

90 20



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DEL BALANCE LIPOFILICO - HIDROFILICO EN TENSOACTIVOS ETOXILADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA



EXAMENES PROFESIONALES FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Quimico Farmaceutico Biologo

P R E S E N T A:

SILVIA DE JESUS MENDOZA ARELLANO

México, D. F.

FALLA DE ORIGEN

1990.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	página
-Introducción	1
-Parte Teórica	3
Tensoactivos	3
Espectroscopía I.R.	7
Espectroscopía R.M.P.	11
-Parte Experimental y Resultados	16
Espectroscopía R.M.P.	16
Espectroscopía I.R.	37
-Conclusiones	60
-Bibliografía	62

INTRODUCCION

La industria de los tensoactivos tiene una gran importancia debido a que estos compuestos se encuentran presentes en casi todos los productos manufacturados. Se puede decir que no existe un producto en el mercado que en su proceso de elaboración no requiera del uso de un tensoactivo o una mezcla de ellos.

Para seleccionar el tensoactivo adecuado para un proceso se requiere de conocer el balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB por sus siglas en inglés) de cada tensoactivo; estos datos, generalmente los reportan las casas comerciales que venden estos productos.

El método analítico para su determinación depende del tipo de tensoactivo de que se trate (catiónicos, aniónicos, no-iónicos, etc.) y generalmente requieren de bastante trabajo experimental.

En los tensoactivos aquí estudiados (alquil fenol etoxilados) el HLB se determina experimentalmente a partir de una reacción con ácido yodhídrico.

El objeto de este trabajo es el de desarrollar un método que permita un cálculo más simple de los HLB para tensoactivos etoxilados empleando técnicas espectroscópicas-Resonancia Magnética Protonica (RMP) e Infrarrojo (IR)-.

La RMP surge en 1945 y a partir de ese momento ha ido adquiriendo más y más importancia analítica, no solo en la elucidación de estructuras de compuestos orgánicos sino también para las determinaciones cuantitativas de los mismos.

La interpretación del espectro del alquil fenol etoxilado no presenta problemas y se encuentra reportada mucha información sobre este punto.

En esta parte se escogieron 16 muestras de tensoactivos etoxilados con diferente número de moles de óxido de etileno y su estudio demuestra su aplicatividad a la determinación del HLB.

La Espectroscopía IR se aplica rutinariamente de un modo cualitativo comparando el tensoactivo problema con el tensoactivo patrón secundario. Como este trabajo esta encaminado a la determinación del HLB es interesante encontrar la aplicación de esta técnica al análisis cuantitativo lo que se realizó analizando 14 mues-

tras de tensoactivos con diferente número de moles de óxido de etileno.

PARTE TEORICA

TENSOACTIVOS

Un tensoactivo es un compuesto químico que tiene la propiedad de disminuir la tensión superficial. Las moléculas que se encuentran en la superficie de un líquido tienden a reducir al mínimo su área, a causa de la atracción molecular que existe entre ellas y las moléculas que se encuentran en el seno del mismo; un tensoactivo tiene la capacidad de disminuir esta atracción.

La tensión superficial (γ), es la fuerza que actúa sobre la superficie del líquido y que se opone a la expansión del área mínima.

Arancelariamente hablando, un tensoactivo es aquella sustancia que, disuelta en agua a una concentración de 0.5% en peso y a 20°C de temperatura, reducen la tensión superficial por lo menos a 45 dinas/cm².

Un tensoactivo es un compuesto químico cuya molécula esta constituida por una porción no-polar y una polar o iónica. La porción no-polar interactúa muy debilmente con las moléculas del agua, a esta porción se le llama hidrofóbica (también recibe el nombre de lipofílica). La porción polar o iónica, comunmente llamada grupo cabeza, interactúa fuertemente con el agua por lo que se le llama porción hidrofílica. El equilibrio entre estas dos partes es el que le da el caracter de agente modificador de la tensión superficial.

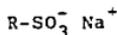
Tanto la porción hidrofílica como la hidrofóbica son las responsables del poder de disolución y de hacerlos inertes en el medio en que se encuentren. Estas propiedades disminuyen al aumentar la concentración del tensoactivo debido a la formación de micelas.

CLASIFICACION

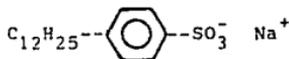
La clasificación usualmente utilizada para los tensoactivos, depende de la porción hidrofílica de la molécula y se divide en:

- 1) ANIONICOS
- 2) CATIONICOS
- 3) ZWITTERIONICOS
- 4) NO-IONICOS

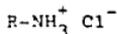
1) Los tensoactivos aniónicos, son aquellos que en su estructura el grupo hidrofílico posee una carga negativa, ejemplo:



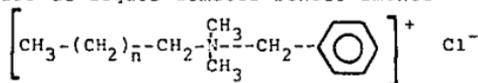
Alquil bencen sulfonato de sodio



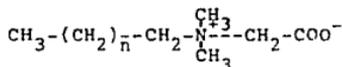
2) Los tensoactivos catiónicos, son aquellos que en su estructura el grupo hidrofóbico posee una carga positiva, la parte aniónica pueden ser Cl^- , Br^- , OH^- , SO_4^- , etc., un ejemplo:



Cloruro de alquil dimetil bencil amonio



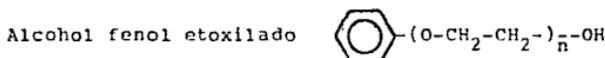
3) El comportamiento del grupo de tensoactivos zwitteriónicos, depende del disolvente en que se encuentren. Pueden actuar como tensoactivos aniónicos o catiónicos, un ejemplo son las betaínas:



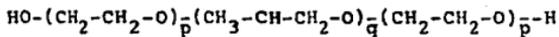
Alquil dimetil betaína

4) Los tensoactivos no-iónicos (uno de los grupos más numerosos) no tienen en su molécula una carga iónica, lo que los hace que sean poco solubles en agua y la diferencia entre la porción hidrofóbica y la hidrofílica es menos marcada que en los tensoactivos mencionados anteriormente.

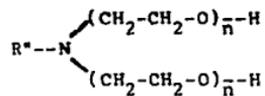
Diferentes clases de tensoactivos no-iónicos:



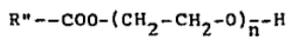
Bloque copolimérico $\left\{ \begin{array}{l} \text{Óxido de etileno} \\ \text{Óxido de propileno} \end{array} \right.$



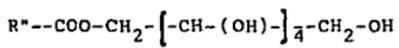
Aminas de ácidos grasos etoxiladas



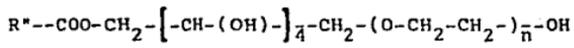
Ácidos grasos etoxilados



Esteres de ácidos grasos



Esteres etoxilados de ácidos grasos



donde:

R = radical alquil lineal monoramificado.

$\text{C}_8 \text{---} \rightarrow \text{C}_{20}$, número de carbonos impar y par.

R' = radical alquil lineal o alta ramificación, C_8 , C_9 , C_{10} o C_{12} .

R'' = radical alquil lineal o radical alquídico $\text{C}_{12} \text{---} \rightarrow \text{C}_{18}$ solamente en número par de carbonos.

$n=1 \text{---} \rightarrow 40$

$p=2 \text{---} \rightarrow 100$

$q=15 \text{---} \rightarrow 50$

Son dos las fuentes naturales para la producción de tensoactivos:

- Aceites y grasas naturales.
- Derivados del petróleo.

MÉTODOS DE ANALISIS DE TENSOACTIVOS

Cuando se realiza un análisis de tensoactivos se deben de seguir los siguientes pasos:

- a) Separación del tensoactivo o mezcla de ellos, de cualquier carga orgánica o inorgánica.
- b) Clasificación del tensoactivo.
- c) Determinación cuantitativa.

Los métodos de análisis para tensoactivos son los siguientes:

- Métodos gravimétricos (formación de complejos).
- Métodos volumétricos (precipitación).
- Métodos colorimétricos.
- Métodos Físicos: Punto de enturbiamiento (Cloud Point)
Balance hidrofílico-hidrofóbico (HLB)
Tensión superficial
Índice de refracción
Densidad
Peso molecular
Solubilidad, etc.
- Métodos para caracterización de la estructura:
Balance hidrofílico-hidrofóbico (HLB)
Reacciones específicas de cada grupo de tensoactivos.
- Metodos de análisis de trazas:
Métodos de análisis de alto grado de especificidad para determinar bajas concentraciones.
- Métodos por Espectroscopía Ultravioleta-Visible.
- Métodos por Espectroscopía Infrarroja.
- Métodos por Cromatografía.
- Métodos por Resonancia Magnética Nuclear.
- Métodos por Rayos-X, etc.

El método físico, balance hidrofílico-hidrofóbico (HLB) es el más empleado en las industrias en la preparación de emulsiones; y se basa en el equilibrio de la porción hidrofílica-hidrofóbica del tensoactivo, es decir, nos indicara si una emulsión es agua en aceite (AG/AC) o aceite en agua (AC/AG). Es una regla empírica, que asigna un número del 1 al 40 a un tensoactivo o mezcla de ellos, los valores bajos son indicativos de propiedades hidrofílicas y los valores altos de propiedades hidrofóbicas.

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro, generalmente uno de ellos es el agua y el otro es un líquido orgánico que se le designa con el nombre de aceite; cuando el agua es el que se dispersa, la emulsión es AG/AC y si es el aceite el que se dispersa la emulsión es AC/AG. Por el valor del HLB del tensoactivo se puede predecir que tipo de emulsión se formará, AG/AC o AC/AG, ya

que la solubilidad esta relacionada con el valor de HLB.

El HLB de muchos emulsificantes se puede obtener por sus características de solubilización o dispersibilidad como se muestra en la siguiente tabla.

TABLA POR DISPERSIBILIDAD	MARGEN DE HLB
No dispersable en agua	1---4
Dispersión pobre	3---6
Dispersión lechosa después de agitación vigorosa	6---8
Dispersión lechosa estable	8---10
Dispersión translúcida o clara	10---13
Solución clara	13---++

TABLA #1

El HLB es una propiedad aditiva que guarda una relación con varias propiedades físicas de los tensoactivos como es la constante dieléctrica y el punto de enturbiamiento.

La selección de un tensoactivo o mezcla de ellos se hace con base en el sistema HLB para así poder tener una buena emulsión, detergencia, humectación, etc..

En los tensoactivos no-iónicos el HLB es el porciento del peso de la porción hidrofílica, teóricamente este valor puede ser calculado:

$$HLB = \frac{\text{Peso molecular de la porción hidrofílica} \times \frac{1}{5}}{\text{Peso molecular del tensoactivo}}$$

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía estudia los fenómenos que se producen en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Esta interacción produce transiciones entre los diversos niveles de energía de las moléculas (rotacional, vibracional y electrónica).

Son dos las teorías que permiten explicar este fenómeno:

La teoría ondulatoria y la corpuscular

Los parámetros de onda son:

$$\lambda = \text{longitud de onda.}$$

ν =frecuencia (la cantidad de ondas que pasan por un punto fijo, en una unidad de tiempo.

c =velocidad de la luz (3×10^{10} cm/seg).

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$\bar{\nu}$ =número de onda, es el recíproco de la longitud de onda.

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

La teoría corpuscular explica los fenómenos asociados a la absorción o emisión de energía. Esta teoría fué planteada por Max Planck: "La energía existe en cantidades discretas pequeñas llamadas cuantos".

Un cuanto de energía (E) esta dado por:

$$E = h\nu$$

h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} Joules)

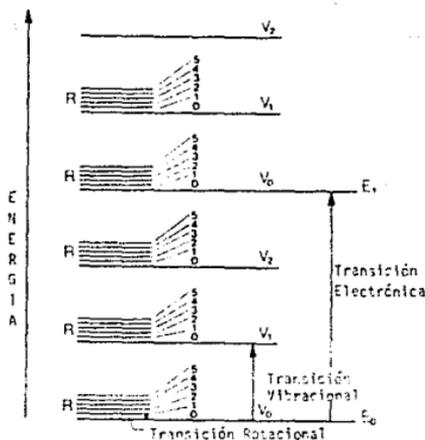


Figura 1. Transiciones

Muchas transiciones son posibles entre diferentes niveles de energía (fig. 1), cada uno requiere un cuanto de energía diferente hay transición electrónica, vibracional y rotacional. Para la electrónica se necesitan 5eV, para la vibracional 0.1eV y la rotacio-

nal 0.05eV, de lo que podemos deducir que al producirse una transición electrónica ésta ira acompañada de una vibracional y rotacional y lo mismo, al producirse una transición vibracional ésta ira acompañada de una rotacional.

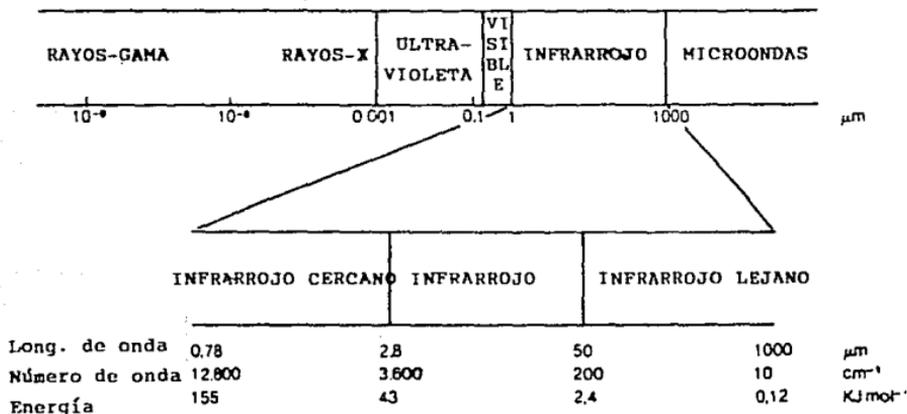


Figura 2. Espectro Electromagnético

La radiación IR comprende de los 4000 a 200 cm^{-1} (43 a 2.4 KJ/mol) suficiente energía para producir cambios en el movimiento vibracional y rotacional de una molécula (fig. 2).

En un espectro de IR se gráfica la absorbancia o transmitancia contra número de onda (cm^{-1}) o longitud de onda (micrones).

La intensidad de la energía se expresa normalmente como transmitancia (T), la que se define como:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

donde:

I=intensidad de la energía radiante que incide.

I_0 =intensidad de la energía radiante que sale de la muestra.

Pero la expresión más utilizada es la intensidad de absorción dada a partir de la ley de Lambert-Beer, la cual se mide como absorbancia según:

$$A = \log(I_0/I) = kbc$$

donde:

k=constante característica del soluto.

b=longitud de la trayectoria.

C=concentración del soluto.

A=absorbancia.

Esta expresión es muy importante ya que relaciona la absorbancia con la concentración lo que permite realizar análisis cuantitativos.

Cuando la concentración del soluto esta dada en moles por litro y la longitud de la celda en cm, a la constante característica se le da el nombre de coeficiente de absorbtividad molar.

Cuando una molécula absorbe radiación IR se produce usualmente una transición vibracional de $V_0 \rightarrow V_1$, pero suele suceder que a veces la transición vibracional V_0 pasa hasta V_2 (fig. 3), estas

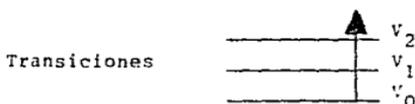


Figura 3.

transiciones producen pequeñas señales llamadas "sobretonos".

La relación entre frecuencia de la vibración o número de onda, fuerza de unión y masas atómicas de los dos átomos que forman un enlace esta dada por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1+m_2)}{m_1 m_2}}$$

$\bar{\nu}$ =número de onda (cm^{-1})

$m_1 m_2$ =masa de los átomos

c=constante de la velocidad de la luz

K=constante de fuerza del enlace (dinas/cm)

Al hacer incidir radiación IR con una molécula se afectan los modos de vibración de la unión química (vibración de tensión) y del ángulo formado por los átomos en la molécula (vibración de de-

formación) lo que produce en el espectro bandas a diferentes longitudes de onda de acuerdo a la energía necesaria para efectuar la vibración.

Las vibraciones se pueden clasificar en:

Vibraciones de tensión (Mayor E)	{ Simétricas Asimétricas	Vibraciones de deformación (Menor E)	{ Fuera del plano En el plano	Torsión
				Aleteo
				Balaceo
				Tijera

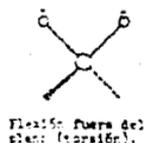
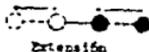


Figura 4. Modos de vibración

Algunas bandas en el espectro de IR son más intensas que otras y ésto se debe a la intensidad en el cambio del momento dipolar durante la vibración, si no ocurre este cambio en el momento dipolar no se registran bandas, y dependiendo del valor del cambio del momento dipolar producido en la vibración determina la intensidad de la banda.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La región que se conoce como radiofrecuencia en el espectro electromagnético es la que va de 0.1 a 100 MHz (9.54×10^{-19} a 9.54×10^{-6} Kcal/mol) y al incidir ésta en las moléculas colocadas en un

campo magnético es lo que se conoce como Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Esta técnica espectroscópica se basa en las propiedades del núcleo y en los fenómenos mecánicos y eléctricos asociados a él.

Las propiedades mecánicas que influyen son:

Momento angular: Debido al movimiento traslacional que tienen los núcleos respecto a un punto dado provocado por el movimiento rotacional.

Espín nuclear: Es el movimiento rotacional de los núcleos en un eje imaginario (I), varía dependiendo de las características masa-carga de los átomos.

Los valores que el espín toma están dados por:

- 1) Núcleos que tengan masa non, independientemente de su número de carga tendrán espín nuclear cuyo valor es un número non dividido entre dos.
- 2) Núcleos con masa par y carga par no presentan el fenómeno de resonancia, ya que a este tipo de núcleos no se les asigna ningún movimiento rotacional.
- 3) Núcleos con masa par y carga non, el valor del espín será un número entero.

Las propiedades eléctricas son:

Carga eléctrica del núcleo: Todo núcleo está asociado a una carga positiva.

Momento magnético: Todo movimiento de una carga origina un momento magnético (μ).

De lo que se puede concluir que para que se tenga una señal de RMN es necesario que el núcleo presente un espín nuclear y por consiguiente un momento magnético.

Al colocarse un núcleo en un campo magnético externo y uniforme suceden dos fenómenos, orientación en el campo y movimiento precesional.

Del número de espín (I) se determina el número de orientaciones y es igual a:

$$2I+1$$

Los núcleos colocados en un campo magnético presentan una trayectoria circular o precesión, porque, la fuerza aplicada por el campo al eje de rotación hace que el movimiento no se produzca en el plano de la fuerza, sino perpendicularmente a él, el eje de la

partícula rotatoria se mueve en una trayectoria circular alrededor del campo magnético (fig. 5)

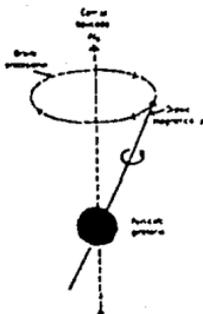


Figura 5. Precesión de una partícula rotatoria en un campo magnético

De acuerdo a la mecánica cuántica, las energías de los núcleos de ciertos elementos se dividen en dos o más niveles cuánticos y tomando en cuenta que las propiedades de estas partículas y su momento magnético pueden alinearse en dos formas al campo: una a favor y otra en contra del campo (fig. 6).

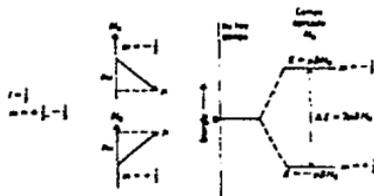


Figura 6. Orientaciones de momentos magnéticos y niveles de energía de partículas situadas en un campo magnético H_0

La energía necesaria para invertir el momento magnético aso-

ciado al núcleo, depende de la intensidad del campo externo. Cuanto más intenso es el campo, mayor será la tendencia de permanecer alineado a él, y por lo tanto será más elevada la frecuencia de la radiación necesaria para la inversión del momento magnético.

$$\text{Frecuencia} = \nu = \gamma \frac{H_0}{2}$$

H_0 = intensidad del campo magnético exterior aplicado

γ = la relación giromagnética

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}$$

h = constante de Planck

I = número cuántico de espín

Se sabe que la fuerza aplicada a un núcleo giratorio de un campo magnético es el producto de la intensidad del campo (H_0), el momento magnético de la partícula (μ) y el magnetón nuclear (B).

Sabiendo que el momento angular esta dado por $I(h/2)$ y la velocidad angular de precesión es directamente proporcional a la fuerza aplicada e inversamente proporcional al momento angular del cuerpo giratorio al que se aplica la fuerza, la velocidad precesional (ω_0) será:

$$\omega_0 = \frac{2\pi\mu B}{hI} = H_0$$

y si: $\gamma H_0 = 2\pi\nu$

tendremos que:

$$\omega_0 = 2\pi\nu$$

Lo que nos indica que, cuando un núcleo con una velocidad precesional (ω_0) es sometido a un campo magnético y se le aplica una frecuencia adecuada de radiofrecuencia, absorberá energía dando como resultado la excitación del núcleo en precesión.

Desde un punto de vista práctico es más conveniente que se mantenga la frecuencia de la radiación constante y variar la intensidad del campo magnético (figura 7).

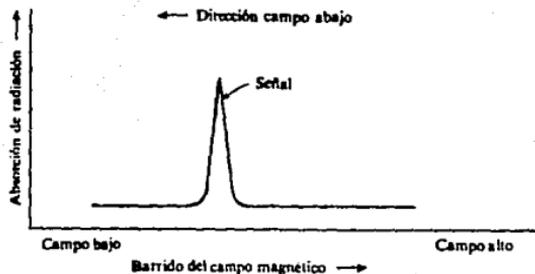


Figura 7. Espectro de R.M.P.

La Resonancia Magnética Protónica (RMP) es en la actualidad la que más se utiliza para el estudio de estructuras de compuestos orgánicos.

En un espectro de RMP hay que tomar en cuenta:

a) El número de señales, indica los diferentes protones que tiene una molécula.

b) Desplazamiento químico, se debe al aumento o disminución de la electronegatividad del grupo vecino. La frecuencia del desplazamiento químico es proporcional a la fuerza del campo aplicado.

c) La intensidad de una señal, dada por el área bajo la curva, es directamente proporcional al número de protones que dan origen a ella.

d) Multiplicidad de señales, es debido a interacciones de los momentos magnéticos de un tipo de protones, con los momentos magnéticos de otro tipo de protones y se llama interacción espín-espín.

e) La distancia entre los picos de una señal múltiple dada se le llama constante de acoplamiento (J), que toma diferentes valores según cada caso particular y es independiente del campo.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Para la realización de este trabajo se obtuvieron tensoactivos del tipo alquifenol etoxilado comerciales (proporcionados por los laboratorios: CRESANOL, CASAMEX, CINAMID, ARANCIA y RESIQUIMICH).

Los tensoactivos se secaron en una estufa a 100°C por 24 horas, se determino por Cromatografía de gases la presencia de etilen glicol o propilen glicol, escogiéndose aquellos que presentaron el menor contenido de estos para facilitar el objetivo del proyecto.

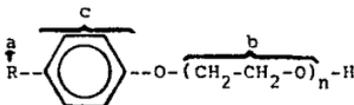
RESONANCIA MAGNETICA PROTONICA

Los espectros se obtuvieron en un:

- Espectrómetro de RMP Marca Varian EM-390 de 90MHz.
- Las condiciones en las que se obtuvieron todos los espectros fueron:
 - Barrido de Oppm a 10ppm.
 - Filtro: 0.05seg.
 - Radiofrecuencia: 0.1μG.
 - Tiempo de barrido: 5min.
 - Referencia: TMS (Tetrametil-silano).

Para obtener el espectro de RMP se pesan entre 30 a 50 mg de tensoactivo (seco) y se disuelven en 0.5ml de cloroformo deuterado transfiriendo la disolución a un tubo de RMP y se añade una gota de TMS y se procede a correr los espectros.

La fórmula general de un tensoactivo etoxilado es:



Alquil fenol etoxilado

Un espectro típico de estos tensoactivos se muestra en la:

Muestra #1-Espectro 1

Interpretación:

Desplazamiento químico	Protones
0.3ppm a 3ppm.....	a
3.2ppm a 4.6ppm.....	b
6.7ppm a 7.7ppm.....	c

Las señales que están entre 6.7ppm y 7.7ppm corresponden a un anillo aromático paradisustituido, la integración lineal de estos 4 protones nos sirve de base para calcular a que corresponde la integración del resto del tensoactivo, con este dato se puede deducir el peso molecular promedio de dicho tensoactivo.

Desplazamiento químico	Protón	Integración
6.7ppm a 7.7ppm.....	4 del anillo aromático	14 unidades

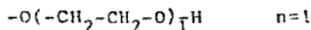
Se dividen las 14 unidades entre los 4 protones del anillo aromático obteniéndose que 3.5 unidades equivalen a un protón.

Desplazamiento químico	Protón	Integración
3.2ppm a 4.6ppm.....	$-O(-CH_2-CH_2-O)_n-H$	16 unidades

A las 16 unidades se le restan 3.5 unidades que equivalen al protón del hidroxilo dando 12.5 unidades.

Estas unidades se dividen entre 3.5 para calcular cuantos protones hay en este desplazamiento químico, dando 3.57 protones.

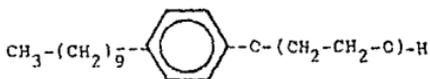
Este valor hay que dividirlo entre los 4 protones del óxido de etileno obteniendo un valor de 0.9=1.0, lo que indica:



Desplazamiento químico	Protón	Integración
0.3ppm a 3ppm.....	R	76 unidades

Se dividen las 76 unidades entre 3.5 para calcular cuantos protones se obtienen, dando 21.7 protones. A este valor se le restan 3 protones del metilo terminal para calcular así el número de

metilenos presentes obteniéndose 18.7 protones, lo que indica que la estructura es:



P.M. promedio=278gr/mol

Cálculo general del HLB por RMP:

Desplazamiento químico	Protones
0.3ppm a 3.0ppm=Radical "R".....	A
3.2ppm a 4.6ppm=-O(-CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H...	B
6.7ppm a 7.7ppm=Anillo aromático... paradisustituido	C

A/4=X (valor de un protón)

(B-X)/X /4=Y (número de moles de óxido de etileno)

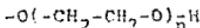
(C-3)/2=Z (número de metilenos en la cadena alifática)

En la tabla # 2 se encuentran los resultados obtenidos, siguiendo la fórmula general para todos los tensoactivos alquilfenol etoxilados.

Teniendo el peso molecular promedio de todo el tensoactivo, se puede calcular el valor de HLB, siendo la fórmula:

$$\text{HLB} = \frac{\text{Peso molecular de la porción hidrofílica}}{\text{Peso molecular del tensoactivo}} \times \frac{1}{5}$$

La porción hidrofílica del tensoactivo será:



Los resultados de los HLB calculados por RMP se encuentran en la tabla # 3.

Muestra	"R"	n	Fórmula	P.M. prom.
M-1	C ₁₀ H ₂₁	1	C ₁₀ H ₂₁ -  -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	278 gr/mol
M-2	C ₁₀ H ₂₁	3	C ₁₀ H ₂₁ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃ -H	420 "
M-3	C ₉ H ₁₉	5	C ₉ H ₁₉ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₅ -H	440 "
M-4	C ₈ H ₁₇	6	C ₈ H ₁₇ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₆ -H	470 "
M-5	C ₉ H ₁₉	7	C ₉ H ₁₉ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₇ -H	528 "
M-6	C ₉ H ₁₉	8	C ₉ H ₁₉ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₈ -H	572 "
M-7	C ₇ H ₁₅	9	C ₇ H ₁₅ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₉ -H	588 "
M-8	C ₁₀ H ₂₁	9	C ₁₀ H ₂₁ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₉ -H	630 "
M-9	C ₉ H ₁₉	10	C ₉ H ₁₉ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₀ -H	660 "
M-10	C ₆ H ₁₃	11	C ₆ H ₁₃ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₁ -H	662 "
M-11	C ₉ H ₁₉	12	C ₉ H ₁₉ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₂ -H	748 "
M-12	C ₈ H ₁₇	15	C ₈ H ₁₇ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₅ -H	866 "
M-13	C ₈ H ₁₇	16	C ₈ H ₁₇ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₆ -H	910 "
M-14	C ₈ H ₁₇	19	C ₈ H ₁₇ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₉ -H	1042 "
M-15	C ₁₁ H ₂₃	21	C ₁₁ H ₂₃ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂₁ -H	1172 "
M-16	C ₉ H ₁₉	37	C ₉ H ₁₉ -  -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃₇ -H	1848 "

TABLA #2

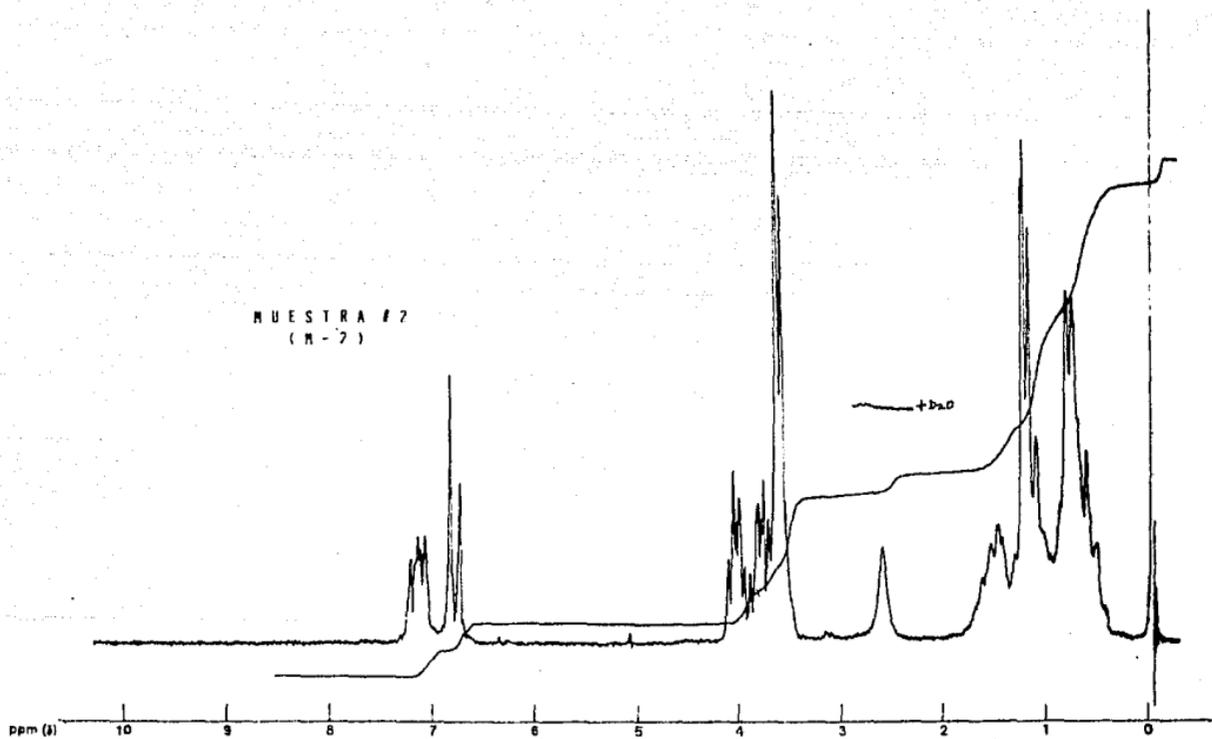
NOTA: Se tomaron valores enteros para el cálculo de los P.M. prom.

Muestra	HLB-reportado*	HLB-calculado por RMP	%Error rel.
M-1	----	4.3	---
M-2	----	7.1	---
M-3	10.0	10.8	8.0
M-4	10.9	11.9	9.2
M-5	----	12.3	---
M-6	12.3	12.9	4.9
M-7	13.0	14.0	7.7
M-8	13.1	13.1	0.0
M-9	13.3	13.9	4.5
M-10	----	15.1	---
M-11	----	14.6	---
M-12	15.0	15.6	4.0
M-13	----	15.9	---
M-14	----	16.4	---
M-15	16.1	16.1	0.0
M-16	17.1	17.8	4.1

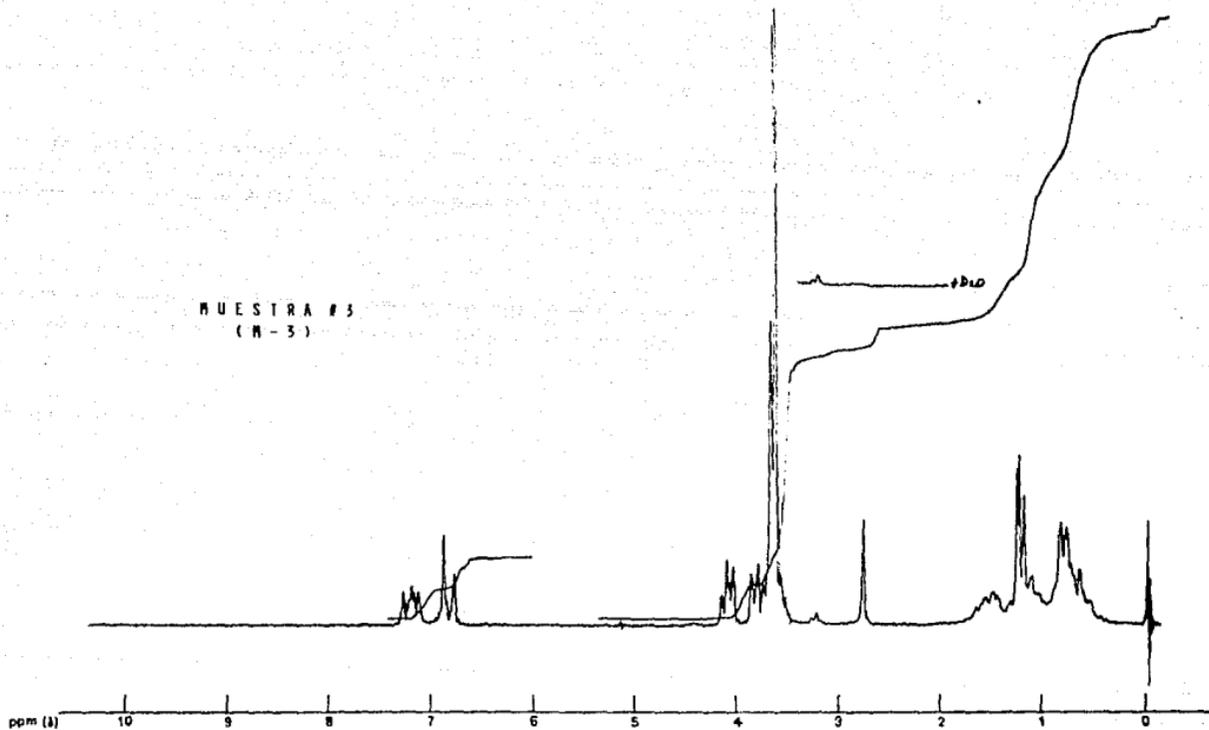
TABLA #3

* Especificaciones reportadas por los fabricantes.

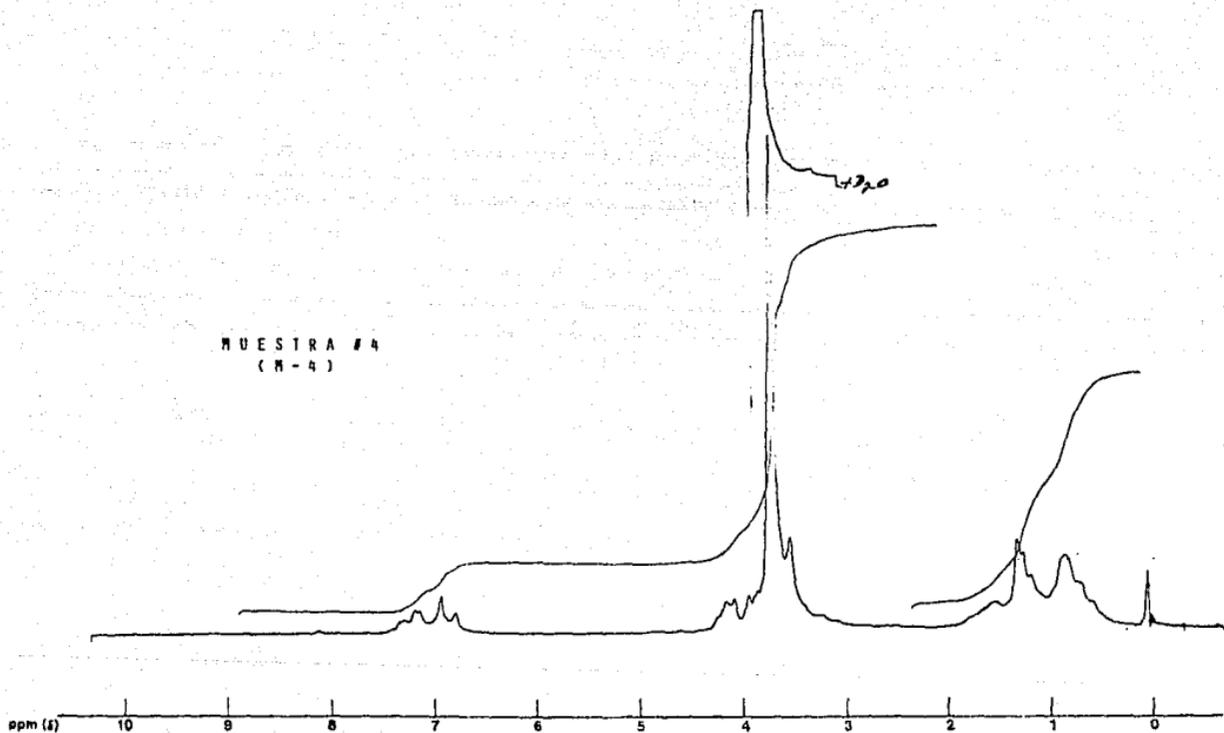
MUESTRA # 7
(R-7)



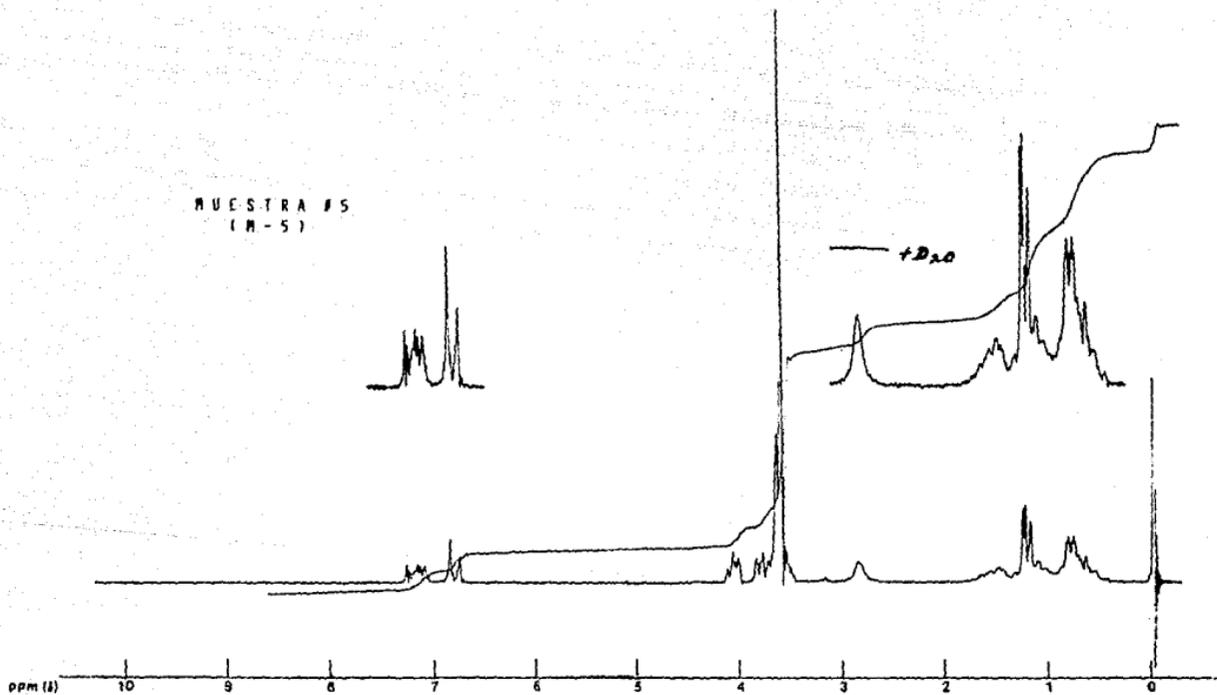
MUESTRA # 5
(R-3)



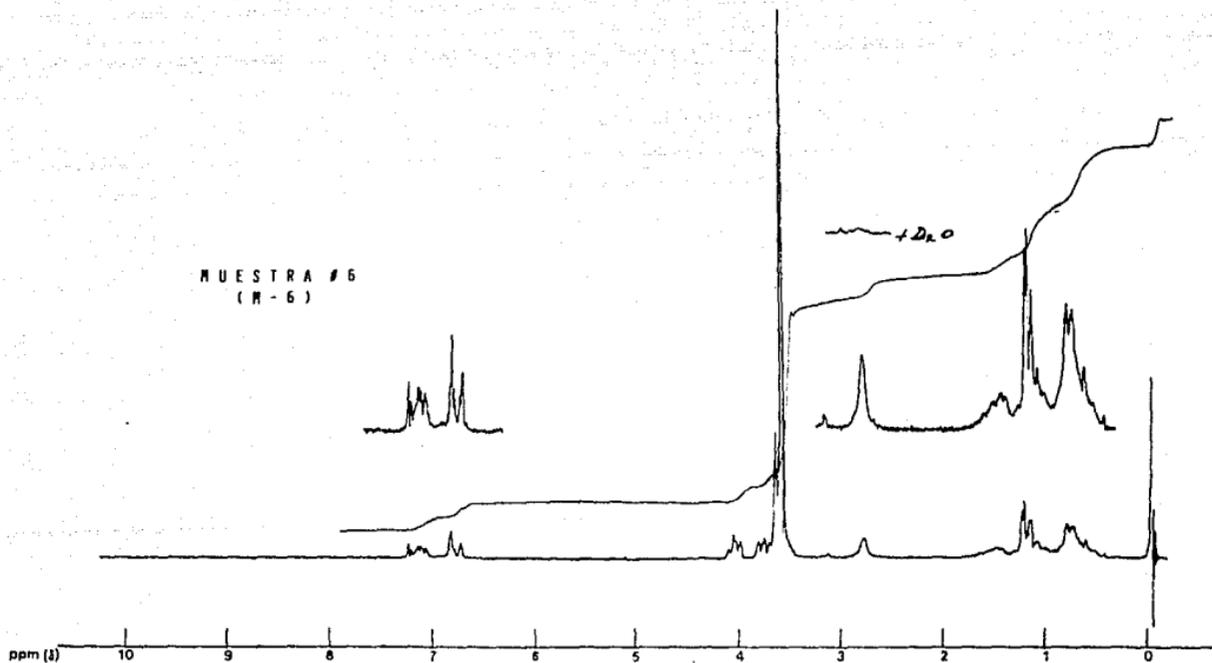
MUESTRA #4
(M-4)



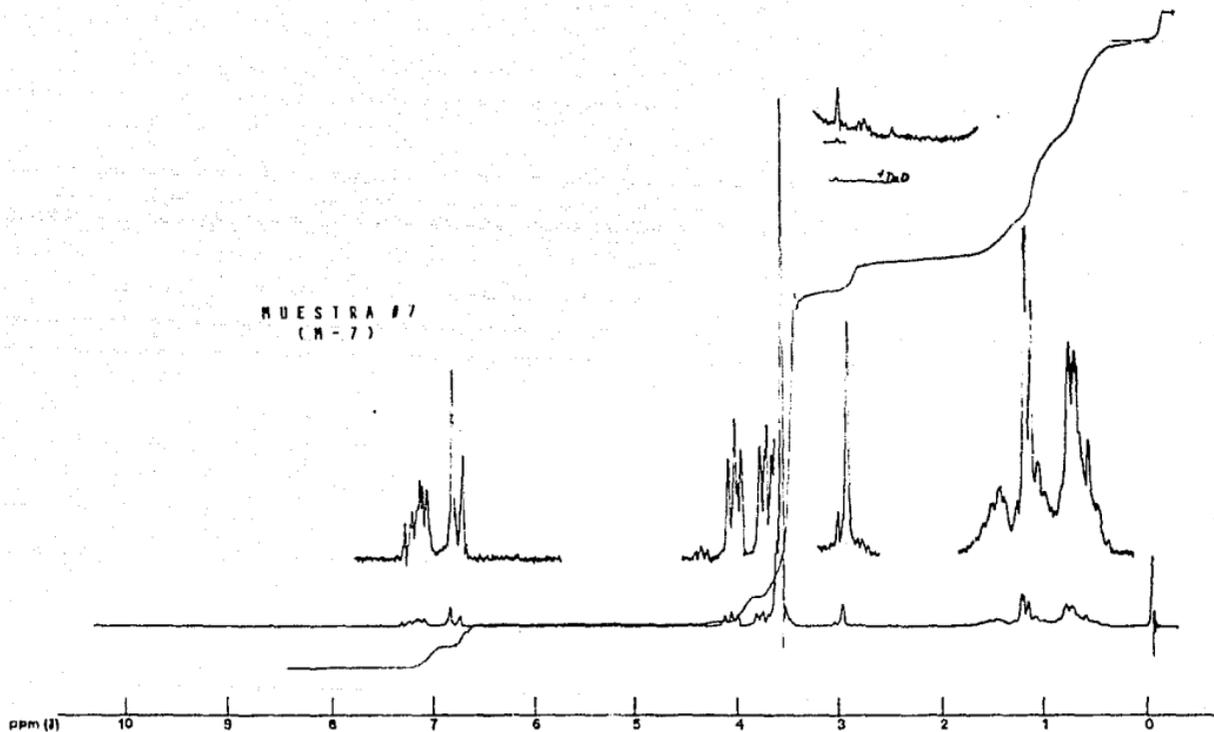
MUESTRA #5
(M-5)



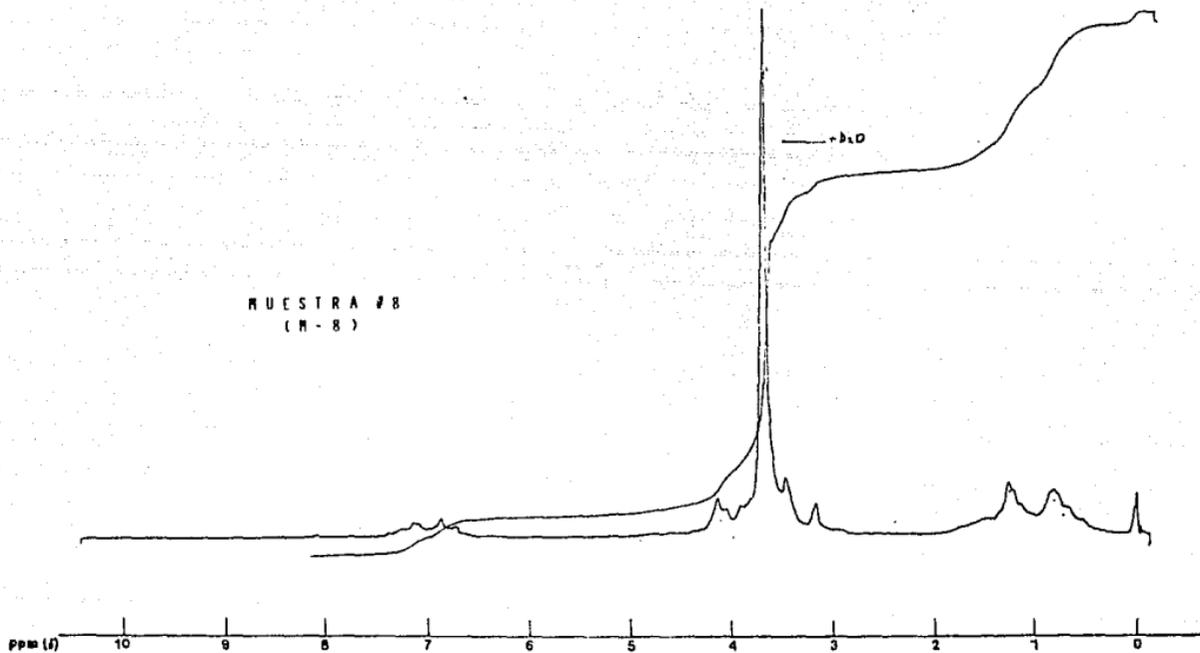
MUESTRA # 6
(M-6)



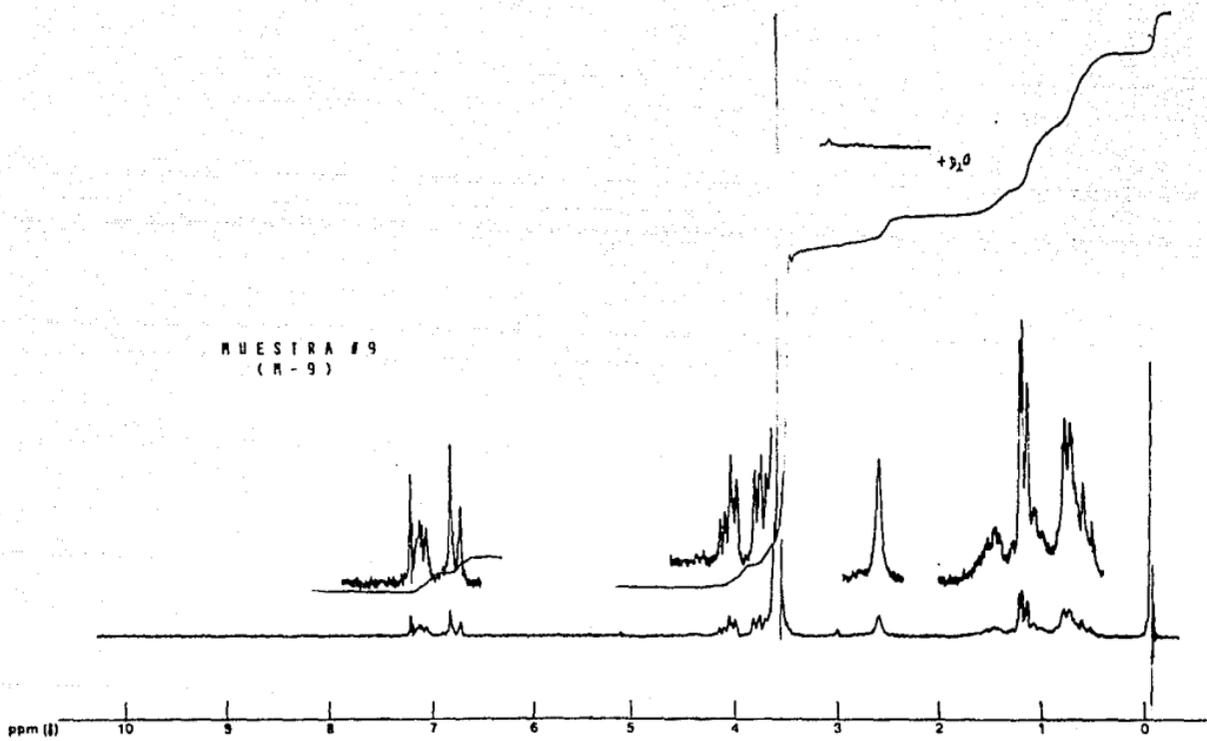
MUESTRA #7
(M-7)



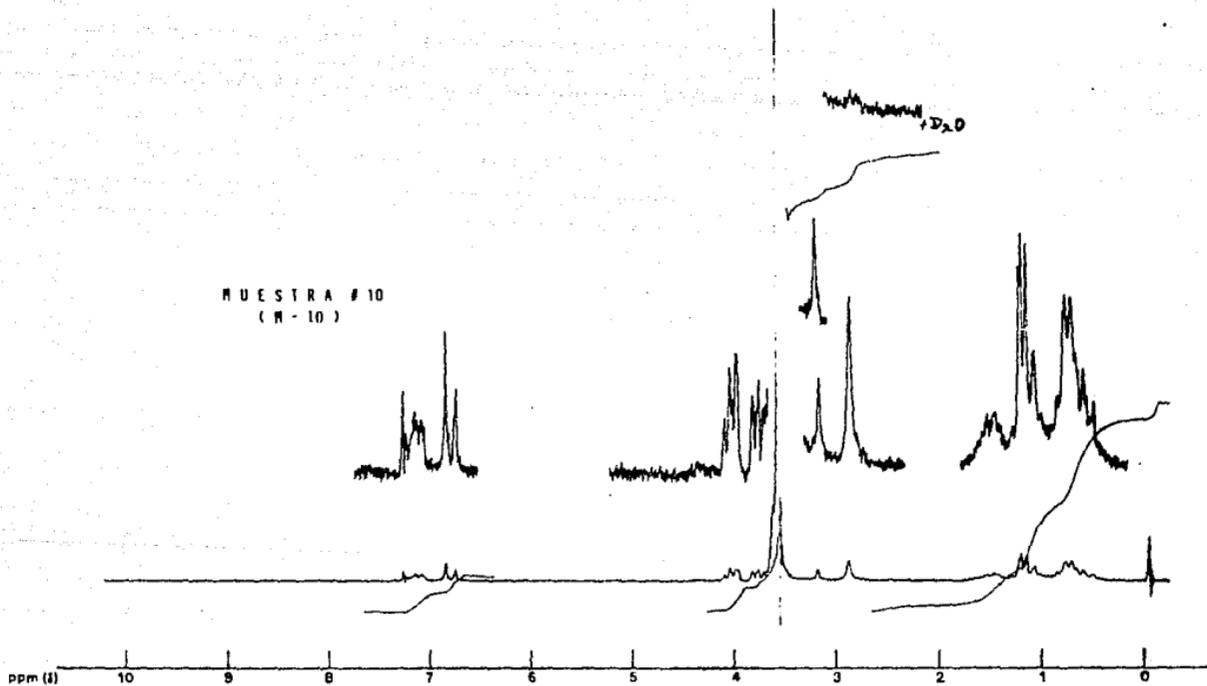
MUESTRA #8
(M-8)



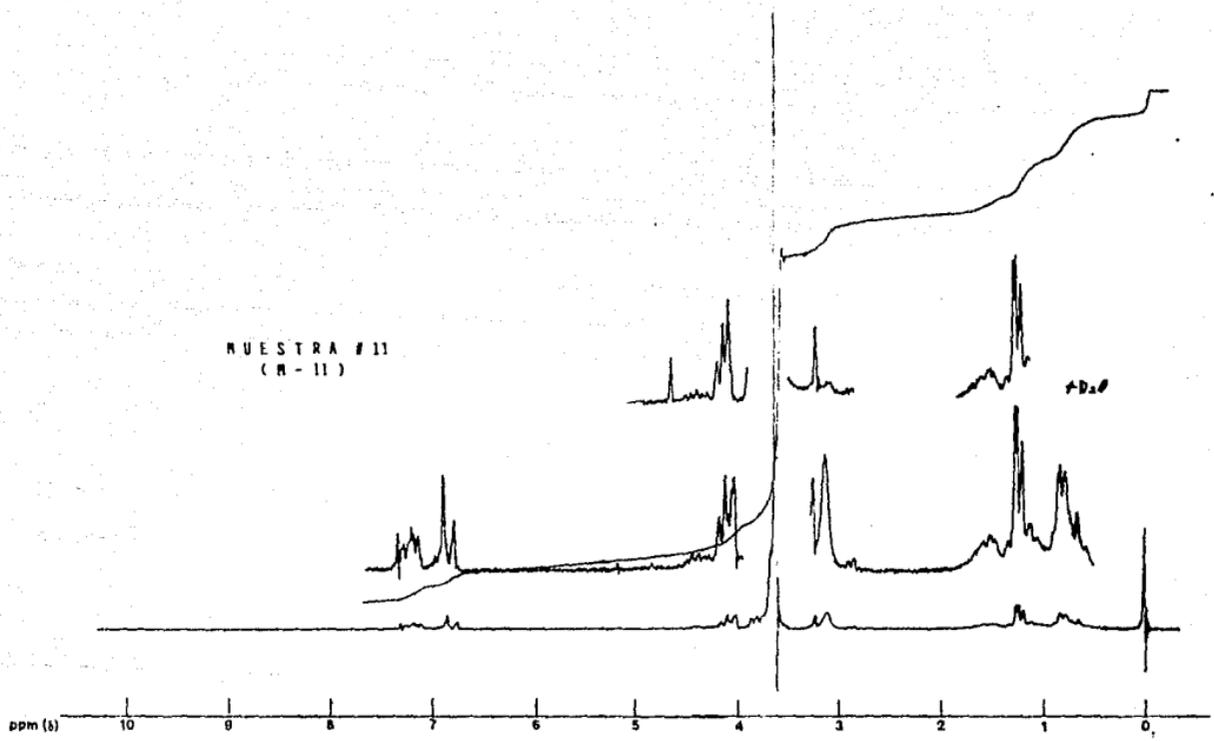
MUESTRA #9
(R-9)



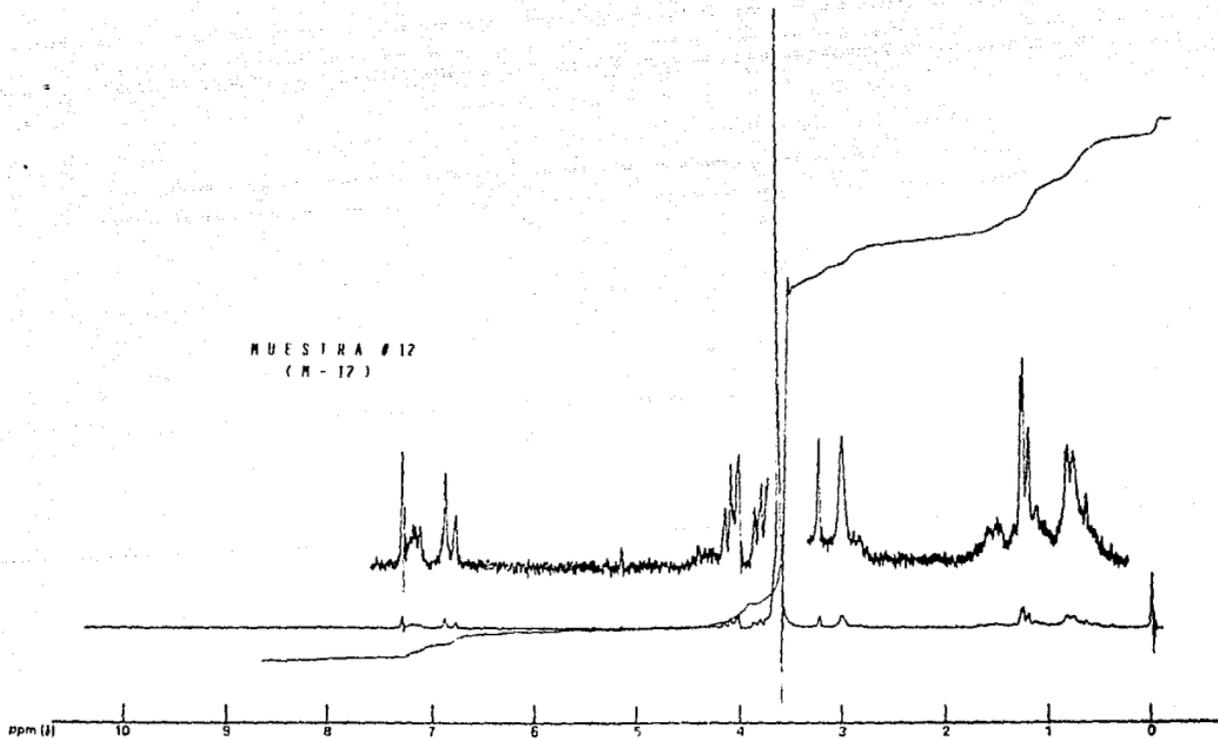
MUESTRA # 10
(M-10)



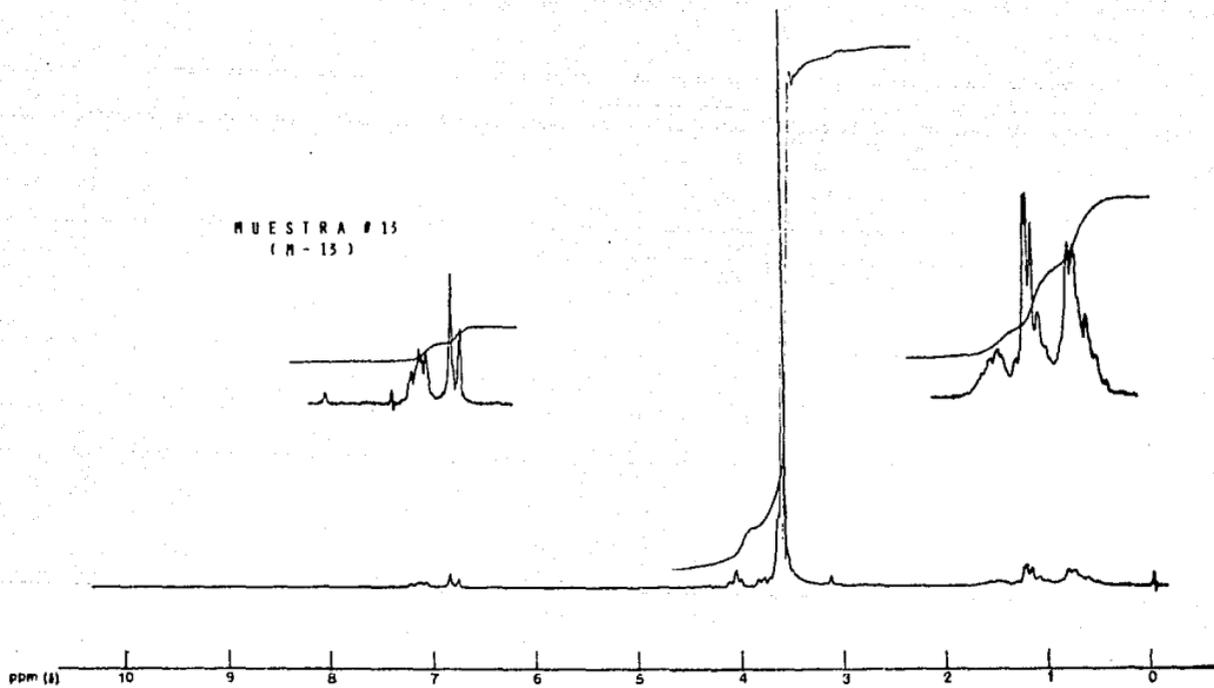
MUESTRA # 11
(M-11)



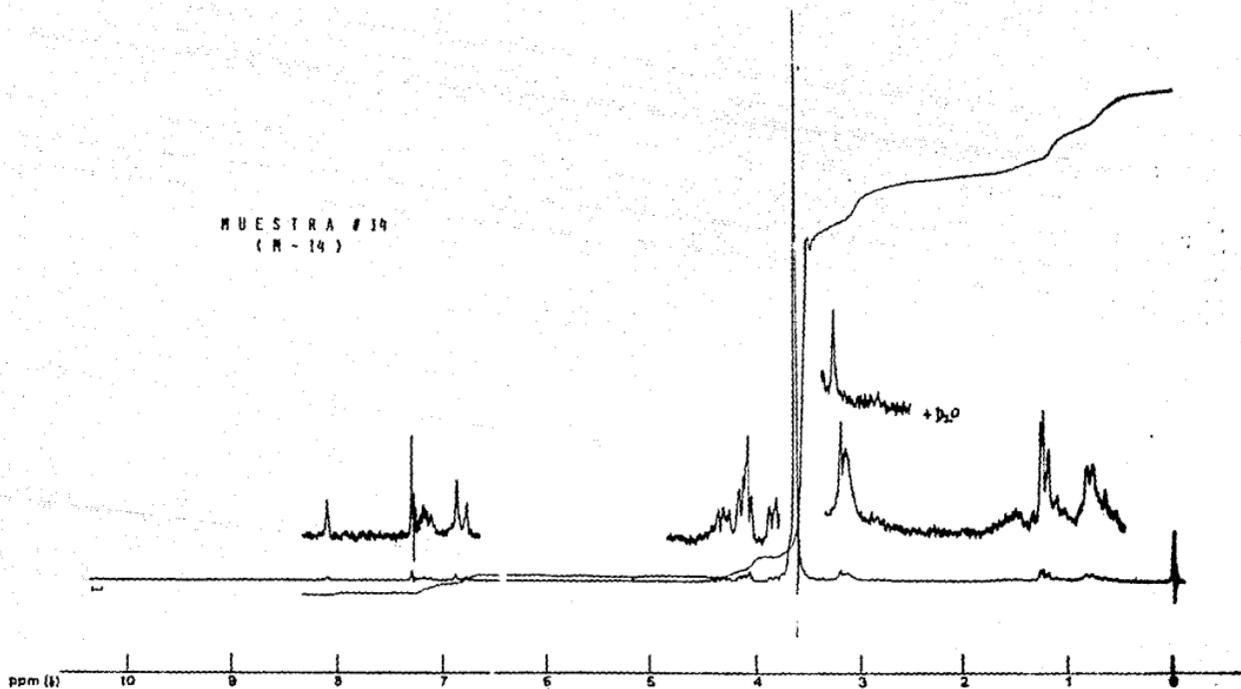
MUESTRA # 12
(M-12)



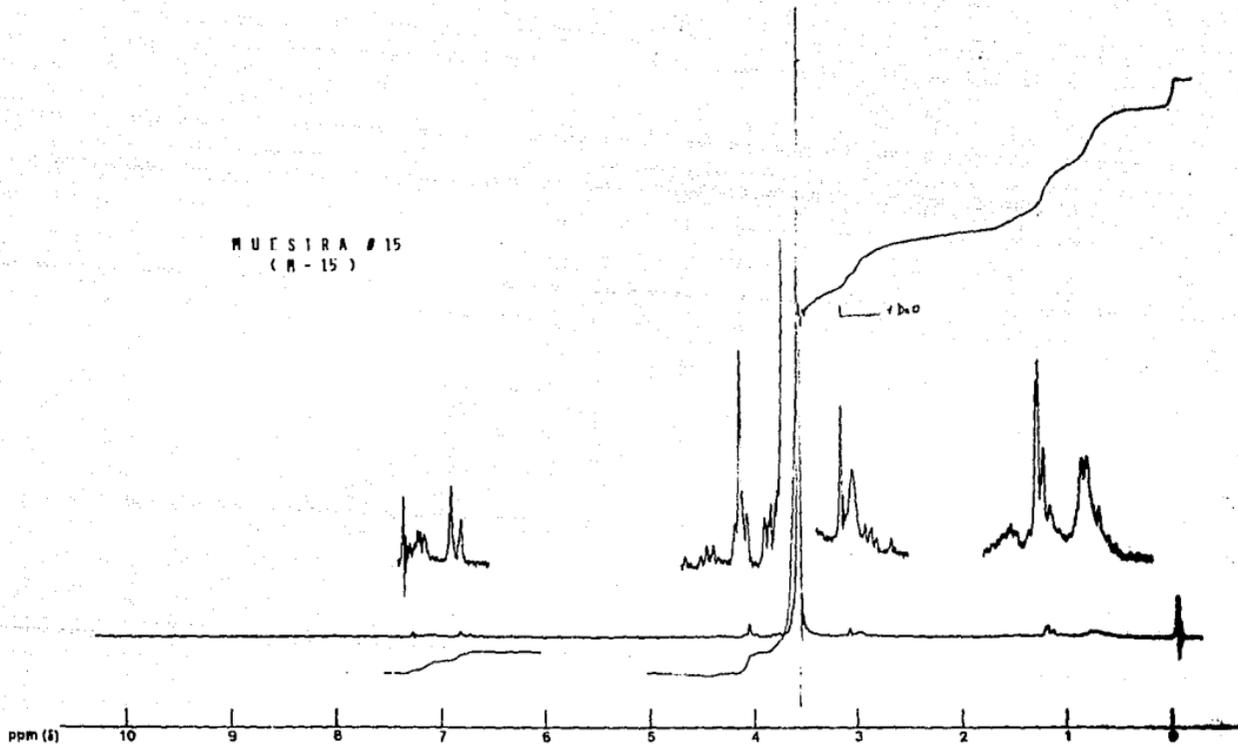
MUESTRA # 15
(M - 13)



MUESTRA # 14
(M-14)



MUESTRA # 15
(M-15)



MUESTRA # 16
(M-16)



ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros se obtuvieron con un:

-Espectrofotómetro Infrarrojo Marca Perkin-Elmer Modelo F99S.

Las condiciones en las que se obtuvieron todos los espectros fueron:

-Barrido de 4000cm^{-1} a 200cm^{-1} .

-Tiempo: 12 minutos.

-Lectura: Transmitancia y Absorbancia.

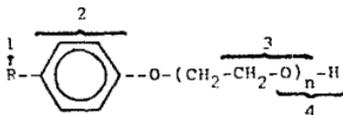
-Rendija: Normal.

-Expansión: 0.5 y 1.0.

-Velocidad: 12 minutos.

Los espectros se obtuvieron por dos métodos, película y disolución, usando celdas de bromuro de potasio (KBr) y celdas selladas de bromuro de potasio (KBr) de 0.2mm de espesor.

Un tensoactivo alquil fenol etoxilado tiene por fórmula general la siguiente:

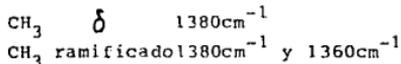
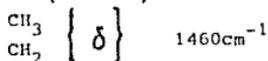


En el espectro de Infrarrojo se registran las siguientes bandas:

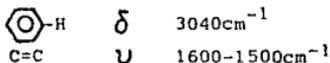
Muestra #1-Espectro 1

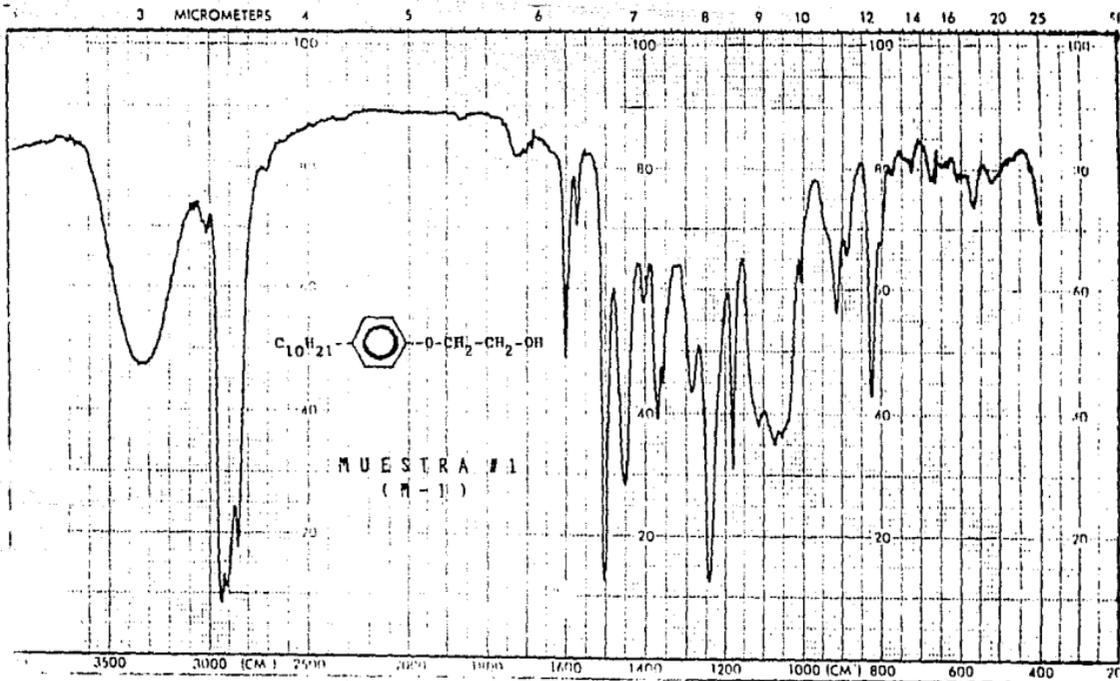
Interpretación:

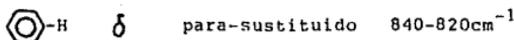
1) R: alcanos



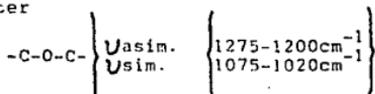
2) Aromáticos







3) Eter



4) Alcohol



Las impurezas que pueden estar presentes son:

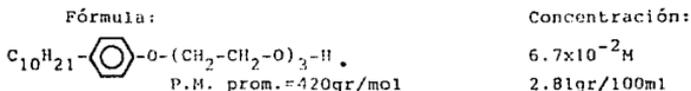
La presencia de un grupo carbonilo como se puede comprobar en los espectros de las muestras: 2, 4, 8, 9, 11, 12 y 14. La presencia del grupo carbonilo se debe al aldehído que se forma por una oxidación parcial del hidroxilo terminal.

ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo por IR se llevó al cabo en absorbancias de 0.1 a 1, con el objeto de encontrar las concentraciones adecuadas donde todos los tensoactivos tienen absorbancia dentro de estos límites, se prepararon disoluciones de cada tensoactivo a diferentes concentraciones. Para este análisis se escogió la banda de $-C-O-C-$ (éter) en el intervalo de 1200cm^{-1} a 950cm^{-1} , se utilizó como disolvente tetracloruro de carbono.

Para explicar el procedimiento, se escogieron los siguientes tensoactivos:

1) Alquil fenol etoxilado con 3 moles de óxido de etileno.



Alícuota (ml)	Absorbancia	Concentración (M)	(gr/100ml)
0	0	0	0
3---10	0.18	2.0×10^{-2}	0.84
5---10	0.28	3.4×10^{-2}	1.41

Alícuota (ml)	Absorbancia	Concentración (M)	(gr/100ml)
6---10	0.37	4.0×10^{-2}	1.69
9---10	0.57	6.0×10^{-2}	2.53
10---10	0.80	6.7×10^{-2}	2.81

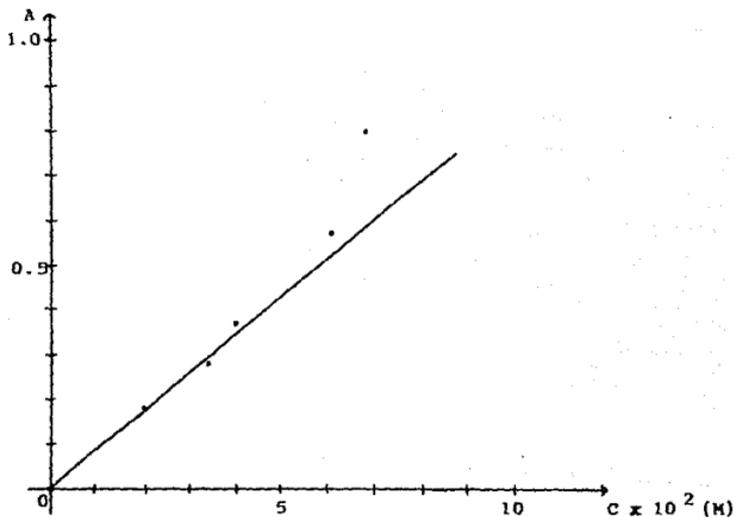
realizando regresión lineal a estos datos se obtiene:

Coef. de correlación (r): 0.977 ord. al origen (b): -0.05

pendiente (m): $11.20 \text{ M}^{-1} \text{mm}^{-1}$ (para la conc. en Molaridad)

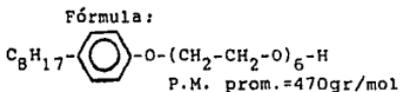
--- 0 ---

$r=0.977$ $b=-0.04$ $m=0.27 \text{ gr}^{-1} \text{mm}^{-1} \times 100 \text{ml}$ (para la conc. en gr/100ml)



Gráfica #1.

2) Alquil fenol etoxilado con 6 moles de óxido de etileno.



Concentración:

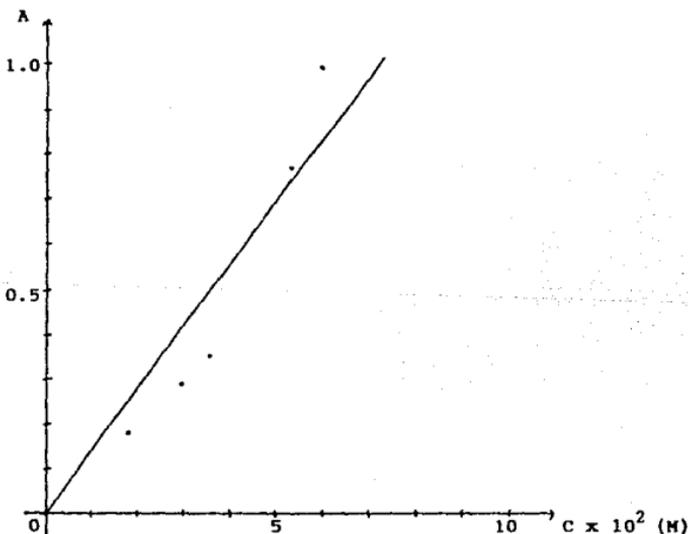
$6.0 \times 10^{-2} \text{ M}$
 2.81gr/100ml

Alícuota (ml)	Absorbancia	Concentración (M)	(gr/100ml)
0	0	0	0
3---10	0.18	1.8×10^{-2}	0.84
5---10	0.29	3.0×10^{-2}	1.41
6---10	0.35	3.6×10^{-2}	1.69
9---10	0.77	5.4×10^{-2}	2.53
10---10	1.00	6.0×10^{-2}	2.81

regresión lineal:

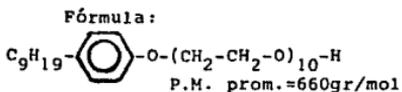
$r=0.962$ $b=-0.11$ $m=16.25\text{M}^{-1}\text{mm}^{-1}$ (conc. en M)

$r=0.961$ $b=-0.10$ $m=0.35\text{gr}^{-1}\text{mm}^{-1} \times 100\text{ml}$ (conc. en gr/100ml)



Gráfica # 2.

3) Aquil fenol etoxilado con 10 moles de óxido de etileno.



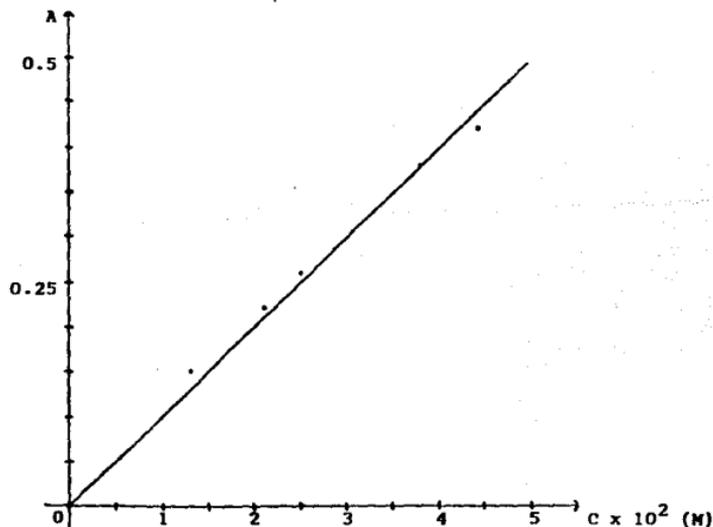
Concentración:
 $4.2 \times 10^{-2} \text{ M}$
 2.81gr/100ml

Alícuota (ml)	Absorbancia	Concentración (M)	(gr/100ml)
0	0	0	0
3---10	0.15	1.3×10^{-2}	0.84
5---10	0.22	2.1×10^{-2}	1.41
6---10	0.26	2.5×10^{-2}	1.69
9---10	0.38	3.8×10^{-2}	2.53
10---10	0.42	4.4×10^{-2}	2.81

regresión lineal:

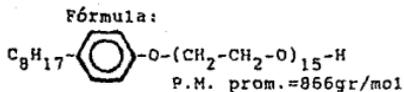
$r=0.997$ $b=0.015$ $m=9.52\text{M}^{-1}\text{mm}^{-1}$ (conc. en M)

$r=0.998$ $b=0.012$ $m=0.15\text{gr}^{-1}\text{mm}^{-1} \times 100\text{ml}$ (conc. en gr/100ml)



Gráfica # 3.

4) Alquil fenol etoxilado con 15 moles de óxido de etileno.

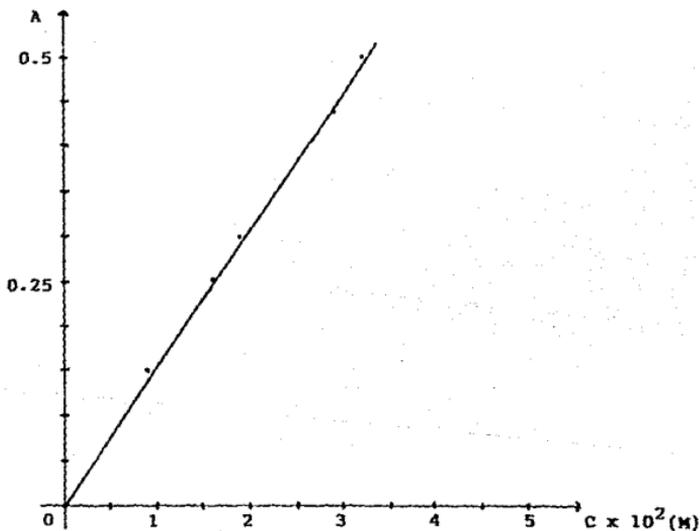


Concentración:
 $3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$
 2.81gr/100ml

Alícuota (ml)	Absorbancia	Concentración (M)	(gr/100ml)
0	0	0	0
3---10	0.15	0.9×10^{-2}	0.84
5---10	0.25	1.6×10^{-2}	1.41
6---10	0.30	1.9×10^{-2}	1.69
9---10	0.44	2.9×10^{-2}	2.53
10---10	0.50	3.2×10^{-2}	2.81

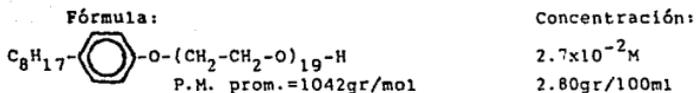
regresión lineal:

$r=0.999$ $b=0.005$ $m=15.31 \text{ M}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ (conc. en M)
 $r=0.999$ $b=0.001$ $m=0.18 \text{ gr}^{-1} \text{ mm}^{-1} \times 100 \text{ ml}$ (conc. en gr/100ml)



Gráfica #4.

5) Alquil fenol etoxilado con 19 moles de óxido de etileno.

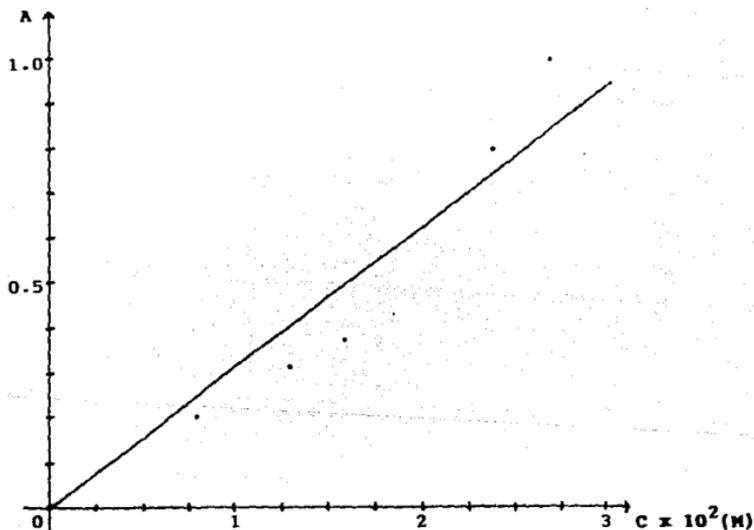


Alícuota (ml)	Absorbancia	Concentración (M)	(gr/100ml)
0	0	0	0
3---10	0.20	0.8×10^{-2}	0.84
5---10	0.31	1.3×10^{-2}	1.41
6---10	0.37	1.6×10^{-2}	1.69
9---10	0.80	2.4×10^{-2}	2.53
10---10	1.00	2.7×10^{-2}	2.81

regresión lineal:

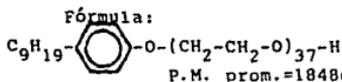
$r=0.972$ $b=-0.091$ $m=36.64 M^{-1} \text{ mm}^{-1}$ (conc. en M)

$r=0.968$ $b=-0.094$ $m=0.35 \text{ gr}^{-1} \text{ mm}^{-1} \times 100 \text{ ml}$ (conc. en gr/100ml)



Gráfica # 5.

6) Alquil fenol etoxilado con 37 moles de óxido de etileno.



Concentración:
 $1.5 \times 10^{-2} M$
 2.81gr/100ml

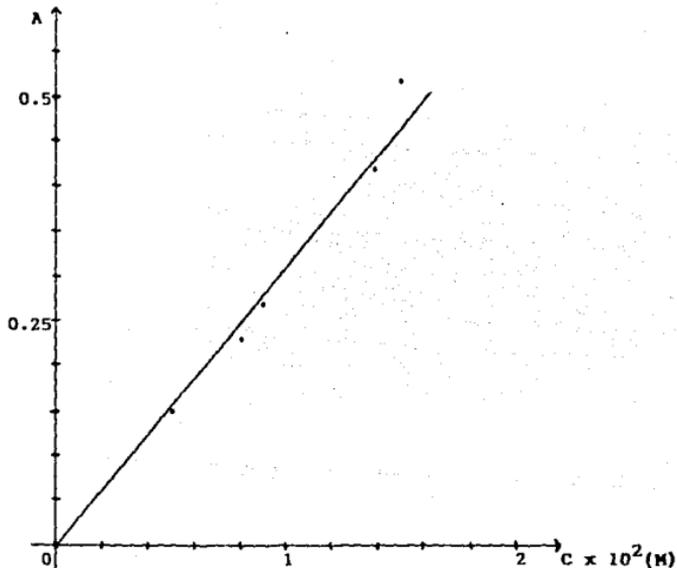
P.M. prom.=1848gr/mol

Alícuota (ml)	Absorbancia	Concentración (M)	(gr/100ml)
0	0	0	0
3---10	0.15	0.5×10^{-2}	0.84
5---10	0.23	0.8×10^{-2}	1.41
6---10	0.27	0.9×10^{-2}	1.69
9---10	0.44	1.4×10^{-2}	2.53
10---10	0.52	1.5×10^{-2}	2.81

regresión lineal:

$r=0.994$ $b=-0.017$ $m=33.62M^{-1}mm^{-1}$ (conc. en M)

$r=0.996$ $b=-0.011$ $m=0.18gr^{-1}mm^{-1} \times 100ml$ (conc. en gr/100ml)

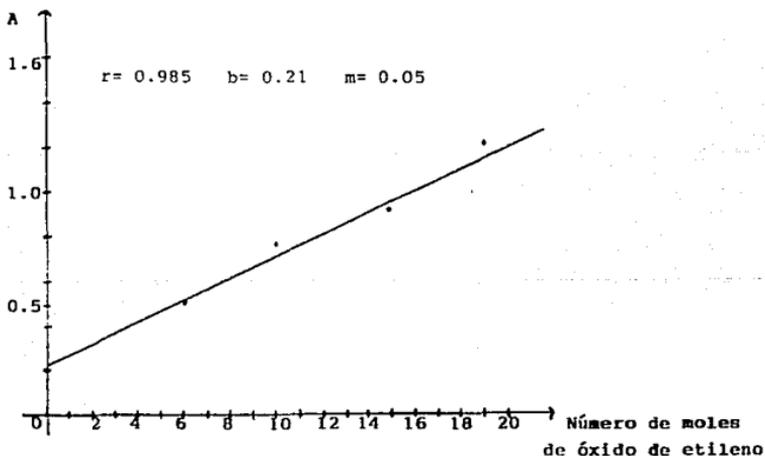


Gráfica # 6.

Con estos valores de concentración se preparan seis tensoactivos con diferente número de moles de óxido de etileno y los resultados obtenidos son los siguientes:

Número de moles de óxido de etileno.	Conc. (gr/100ml)	Absorbancia
3	2.03	0.52
6	2.05	0.50
10	1.96	0.76
15	2.04	0.90
19	2.03	1.20
21	2.00	0.95

Las bandas obtenidas se observan en la figura 8, de acuerdo con esto se comprueba que por Espectroscopía de IR solo siguen la Ley de Lambert-Beer (debido solo al número de moles de óxido de etileno presentes en la molécula) los tensoactivos de menos de 19 moles de óxido de etileno. La regresión líneal obtenida se encuentra en la gráfica #7.



Gráfica # 7.

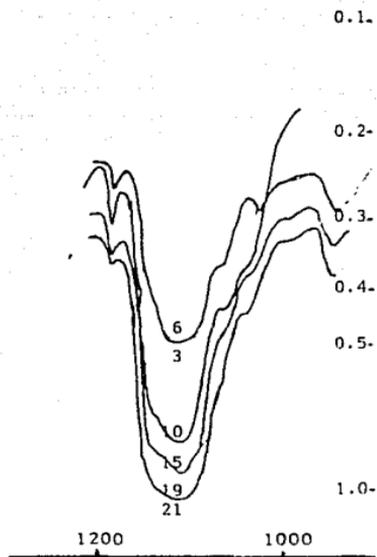
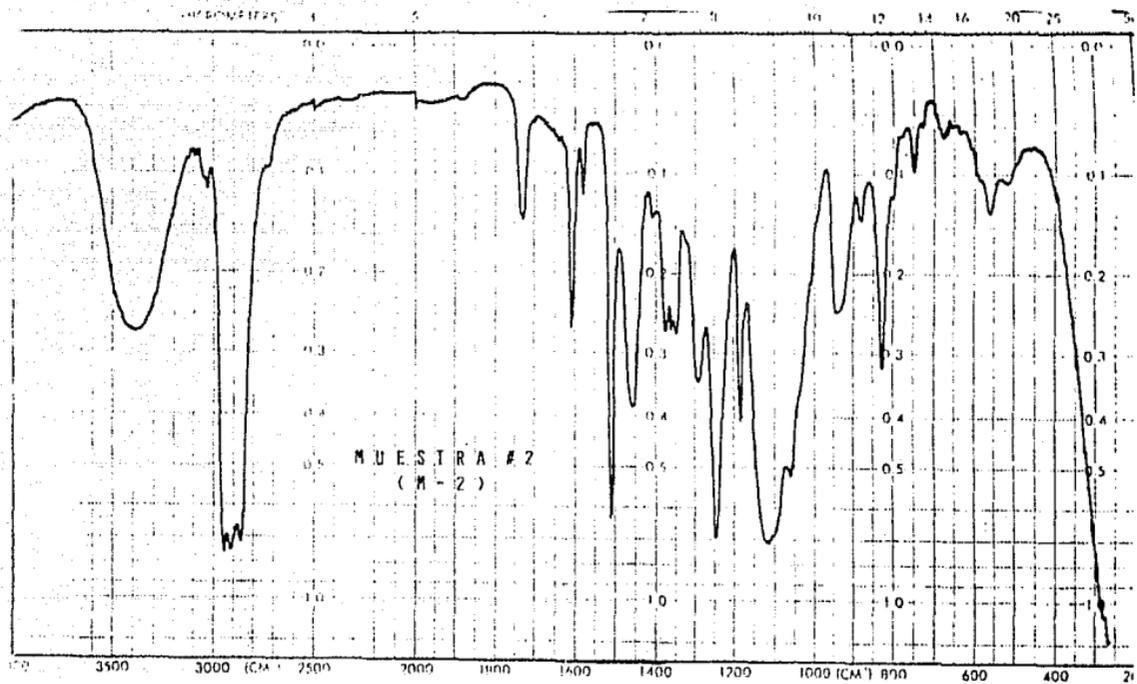
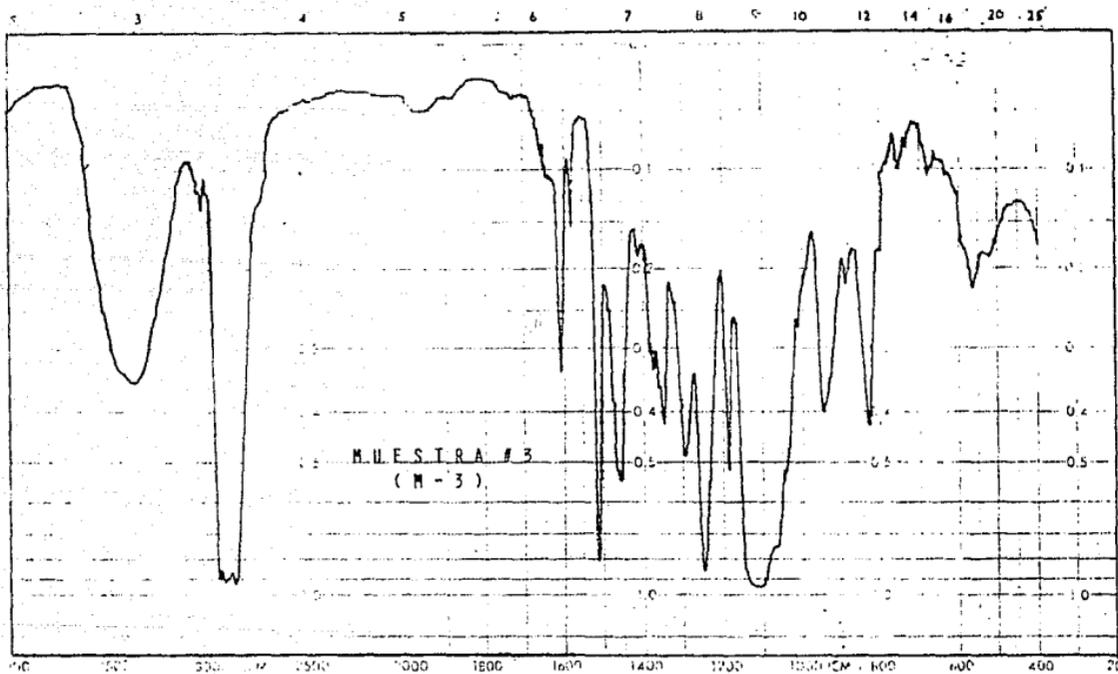
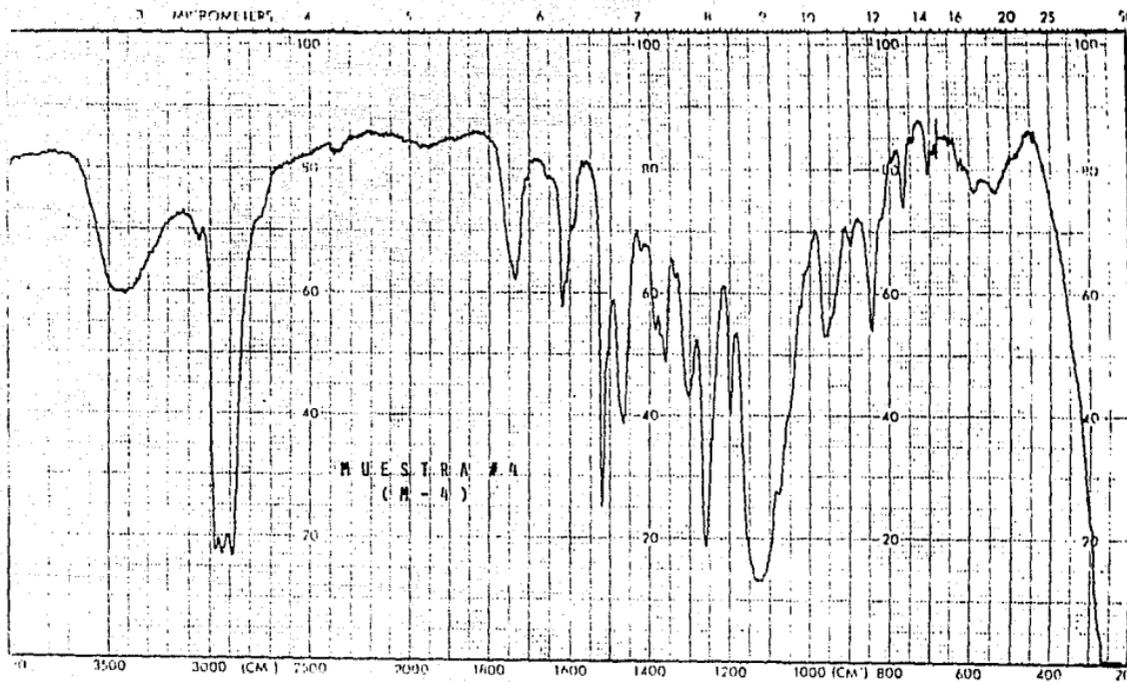
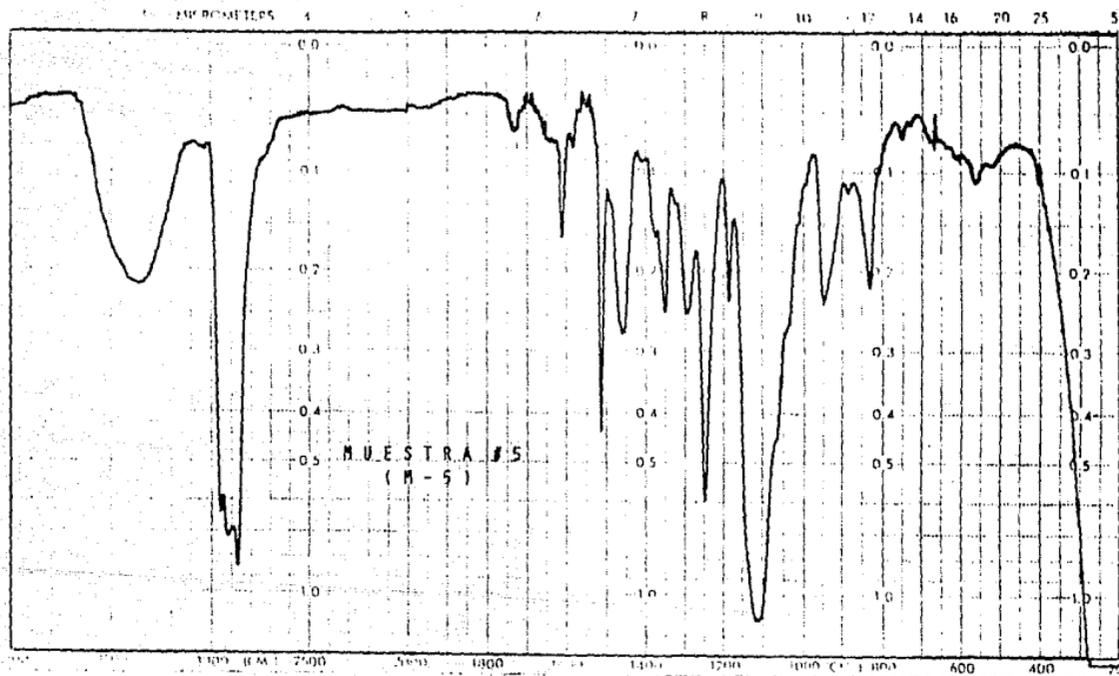


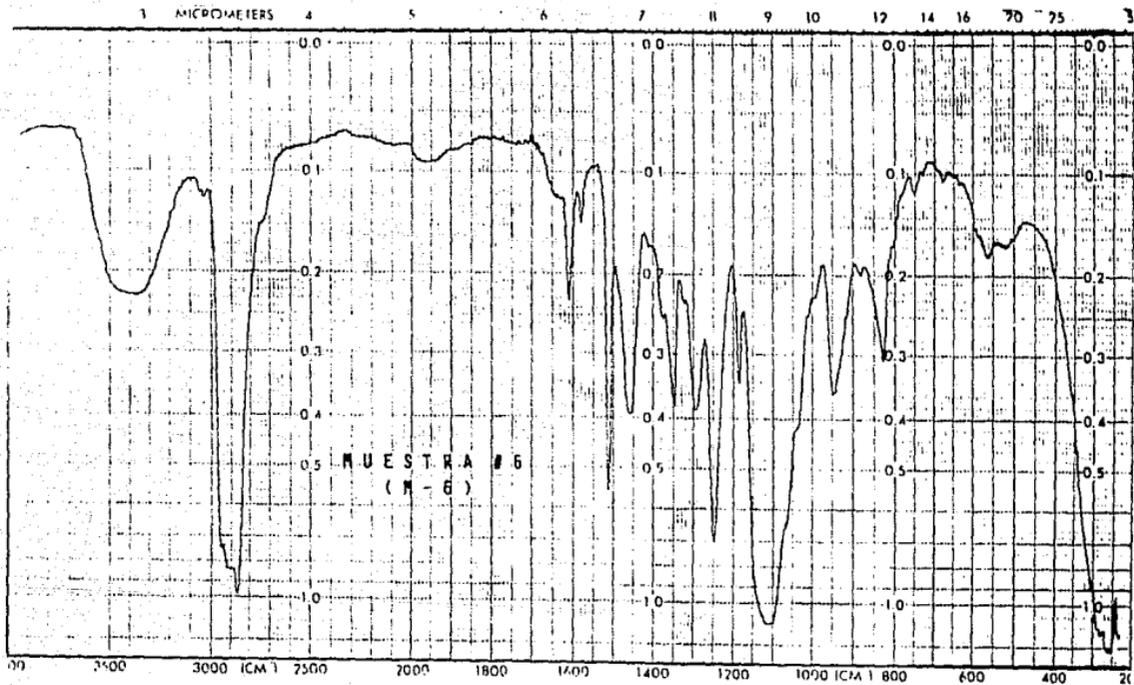
Figura 8. Bandas de absorción de tensoactivos con diferente número de moles de óxido de etileno.

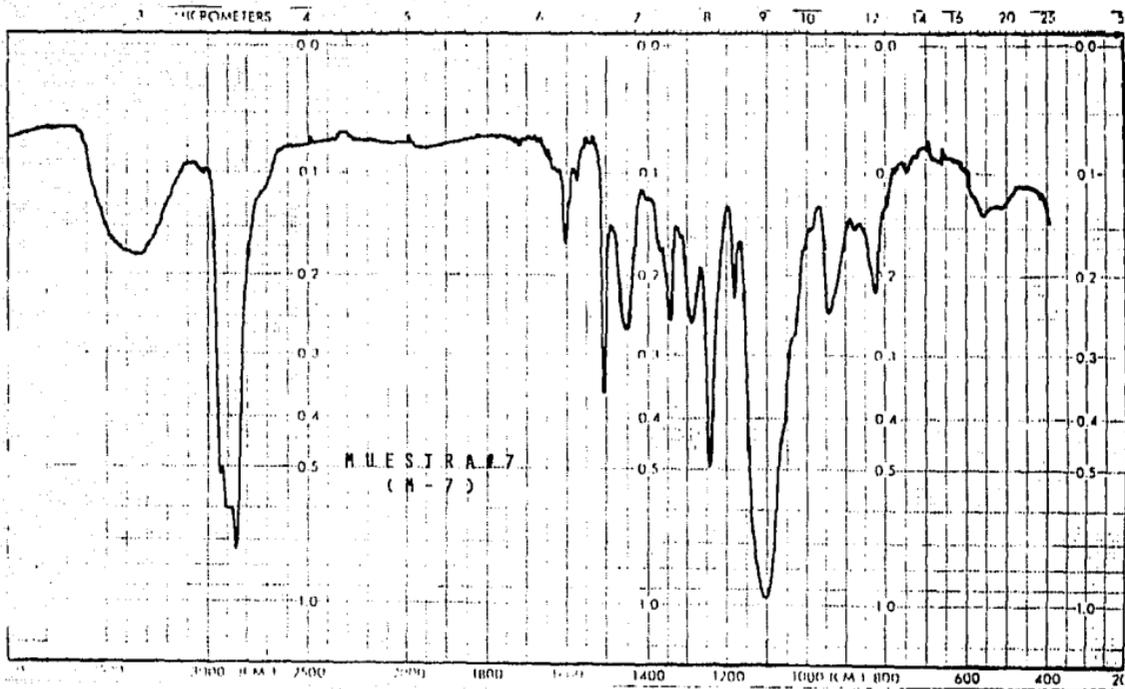


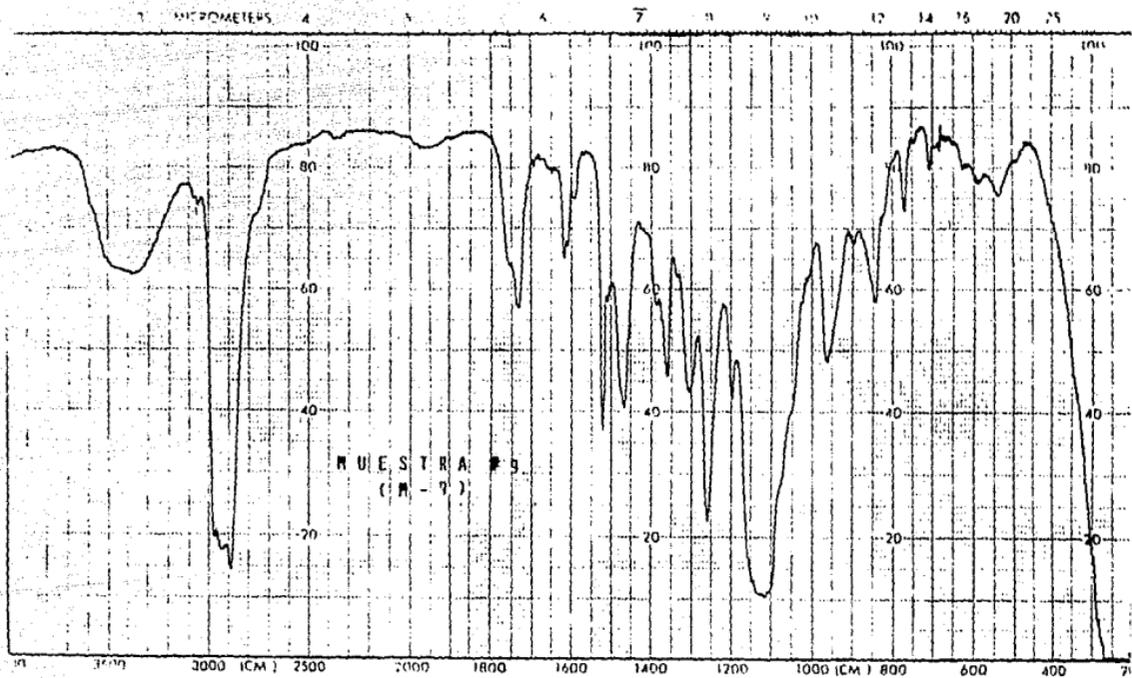


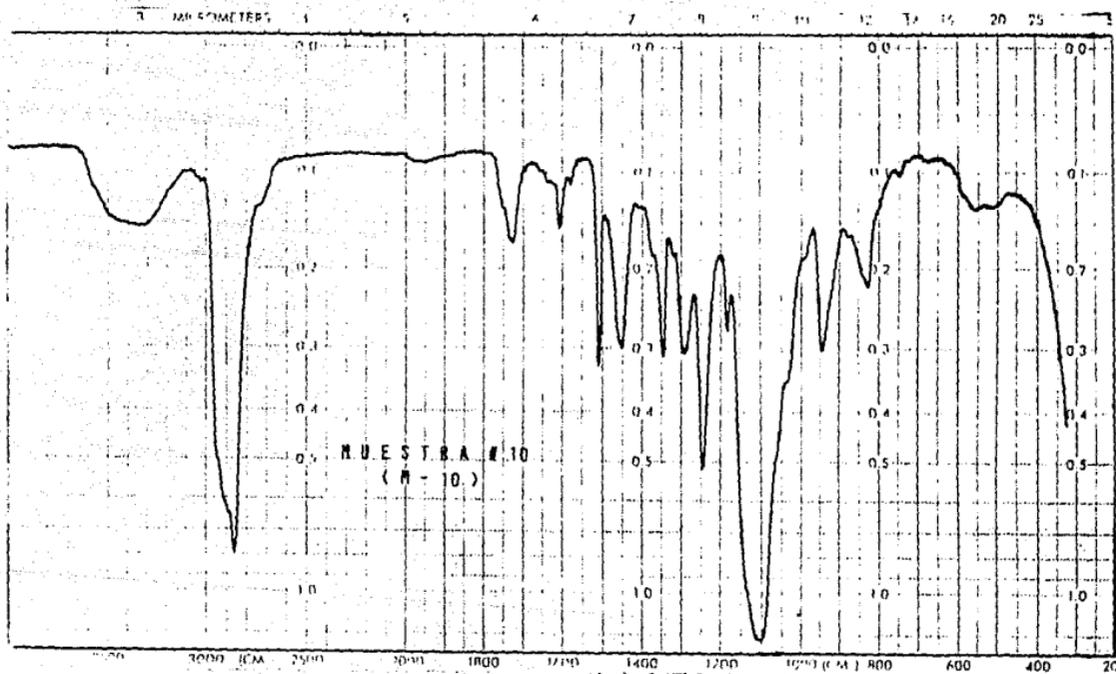


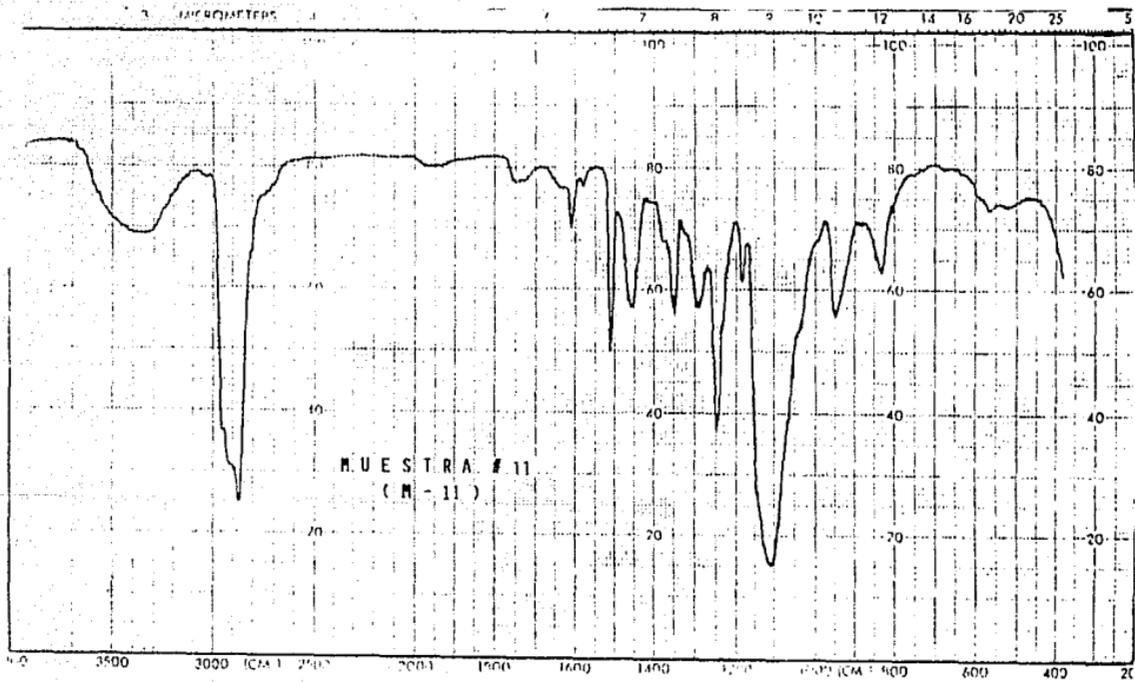


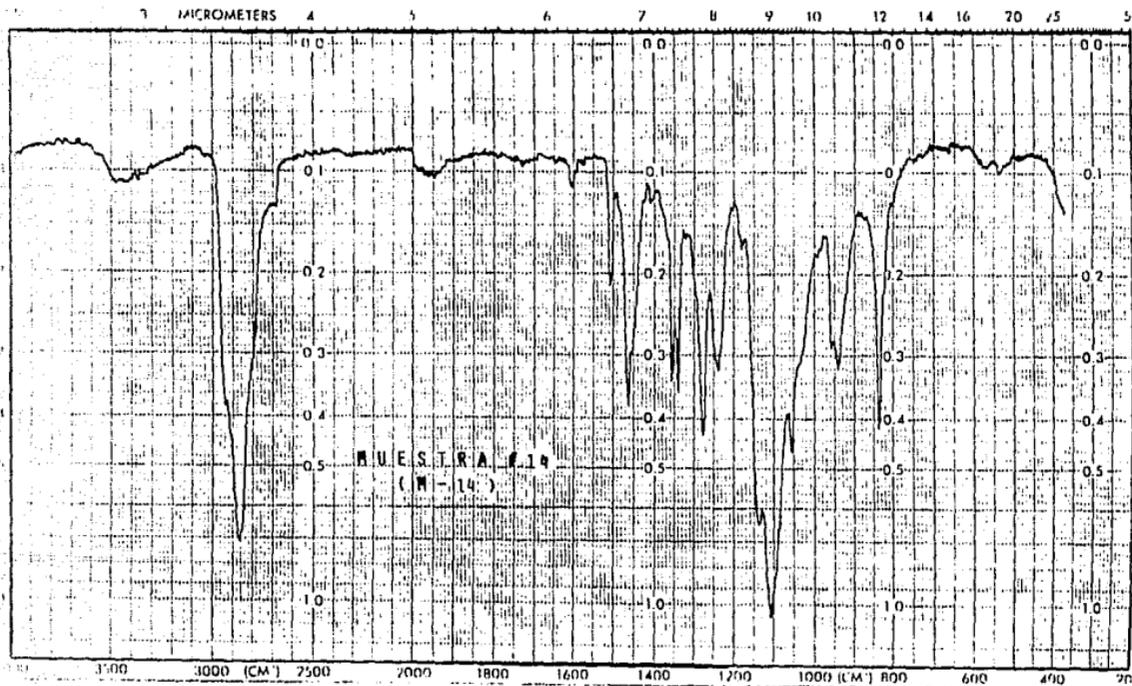


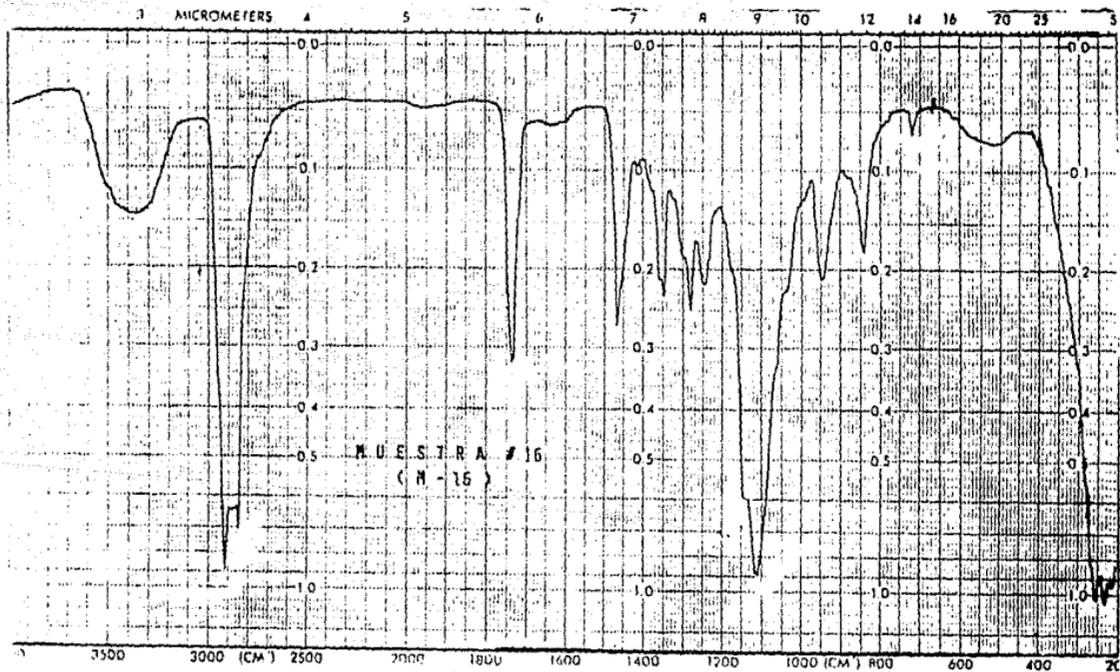












ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

-Como se muestra en la tabla #3 la RMP resulta ser una técnica ideal para determinar en una forma rápida, los valores de HLB; cordemos que para obtener un espectro de RMP basta con pesar un cantidad de muestra fija (35 a 50mg) disolverla en un disolvente adecuado (Cloroformo deuterado en este caso) y pasar la muestra a un tubo de RMP, colocarla en el instrumento con lo que 5 minutos después estaremos obteniendo un espectro de RMP integrado y las mediciones y cálculos no llevan más de 30 minutos.

Esto significa que en un día de trabajo se podrían realizar una mayor cantidad de muestras que con los métodos tradicionales.

Lo que inicialmente es una gran desventaja de la RMP, el costo del equipo, éste se amortiza rápidamente si lo comparamos con el costo del análisis por muestra de los métodos clásicos. Aunque es necesario reconocer que la inversión inicial es muy alta y ello haría prácticamente imposible el que una industria adquiriera uno de estos equipos para realizar análisis rutinarios.

En cuanto a la precisión del método por RMP se puede ver al compararlo con los reportados el valor es aceptable (menor de 10% en valor relativo).

Se puede concluir que la RMP es un análisis rápido y confiable para determinar el HLB de los tensoactivos.

-La Espectroscopía IR en el análisis cualitativo de los tensoactivos es eficaz, ya que puede verificar ciertas impurezas que pueden presentar éstos. La preparación de la muestra es sencilla y el registro del espectro es de 12 minutos en un Espectrofotómetro dispersivo.

Por comparación la técnica de IR resulta inservible para determinar los valores de HLB ya que, como ya se mencionó, la limitación en la variación de la señal seleccionada se pierde a valores por encima de 19 moles de óxido de etileno; sin embargo debido a la polaridad de este grupo que provoca que la banda se ensanche que limita el uso del IR para estos tensoactivos.

Para continuar este trabajo se propone que se realicen los espectros de cada tensoactivo a diferentes concentraciones en un Espectrofotómetro con Transformada de Fourier que proporcione el área bajo la banda.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Farrington, D. y Robert, A.R., Físicoquímica, 2ª Edición, Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1961).
- 2) Milton, J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1978).
- 3) Ottewill, R.H., Surfactants, Ed. Th. F. Tadros-Academic Press, Londres (1984).
- 4) Garfías, F.J. y col., Tensioactivos y su aplicación en la Industria, 1ª Edición, Ed. Sociedad Química de México, México (1978).
- 5) Levitt, B., F.A.I.C., Oils, detergents and maintenance specialties. Vol. 1, Material and Processes, Ed. Chemical Publishing Co. Inc., N.Y. (1967).
- 6) Rosen & Goldsmith, Systematic Analysis of Surface-Active Agents, Chemical Analysis, Vol. 12, 2ª Edición, Ed. Wiley-Interscience, N.Y. (1972).
- 7) Schick, Martin, Non Ionic Surfactants, Ed. Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1967).
- 8) Schwartz, Perry & Berch, Surface Active Agent and Detergents, Vol. II, Ed. Robert E. Krieger Publishing, N.Y. (1977).
- 9) Hummel, D., Identification and Analysis of Surface-Active Agent by Infrared and Chemical Methods, Text Volume and Spectral Volume, Ed. Wiley-Interscience, N.Y. (1962).
- 10) Milton, J.R., Surfactants and Interfacial Phenomena, Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1978).
- 11) Mittal, K.L., Solution Chemistry of Surfactants, Vol. I, Ed. Plenum Press, N.Y. (1978).
- 12) Koso, S., Solvent Properties of Surfactant Solution, Surfactant Science Series, Vol. 2, Ed. Marcel Dekker Inc., N.Y. (1967).
- 13) Kenneth, J.L., Emulsions and Emulsion Technology, Ed. Marcel Dekker Inc., N.Y. (1974).
- 14) Griffin, W.C., The Atlas HLB System, Atlas Chemical Industries Inc., 2ª Edición, USA (1963).
- 15) Longman, G.F., The Analysis of Detergents and Detergent Products, Ed. John Wiley & Sons, Londres (1975).
- 16) Notas del Capítulo 34 de la Tarifa General de Impuestos de Impuestos de Importación, Ed. S.H.C.P., México (1970).

- 17) Cutler, W.G. and Davis R.C., Detergency Theory and Test Methods, Ed. Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1972).
- 18) Nathan, J. y Diaz, E., Introducción a la R.M.N., 1ª Edición, Ed. Limusa-Wiley, México (1970).
- 19) Conley, T.R., Espectroscopía Infrarroja, 2ª Edición, Ed. Alhambra, México (1979).
- 20) Cross, A.D., Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, Ed. Butterworths, Londres (1960).
- 21) Skoog, D.A. and West, D.M., Análisis Instrumental, 1ª Edición, Edición nueva, Ed. Interamericana, México (1975).
- 22) Nakanishi, K., Infrared Absorption Spectroscopy, Ed. Holfen-Day, San Francisco (1962).
- 23) Osland, R.C., Principles and Practices of Infrared Spectroscopy, 2ª Edición. Ed. Pye Unicam Ltd., Inglaterra (1985).