particular con el palmitato de sodio [McBain et. al, 1938; Rosevear et. al, 1968].

Las fases cristalinas del jabón se encuentran directamente relacionadas con sus propiedades físicas. La manera en que se encuentran estas fases y la forma final que se da al jabón, como por ejemplo barras, también se encuentran relacionadas íntimamente con las características físicas. En el jabón de sodio, como el palmitato, se han identificado una serie de fases donde se distinguen tres como las más frecuentes en el jabón comercial. Se trata de tres fases cristalinas denominadas *omega*, *beta* y *delta*. Podemos distinguir las fases del jabón de sodio tomando el caso del palmitato [Laughlin, 1994].

La fase inicial del jabón frío y prácticamente seco es la *omega*. Conforme se calienta el jabón se suceden una serie secuencial de cambios de fase antes de fundir finalmente a los 288°C a una fase líquida isotrópica. Cada uno de estos estados presenta un patrón de difracción de rayos X bien definido y característico. Para el palmitato de sodio anhidro estos estados son: *omega* cristalino a 25°C, *omega* cristalino a 110°C (después de una probable transición lamelar), *subwaxy* a 130°C, *waxy* a 155°C, *superwaxy* a 185°C, *subneat* a 245°C, *neat* a 275°C y *nigre* a 310°C.

En este sistema del palmitato de sodio-agua se observa la presencia de otras fases que aparecen al moverse de la región del palmitato anhidro hacia la región del palmitato y agua. Estas fases son frecuentes en los jabones comerciales ya que éstos contienen entre un 10 y 30% de humedad: se trata de las fases denominadas beta y delta. Varios estudios han sentado las bases para determinar algunas propiedades que le confieren cada una de estas fases al jabón procesado. La fase *omega* es relativamente "blanda" por lo que las barras de jabón serían difíciles de procesar si consistieran de esta fase exclusivamente. El trabajo mecánico que se impone a la barra al procesarla logra la conversión de una parte de la fase omega a la fase *beta* que produce una barra de jabón más dura y más fácilmente soluble. La llamada fase *delta* se ha identificado con el jabón que es poco irritante (suave a la piel) pero tiene la desventaja de producir barras con una estructura frágil y quebradiza. Es claro que diferentes condiciones de procesamiento del jabón como producto terminado van a generar una matriz cristalina distinta. Estas condiciones deben ajustarse adecuadamente para obtener una barra que sea resistente pero moldeable, de buena solubilidad en agua pero que no irrite tan fácilmente la piel. Para encontrar un óptimo se requeriría entonces de un gran trabajo y por lo general sólo condiciones aceptables se obtienen. Aunado a este hecho, es necesario mencionar que los jabones comerciales son mezclas complejas multicomponentes (contienen varias cadenas de jabón: laurato, miristato, palmitato, estearato, etc.) que hacen el estudio de fases sumamente complicado y sobre todo impráctico.

Históricamente, para poder obtener propiedades físicas adecuadas en la fabricación del jabón, se ha puesto más énfasis en las propiedades que las diferentes materias primas le confieren a las barras de jabón que al trabajo relacionado con las fases presentes. Podemos mencionar que los jabones a base de aceite de oliva son notablemente poco irritantes a la piel pero son demasiado blandos y solubles. Por otra parte los jabones de coco o de aceite de palma poseen una buena solubilidad, aun con alta dureza del agua, pero son demasiado quebradizos. El jabón de sebo animal, que es la materia prima más usada, produce un jabón de propiedades aceptables (y de bajo costo) pero que tiende a ser blando, soluble y no muy suave con la piel. Por lo general el jabón de tocador se fabrica con mezclas de sebo y coco en proporciones que van desde 50/50 y 60/40 (llamados jabones de alto contenido de grasas) hasta los 80/20 y 90/10. Estos jabones pueden contener asimismo entre 7 y 10% de ácidos grasos libres. La humedad se encuentra por lo general entre 10 y 15% ya que si se seca

excesivamente el producto se tendría una baja solubilidad. De hecho los jabones anhidros son muy difíciles de disolver.

Al contener una cierta cantidad de agua, las estructuras cristalinas de la mayoría de los sistemas acuosos de tensoactivos forman *hidratos*. El agua presente en estos cristales hidratados puede tener básicamente dos funciones:

- (1) ocupar o “rellenar” los espacios vacíos entre los cristales mejorando el nivel de empacamiento de éstos, y
- (2) puede interactuar energéticamente con los grupos polares funcionales que estén presentes.

Cuando estas condiciones están presentes en un sistema la probabilidad de que se formen cristales hidratados es relativamente elevada. Ahora bien, los cristales energéticamente más estables (perfectos) son aquellos que se forman a partir de moléculas que se empaquetan densamente con una estructura que tiende a llenar los espacios entre las moléculas. En estas moléculas es muy poco probable que se formen cristales hidratados. En contraste, la formación de cristales hidratados es muy probable en cristales de tensoactivos fuertemente polares cuya forma no les permite empacarse densamente sin que el agua se encuentre presente. Es claro que si la molécula del tensoactivo es voluminosa entonces la formación de cristales hidratados es probable. El agua en estos cristales puede encontrarse unida a los cationes metálicos por coordinación con el oxígeno, o bien, a los aniones u otros átomos aceptores de un enlace con hidrógeno mediante el hidrógeno del grupo hidroxilo.

Los cristales hidratados, en los que la relación agua a tensoactivo es rigurosamente fija, se denominan *cristales hidratadas estequiométricas*. Por el contrario, si la composición de la fase cristalina no está bien definida sino que varía dentro de un intervalo finito de composición se habla de *cristales hidratados no estequiométricos*. Estos últimos representan un caso especial del fenómeno más general conocido como “soluciones sólidas”. Algunas zonas de las fases beta, omega y delta del sistema palmitato de sodio-agua han sido caracterizadas como cristales hidratados no estequiométricos. Sin embargo estudios recientes han demostrado la presencia de cristales hidratados estequiométricos en algunos sistemas jabón-agua mientras que en otros no.

2.4. Los jabones metálicos

Los jabones que han sido denominados como *metálicos* son aquellas sales de metales pesados (los metales que no pertenecen al grupo de los metales alcalinos como el sodio o el potasio) de los ácidos grasos de alto peso molecular como el esteárico u oleico.

Una de las propiedades fundamentales que tienen estos jabones metálicos es su insolubilidad en disolventes polares como el agua (con pocas excepciones). Es esta misma insolubilidad en agua y su gran afinidad por disolventes no polares (liposolubles), en los que se dispersan en varios grados, que les confieren propiedades únicas dentro del mundo de los tensoactivos. Cuando se mezclan con disolventes no polares y especialmente con sustancias hidrocarbonadas derivadas del petróleo forman “geles”. Esto permite que dichas sustancias adquieran propiedades lubricantes sobresalientes. Muchas de las aplicaciones de los jabones metálicos se basan precisamente en las propiedades que tienen de espesar aceites y lubricantes para llegar a formar geles. Estos jabones pueden llegar a retener cantidades relativamente grandes de agua cuando se forman, pero la pierden rápidamente y se vuelven altamente repelentes a ella.

Dentro de los métodos de preparación de este grupo de jabones podemos mencionar dos métodos básicos: el método de *precipitación* y el método por *fusión*.

En el *método por precipitación* se lleva a cabo una reacción de metátesis en donde una sal metálica soluble en agua interactúa con un jabón soluble (por ejemplo de sodio o potasio). La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El ion metálico “M” de la sal desplaza al sodio del jabón para formar el jabón metálico mientras que los átomos de sodio liberados se unen al anión proveniente de la sal metálica para formar la sal de sodio correspondiente. Un ejemplo de sales metálicas empleadas es el sulfato de cobre o el cloruro de magnesio. Para este método de preparación existen ciertos factores que son claves para el avance de reacción: temperatura, orden de adición de los reactivos y agitación. El orden de adición que permite obtener el jabón metálico más puro es la adición simultánea de los reactivos al recipiente de reacción. Esto debido a que entonces es

posible disminuir la presencia de impurezas, ya sea de jabón ordinario o de la sal metálica, en el producto final.

El *método por fusión* se basa en la interacción directa del ácido graso y el óxido, hidróxido, carbonato o acetato del metal desecado a una temperatura elevada que permita mantener el ácido fundido. Esta reacción procede en ausencia de agua. A continuación se ilustra de forma general la reacción básica en este método de preparación:



El producto que se obtiene posee un mayor contenido de ácido graso libre con el correspondiente menor contenido de la especie metálica comparado con el método de precipitación. Los jabones metálicos que se hidrolizan fácilmente toman ventaja de este método para su preparación. Hay que mencionar que un mayor contenido de ácidos grasos libres aumenta la solubilidad en disolventes no polares. A pesar de esto, este método de preparación acarrea un mayor nivel de impurezas en el producto final lo que le resta utilidad.

Existen variaciones de estos métodos que tienen aplicación no sólo a pequeña escala sino a nivel industrial. Estos dos métodos son solamente la base de donde han surgido modificaciones que han permitido elevar la calidad de los productos cuando las aplicaciones de éstos así lo ha requerido.

Las aplicaciones prácticas de los jabones metálicos dependen básicamente de las propiedades que se han mencionado anteriormente. Son muy útiles como agentes impermeabilizantes y repelentes al agua, para tratamiento final de telas y pieles, detergentes especiales, en procesos de flotación y en algunos cosméticos. La presencia del ion metálico los hace útiles como catalizadores, secantes para pinturas, agentes antioxidantes, aditivos para aceites, fungicidas, productos farmacéuticos y en materiales cerámicos. Específicamente podemos mencionar a los jabones de metales bivalentes, como el calcio y el magnesio, que son liposolubles y se utilizan como detergentes y como inhibidores de corrosión en medio no polar. Los jabones de litio y aluminio forman estructuras fibrosas empleándose como agentes gelificantes y en las grasas lubricantes. Los jabones de metales de transición, como el plomo, manganeso, cobalto y zinc, se utilizan como promotores de secado en las pinturas y en algunos cosméticos (estearato de zinc). Los jabones de cobre poseen propiedades fungicidas.

Un resumen de los usos de los jabones metálicos en la industria se presenta en la tabla 2.3 [Bossert, 1950].

Tabla 2.3
Aplicaciones básicas de algunos jabones metálicos

APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA	Laurato C14	Palmitato C16	Estearato C18	Oleato C18:1
Agente impermeabilizante en cementos.	Al, Cu	Al, Ca, Cu, Mg, Zn	Al, Ca, Cu, Mg, Zn	Al, Cu, Mg, Zn
Agentes espesantes en pinturas.		Al	Al	Al
Agente impermeabilizante para papel, madera y tela.	Al	Al, Ca	Al, Ca, Mg, Zn	Al, Ca, Zn
Fungicidas para papel, madera y tela.			Cu, Fe	Cu, Zn
Agentes antioxidantes en derivados del petróleo.				Al, Ca, Cu, Zn
Aditivos de grasas y lubricantes derivados del petróleo.	Al, Ca	Ca	Al, Ca, Mg, Zn	Al, Zn
Antisépticos, germicidas.	Zn			Cu, Zn
Cosméticos.			Ca, Mg, Zn	
Agentes plastificantes y estabilizantes.			Ca	
Lubricantes para moldes en fabricación de plásticos.		Zn	Ca, Mg, Zn	
Tintas para imprenta.	Zn	Al, Ca, Mg	Al, Ca, Mg, Zn	Al, Ca, Mg, Zn
Lubricantes para fabricación de hule.	Zn		Mg, Zn	Zn
Endurecedores para velas de cera.			Ca, Mg	
Aditivos para crayones y lápices.			Al, Zn	
Detergentes para disolventes orgánicos.				Mg
Agentes emulsificantes.			Al, Ca, Mg	
Catalizador para hidrogenación.		Fe	Fe	
Insecticidas.				Ca, Mg

Abreviaturas:			
Al	Aluminio	Fe	Fierro
Ca	Calcio	Mg	Magnesio
Cu	Cobre	Zn	Zinc

2.4.1. Formación de jabones metálicos durante el lavado

En el proceso de lavado es de vital importancia las condiciones del medio acuoso para los jabones solubles. La dureza del agua en dicho medio puede afectar el proceso de lavado. La dureza del agua se refiere a la concentración de iones polivalentes, como el calcio (Ca^{2+}) o el magnesio (Mg^{2+}), que contiene. El efecto que tiene esta dureza sobre el proceso de lavado es invariablemente negativo, ya que se puede presentar alguno de los siguientes fenómenos:

1. La adsorción de cationes polivalentes en el sustrato y/o en las partículas sólidas de suciedad, cargados negativamente, reduce sus potenciales eléctricos. Además, estos cationes pueden actuar también como "puentes" entre el sustrato y la suciedad. Estos dos tipos de interacción van a dificultar la remoción de la suciedad y a facilitar la red deposición de la suciedad.
2. A concentraciones elevadas los cationes polivalentes pueden originar la precipitación de las sales correspondientes de los tensoactivos aniónicos sobre el sustrato.

El caso típico en jabones es la formación del jabón de calcio (el ion calcio se encuentra presente en el agua en forma de dureza) que precipita por ser altamente insoluble en agua. Este jabón de calcio entonces se deposita sobre los sustratos dentro del sistema: por ejemplo la piel de las manos, la superficie de la bañera y el arillo metálico de la coladera. La formación de esta especie insoluble de jabón es indeseable durante el proceso de lavado. Se han desarrollado una serie de tensoactivos denominados *agentes dispersantes de jabón insoluble* que permiten mantener disperso el jabón de calcio que se forma durante el lavado. De esta forma se disminuye considerablemente la deposición de dicho material insoluble sobre el sustrato.

Es evidente que existen un gran número de aplicaciones a nivel industrial para los jabones metálicos. Es claro también, que en circunstancias no apropiadas, la presencia de estas especies en ciertos sistemas puede ser desfavorable. A pesar de esto, los jabones metálicos han encontrado aplicaciones interesantes inclusive en situaciones que pudieran parecer adversas. Tal es el caso de su uso en ciertas mezclas de jabón empleado para lavar.

CAPÍTULO TRES

Diseño Experimental

3.1. Justificación y Objetivos de la Investigación

Como ya se ha revisado en los capítulos anteriores, los jabones son una mezcla compleja de sales de ácidos grasos que poseen toda una distribución de cadenas con diferente número de átomos de carbono en su estructura. Los jabones pueden tener diversas formas de preparación. Principalmente se trata de sales de sodio y potasio denominados comúnmente los jabones de sodio o potasio. En las formulaciones comerciales de jabón se pueden incluir no sólo los jabones de sodio y potasio sino también jabones de otros metales, que se les denomina *jabones metálicos*. Estos jabones, que por lo general se encuentran en una proporción menor que sus contrapartes de sodio o potasio, le pueden proporcionar ciertas propiedades especiales a la mezcla de jabón. La estructura sólida del jabón puede adquirir una mayor resistencia ante la adición de un jabón metálico que actúa como un agente plastificante. Un ejemplo es el caso del magnesio.

En la literatura existe poca información relacionada con las posibles interacciones entre los jabones de sodio y otros jabones metálicos. En particular es de interés el caso de la mezcla de jabones de sodio y magnesio que tienen uso y aplicación en la industria cosmética en barras de jabón de tocador. Este campo ha recibido poco estudio hasta ahora y resulta de gran interés la investigación del comportamiento y propiedades de estas especies tensoactivas. En esta investigación se ha decidido elegir un jabón de magnesio puro, el palmitato, como modelo para el estudio de este tipo de especies.

Los objetivos fundamentales de este trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. Estudiar ciertas propiedades básicas del palmitato de magnesio, en el estado cristalino, que permitan analizar su comportamiento de fases en un intervalo de temperatura similar al encontrado durante la síntesis y procesamiento del jabón.
2. Estudiar estas propiedades básicas en mezclas de palmitatos de magnesio y sodio para analizar algunas de las posibles interacciones presentes durante la síntesis simultánea de estas especies.

3. Diseñar un protocolo experimental para llevar a cabo la síntesis de las muestras a analizar. Asimismo, incluir en el diseño una metodología de análisis específica para el estudio de estas propiedades básicas.

3.2. Definición del problema

La pregunta fundamental que se plantea en esta investigación se centra en el estudio de un jabón de magnesio para posteriormente llevar a cabo el análisis de las posibles interacciones por la síntesis simultánea con un jabón de sodio. En este estudio se ha elegido al palmitato de magnesio como el jabón modelo.

El palmitato de magnesio y las mezclas de palmitatos de magnesio y sodio fueron sintetizados en el laboratorio a partir de un ácido palmítico de alta pureza. El protocolo de síntesis de estas muestras requirió el empleo de materias primas de composición y pureza conocidas. De esta forma fue posible obtener productos finales con las características requeridas para llevar a cabo los estudios para esta investigación.

En la literatura existe información abundante de las propiedades y características del palmitato de sodio. No obstante es poca la información que existe para los jabones de magnesio, entre ellos el palmitato. En esta investigación se ha pretendido generar la información suficiente para poder estudiar ciertas propiedades del palmitato de magnesio. Esta información es básica para poder hacer frente al cuestionamiento relacionado con las posibles interacciones entre las especies de magnesio y sodio. En resumen el problema en el que esta investigación se centra puede ser formulado de la siguiente forma:

“¿Cómo son las propiedades básicas del palmitato de magnesio en cuanto a su estructura, comportamiento térmico y de fases, al estudiarlo en el estado sólido, cristalino, una vez sintetizado bajo un protocolo experimental a escala de laboratorio? Determinar mediante el análisis de estas propiedades y características, en el estado sólido y cristalino, ¿cuáles son las principales interacciones que se presentan al sintetizar mezclas de palmitatos de magnesio y sodio simultáneamente a escala de laboratorio?”

La solución a esta problemática planteó la necesidad de establecer una metodología experimental rigurosa. En primer lugar fue necesario definir un protocolo experimental para la síntesis en el laboratorio del palmitato de magnesio. Se definieron las condiciones básicas

de procesamiento: temperatura y presión, con base en las condiciones existentes durante la manufactura de este tipo de mezclas de jabón.

Las muestras sintetizadas debían tener alta pureza, homogeneidad y una estructura sólida y cristalina. Para poder lograr esto, las materias primas de las que se partió fueron seleccionadas bajo estricto control para garantizar la calidad de las muestras sintetizadas. El proceso de síntesis fue diseñado de forma que contara con los elementos necesarios para que se pudiera reproducir. La obtención de las muestras finales requirió un procedimiento de manejo específico y una serie de etapas de purificación que se describen con detalle en la sección 3.4.

3.2.1. La Hipótesis

Es evidente que el planteamiento de una hipótesis supone la existencia de un problema a resolver. Al establecer los objetivos y la justificación de una investigación, que persigue encontrar la solución al problema planteado, existe la necesidad de exponer claramente una suposición fundamental de la cual se desprenden ciertas predicciones o pronósticos. Esta suposición permitirá enfocar el trabajo experimental para encontrar respuestas al problema planteado al ser confirmada o desechada, por la serie de conocimientos y teorías que durante la investigación se desarrollen.

Se puede formular esta suposición fundamental bajo las siguientes hipótesis:

“Ciertas propiedades en la química de fases y las características térmicas del palmitato de magnesio tienen un patrón de comportamiento que presenta similitudes con el palmitato de sodio. Esto principalmente por tratarse de especies con el mismo tipo de cadena hidrocarbonada.”

“La síntesis simultánea de los palmitatos de magnesio y sodio produce una interacción entre estas especies. Esta interacción se ve reflejada en diferencias apreciables en las características, tanto térmicas como cristalinas, de dicho material sólido”.

3.2.2. Supuestos de la Investigación

Para el estudio del jabón metálico se ha elegido una especie en particular para llevar a cabo el análisis. Se ha supuesto que la cadena elegida será un buen modelo a seguir para la

caracterización de un jabón de magnesio. Esto principalmente por dos razones: (1) debido a que este tamaño de cadena se encuentra presente en la mayoría de las grasas empleadas para la preparación de jabones y (2) debido a que existe información abundante en la literatura sobre los palmitatos que sirvió como apoyo para esta investigación.

También se ha supuesto que es posible extrapolar ciertas características de la estructura de fases del sistema de palmitato de sodio hacia el sistema del palmitato de magnesio. Esto con base en la observación de transiciones similares en ambos sistemas que parecen dar origen a fases semejantes. Algunos autores han sugerido que las familias de jabones de cadenas de un mismo tamaño poseen fases similares [Laughlin, 1994]. Por tal razón, se ha considerado que no se incurre en un error conceptual al hacer esta extrapolación.

Finalmente se ha supuesto que es posible extender ciertas conclusiones sobre los sistemas bajo estudio hacia sistemas más complejos de jabones multicomponentes. En realidad esta suposición levanta una serie de interrogantes, que fundamentadas mediante esta investigación, abren un campo de estudio amplio dentro del mundo de la preparación de jabones.

3.3. Metodología

La elección de un jabón de magnesio modelo responde a la necesidad de llevar a cabo una caracterización objetiva. Resultaría poco concluyente iniciar una investigación básica con una mezcla tan compleja como podría ser, por ejemplo, un jabón comercial proveniente de la neutralización de grasas de coco o sebo.

La selección del ácido palmítico permitió obtener un jabón con un solo tamaño de cadena: dieciséis carbonos. Por lo tanto, al manejar un solo ácido graso, se disminuyó el número de variables dentro del análisis. Cuando se prepara jabón a partir de un aceite o grasa el cual posee una amplia distribución de tamaño de cadenas, (diferente número de átomos de carbono en la cadena) se obtiene una mezcla de jabones. Pueden existir interacciones entre estas cadenas de jabón que poseen diferente número de átomos de carbono. Es claro que con una mezcla de esta naturaleza hubiera sido prácticamente imposible diferenciar dichas interacciones de aquellas realmente debidas a la presencia del jabón de magnesio y del jabón de sodio.

El esquema general que se siguió en el desarrollo experimental fue el siguiente. Se llevó a cabo la recopilación de los datos experimentales que permitieran el análisis de las propiedades básicas del palmitato de magnesio. Con esta información fue posible establecer un punto de comparación con la información recopilada de fuentes bibliográficas sobre las propiedades del palmitato de sodio. El siguiente paso fue repetir el procedimiento para llevar a cabo la caracterización de mezclas de los palmitatos de sodio y magnesio al ser sintetizados simultáneamente. Se analizó la información experimental recolectada y se establecieron una serie de comparaciones para identificar las posibles fuentes de interacción entre estas especies. A continuación se hace un resumen de las muestras que se estudiaron y analizaron en esta investigación:

1. Palmitato de magnesio (hexadecanoato de magnesio), sólido cristalino y molido.
2. Una mezcla con una relación molar 1:1 de palmitato de magnesio y palmitato de sodio, sintetizada simultáneamente en el mismo contenedor. Se trató también de un sólido cristalino molido.

Otras muestras también empleadas para esta investigación se detallan a continuación:

1. Palmitato de sodio (hexadecanoato de sodio), sólido cristalino.
2. Una mezcla física en estado sólido de palmitato de magnesio y palmitato de sodio con una relación molar de 1:1.
3. Una mezcla con una relación molar 3:1 de palmitato de magnesio y palmitato de sodio, sintetizada simultáneamente en el mismo contenedor pero con restos de ácido palmítico libre. Se trató también de un sólido cristalino molido

Se definió un protocolo de pruebas y análisis que permitiera establecer las características térmicas y de fases de las especies bajo estudio. Se eligieron una serie de métodos de análisis como herramientas para estudiar las propiedades básicas de estos sistemas. Estas técnicas analíticas se mencionan a continuación haciendo hincapié en las bases por las cuales se seleccionó cada una de ellas dentro del diseño experimental. Todos los análisis fueron repetidos un mínimo de dos veces para garantizar que la información obtenida se pudiera reproducir.

3.3.1. Análisis por Espectrometría Infrarroja

Un paso importante para caracterizar un material es conocer el tipo de especies presentes. En el caso de los palmitatos de sodio y magnesio fue necesario establecer que la conversión del ácido a la sal fuera satisfactoria. La presencia de una cantidad apreciable de ácido graso sin reaccionar sería una variable extraña dentro del sistema bajo estudio. El espectro infrarrojo de un material se compone de la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos. Básicamente un espectro infrarrojo permite establecer que ciertos grupos funcionales se encuentran presentes en el material en tanto que otros están ausentes. Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda o preferiblemente por su frecuencia en *números de onda* que poseen la unidad cm^{-1} . El número de onda se refiere al número de ondas por centímetro y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros.

La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de ésta.

El espectro de infrarrojo por lo general se divide en tres regiones: la región del infrarrojo cercano que abarca de los 12500 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} , la región del infrarrojo intermedio hasta los 200 cm^{-1} y la región del infrarrojo lejano hasta los 10 cm^{-1} . Muchas correlaciones útiles se han encontrado en la región del infrarrojo intermedio. Esta región se puede subdividir en la región de *frecuencias de grupo* entre los $4000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, y la región de la *huella digital* entre $1300\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$.

El intervalo intermedio de frecuencias, $2500\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$, se denomina frecuentemente la región insaturada. Los triples enlaces y grupos similares aparecen de los 2500 a los 2000 cm^{-1} . Las frecuencias de los dobles enlaces figuran en la región de 2000 a 1540 cm^{-1} .

La instrumentación de infrarrojo puede dividirse en dos clases: la *dispersiva* y la *no dispersiva*. Los instrumentos dispersivos usan un prisma o una rejilla y pueden emplear diferentes fuentes y detectores. Por otra parte, los espectrómetros no dispersivos pueden usar

filtros de interferencia, fuentes láser sintonizables o un interferómetro. Los instrumentos denominados espectrómetros de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en Inglés) analizan la radiación de infrarrojo mediante un interferómetro de Michelson de barrido. La señal resultante que es captada en el detector durante un análisis se conoce como interferograma y contiene toda la información requerida para reconstruir el espectro por medio de un procedimiento matemático conocido como transformación de Fourier. Este procedimiento se hace por medio de una computadora con un algoritmo apropiado.

El procedimiento para la síntesis de las muestras se describe en la sección 3.3.5. Las que se analizaron mediante la espectrometría de infrarrojo fueron: palmitato de magnesio, palmitato 1:1 de magnesio y sodio y el palmitato 3:1 de magnesio y sodio. Para efectuar este análisis se generaron los espectros de infrarrojo mediante un equipo de FTIR. Las características y condiciones de operación de este equipo fueron las siguientes:

- ◆ Espectrómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier Marca Bio-Rad modelo 7.
- ◆ Temperatura de 20°C y presión atmosféricas del lugar.
- ◆ Resolución = 4
- ◆ Número de barridos por lectura = 128
- ◆ Región de trabajo: desde 4000 hasta 700 números de onda [cm^{-1}].

En cada determinación se siguió el mismo procedimiento: (1) todas las muestras preparadas se encontraban en la forma de un sólido cristalino finamente molido, (2) se efectuó la toma del ruido de fondo, (3) se procedió a colocar y esparcir homogéneamente una pequeña cantidad de muestra sobre la ventana de muestreo y se cubrió entonces con la placa para cerrar la celda de muestra, (4) se corrió el análisis del espectro infrarrojo. Toda la información generada mediante esta técnica así como el correspondiente análisis se presenta con detalle en el capítulo 4.

3.3.2. Calorimetría diferencial de barrido

Esta técnica resulta de interés para la caracterización de un material determinando básicamente calores y temperaturas de transiciones y reacciones. Dentro de las aplicaciones típicas de esta técnica podemos mencionar el estudio de la cinética de reacciones, análisis de

pureza de materiales, estabilidad térmica entre otros. En esta investigación se decidió llevar a cabo un análisis térmico basado en esta técnica para caracterizar las muestras de los productos sintetizados. Con este análisis se pretendió identificar posibles transiciones, cambios de fase y establecer una comparación entre el palmitato de magnesio y los palmitatos de magnesio y sodio sintetizados simultáneamente.

El análisis térmico es útil tanto en análisis cuantitativo como cualitativo. Las muestras se pueden identificar y caracterizar mediante investigaciones cualitativas de su comportamiento térmico. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases presentes en una muestra. El análisis térmico no sólo incluye a la *calorimetría diferencial de barrido* (DSC por sus siglas en Inglés) sino todo un grupo de técnicas en las cuales se miden propiedades físicas de un material en función de la temperatura. La técnica empleada en este análisis fue precisamente la calorimetría diferencial de barrido. En esta técnica la muestra y los materiales de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión. Cuando ocurre una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica ya sea a la muestra o bien a la referencia con el objeto de mantener a ambas a la misma temperatura. Ahora bien, ya que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o producida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de dicha transición: tanto la temperatura como la entalpía.

La calorimetría diferencial de barrido proporciona una exactitud calorimétrica máxima desde los -170°C hasta 750°C . El tamaño de muestra puede variar entre 0.1 y 100 mg. Las características y condiciones de operación del sistema mediante el cual se realizó el análisis térmico de DSC fueron:

- ◆ Calorímetro diferencial de barrido marca Perkin-Elmer.
- ◆ Modelo serie 7 Sistema de Análisis Térmico.
- ◆ Programa de temperatura controlada.
- ◆ Velocidad de calentamiento = $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- ◆ Número de puntos registrados por ciclo = 1000

El programa determinado para correr el análisis de las muestras fue:

1. Preparación de la muestra y estabilización durante 5 min a las condiciones iniciales de la corrida: 10°C
2. Primer ciclo de calentamiento desde 10°C hasta 200°C; pausa dentro del programa de 1 min.
3. Inicio del primer ciclo de enfriamiento desde 200°C hasta 10°C; pausa dentro del programa de 1 min.
4. Segundo ciclo de calentamiento desde 10°C hasta 200°C; pausa dentro del programa de 1 min.
5. Inicio del segundo ciclo de enfriamiento desde 200°C hasta 10°C.
6. Fin de la corrida

Este procedimiento fue el mismo para todas y cada una de las muestras: el palmitato de magnesio, el palmitato 1:1 de magnesio y sodio y el palmitato 3:1 de magnesio y sodio. La información generada mediante esta técnica así como el correspondiente análisis también se presenta detalladamente en el capítulo 4.

3.3.3. Difracción en polvo de Rayos X

Esta técnica de análisis tiene aplicaciones tanto cuantitativas como cualitativas. Es posible conocer no sólo el arreglo de las estructuras cristalinas presentes en un material, las fases presentes, sino también la pureza del material y la proporción en que se encuentra cada una de dichas fases. El hecho de caracterizar una muestra de cierto material sólido mediante el análisis del patrón de difracción es de suma importancia. Esto principalmente a que se obtiene información específica y particular de cada material. Se obtiene entonces información que permite caracterizar la estructura cristalina del material. Se estudiaron los patrones de difracción para las muestras sintetizadas: el palmitato de magnesio, los palmitatos de sodio y magnesio. Se incluyeron un par de muestras adicionales que se consideraron relevantes para este análisis en particular: el palmitato de sodio, y una mezcla física de palmitato de magnesio y de palmitato de sodio, es decir, una mezcla de ambos productos sintetizados separadamente que se combinaron en seco. El objetivo que se persiguió al incluir estas muestras adicionales fue básicamente el de establecer una comparación de las estructuras cristalinas encontradas en cada uno de los materiales. De esta forma fue posible establecer una caracterización de los

palmitatos con un fundamento experimental más sólido. Tanto los datos experimentales, la información generada y el análisis de la cristalografía se presentan en el capítulo 4.

Los elementos fundamentales en que se basa esta técnica de difracción por rayos X se describen brevemente a continuación. Cada uno de los átomos en un cristal de un material dado es capaz de dispersar en todas direcciones a un haz de rayos X incidente sobre el cristal. Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal, contribuyen grandemente a la intensidad del haz difractado. Los átomos dispuestos exactamente en la parte media entre los planos, ejercen una interferencia destructiva máxima, y los localizados en una posición intermedia pueden interferir constructiva o destructivamente, dependiendo de su localización exacta; no obstante, su interferencia será inferior a la interferencia máxima. La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Por consiguiente, no existen dos sustancias que posean patrones de difracción idénticos. Tales patrones constituyen una huella digital para un compuesto cristalino, y pueden identificar individualmente a los componentes cristalinos de una mezcla.

Ahora bien, si el haz de rayos X es monocromático y la muestra es un monocristal, sólo existirá un número limitado de ángulos en los que pueda ocurrir una difracción del haz. Los ángulos experimentales se determinan considerando la longitud de onda de los rayos X así como el espaciamento entre los diferentes planos del cristal. En el *método de polvos*, el monocristal se sustituye por una gran cantidad de cristales muy pequeños orientados aleatoriamente, con lo que se produce un cono continuo de rayos difractados con un espaciamento no uniforme.

Para este análisis por difracción de rayos X el método utilizado fue precisamente el de polvos. Las características y condiciones de operación del equipo empleado fueron:

- ◆ Sistema de difracción en polvo marca Phillips modelo PW1840.
- ◆ Tubo ánodo de cobre ajustado a 45 kV y 40 mA.
- ◆ Muestras colocadas en celdas de 1 x 2 cm.
- ◆ El barrido fue recolectado en el modo de reflexión.
- ◆ La información fue tomada desde los $2^\circ 2\theta$ hasta $40^\circ 2\theta$, en pasos de $0.05^\circ 2\theta$.

Con el objeto de identificar posibles transiciones relacionadas con la presencia de distintas fases, se decidió correr el patrón de difracción del palmitato de magnesio a diferentes temperaturas (no sólo a temperatura ambiente). Estas temperaturas se definieron en base a la información obtenida con DSC y TGA para tratar de correlacionar las transiciones observadas con las estructuras observadas mediante el análisis de cristalografía por rayos X. Las conclusiones que se alcanzaron se discuten en el capítulo siguiente.

En resumen, esta serie de técnicas de análisis se emplearon para la caracterización del palmitato de magnesio y de los palmitatos de magnesio y sodio formados simultáneamente. Esta serie de análisis permitió determinar básicamente los siguientes aspectos:

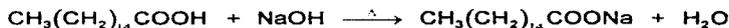
- Tipo de compuestos presentes en la muestra. Mediante este parámetro fue posible determinar que las reacciones de neutralización se llevaron a cabo en su totalidad.
- Identificación de la presencia de posibles fases y transiciones de las estructuras sólidas de los compuestos.
- Estudio de la estructura cristalina de las muestras e identificación de posibles fases.

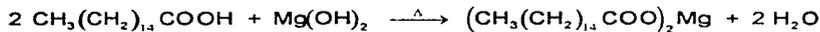
3.4. Protocolo para la síntesis y preparación de muestras

Para la preparación de los palmitatos de magnesio y las combinaciones de palmitatos de sodio y magnesio sintetizados simultáneamente se emplearon los siguientes materiales:

1. Ácido Palmítico (ácido hexadecanoico) de alta pureza: 99.0%
2. Hidróxido de magnesio en forma de una suspensión acuosa con 57% de sólidos.
3. Hidróxido de sodio en solución acuosa con una concentración de 50% en peso.
4. En todos los casos se utilizó agua desionizada.

Las reacciones de neutralización para el ácido palmítico son las siguientes:





En la figura 3.1 se presenta el esquema general del sistema que se empleó para la síntesis de las muestras de palmitatos. Las condiciones para la preparación de las muestras se describen a continuación. En el caso del palmitato de magnesio puro:

- ◆ Tamaño del lote = 250 g.
- ◆ Concentración final del palmitato en el lote = 10% en peso.
- ◆ Temperatura a la que se efectuó la neutralización = $80 \pm 5^\circ\text{C}$.
- ◆ Presión = atmosférica del lugar.
- ◆ Tiempo de Reacción = 30 - 35 min.

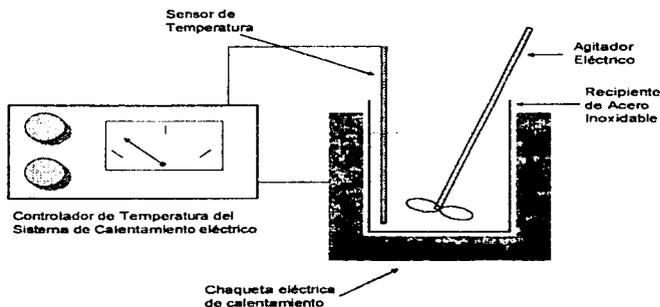


Figura 3.1 Sistema diseñado para la síntesis de muestras.

Estas condiciones de preparación se emplearon para la síntesis de una muestra que inicialmente se diseñó con una relación molar 3:1 de palmitatos de magnesio y sodio. Como se verá en el capítulo siguiente, el análisis por infrarrojo demostró que la conversión del ácido en esta muestra no se pudo llevar a la totalidad. En esta reacción simultánea se identificó una situación en la que los iones de sodio y magnesio competían por el anión del ácido graso para reaccionar. Esta competencia afectó directamente la cinética de la reacción teniendo entre

otras consecuencias una disminución considerable de la rapidez de la reacción. Una nueva muestra se preparó, con una relación molar 1:1 de palmitato de magnesio a sodio. Las condiciones para la síntesis de esta muestra fueron modificadas para lograr una conversión prácticamente total del ácido graso a las especies de jabón deseadas. Estas nuevas condiciones fueron:

- ◆ Tamaño del lote = 300 g.
- ◆ Concentración final de palmitato (magnesio y sodio) en el lote = 5% en peso.
- ◆ Temperatura a la que se efectuó la neutralización = $80 \pm 5^\circ\text{C}$.
- ◆ Presión = atmosférica del lugar.
- ◆ Tiempo de reacción = 15 ± 1 h.

Cada lote se filtró al vacío con ayuda de un matraz adecuado y papel filtro. Los sólidos obtenidos se secaron por veinticuatro horas a condiciones atmosféricas. Posteriormente se prosiguió el proceso de secado empleando un desecador al vacío. Este desecador tenía en su interior una rejilla encima de la cual se colocaba la muestra y por debajo de dicha rejilla se agregaba algún material sólido con propiedades higroscópicas.

Para poder establecer que el nivel de secado de las muestras fuera el mismo para todas ellas y de esta forma hacer más consistentes y reproducibles los análisis, se siguió el siguiente procedimiento para las muestras en el desecador:

- 1) Se emplearon vasos especiales para pesado y una balanza analítica con una precisión de diezmilésimas de gramo.
- 2) Los vasos se limpiaron cuidadosamente para después pesar e identificar cada uno de ellos. En todo momento el manejo de dichos recipientes fue mediante el uso de pinzas apropiadas. El motivo de esto fue el de evitar alterar el peso de las muestras al contaminar el recipiente con las manos.
- 3) Se colocó una cierta cantidad de muestra en cada vaso y se determinó el peso exacto de la misma.

- 4) Las muestras se colocaron en el interior del desecador y a continuación se efectuaba vacío dentro del mismo mediante una bomba para succionar el aire.
- 5) Se realizaba el pesado de cada muestra una vez por día para determinar la pérdida de peso.
- 6) Este procedimiento de pesado se repitió hasta que no se detectó un cambio en el peso de las muestras.
- 7) El tiempo para alcanzar este equilibrio (en el que la muestra prácticamente ya no perdió peso por la evaporación del agua remanente) fue de siete días.
- 8) Una vez concluido este procedimiento las muestras se encontraron listas para la etapa de análisis.
- 9) Todas las muestras se conservaron en los recipientes cerrados y bajo condiciones atmosféricas.

Las cantidades de materias primas empleadas para la preparación de cada una de las muestras se detallan a continuación en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3.

Tabla 3.1
Preparación del palmitato de magnesio al 10%

	Materias Primas Peso [g]	Especies formadas [g]
Acido Palmitico	23.96	
Hidróxido de Magnesio (57%)	4.78	
Agua desionizada	221.26	
Palmitato de Magnesio		25.0
Agua de reacción		1.68

Tabla 3.2
Preparación del palmitato 3:1 de magnesio y sodio al 10%

	Materias Primas	Especies
	Peso [g]	formadas [g]
Acido Palmítico	23.82	
Hidróxido de Sodio (50%)	1.06	
Hidróxido de Magnesio (57%)	4.07	
Agua desionizada	221.10	
Palmitato de Sodio		3.69
Palmitato de Magnesio		21.31
Agua de reacción		1.61

Tabla 3.3
Preparación del palmitato 1:1 de magnesio y sodio al 5%

	Materias Primas	Especies
	Peso [g]	formadas [g]
Acido Palmítico	14.18	
Hidróxido de Sodio (50%)	1.47	
Hidróxido de Magnesio (57%)	1.89	
Agua desionizada	282.46	
Palmitato de Sodio		5.13
Palmitato de Magnesio		9.87
Agua de reacción		1.00

CAPÍTULO CUATRO Análisis de Resultados

4.1. Análisis por infrarrojo

Como se mencionó en el capítulo anterior, el análisis de los espectros de infrarrojo practicados en cada una de las muestras permitió establecer el tipo de compuestos presentes. Mediante la identificación de los grupos funcionales fue posible saber, por ejemplo, si las reacciones de conversión del ácido graso a la sal se habían llevado a cabo con una conversión aceptable. Esto mediante la identificación de las bandas de absorción características del grupo funcional -COOH (carboxilo) presente en el ácido graso pero no en su sal.

En las figuras 4.2 a 4.7 se presentan las gráficas de los espectros infrarrojos obtenidos para las muestras de palmitatos. El espectro analizado quedó comprendido entre los 900 cm^{-1} y los 4000 cm^{-1} de frecuencia. En estas gráficas fue posible identificar los principales grupos funcionales presentes. Hay que recordar la estructura general que poseen estas especies de jabón. Se trata de una cadena hidrocarbonada lineal con un total de dieciséis carbonos y que posee un grupo terminal carboxilo donde dos átomos de oxígeno se encuentran unidos al último átomo de carbono. Un átomo de oxígeno posee un enlace libre que se une al ion metálico monovalente (sodio). En el caso de un ion bivalente, como el magnesio, éste se unirá al átomo de oxígeno de dos cadenas hidrocarbonadas para completar su estructura. Estas moléculas se ilustran en la figura 4.1.

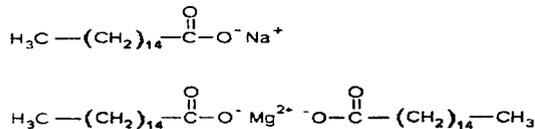


Figura 4.1 Comparación del palmitato de sodio y del palmitato de magnesio

Como se puede observar los grupos funcionales principales de ambos tipos de moléculas son: el metilo ($\text{CH}_3\text{-C}$), el metileno ($\text{-CH}_2\text{-}$), el C=O , el C-O , el $\text{-CH}_2\text{-C(=O)}$ y el carboxilo (-COOH). Este último sería indeseable ya que indicaría la presencia de ácido graso

que no reaccionó. También fue posible identificar la zona de absorción del grupo hidroxilo -OH que permitió determinar cualitativamente el nivel de agua retenida en las muestras.

En la tabla 4.1 se presenta un resumen de las bandas de absorción identificadas en cada una de las muestras. En esta tabla se incluyen las frecuencias en las cuales se detectaron cada una de las bandas en las diferentes muestras. Se ha incluido como referencia en la figura 4.8 un espectro infrarrojo del palmitato de sodio en estado sólido, cristalino y anhidro. En base a estos datos y al análisis comparativo de los espectros se llegó a las observaciones que a continuación se describen.

Tabla 4.1
Resumen de bandas identificadas por Espectrometría Infrarroja

	Palmitato de magnesio	3:1 palmitato de magnesio y sodio	1:1 palmitato de magnesio y sodio
Grupo -OH entre 3200-3600 cm^{-1} (banda ancha)	Si	Si	Si
Grupos metilo entre 2850-2960 cm^{-1} y entre 1350-1470 cm^{-1}	Si Si (1427)	Si Si (1420)	Si Si (1426)
Grupo carboxilo entre 1660-1740 cm^{-1}	No	Si (1720 cm^{-1})	No
Alargamiento -C=O entre 1850-1850 cm^{-1}	Si (1638)	Si (1632)	Si (1634)
Banda de 1540 cm^{-1} (se presume característica de jabón)	Si	Si	Si
Grupos metileno entre 1430-1460 cm^{-1}	Si (1470)	Si (1470)	Si (1470)
Grupo -CH ₂ (C=O) entre 1390-1440 cm^{-1}	Si (1412)	Si (1414)	Si (1412)
Alargamiento -C-O- entre 900-1300 cm^{-1}	Si (1100)	Si (1100)	Si (1100)

1. En el espectro para el palmitato de magnesio, presentado en las figuras 4.2 y 4.5, se identificaron los principales grupos funcionales mencionados en la tabla 4.1. Se pudo observar que la banda de absorción debida a la presencia de grupos hidroxilo (provenientes del agua) tuvo una mayor intensidad en esta muestra comparada con las mezclas de palmitatos de magnesio y sodio. De ahí que se afirme que esta muestra retuvo una mayor cantidad de moléculas de agua en su estructura. Es conveniente mencionar que

no se encontraron cantidades apreciables de ácido graso libre, como lo ilustra el estudio de la zona entre los 1300 cm^{-1} y los 1800 cm^{-1} que se presenta en la gráfica de la figura 4.5. Esta demuestra la ausencia de señal en la banda característica que indicaría la presencia del grupo COOH (del ácido graso). En esta misma zona se identificó una banda fuerte en los 1540 cm^{-1} . Esta señal, que se encontró en todas las muestras, se ha identificado como una señal de la cadena hidrocarbonada del jabón.

2. En el espectro correspondiente a la muestra del palmitato 3:1 de magnesio y sodio, presentado en las figuras 4.2 y 4.6, fueron identificados los grupos funcionales encontrados en la muestra del palmitato 1:1 de magnesio y sodio. No obstante, se encontró también una banda de absorción específica para el grupo COOH. En el estudio de la zona entre los 1300 cm^{-1} y los 1800 cm^{-1} , ilustrada en la gráfica de la figura 4.6, se detectó en los 1720 cm^{-1} la señal indicativa del grupo COOH. Esta señal se encontraría presente en el ácido graso pero no en su sal. De esta observación se deriva la conclusión de que esta muestra contenía una cantidad apreciable de ácido graso libre. Por esta razón la muestra se consideró impura. Ahora bien, la banda de absorción del grupo hidroxilo se identificó, pero fue comparativamente de menor intensidad que la muestra de palmitato de magnesio. El palmitato 3:1 de magnesio y sodio retuvo una menor cantidad de agua en su estructura en comparación con la muestra de palmitato de magnesio. Finalmente, en esta muestra también se identificó la banda de la cadena hidrocarbonada del jabón en los 1540 cm^{-1} .
3. Las gráficas de las figuras 4.3 y 4.7 ilustran el espectro infrarrojo de la muestra del palmitato 1:1 de magnesio y sodio. Básicamente se encontraron los mismos grupos encontrados en las muestras del palmitato de magnesio y del palmitato 3:1 de magnesio y sodio. Es necesario mencionar que en esta muestra no se encontró una cantidad apreciable de ácido graso sin reaccionar. El estudio de la zona entre los 1300 cm^{-1} y los 1800 cm^{-1} , ilustrada en la gráfica de la figura 4.7, demuestra que no existe una señal en la zona de absorción del grupo funcional COOH. Por lo tanto es evidente la conclusión de que en esta muestra se logró una conversión mayor del ácido hacia la formación del jabón. Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la síntesis de esta muestra fueron adecuadas para lograr esta conversión. Por lo que respecta a la banda de absorción relacionada con la presencia del grupo hidroxilo, resultó comparativamente menor que en el caso del

palmitato de magnesio. Se puede afirmar entonces, que el palmitato 1:1 de magnesio y sodio también retuvo una menor cantidad de moléculas de agua en su estructura. Por último, en esta muestra también se identificó la banda de los 1540 cm^{-1} que ha sido relacionada con la cadena hidrocarbonada del jabón.

En resumen, las características identificadas en estas muestras permitieron establecer la naturaleza de los compuestos. La presencia de una estructura hidrocarbonada, tipo éster, con un contenido relativo de humedad y la presencia o no de cantidades apreciables de ácido graso libre. Se identificó una señal que se relacionó con la presencia de los enlaces en la cadena hidrocarbonada del palmitato. Esta banda de absorción estuvo claramente identificada en todos los palmitatos analizados.

A continuación se presentan las gráficas correspondientes a los espectros de infrarrojo de las muestras bajo estudio. En estas gráficas se han indicado los principales grupos identificados. En la figura 4.8 se presenta un espectro infrarrojo del palmitato de sodio en donde también se identificaron los grupos básicos componentes de este tipo de moléculas.

ESPECTRO INFRARROJO
Palmitato de Magnesio

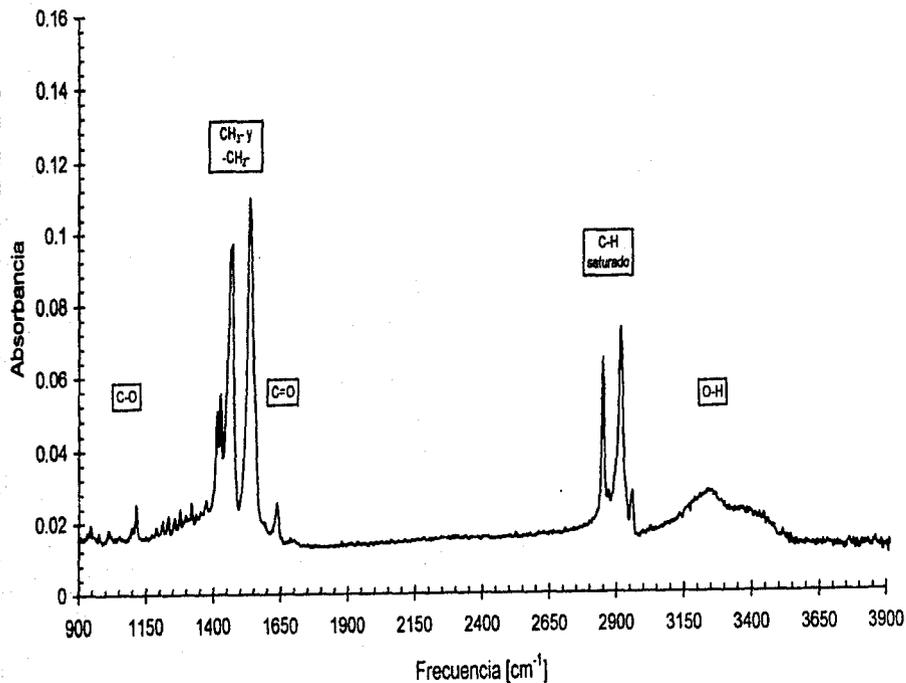


Figura 4.2

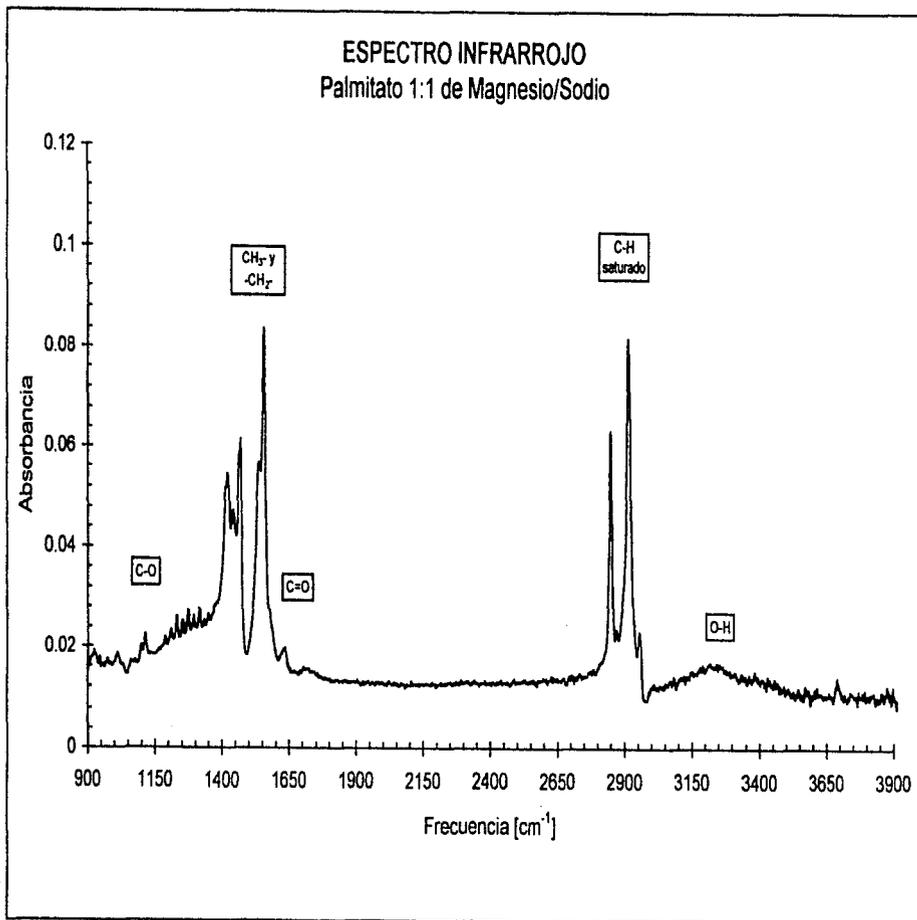


Figura 4.3

ESPECTRO INFRARROJO
3:1 Palmitato de Magnesio/Sodio

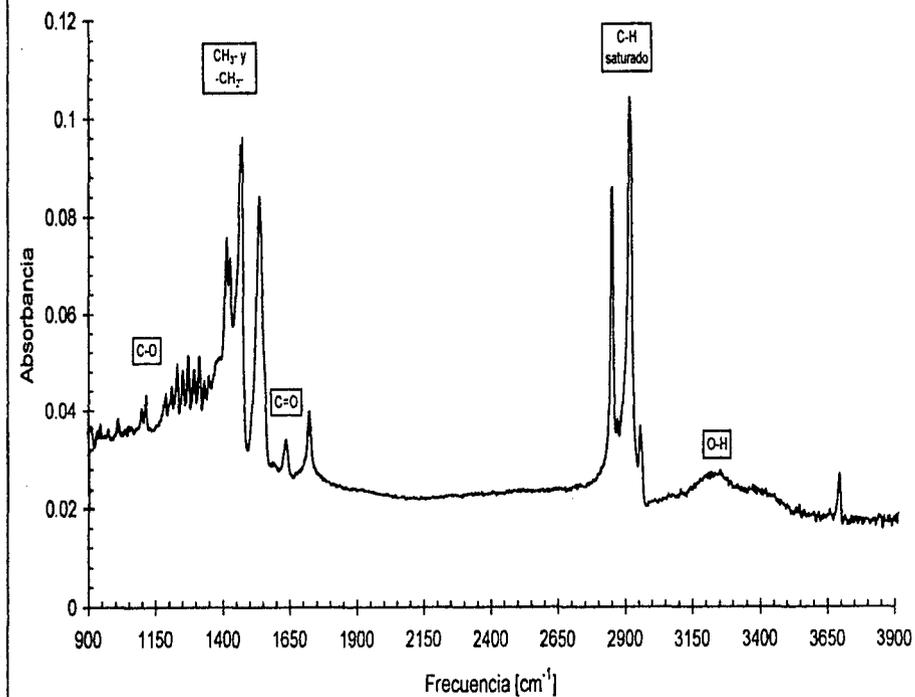


Figura 4.4

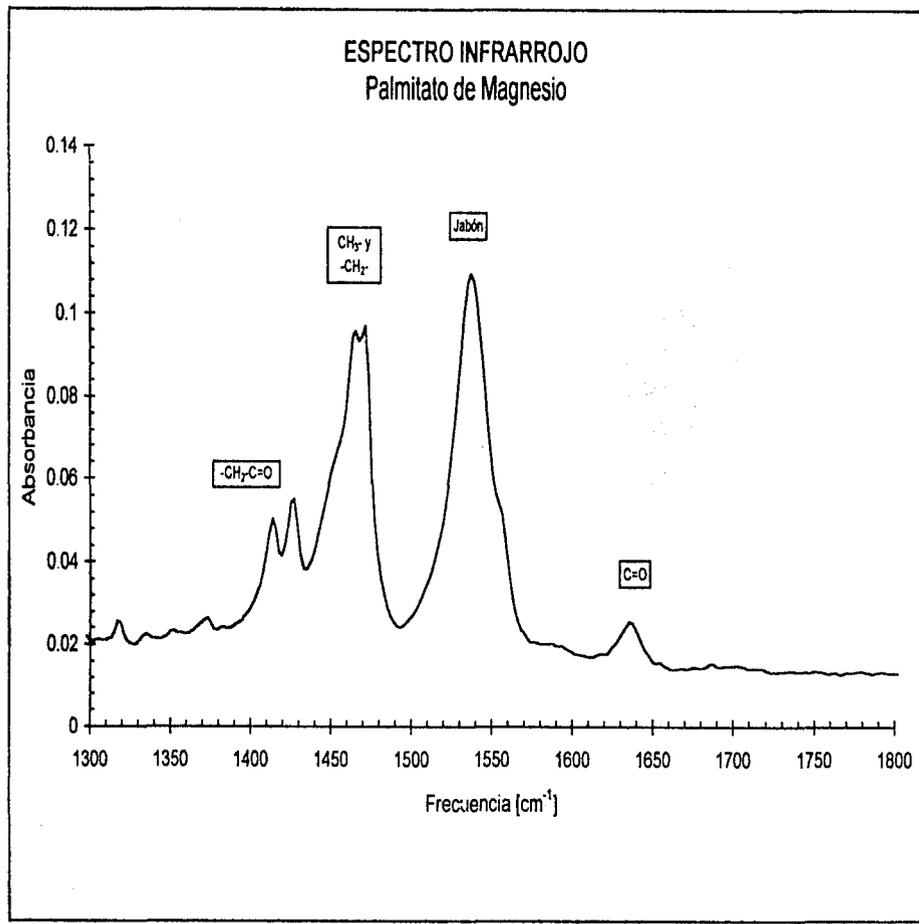


Figura 4.5

ESPECTRO INFRARROJO
Palmitato 1:1 de Magnesio/Sodio

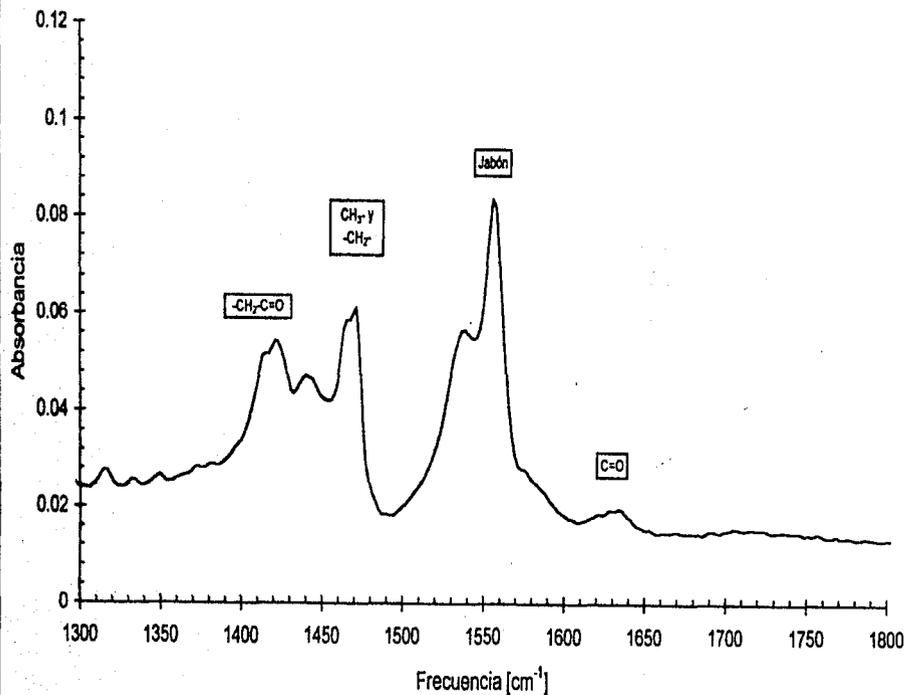


Figura 4.6

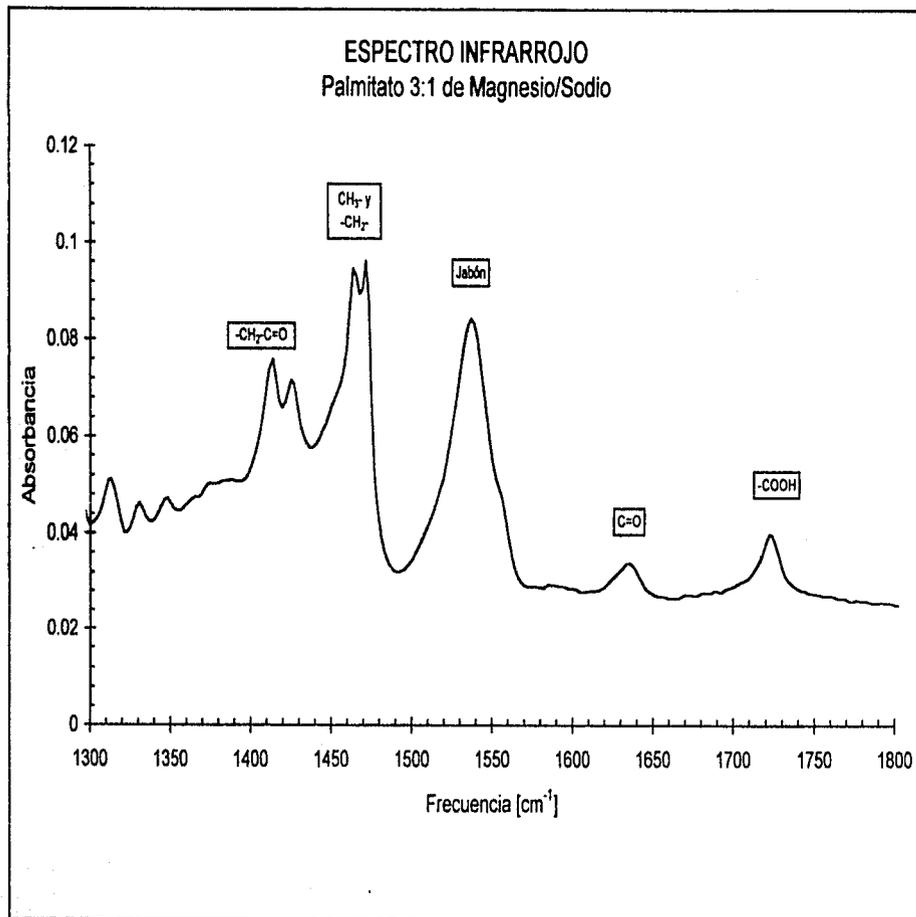


Figura 4.7

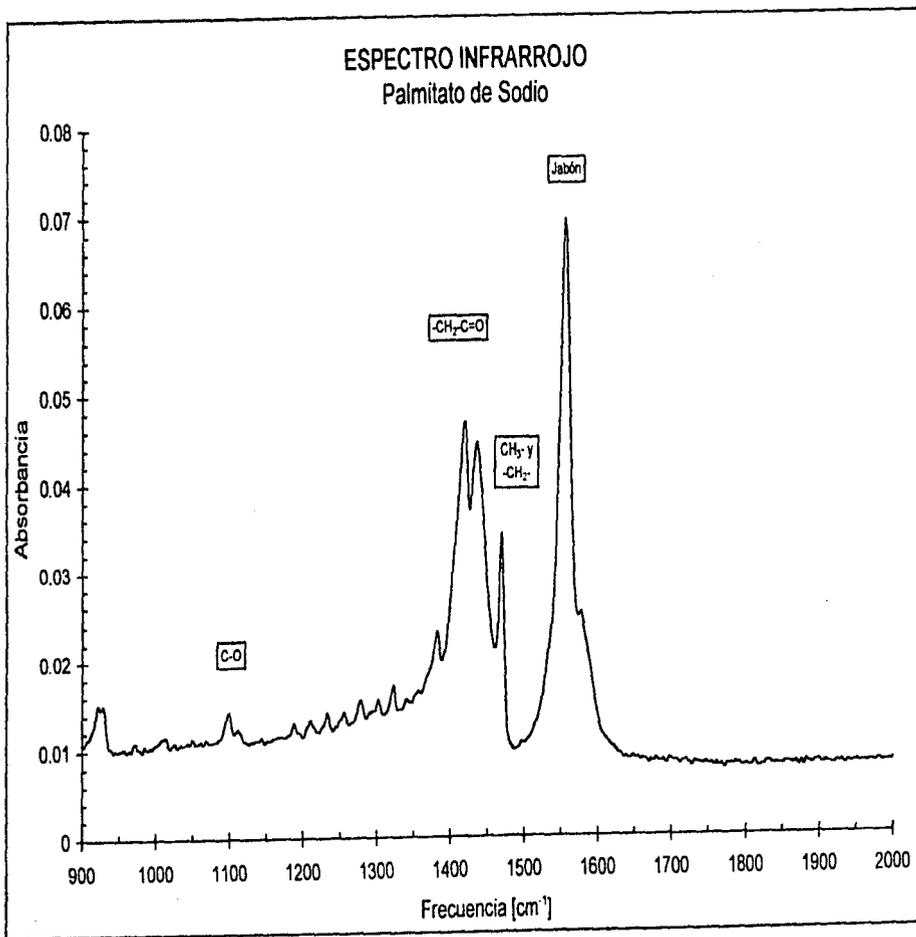


Figura 4.8

4.2. Análisis térmico

En general, cada sustancia produce una curva de DSC en la que el número, forma y posición de varias de las características endotérmicas y exotérmicas, sirven como medio para identificar cualitativamente una sustancia. La temperatura en que se inicia un cambio de fase o una reacción química se identifica como el punto en el que la curva comienza a desviarse respecto de la línea base. Cuando la transición es completa, la difusión térmica permite un regreso rápido de la muestra al equilibrio. Para identificar el punto en el cual el cambio o la reacción ocurre cuantitativamente, se determina la temperatura del pico (o del mínimo).

En las figuras 4.9 a 4.11 se presentan las gráficas de las curvas de DSC de cada una de las muestras. El barrido de temperatura quedó comprendido entre los 25°C y los 200°C y se trazó la gráfica empleando como ordenada a la energía absorbida en Watt por gramo de muestra. Es preciso recordar que el programa empleado para analizar estas muestras (ver capítulo 3 sección 3.3.2) incluyó un segundo ciclo de calentamiento para determinar los cambios y transiciones remanentes después de concluido el primer ciclo de calentamiento y el enfriamiento correspondiente. Estas gráficas se presentan en las figuras 4.12 a 4.14. En la tabla 4.2 se resumen las principales transiciones identificadas en cada una de las muestras y las temperaturas a las que ocurren. Asimismo se ha incluido, como referencia, un patrón de barrido por DSC del palmitato de sodio, sólido cristalino y anhidro. Éste se ilustra en la figura 4.15.

A continuación se presenta una discusión de las principales observaciones hechas en torno al análisis por DSC de las muestras de palmitatos.

1. En la muestra de palmitato de magnesio puro se identificaron tres características bien definidas. La primera de ellas ocurre a una temperatura de 62°C y se trata de una endoterma aguda indicativa de algún tipo de rearrreglo cristalino. La segunda ocurre alrededor de los 100°C y también es una endoterma, muy probablemente debida a la deshidratación de la muestra. Finalmente, la tercera también es una endoterma que ocurre desde los 105°C teniendo su punto máximo a una temperatura de 120°C (una sola señal). Esta transición se encuentra posiblemente relacionada con un cambio abrupto hacia una nueva fase.

Tabla 4.2
Resumen de las principales transiciones identificadas por DSC

	Palmitato de magnesio	3:1 palmitato de magnesio y sodio	1:1 palmitato de magnesio y sodio
Primer Ciclo de Calentamiento			
Primera transición endotérmica (rearrreglo cristalino)	62.0°C	73.0°C	75.0°C
Segunda transición endotérmica (deshidratación)	102.0°C	99.0°C	102.0°C
Tercera transición endotérmica (nueva fase)	105-123°C (un pico a 120°C)	103-122°C (dos picos: 107 y 118°C)	108-125°C (dos picos: 110 y 119°C)
Segundo Ciclo de Calentamiento			
Primera transición endotérmica (rearrreglo cristalino)	Ausente	Ausente	Ausente
Segunda transición endotérmica (deshidratación)	Débil (102°C)	Muy débil	Ausente
Tercera transición endotérmica (nueva fase)	118.0°C	122.0°C	121.5°C

- En las muestras de los palmitatos de magnesio y sodio (1:1 y 3:1) también se observaron básicamente tres características endotérmicas. No obstante, la tercera transición no se trató de un solo pico intenso sino de dos picos principales de menor intensidad. Para el palmitato 3:1 de magnesio y sodio se identificaron dos señales principales en el intervalo de 103 a 122°C. En el caso del palmitato 1:1 de magnesio y sodio también se identificaron dos señales principales pero en el intervalo de 108 a 125°C. Comparativamente es importante mencionar que en el patrón para el palmitato de sodio anhidro también se encontraron dos señales principales en esta intervalo de temperaturas. Ocurren entre los 120°C y los 135°C.
- En el segundo ciclo de calentamiento se observó en la muestra de palmitato de magnesio que las primeras dos transiciones, identificadas a los 62°C y 100°C respectivamente, desaparecieron prácticamente del barrido. Sólo permaneció la transición de los 105-120°C. Una explicación de este comportamiento es la siguiente: la primera transición debida a un rearrreglo cristalino es de carácter irreversible y se pierde; la segunda transición ya no aparece pues fue debida originalmente a la pérdida del agua retenida por la muestra dentro de su red cristalina (deshidratación). Ahora bien, la tercera transición vuelve a aparecer

confirmando que debe estar relacionada con un cambio abrupto pero reversible en la estructura cristalina de la muestra.

4. En las muestras de la combinación de los palmitatos de sodio y magnesio se presenta una situación análoga a la descrita en el punto anterior. Las primeras dos características, de origen endotérmico, no aparecen en el barrido del segundo ciclo de calentamiento. Sólo la tercera transición permanece relacionándose con una posible nueva fase.

En resumen, existe un efecto sobre el comportamiento térmico de los palmitatos de magnesio cuando han sido sintetizados con su contraparte de sodio. Esta especie ocasiona una alteración de las temperaturas en que ocurren las transiciones identificadas en dichas muestras. El palmitato de sodio parece generar un corrimiento en las temperaturas de estas transiciones, como se puede observar al comparar estos patrones con el correspondiente del palmitato de magnesio. No obstante, no se identificaron nuevas transiciones en las muestras de palmitato de sodio y magnesio, que no estuvieran de alguna forma presentes en las muestras de palmitato de sodio o de magnesio puros.

Se presentan a continuación las gráficas resultado del análisis por DSC. Se incluye la gráfica del palmitato de sodio anhidro en su primer ciclo de calentamiento.

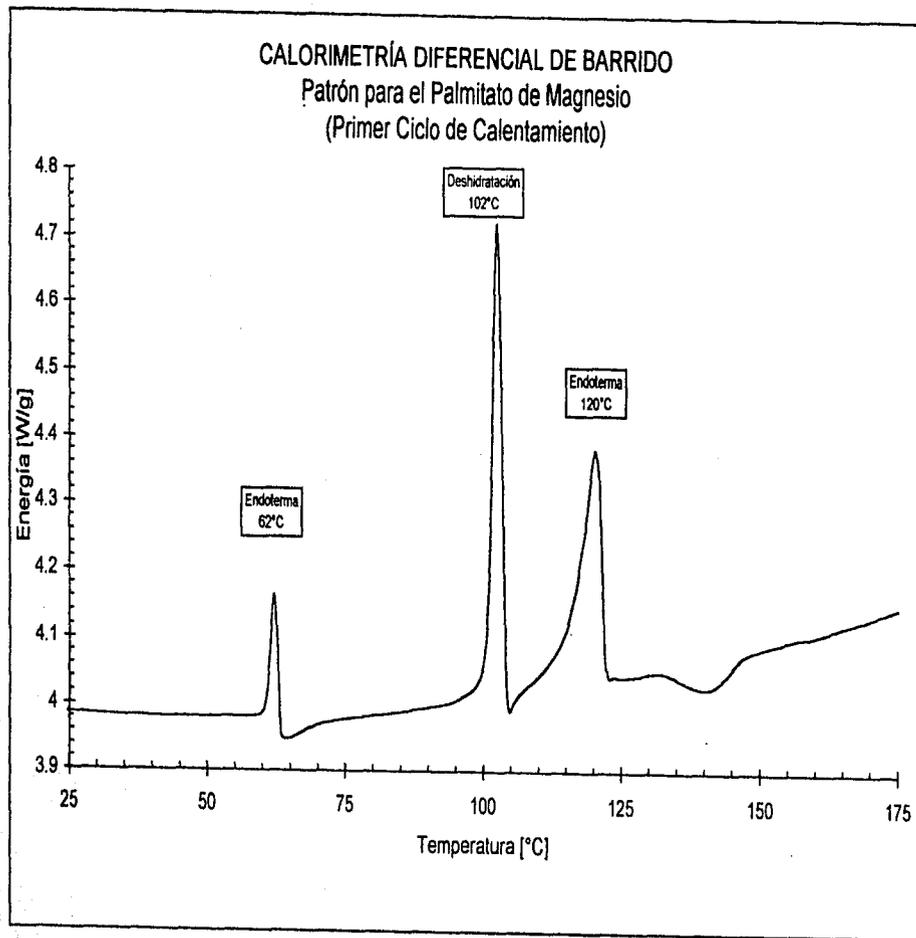


Figura 4.9

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO
Patrón para el Palmitato 1:1 de Magnesio/Sodio
(Primer Ciclo de Calentamiento)

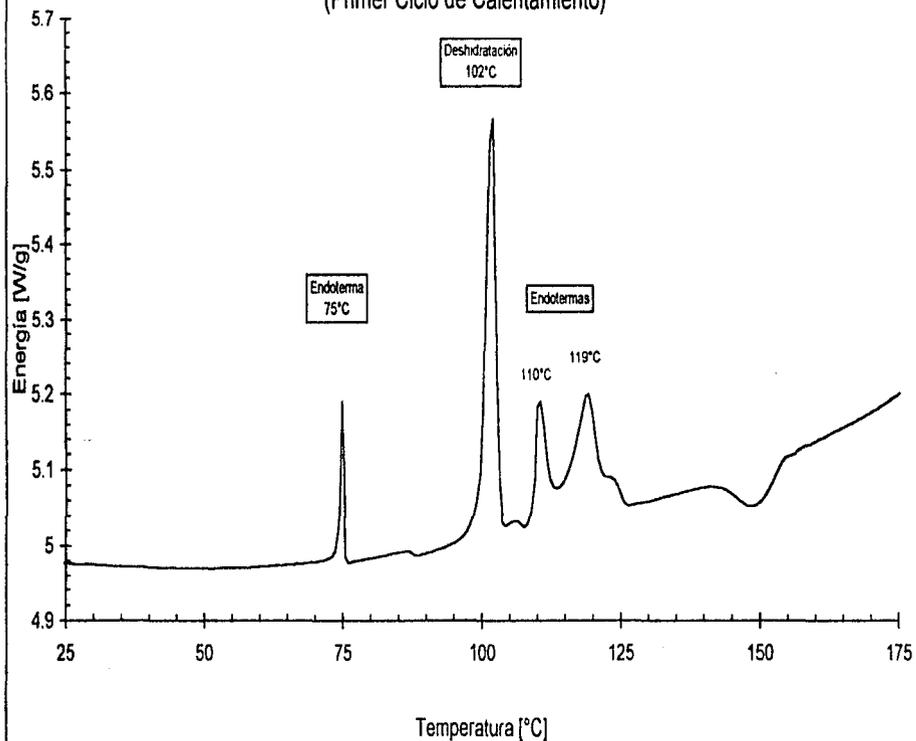


Figura 4.10

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO
Patrón para el Palmitato 3:1 de Magnesio/Sodio
(Primer Ciclo de Calentamiento)

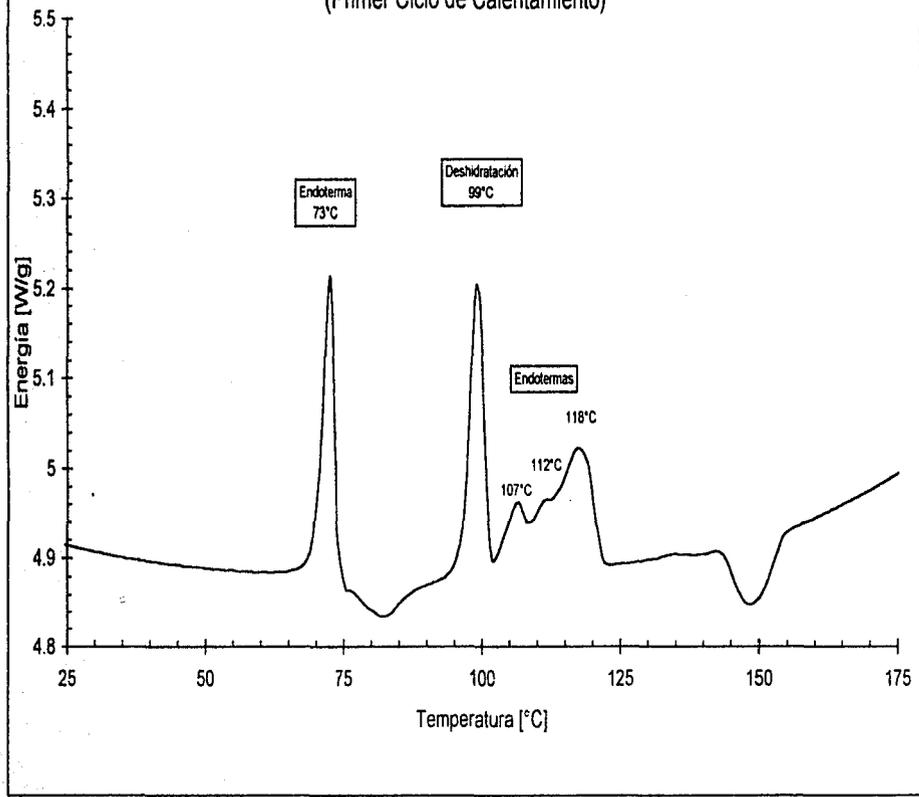


Figura 4.11

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO
Patrón para el Palmitato de Magnesio
(Segundo Ciclo de Calentamiento)

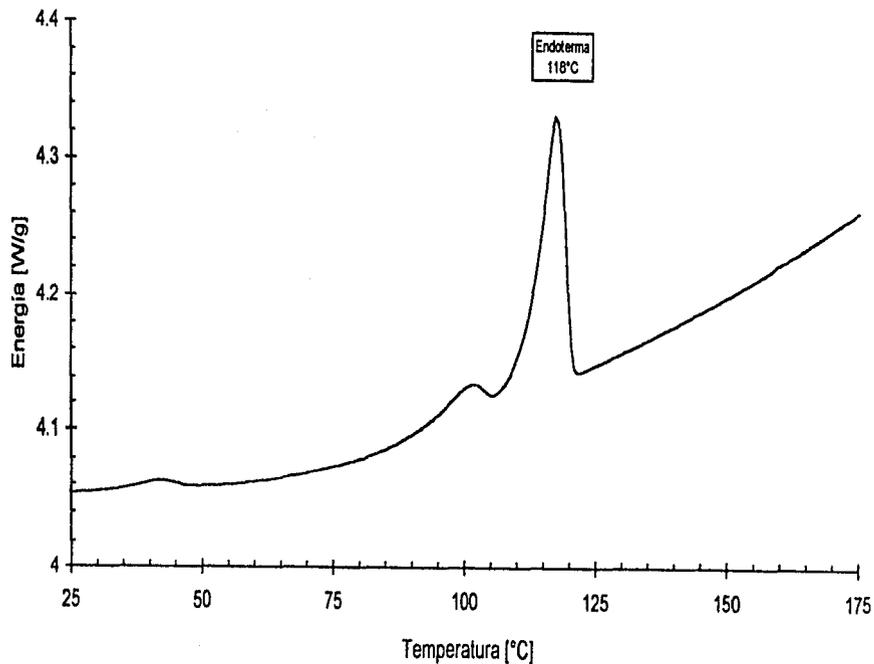


Figura 4.12

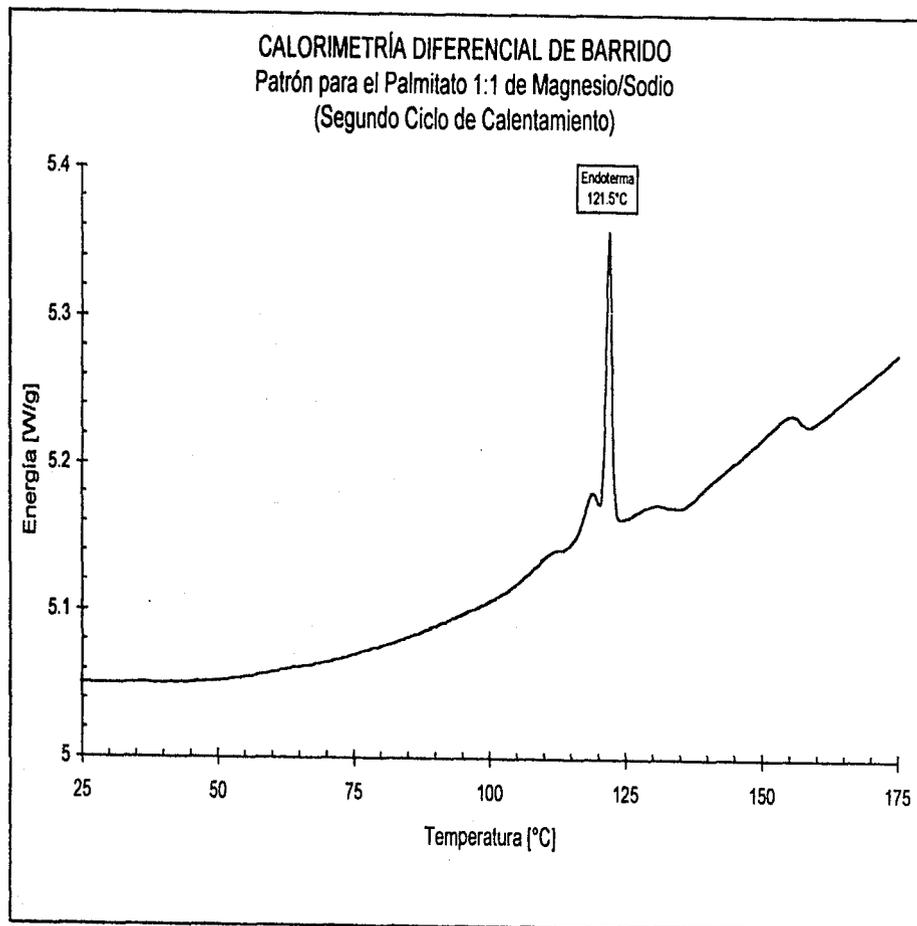


Figura 4.13

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO
Patrón para el Palmitato 3:1 de Magnesio/Sodio
(Segundo Ciclo de Calentamiento)

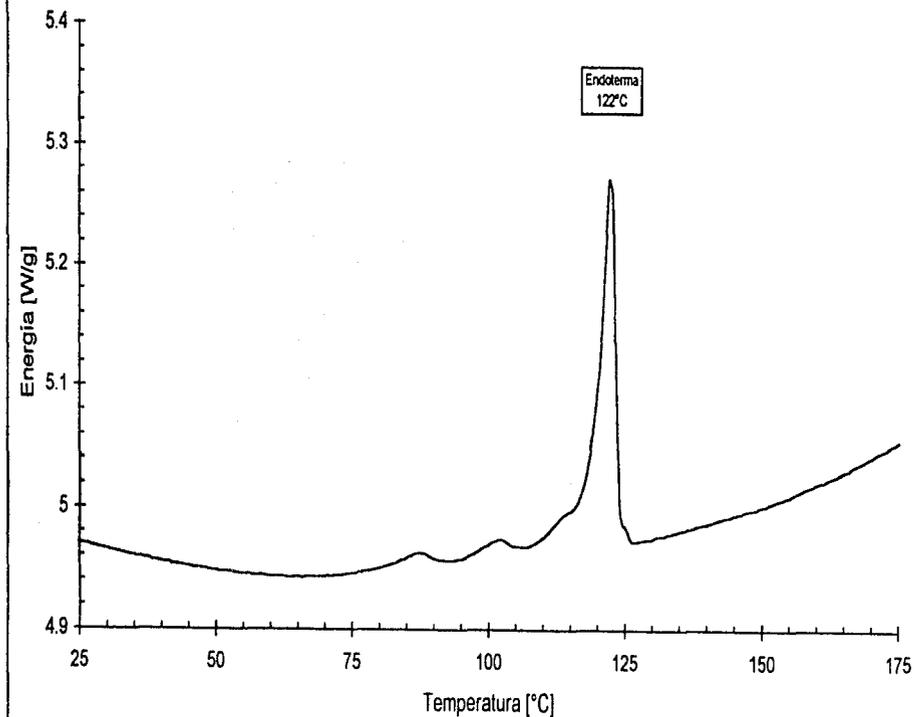


Figura 4.14

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO
Patrón para el Palmitato de Sodio

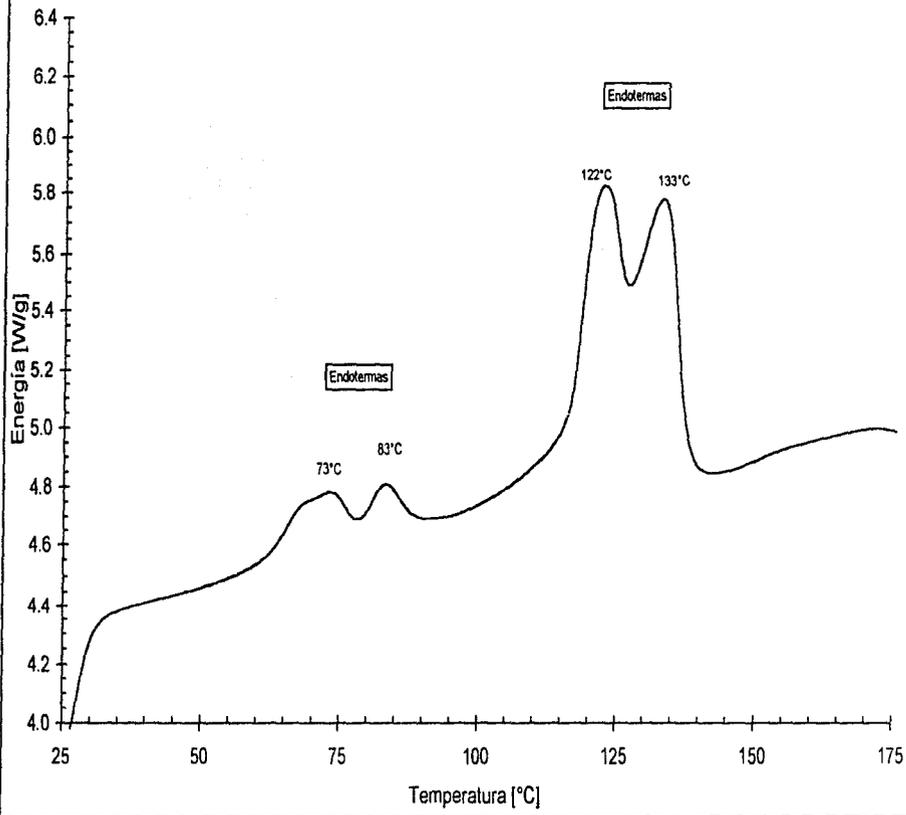


Figura 4 15

4.3. Análisis por difracción de rayos X

Este análisis abarcó dos aspectos dentro de la investigación. El primero fue el de analizar el palmitato de magnesio puro. Para este propósito se llevó a cabo un estudio de su comportamiento ante cambios en la temperatura. Se analizaron patrones de difracción en un intervalo de temperaturas desde ambiente hasta los 110°C. Con estos patrones fue factible establecer algunas transiciones y determinar posibles fases presentes en el palmitato de magnesio. El segundo aspecto fue el de establecer una comparación con los palmitatos de magnesio y sodio, para poder determinar posibles interacciones entre estas especies al ser sintetizadas simultáneamente. Para complementar el análisis, se decidió incluir una muestra adicional de una mezcla física en sólido de palmitato de magnesio y de palmitato de sodio en una relación molar de 1:1. De esta forma se pudo establecer una comparación directa de las estructuras cristalinas registradas en los patrones de difracción entre las mezclas 1:1 de estas sustancias en dos situaciones: (1) cuando se sintetizan simultáneamente en el mismo recipiente y (2) como una mezcla física de dos sólidos sintetizados separadamente.

4.3.1. Estudio del palmitato de magnesio

En la tabla 4.3 se presenta un resumen de las principales características encontradas en el patrón de difracción de rayos X para el palmitato de magnesio. Estas señales corresponden a picos encontrados en el patrón y que son exclusivos de dicho palmitato. En las figuras 4.16 y 4.17 se presenta este patrón de difracción, tanto para la zona de espaciamentos largos (estructura de la bicapa) como para la zona de espaciamentos cortos (estructura cadena-a-cadena), respectivamente.

Mediante el análisis térmico se estableció la existencia de posibles transiciones en las muestras de palmitatos. En particular, para el palmitato de magnesio puro, se decidió investigar sus propiedades cristalinas ante cambios en la temperatura. Mediante este análisis fue posible determinar la existencia de ciertas transiciones cristalinas que ocurren a las temperaturas que el análisis térmico mostraba.

Específicamente se tomaron patrones de difracción a partir de los 50°C hasta los 110°C en incrementos de 10°C. En las figuras 4.18 y 4.19 se presentan comparativamente los patrones de difracción que resultaron más relevantes.

Tabla 4.3
Resumen de las características identificadas para
el palmitato de magnesio

Angulo [2θ]	Intensidad de la Señal		
	Débil	Mediana	Fuerte
3.75			X
5.60			X
7.40	X		
9.35		X	
11.15	X		
16.25		X	
18.10		X	
18.70		X	
18.80		X	
19.80		X	
20.55	X		
21.90			X
23.50			X
25.35		X	
30.10		X	

Este programa de temperaturas fue diseñado con el propósito de obtener más información con respecto a dos transiciones importantes detectadas con los métodos termométricos: la primera de ellas alrededor de los 60°C y la segunda alrededor de los 105°C . Los patrones de difracción de rayos X fueron tomados desde los $2^{\circ}2\theta$ hasta los $40^{\circ}2\theta$. Esto permitió tener un barrido completo y evaluar en las muestras tanto la estructura de la bicapa (zona de espaciamentos largos, de los 2 a los $15^{\circ}2\theta$) como la estructura cadena-a-cadena (zona de espaciamentos cortos, de los 15 a los $40^{\circ}2\theta$).

Los datos experimentales obtenidos demuestran cambios en los patrones de rayos X alrededor de las temperaturas de transición identificadas en el análisis térmico. El patrón tomado a los 50°C es exactamente igual al patrón tomado a temperatura ambiente ($20\text{-}25^{\circ}\text{C}$). Este patrón demuestra la presencia de una fase única (que se denominará Fase I como propósito de identificación) en el palmitato de magnesio a estas temperaturas. La primera transición ocurre entre los $60\text{-}80^{\circ}\text{C}$ y se caracteriza por la formación de una segunda fase del palmitato de magnesio (que se denominará Fase II). En la zona de los espaciamentos cortos

se aprecian bandas bien definidas que son indicativas de un cierto nivel de ordenamiento dentro de la fase. Ahora bien, esta transición no aparenta ser del tipo peritético pues las transiciones peritéticas se caracterizan por un cambio en las fases cristalinas dentro de un intervalo muy reducido de temperatura (en la práctica entre 1 y 2°C). La transición identificada ocurre más bien en un intervalo de temperaturas relativamente amplio, de unos 30°C. Este hecho sugiere que dicha transición puede ser el punto de inicio de una zona de inmiscibilidad entre las dos fases (I y II).

La segunda transición parece ocurrir entre los 105°C y los 115°C. Esta transición se caracteriza por un desordenamiento prácticamente total de las cadenas alifáticas. A los 100°C todavía se observa cierta estructura de bicapa pero a partir de los 110°C desaparece completamente. A pesar de que la transición aparenta ser abrupta, esto no pudo ser confirmado con la información generada. Un estudio más detallado en la zona en que ocurre la transición, mediante incrementos de temperatura menores, sería más adecuado. Para poder explicar el comportamiento observado en esta segunda transición se recurrió al sistema de palmitato de sodio. En este sistema ocurre un cambio de fase similar, a una temperatura cercana a los 120°C. El palmitato de sodio sufre un cambio de una fase conocida como omega (Ω) a una fase denominada "subwaxy" caracterizada por un desordenamiento de la estructura en la matriz cristalina. Haciendo una extrapolación de este sistema al sistema de palmitato de magnesio podemos llegar a la siguiente conclusión: esta segunda transición, identificada con el análisis térmico y observada en el estudio de los patrones de difracción, representa el inicio de una fase caracterizada por un desordenamiento casi total de las cadenas alifáticas característico de fases del tipo "waxy". Esta nueva fase será denominada Fase III.

En resumen, se ha logrado establecer que las posibles transiciones, identificadas mediante el análisis térmico en el palmitato de magnesio, son de origen estructural. Los cambios observados en los patrones de difracción permiten concluir que existen transiciones debidas principalmente a rearreglos de las cadenas en la estructura cristalina. Se han identificado tres fases en el palmitato de magnesio en el intervalo de temperaturas bajo estudio. Sólo una de ellas parece permanecer de forma reversible: la Fase III.

Con este estudio no se ha pretendido llevar a cabo un riguroso análisis de las posibles fases presentes en el palmitato de magnesio. El objetivo fue estudiar el comportamiento

básico de las fases presentes en el sistema palmitato de magnesio e identificar las principales estructuras asociadas con su matriz cristalina.

En las páginas siguientes se presentan las gráficas que ilustran el resultado del análisis por rayos X. Se han indicado en estas gráficas la identificación de las posibles fases presentes y el valor de los ángulos para las principales señales encontradas.

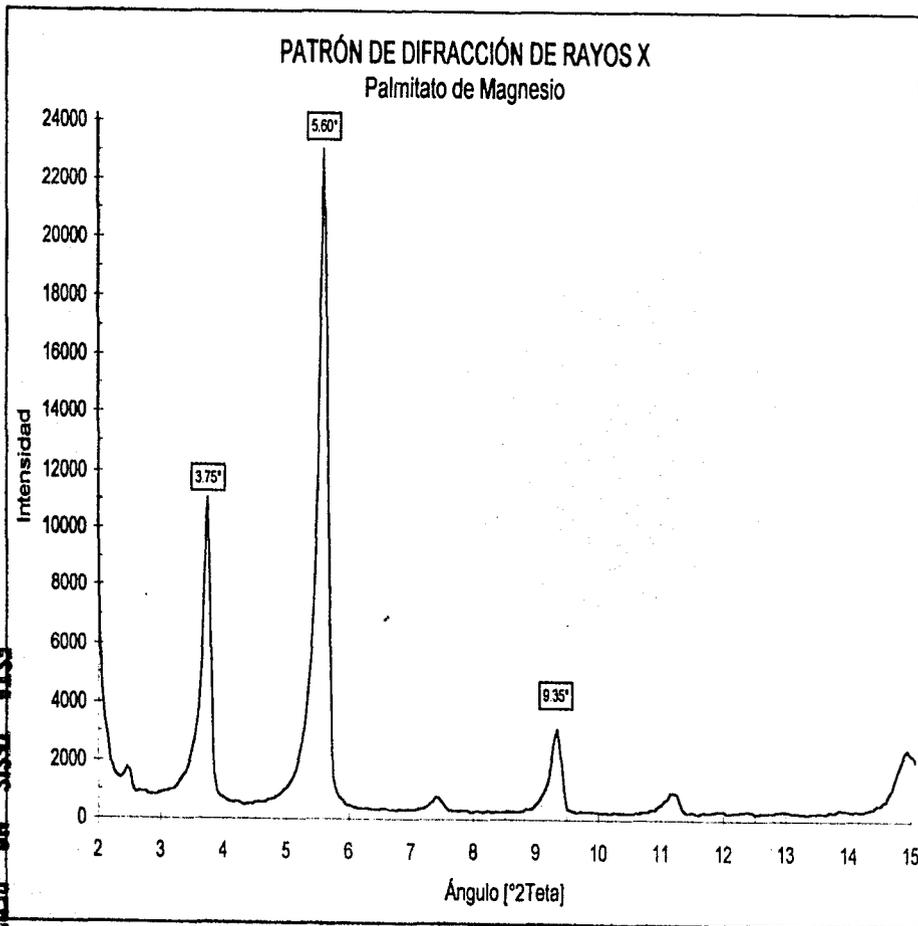


Figura 4.16 Zona de la estructura de bicapa

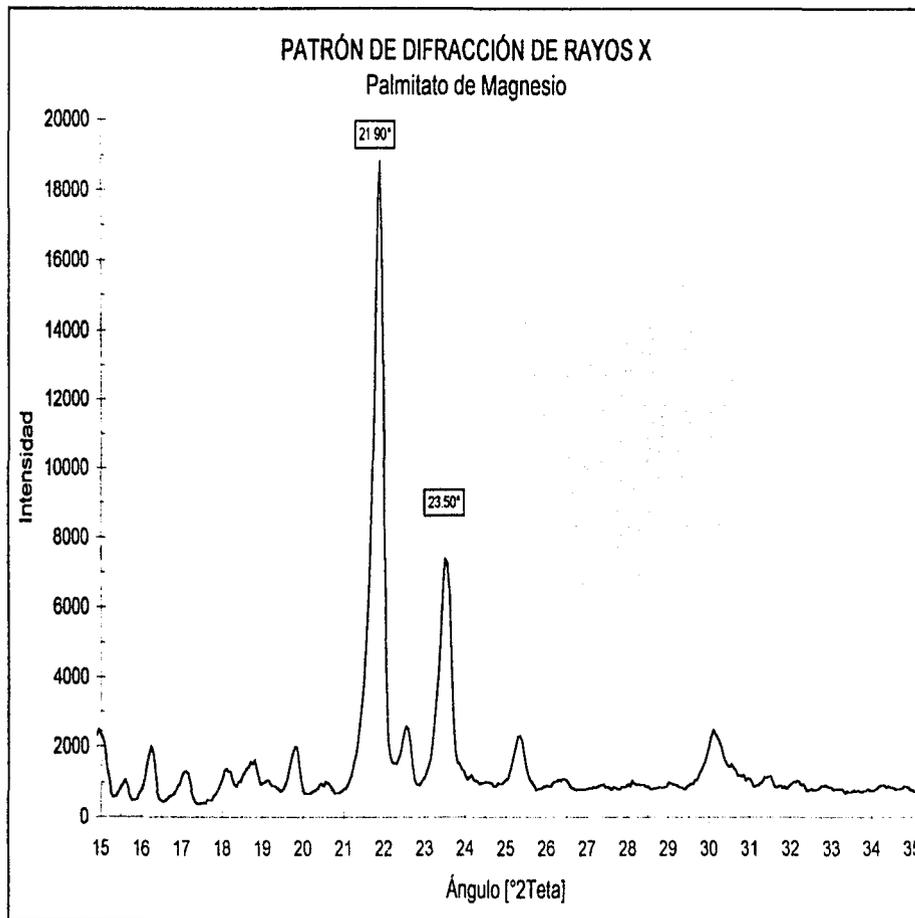


Figura 4.17 Zona de la estructura cadena-a-cadena

PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X
Palmitato de Magnesio a diferentes temperaturas

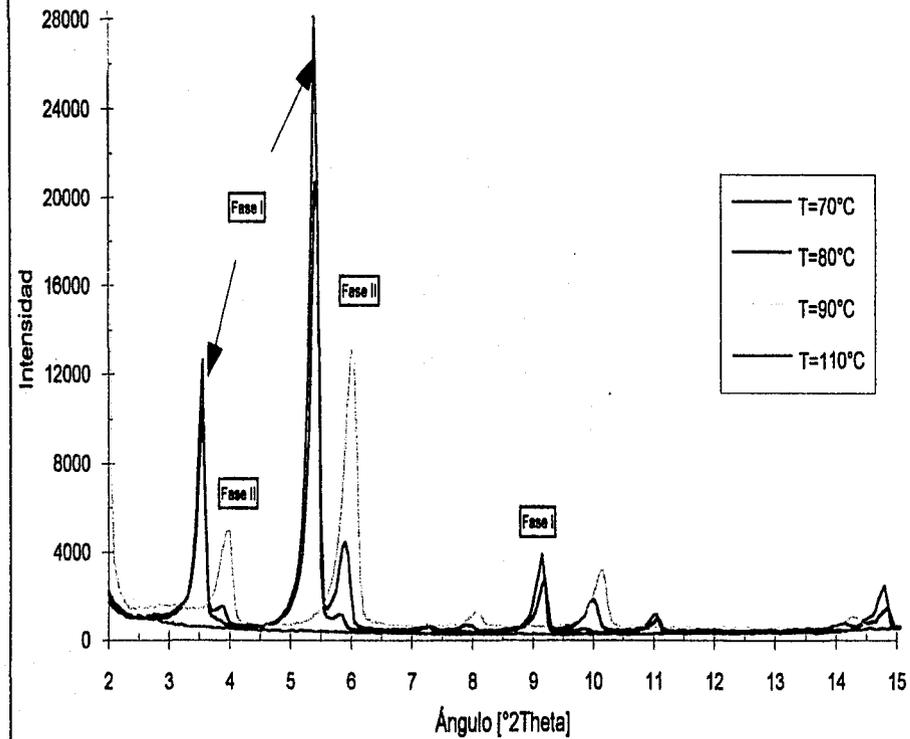


Figura 4.18 Zona de la estructura de bicapa

PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X
Palmitato de Magnesio a diferentes temperaturas

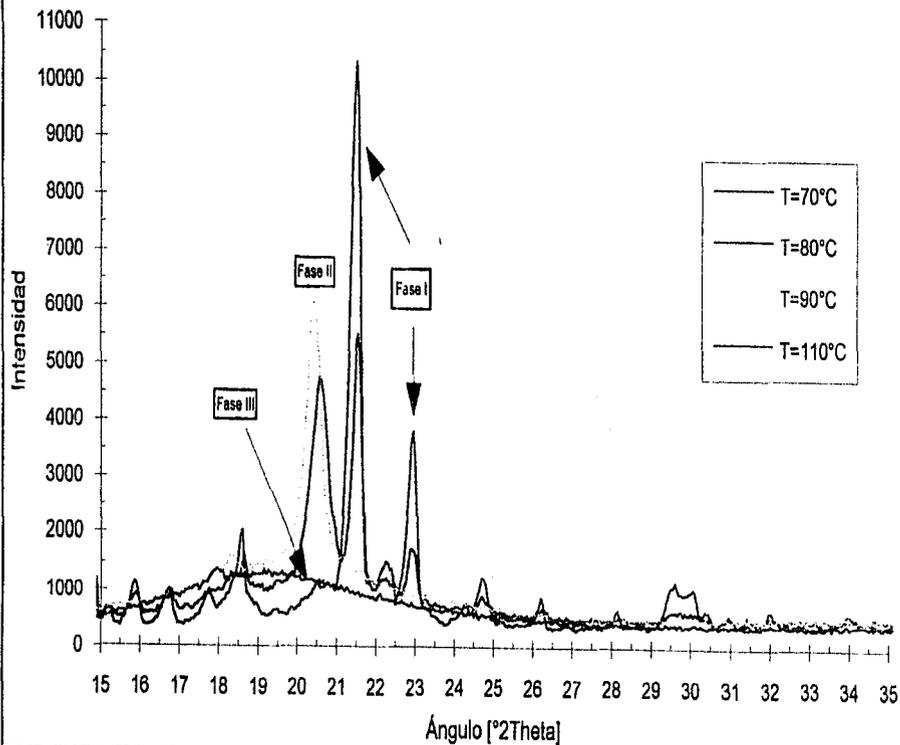


Figura 4.19 Zona de la estructura cadena-a-cadena

4.3.2. Estudio de la combinación de los palmitatos de sodio y magnesio

Para establecer una comparación entre la estructura del palmitato de magnesio y el palmitato de sodio, se presenta en las figuras 4.20 y 4.21 el patrón de difracción para este último. Se resumen a continuación las principales observaciones efectuadas de la comparación de los patrones de difracción de estos materiales:

1. En la zona de espaciamentos largos se observa el mismo número de bandas tanto en el palmitato de magnesio como en el de sodio. Este hecho es indicativo de la semejanza existente entre ambos tipos de materiales en cuanto al tipo de enlaces presentes en su cadena hidrocarbonada básica: mismo número de carbonos y grupos funcionales. Más aún, se identificó una señal en la que ambos tipos de palmitato coinciden. Esta señal que, presumiblemente es característica de los palmitatos, se identificó como una banda de mediana intensidad en los $14.95^{\circ}2\theta$.
2. Por lo que respecta a la zona de espaciamentos cortos se observa que en el caso del magnesio éste presenta un mayor número de bandas, específicamente en la zona entre los 15 y los $21^{\circ}2\theta$. Este hecho probablemente se deba a la diferencia que tiene el arreglo de las moléculas del palmitato de magnesio. Esto es claro al recordar la forma que posee su molécula (figura 4.1) en comparación a la del palmitato de sodio. Ahora bien, el palmitato de magnesio y el de sodio coinciden en una banda de mediana intensidad en los $17.10^{\circ}2\theta$ que debe ser propia de la estructura de los palmitatos. Finalmente, se encontró una banda definida y de mediana intensidad en los $22.55^{\circ}2\theta$ presente en el palmitato de magnesio. Esta señal se halla confundida en el patrón para el sodio por una banda relativamente ancha que aparece desde los $21.65^{\circ}2\theta$ con su máximo en los $22.95^{\circ}2\theta$. Por tal razón no fue posible determinar si esta última banda es también una característica propia de la estructura de los palmitatos en su arreglo molécula a molécula.

En el análisis y comparación de las mezclas de palmitatos de magnesio y sodio las observaciones se basaron en el palmitato 1:1 de magnesio y sodio. Esto se debió principalmente a que la muestra con una relación molar 3:1 presentaba una impureza de ácido graso libre detectada mediante el análisis por infrarrojo. No obstante, algunas observaciones interesantes se lograron con esta muestra precisamente por contener dicha impureza la cual puede ser no tan poco frecuente durante la fabricación del jabón.

A continuación se resumen las principales conclusiones del estudio comparativo de las mezclas de palmitatos de magnesio y sodio sintetizados simultáneamente y de la mezcla física. Las conclusiones del análisis de los patrones de difracción del palmitato de magnesio y del palmitato de sodio sirvieron de apoyo. Al ser sintetizados por neutralización simultánea, el palmitato 1:1 de magnesio y sodio presenta un patrón de difracción que, a primera vista, posee semejanzas con el patrón de la mezcla física 1:1 de palmitatos de magnesio y sodio. No obstante y a pesar de que se observan bandas comunes a ambas muestras, la intensidad de las mismas varía considerablemente. Más aún, se identificaron diferencias apreciables en ciertas bandas características:

1. En las figuras 4.22 y 4.23 se presenta el patrón de difracción para la muestra preparada por síntesis simultánea. Se identificaron dos tipos de efectos principales: el primero fue la aparición de nuevas bandas no identificadas en los patrones de las muestras puras de magnesio o de sodio, y el segundo por la desaparición de bandas características en dichos patrones. En primer lugar, se observa la aparición de una banda de intensidad débil a los $19.10^{\circ}2\theta$ que sólo fue identificada en las mezclas sintetizadas simultáneamente. Después se observó la desaparición de dos bandas que son características del palmitato de sodio: la primera de mediana intensidad a los $19.45^{\circ}2\theta$ y la segunda de fuerte intensidad a los $22.95^{\circ}2\theta$. También se identificó la desaparición una banda propia del palmitato de magnesio de mediana intensidad a los $19.80^{\circ}2\theta$. Estas observaciones ponen de manifiesto que una alteración se suscitó en el arreglo cristalino y que se debió a la síntesis simultánea de las especies en esta muestra. Finalmente, es de notar que la banda de los $22.55^{\circ}2\theta$ identificada en los palmitatos, permanece dentro del patrón.
2. El patrón de difracción para la muestra de la mezcla física se presenta en las figuras 4.24 y 4.25. En primera instancia, se observa la desaparición de una banda propia del palmitato de sodio de mediana intensidad a los $9.70^{\circ}2\theta$. Si se observaron dos bandas características del palmitato de sodio que en la muestra por síntesis simultánea desaparecieron: de mediana intensidad a los $19.45^{\circ}2\theta$ y de fuerte intensidad a los $22.95^{\circ}2\theta$. Esta última banda ancha no permitió una clara identificación de la señal en los $22.55^{\circ}2\theta$. Finalmente, no se observó la banda débil de los $19.10^{\circ}2\theta$ identificada en el patrón de la muestra preparada

por síntesis simultánea. Por esta razón se cree que esta banda está relacionada con los cambios en la estructura cadena a cadena de este tipo de mezclas.

3. En las figuras 4.26 y 4.27 se presenta el patrón de difracción de la muestra de palmitato 3:1 de magnesio y sodio sinterizados simultáneamente. Se observaron básicamente las mismas bandas que fueron identificadas en la muestra de palmitato 1:1 de magnesio y sodio. Se identificó la banda de intensidad débil en los $19.10^{\circ}2\theta$ presente en dicha muestra. No obstante, es interesante la identificación de dos bandas adicionales que no se observaron en ninguna de las otras muestras analizadas. Estas bandas se identificaron como señales de débil a mediana intensidad en los $14.45^{\circ}2\theta$ y en los $23.95^{\circ}2\theta$. Estas bandas deben, por lo tanto, estar relacionadas con la presencia de ácido graso libre en la muestra. Es muy factible que al existir una cantidad apreciable de ácido graso libre se forme una estructura cristalina con algunas propiedades características. Algunos autores han sugerido que cuando existe una cantidad apreciable de ácido graso libre en el jabón, se forma entonces un *jabón graso* que se sabe posee algunas propiedades físicas particulares (mayor plasticidad, menor fragilidad) y diferentes a las de un jabón regular.

En resumen, las mezclas de palmitatos de magnesio y sodio no poseen una estructura sólida análoga a la obtenida en las mezclas físicas. La presencia del palmitato de magnesio al combinarse con el palmitato de sodio durante la formación de la mezcla de jabón, modifica la estructura y el arreglo de las cadenas en la matriz cristalina. Se puede plantear entonces una extrapolación de estas conclusiones hacia sistemas más complejos: la presencia de jabón de magnesio provocará un efecto que va a alterar la estructura cristalina de mezclas con jabón de sodio, cuando se sintetizan simultáneamente, en sistemas con una distribución compleja de tamaños de cadenas. Este planteamiento es importante, pues la fabricación de jabón implica manejar este tipo de sistemas complejos que pueden o no incluir a las especies de magnesio.

Es claro ahora, que esta investigación sienta las bases para poder profundizar en el conocimiento y el uso de jabones metálicos para la preparación del jabón comercial. Existen aún interrogantes que esta investigación ha empezado a abrir. Son muchas las variables a las que el investigador debe enfrentarse para estudiar mezclas tan complejas como lo son los jabones comerciales. Para poder continuar profundizando en este amplio campo de estudio,

será necesario determinar concretamente qué respuesta se necesita encontrar para un problema o necesidad planteados.

A continuación se presentan las gráficas resultado del análisis por rayos X de las mezclas y combinaciones de los palmitatos de sodio y magnesio. Asimismo, en las figuras 4.20 y 4.21 se ilustra el patrón correspondiente al palmitato de sodio. Nuevamente se han incluido en las gráficas el valor de los ángulos para las principales señales identificadas.

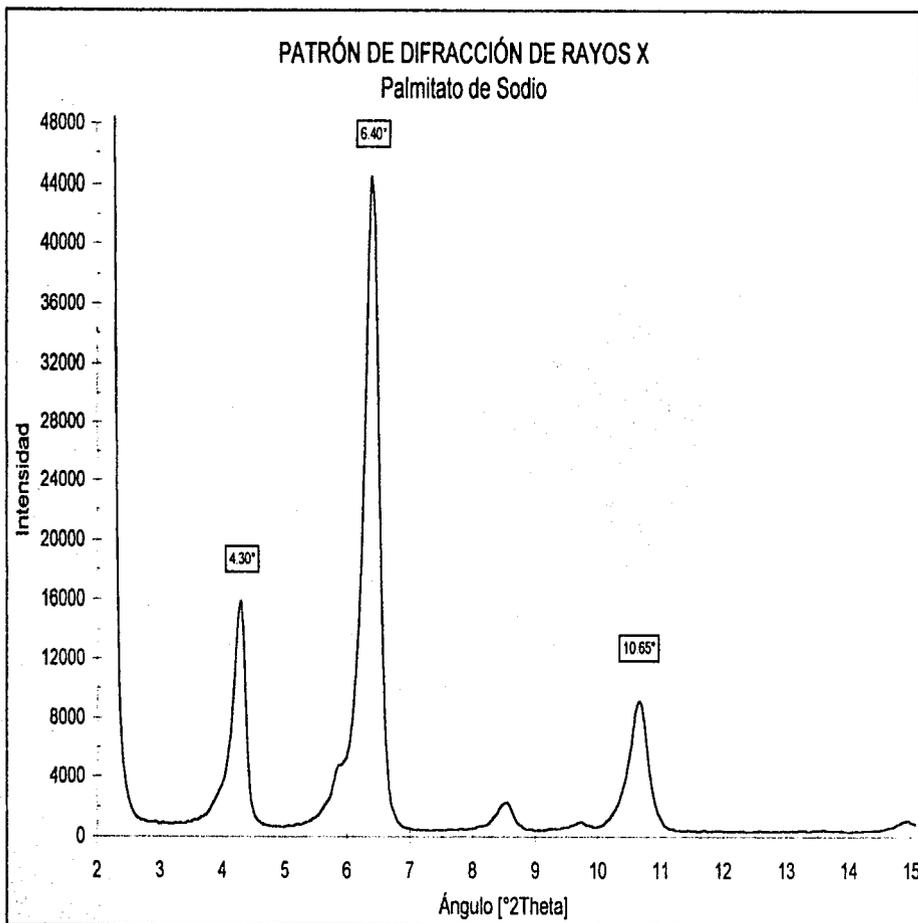


Figura 4.20 Zona de la estructura de bicapa

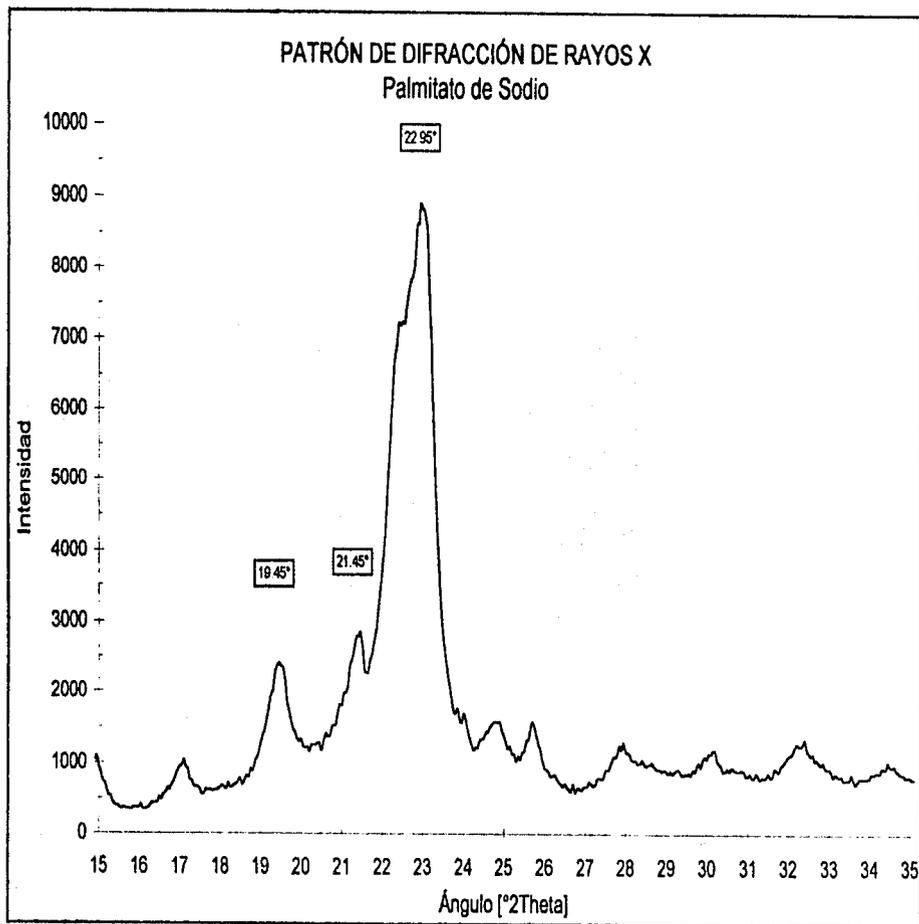


Figura 4.21 Zona de la estructura cadena-a-cadena

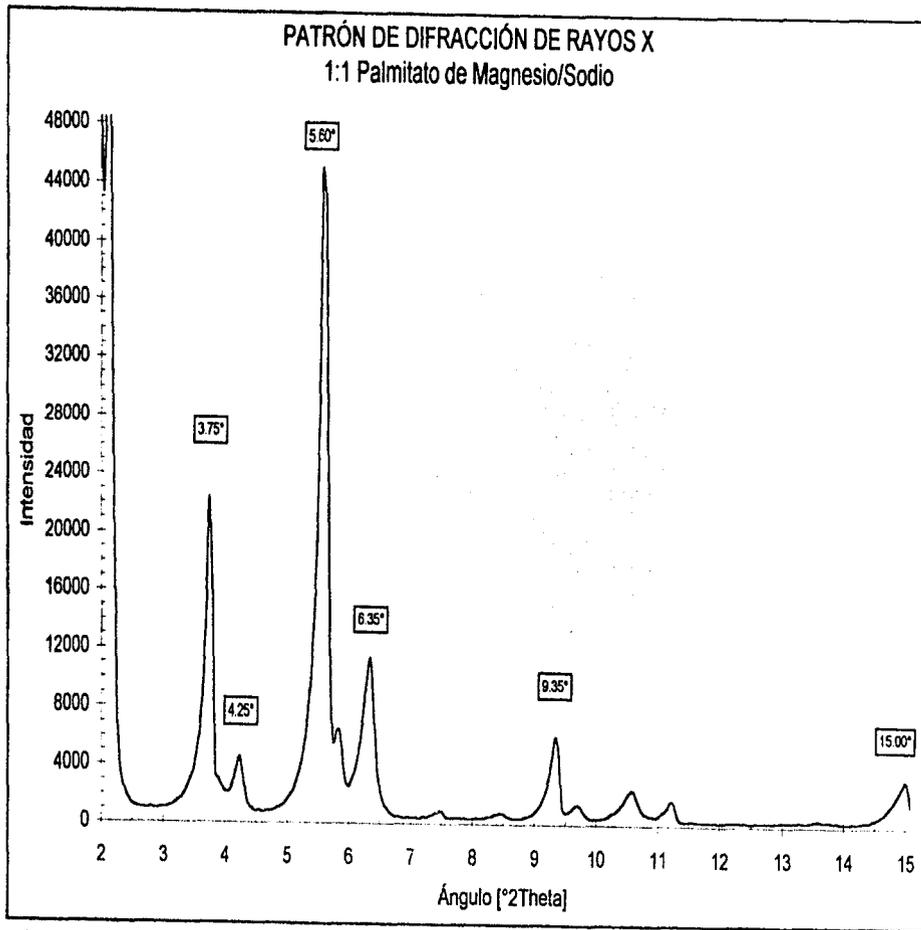


Figura 4.22 Zona de la estructura de bicapa

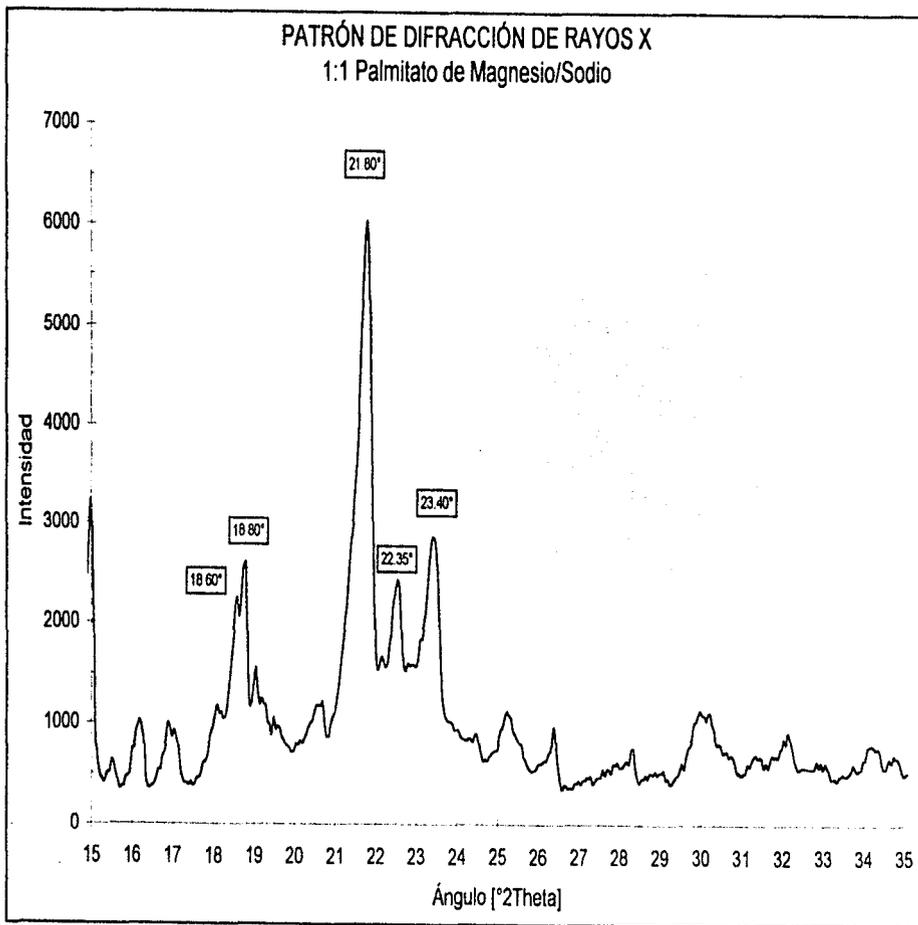


Figura 4.23 Zona de la estructura cadena-a-cadena

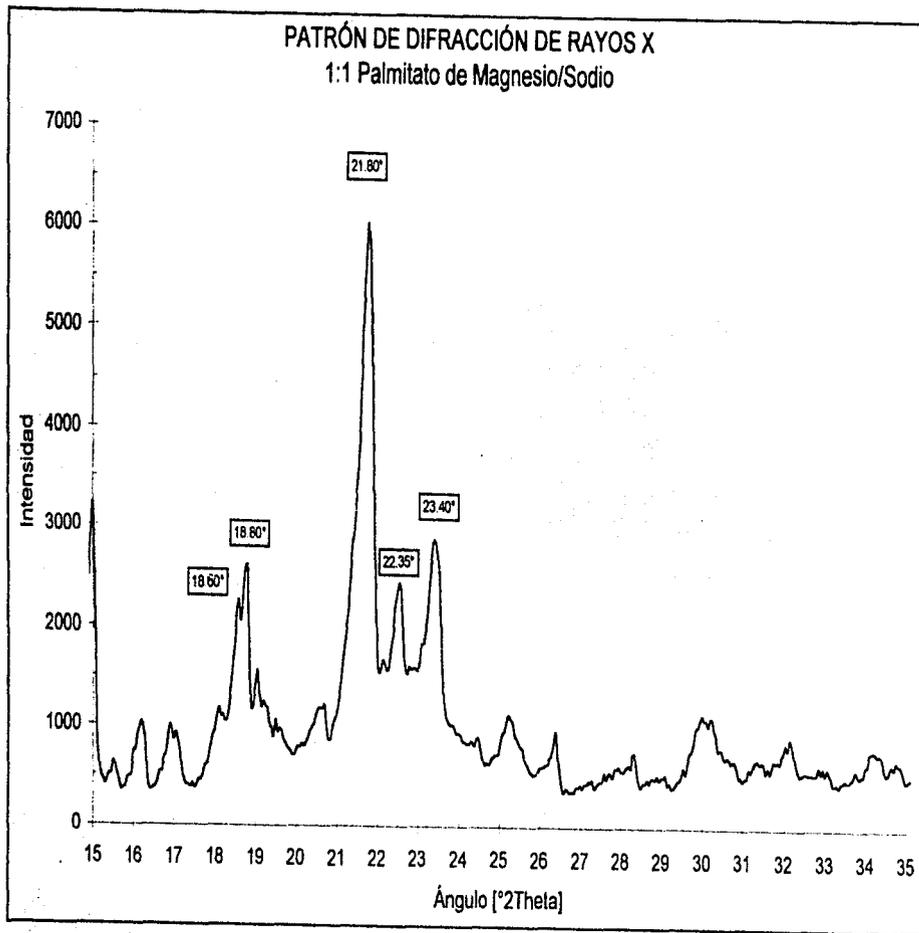


Figura 4.23 Zona de la estructura cadena-a-cadena

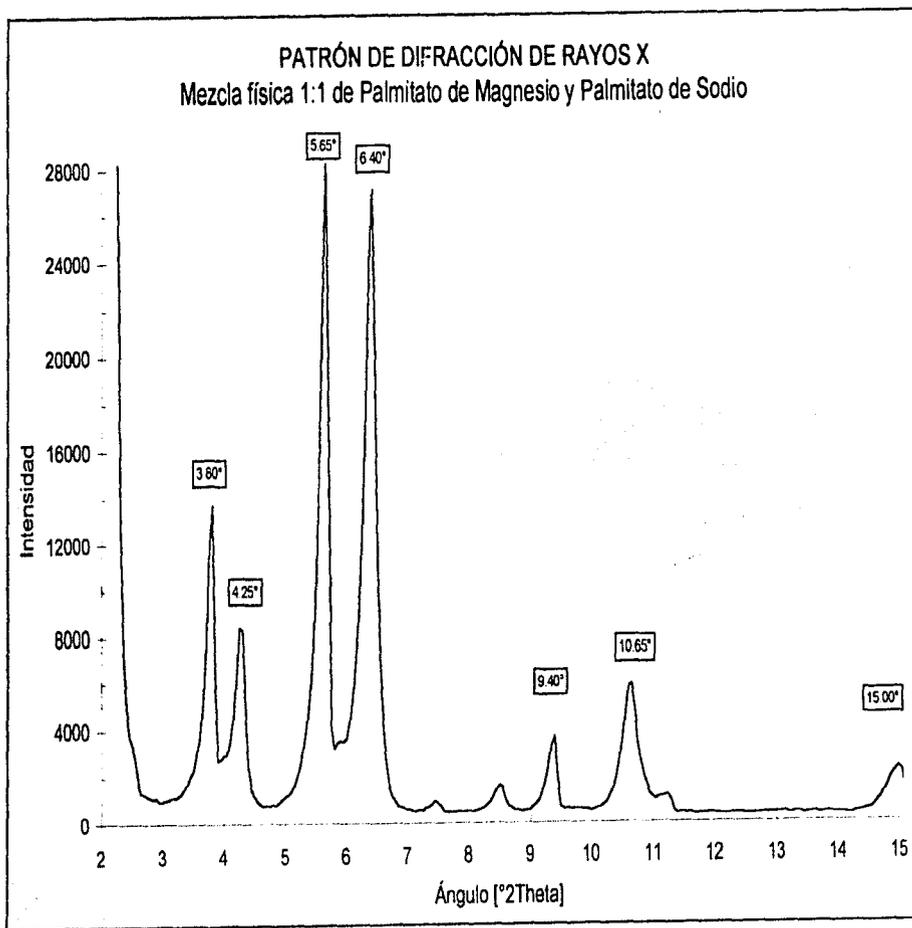


Figura 4.24 Zona de la estructura de bicapa

PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X
Mezcla física 1:1 de Palmitato de Magnesio y Palmitato de Sodio

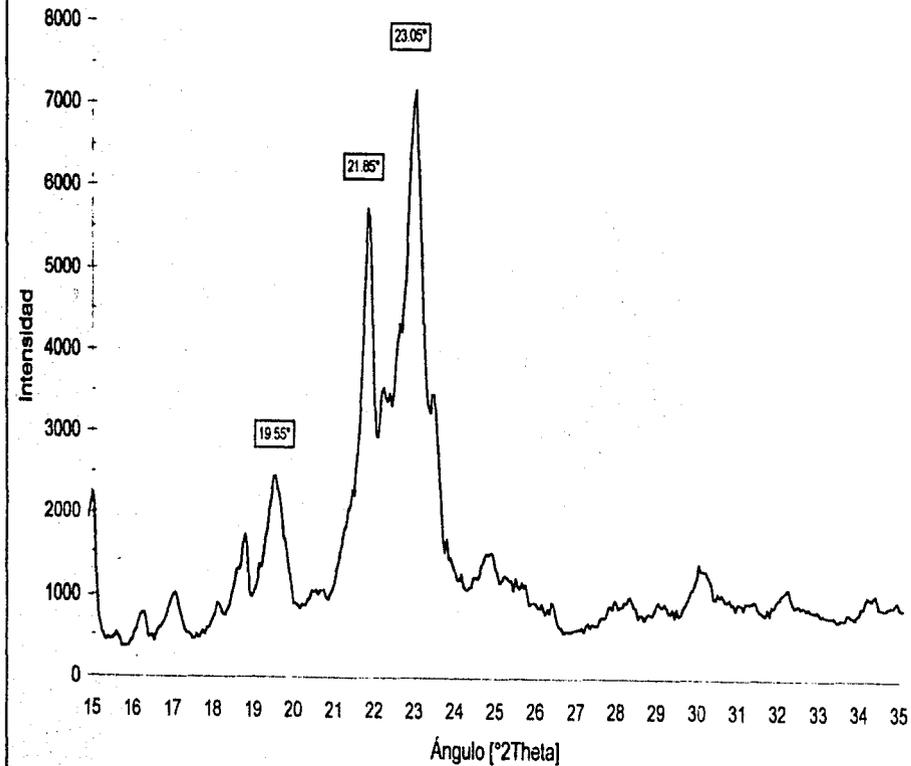


Figura 4.25 Zona de la estructura cadena-a-cadena

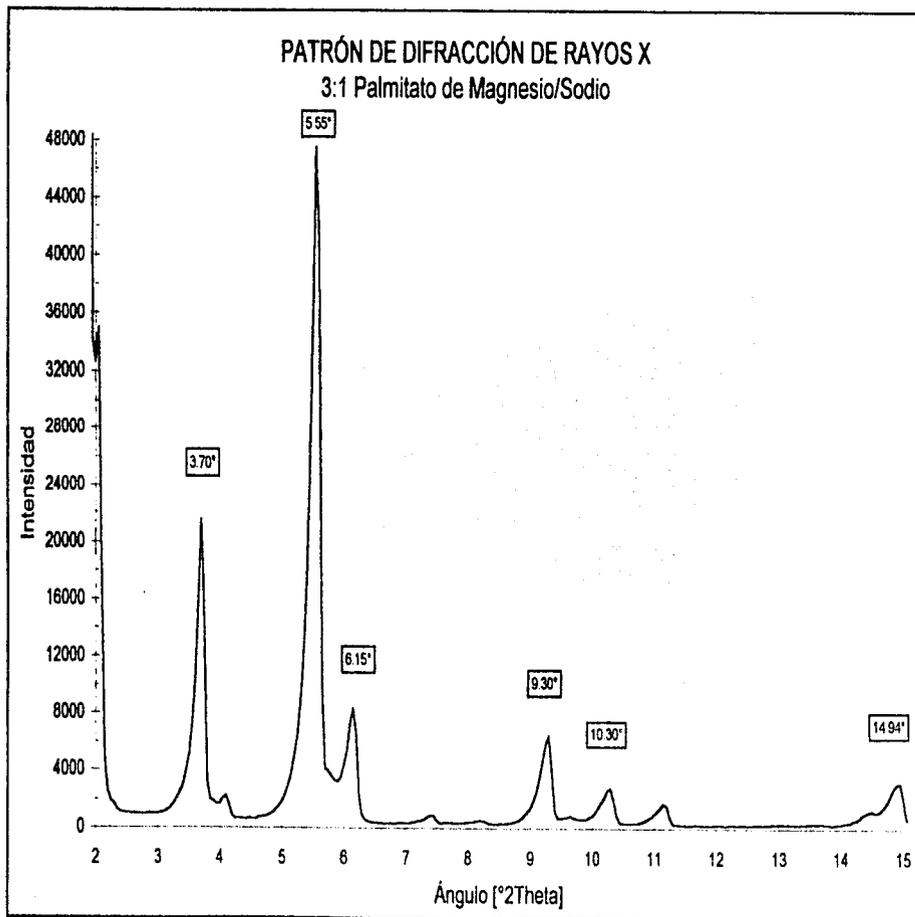


Figura 4.26 Zona de la estructura de bicapa

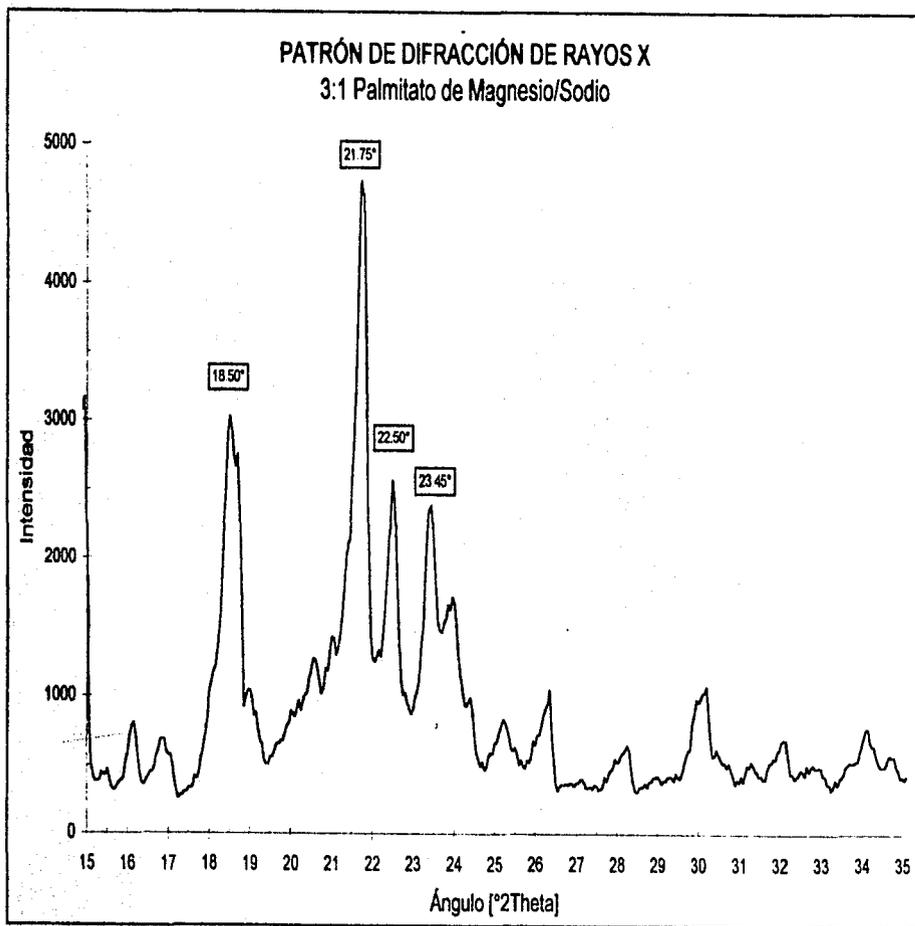


Figura 4.27 Zona de la estructura cadena-a-cadena

CAPÍTULO CINCO

Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones generales de la investigación

Esta investigación planteó dos objetivos fundamentales: el primero fue estudiar el palmitato de magnesio tomándolo como un jabón metálico modelo y el segundo fue determinar algunas de las interacciones de esta especie con un jabón de sodio a través del estudio y análisis de mezclas de estas sustancias. Estos objetivos se establecieron como la base para encontrar los elementos suficientes y contestar la pregunta central de la investigación. De esta forma fue posible dar una solución a la problemática planteada y por la cual se efectuó esta investigación.

Es necesario recordar que el planteamiento de este problema fundamental fue establecido de forma rigurosa mediante un par de hipótesis. Estas hipótesis propusieron tan sólo una solución tentativa al problema. El desarrollo de la investigación debía encontrar los elementos suficientes para aceptar o descartar esta solución supuesta.

Las conclusiones fundamentales a las que se logró llegar con este trabajo de investigación pueden resumirse de la siguiente manera:

1. El protocolo experimental definido en el capítulo tres para la síntesis de los palmitatos de magnesio y las mezclas magnesio y sodio resultó satisfactorio. La síntesis en medio acuoso, aunque originó la retención de cierta cantidad de agua en la estructura cristalina de los productos, permitió obtener muestras con una pureza adecuada. Fue posible entonces llevar a cabo los análisis definidos en el diseño experimental para obtener los resultados descritos en esta investigación.
2. El palmitato de magnesio y las mezclas de palmitato de magnesio y sodio fueron sintetizadas para producir muestras con un contenido de agua relativamente bajo aunque no anhidras. Era motivo de estudio también el conocer la afinidad por el agua que tienen estas moléculas al cristalizar. A este respecto se encontró que el palmitato de magnesio puro retiene una mayor cantidad de agua en comparación a las mezclas. Esta agua se encuentra principalmente atrapada en los espacios entre moléculas de la estructura del

sólido. Es posible que una cierta proporción de esta humedad se encuentra como un hidrato. El análisis térmico proporcionó algunos indicios de este hecho, pero la información obtenida al respecto no fue concluyente.

3. El análisis cristalográfico del palmitato de magnesio permitió establecer la existencia de dos cambios importantes en la química de fases para este material. Estas transiciones fueron identificadas en un intervalo de temperaturas que está dentro de las condiciones de procesamiento de este tipo de materiales. Existe una fase de cierta estabilidad, que se denominó fase I, presente desde temperatura ambiente hasta aproximadamente los 70°C. A partir de los 80°C ocurre la primera transición que marca el inicio de una separación hacia dos fases inmiscibles con ciertas características cristalinidad. La segunda transición ocurre a los 100-110°C hacia una fase, que se denominó fase III, en donde se pierden prácticamente todas las características cristalinidad en la estructura. El comportamiento de fases del palmitato de magnesio es característico para este material. A pesar de que los palmitatos de magnesio y de sodio pueden tener fases similares, el palmitato de magnesio presenta características específicas que no se encuentran en su contraparte de sodio.
4. El análisis comparativo de las mezclas de palmitato de magnesio y sodio sintetizadas simultáneamente por un lado, y de una mezcla física por el otro, demostró la existencia de un comportamiento diferente en la estructura sólida de estos materiales. Estas diferencias en la estructura de la red cristalina eran indicativas de la existencia de una interacción entre el magnesio y el sodio al sintetizarse los palmitatos de manera simultánea. Es factible que desde el momento de la reacción de neutralización se empiece a promover el acomodamiento de las moléculas que producen un arreglo particular de la matriz cristalina en el material sólido. Este arreglo particular difiere del observado en la mezcla física que sólo implica combinar los dos palmitatos en forma sólida.

En resumen, podemos afirmar que la presencia del palmitato de sodio en el sistema de palmitato de magnesio al sintetizarse simultáneamente ocasiona diversas interacciones importantes: la mezcla resultante, una vez secada a condiciones bajas de humedad, retiene una menor proporción de agua, no se distinguen estructuras hidratadas en ella y se altera la estructura cristalina no solamente como una mezcla física.

Es sabido por la experiencia de la industria del jabón, que la mezcla de magnesio y sodio le confiere al jabón resultante una mayor resistencia mecánica y una menor fragilidad. Con base en los resultados de esta investigación es posible afirmar que este hecho se debe por un lado a la estructura que la molécula de jabón de magnesio posee: dos cadenas hidrocarbonadas y un ion bivalente. Esta molécula se acomoda en la red cristalina brindando estas propiedades plastificantes a la mezcla final. Este acomodo no sería posible, por otra parte, en una mezcla física solamente. Son las interacciones que ocurren durante la síntesis las que permiten este arreglo particular de las moléculas.

Con toda esta serie de elementos podemos afirmar que la primera hipótesis planteada fue una solución tentativa no del todo correcta. Se encontró en esta investigación que las propiedades del palmitato de magnesio pueden tener una tendencia semejante hasta cierto punto al palmitato de sodio; pero estrictamente, el palmitato de magnesio posee un conjunto de características propias que le confieren un comportamiento térmico y de fases distintos al palmitato de sodio. Ahora bien, la segunda hipótesis fue confirmada como una solución tentativa correcta y se logró profundizar en ella mediante el desarrollo de esta investigación. En general, fue posible identificar la existencia de interacciones entre el palmitato de magnesio y su contraparte de sodio. Estas interacciones fueron observadas en un intervalo de temperatura que corresponde al que podría existir durante el procesamiento de este tipo de jabones. De aquí la relevancia que tienen estas interacciones y lo que podrían significar para las industrias dedicadas a la fabricación de jabones, tanto en mezclas como en jabones metálicos puros.

En esta investigación sólo se manejó una especie de jabón en particular que se tomó como modelo de los jabones metálicos de magnesio. Las mezclas comerciales implican una serie compleja de jabones con distinto número de carbonos en su cadena. Se ha planteado que las observaciones realizadas en el jabón modelo, el palmitato, sirven de base para lo que se podría esperar en el análisis de dichas mezclas.

Finalmente, es necesario mencionar que los trabajos de investigación dentro del campo de la caracterización de jabones metálicos son pocos. Se considera que este trabajo es pionero dentro del estudio de los jabones de magnesio y sienta las bases para profundizar en los estudios de este tipo de sistemas que son de amplia aplicación en la industria.

5.2. Recomendaciones

El campo de estudio para los jabones metálicos es amplio. Esta investigación ha encontrado respuesta a un problema en particular para el caso de los palmitatos de magnesio y sodio. Se ha supuesto que los conceptos desarrollados a partir de los resultados obtenidos, pueden extenderse a mezclas más complejas de jabones que es el caso frecuente en la industria jabonera.

Esta investigación ha abierto un espacio grande de posibilidades para investigaciones sobre los jabones metálicos. Asimismo, sienta las bases para extender el diseño experimental desarrollado a otros sistemas de jabones metálicos puros, que por su aplicación requieran de un conocimiento más profundo de sus propiedades y estructura. La caracterización de los jabones metálicos puede abrir un sinnúmero de nuevas aplicaciones de mayor especificidad. El valor que podrían llegar a tener estos desarrollos resulta por sí solo muy atractivo para llevarlos a cabo.

Es claro que esta investigación hizo surgir nuevas interrogantes que sobrepasaron los objetivos planteados en su inicio. Estas nuevas incógnitas abren campo a investigaciones futuras que complementen los hallazgos que este trabajo encontró. Podemos mencionar los siguientes:

1. Un estudio a detalle con la generación del diagrama de fases para los sistemas palmitato de magnesio y palmitato de magnesio y sodio.
2. Estudio del comportamiento de las propiedades superficiales de este tipo de sistemas magnesio-sodio en solución acuosa.
3. Extender el presente estudio hacia mezclas complejas multicadena de jabones de magnesio evaluando precisamente las interacciones debidas a la mezcla de cadenas.
4. El impacto del procesamiento del jabón a nivel industrial al incluir especies metálicas como el magnesio.

Finalmente, debe aclararse que no se pretendió en esta investigación abarcar sistemas tan complejos como los que pueden existir a nivel industrial en las mezclas de jabón. No existía prácticamente ni siquiera información básica de sistemas como el palmitato de

magnesio. El propósito fue desarrollar una serie de conocimientos específicos, pero de forma rigurosa, para establecer la importancia del estudio de los jabones metálicos y de las posibilidades tan amplias que tiene este campo dentro de la química.

BIBLIOGRAFÍA

Adamson, A., PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES (5th Ed.), John Wiley & Sons, E.U.A., 1961.

Anton, R., Salager, J. L., "SURFACTANTES", Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Universidad de los Andes, Venezuela, 1990.

Austin, G. T., MANUAL DE PROCESOS QUÍMICOS EN LA INDUSTRIA, McGraw Hill, México, 1988.

Bossert, R. G., "THE METALLIC SOAPS", Journal of Chemical Education, E.U.A., Enero 1950, 10-15 pp.

Davies, J. T., Rideal, E. K., INTERFACIAL PHENOMENA (2ND ED.), Academic Press, E.U.A., 1961.

Davis, R. C., "WASHER-DIETEGENT-TEXTILE INTERACTIONS", Hydrocarbon Processing, E.U.A., Marzo 1975, 90-92 pp.

Ferguson, R. H., et. al. "SOLID SOAP PHASES", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 35, E.U.A., 1943, 1005-1012 pp.

Harkins, W. D., THE PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE FILMS, Reinhold Publishing Corporation, E.U.A., 1952.

Kerfoot, O. C., Hammer, H. R., "SYNTHETIC DETERGENTS: BASICS", Hydrocarbon Processing, E.U.A., Marzo 1975, 74-78 pp.

Laughlin, R. G., et. al. "PHYSICAL SCIENCE OF THE DIOCTADECYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE-WATER SYSTEM", Journal of Physical Chemistry, Vol. 94, E.U.A., 1990, 2546-2552 pp.

Laughlin, R. G., THE AQUEOUS PHASE BEHAVIOR OF SURFACTANTS, Academic Press, E.U.A., 1994.

Leist, G. C., "SYNTHETIC DETERGENTS: LIQUIDS", Hydrocarbon Processing, E.U.A., Marzo 1975, 83-85 pp.

Morgan, R., EL CONOCIMIENTO COTIDIANO Y EL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala, 1994.

Morrison, R. T., Boyd, R. N., QUÍMICA ORGÁNICA (5ª ED.), Addison-Wesley Iberoamericana, E.U.A., 1990.

Myers, D., SURFACES, INTERFACES AND COLLOIDS: PRINCIPLES AND APPLICATIONS, VCH Publishers, E.U.A., 1990.

Richmond, R. C., "SYNTHETIC DETERGENTS: SPECIALTIES", Hydrocarbon Processing, E.U.A., Marzo 1975, 88-90 pp.

Rosen, M., SURFACTANTS AND INTERFACIAL PHENOMENA (2ª ED.), John Wiley & Sons, E.U.A., 1989.

Rosevear, F. B., "THE SODIUM PALMITATE - WATER SYSTEM", Journal of the Society of Cosmetic Chemists, Vol. 19, E.U.A., 1968, 581-594 pp.

Ruiz, M. A., "EL DESARROLLO DE LOS JABONES Y DETERGENTES EN MÉXICO", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química - UNAM, México, 1992.

Salager, J. L., "SURFACTANTES EN SOLUCIÓN ACUOSA", Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Universidad de los Andes, Venezuela, 1993.

Salager, J. L., "FENÓMENOS INTERFACIALES EN DISPERSIONES POLIFÁSICAS", Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Universidad de los Andes, Venezuela, 1993.

Salager, J. L., Anton, R., "EL MUNDO DE LOS SURFACTANTES", Ponencia presentada por J. L. Salager en el marco de la Cátedra Hans Neumann de la Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Venezuela, 1992.

Schisgall, O., EYES ON TOMORROW: THE EVOLUTION OF PROCTER & GAMBLE, Ferguson Publishing Company, E.U.A., 1981.

Schmitt, T. M., ANALYSIS OF SURFACTANTS, Marcel Dekker, E.U.A., 1992.

Vold, R. D., Ferguson, R. H., "A PHASE STUDY OF THE SYSTEM SODIUM PALMITATE - SODIUM CHLORIDE - WATER AT 90°", Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, E.U.A., Septiembre 1938, 2066-2076 pp.

Wasan, D. T., et. al, SURFACTANTS IN CHEMICAL/PROCESS ENGINEERING, Surfactant Science Series Vol. 28, Marcel Dekker, E.U.A., 1988.

Willard, H. H., et. al, MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1991.

ANEXO 1:

**Carta de Autorización para la Publicación de
la Información Experimental incluida en esta
Investigación**

PROCTER & GAMBLE DE MEXICO S.A. de C.V.

146 POBLENTE No. 650 COLONIA INDUSTRIAL VALLEJO, APARTADO No. 15001 MEXICO 15, D.F.
TEL: 724 26-00 FAX: 724 26-80

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION Y
DESARROLLO DE PRODUCTOS

August 26, 1996.

To: **Beauty Care Sector-North America**
Personal Cleansing Category
Product Development Department

The main purpose of this letter is to present to your consideration an approval for public disclosure. This is related with the publication of specific data generated during a summer internship when I worked for P&G in Cincinnati. This data will be a part of a Thesis I am currently in the process of writing.

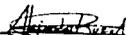
My personal background in P&G includes eighteen months working part time as a co-op for Procter & Gamble Mexico in PDD. During this time I worked for one summer (1995) as an international intern for Procter & Gamble U.S. in Cincinnati in PDD/PC.

I finished my Chemical Engineering studies in the National Autonomous University of Mexico (UNAM) last December. Since January 1996 I joined the Company full time working as a Project Engineer for L&CP-Laundry Products in PDD Mexico/LAPD. To officially receive my degree in Chemical Engineering I am currently writing a thesis

The thesis is solely an academic exercise to prove my mastery in the vast field of study of Chemistry. My intention is to make an interesting and valuable contribution to the general knowledge of surfactant science.

Finally, I have enclosed as an attachment the final disclosure detailing the set of experiments and the specific data I want to include in this thesis. I have already shared this information with my supervisor during my intern assignment and with his Associate Director and they both were very supportive to include this data in my dissertation. I have also talked with the Legal/Patents Department contact and she has reviewed all of this information and stated her approval to go ahead with this publication.

Thanking you in advance for all your support and help.


Alejandro Ruiz G.
L&CP-PDD
P&G - Mexico

Project Outline

Background:

- * Conduct research in the literature about soap structures, formation and counter ion characteristics.
- * Write the corresponding reference background to give support to the investigation.
- * A professor from the Chemistry Faculty will be my advisor exclusively for the written theoretical part of the thesis.

Experimental Work:

1. - Characterization of a single chain length magnesium and sodium soap in the solid crystalline state, via:

XRD (X-ray powder diffraction) .- to study the unique crystalline structure of the material.

Equipment used: Phillips Powder Diffraction System model PW1840.

Conditions: Cu Anode Tube set at 45 kV and 40 mA; 1 x 2 cm cells.

Data: collected in the reflexion mode from $2^{\circ}2\theta$ to $40^{\circ}2\theta$ in $0.05^{\circ}2\theta$ steps.

FTIR (Infrared spectrum) .- to characterize and identify the kind of compounds present in a sample via their IR spectra.

Equipment used: Bio-Rad Infrared Spectrometer model 7.

Conditions: resolution=4, number of scans=128.

Data: collected from 400 to 700 wavenumbers.

DSC (differential scanning calorimetry) .- to study the thermodynamic behavior of a material by increasing temperature through time and identifying energy transitions.

Equipment used: Perkin-Elmer Thermal Analysis System 7

Conditions: heat rate=1°C/min

Data: 1000 points registered per cycle.

TGA (Thermo Gravimetric Analysis) .- to determine possible hydrates and related structures in the crystalline matrix of a solid.

Equipment used: Perkin-Elmer Thermal Analysis System 7

Conditions: normal operating conditions

Data: collected from 20°C to 150°C.

Analysis of Results and Discussion

Discuss about the experimental part of the thesis related with the theoretical background. Make recommendations for further studies in the general physical-chemistry of surfactants.

Conclusion

Bibliography

Experimental Data

1. XRD patterns at different temperatures, for:

- 1.1 Magnesium palmitate.
- 1.2 Sodium palmitate.
- 1.3 Magnesium-Sodium palmitate 1:1 and 3:1 ratios (formed together).
- 1.4 Magnesium-Sodium palmitate mixture.

2. FTIR spectra: Intensity Vs frequency from 1400 to 3800 cm^{-1} at room temperature conditions

- 2.1 Magnesium palmitate.
- 2.2 Magnesium-Sodium palmitate 1:1 and 3:1 ratios (formed together).

3. TGA pattern for:

- 3.1 Magnesium palmitate.
- 3.2 Magnesium-Sodium palmitate 1:1 and 3:1 ratios (formed together).

4. DSC patterns from 25°C to 175°C, for:

- 4.1 Magnesium palmitate.
 - 4.2 Magnesium-Sodium palmitate 1:1 and 3:1 ratios (formed together).
-

PERSONAL CLEANSING CATEGORY

APPROVAL FOR PROPOSED PUBLIC DISCLOSURE

TITLE: "Characterization of Sodium and Magnesium Palmitates".
AUTHOR: Alejandro Ruiz G.
JOURNAL: none.
MEETING: none.
SPONSORING ORGANIZATION: PDD/Personal Cleansing.
DATE: work done July - September 1995.
LOCATION: Sharon Woods Technical Center, Cincinnati, Oh.

DEADLINE: w/o September 2, 1996

ULTIMATE FORMAT:

- Paper
 Poster
 Oral Presentation
 Other

CURRENT FORMAT:

- Abstract approval only at this time.
 Abstract will be published.
 Abstract will not be published.
 Final disclosure attached.
 TITLE Only at this time.

RATIONALE FOR PUBLIC DISCLOSURE:

It is the judgment of the author that the publication of this work meets all the basic requirements of a good publication: it is work of high quality, it is of interest and relevance towards the better understanding of surface chemistry concepts, it will be a valuable contribution to the general scientific knowledge, and it's publication is not expected to jeopardize patent protection of any current or foreseeable technology development programs.

Originator: ~~A. Ruiz~~

A. Ruiz

Date: Aug 26, 1996

Principle Scientist:
Section Head:

M. J. Kacher

M. J. Kacher

Date: Sept 4, 1996

PCC
GR&S Director:

T. A. Bakken

T. A. Bakken

Date: Sept. 17, 1996

Patent Division
Clearance:

T. M. Roswell

T. M. Roswell

Date: Sept. 6, 1996

R&D Manager:

F. U. Spadin

F. U. Spadin

Date: Sept. 18th, 1996

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Análisis por Infrarrojo

- Figura 4.2* Espectro Infrarrojo del Palmitato de Magnesio entre las frecuencias de absorción de 900 cm^{-1} y 3900 cm^{-1} .
- Figura 4.3* Espectro Infrarrojo del Palmitato 1:1 de Magnesio y Sodio entre las frecuencias de absorción de 900 cm^{-1} y 3900 cm^{-1} .
- Figura 4.4* Espectro Infrarrojo del Palmitato 3:1 de Magnesio y Sodio entre las frecuencias de absorción de 900 cm^{-1} y 3900 cm^{-1} .
- Figura 4.5* Espectro Infrarrojo del Palmitato de Magnesio entre las frecuencias de absorción de 1300 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} .
- Figura 4.6* Espectro Infrarrojo del Palmitato 1:1 de Magnesio y Sodio entre las frecuencias de absorción de 1300 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} .
- Figura 4.7* Espectro Infrarrojo del Palmitato 3:1 de Magnesio y Sodio entre las frecuencias de absorción de 1300 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} .
- Figura 4.8* Espectro Infrarrojo del Palmitato Sodio Anhidro entre las frecuencias de absorción de 900 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} .

Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

- Figura 4.9* Patrón para el Palmitato de Magnesio, primer ciclo de calentamiento, entre 25°C y 175°C .
- Figura 4.10* Patrón para el Palmitato 1:1 de Magnesio y Sodio, primer ciclo de calentamiento, entre 25°C y 175°C .
- Figura 4.11* Patrón para el Palmitato 3:1 de Magnesio y Sodio, primer ciclo de calentamiento, entre 25°C y 175°C .
- Figura 4.12* Patrón para el Palmitato de Magnesio, segundo ciclo de calentamiento, entre 25°C y 175°C .
- Figura 4.13* Patrón para el Palmitato 1:1 de Magnesio y Sodio, segundo ciclo de calentamiento, entre 25°C y 175°C .
- Figura 4.14* Patrón para el Palmitato 3:1 de Magnesio y Sodio, segundo ciclo de calentamiento, entre 25°C y 175°C .

Figura 4.15 Patrón para el Palmitato de Sodio, Anhidro, entre 25°C y 175°C .

Análisis por Difracción de rayos X

- Figura 4.16* Patrón para el Palmitato de Magnesio, entre los $2^{\circ}2\theta$ y los $15^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.17* Patrón para el Palmitato de Magnesio, entre los $15^{\circ}2\theta$ y los $35^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.18* Patrón para el Palmitato de Magnesio, entre los $2^{\circ}2\theta$ y los $15^{\circ}2\theta$, a diferentes temperaturas: 70°C , 80°C , 90°C y 110°C .
- Figura 4.19* Patrón para el Palmitato de Magnesio, entre los $15^{\circ}2\theta$ y los $35^{\circ}2\theta$, a diferentes temperaturas: 70°C , 80°C , 90°C y 110°C .
- Figura 4.20* Patrón para el Palmitato de Sodio, Anhidro, entre los $2^{\circ}2\theta$ y los $15^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.21* Patrón para el Palmitato de Sodio, Anhidro, entre los $15^{\circ}2\theta$ y los $35^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.22* Patrón para el Palmitato 1:1 de Magnesio y Sodio, entre los $2^{\circ}2\theta$ y los $15^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.23* Patrón para el Palmitato 1:1 de Magnesio y Sodio, entre los $15^{\circ}2\theta$ y los $35^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.24* Patrón para la Mezcla Física de Palmitato de Magnesio y Palmitato de Sodio, entre los $2^{\circ}2\theta$ y los $15^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.25* Patrón para la Mezcla Física de Palmitato de Magnesio y Palmitato de Sodio, entre los $15^{\circ}2\theta$ y los $35^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.26* Patrón para el Palmitato 3:1 de Magnesio y Sodio, entre los $2^{\circ}2\theta$ y los $15^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.
- Figura 4.27* Patrón para el Palmitato 3:1 de Magnesio y Sodio, entre los $15^{\circ}2\theta$ y los $35^{\circ}2\theta$, temperatura ambiente.