CUADERNO FIRP S301-PP

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

SURFACTANTES

I. Generalidades

II. Materias primas

Jean-Louis SALAGER y Alvaro FERNANDEZ

PLAN PILOTO en ESPECIALIDADES QUIMICAS

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
Lab. Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos

MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA
PPGEA-FONACIT

Mérida-Venezuela (2004)

SURFACTANTES
I. GENERALIDADES
II. MATERIAS PRIMAS

Contenido

PROLOGO

I. ANFIFILOS, SURFACTANTES Y TENSIOACTIVOS.....3

I.1. ANFIFILO.....3
I.2. SURFACTANTES, TENSOACTIVOS Y OTROS.....3
I.3. CLASIFICACION DE LOS SURFACTANTES.....4
I.3.1. SURFACTANTES ANIONICOS.....5
I.3.2. SURFACTANTES NOIONICOS.....5
I.3.3. SURFACTANTES CATIONICOS.....6
I.3.4. OTROS TIPOS DE SURFACTANTES.....6
I.4. MATERIA PRIMA.....6
I.4.1. OXIDO DE ETILENO.....6
I.4.2. MATERIA PRIMA NATURAL.....6
I.4.3. MATERIA PRIMA PETROLERA.....6
I.4.4. MATERIA PRIMA PARA DETERGENTES SINTETICOS.....7
I.5. PRODUCCION Y UTILIZACION.....7

II. MATERIAS PRIMAS PARA SURFACTANTES.....10

II.1. ACEITES Y GRASAS NATURALES: TRIGLICERIDOS.....10
II.2. OTRAS SUSTANCIAS NATURALES.....12
II.2.1. ACEITES DE MADERA.....12
II.2.2. LIGNINA.....12
II.3. MATERIA PRIMA DE ORIGEN PETROLERA.....13
II.3.1. HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS AROMATICOS.....14
II.3.1.1. KEROSIL BENCENO.....14
II.3.1.2. ALQUILACION CON POLIMEROS DE OLEFINAS CORTAS.....14
II.3.1.3. ALQUIL BENCENO LINEALES.....15
II.3.1.4. NUCLEO AROMATICO.....15
II.3.1.5. ALQUIL FENOLES.....15
II.3.2.PARAFINAS LINEALES.....15
II.3.2.1. SEPARACION CON TAMICES MOLECULARES.....16
II.3.2.2. EXTRACCION CON UREA.....16
II.3.3.OLEFINAS LINEALES.....17
II.3.3.1. OLEFINAS INTERNAS.....17
II.3.3.2. ALFA-OLEFINAS LINEALES.....18
II.3.4. OLEFINAS ISOMERIZADAS.....19
II.4. SUSTANCIAS INTERMEDIARIAS.....19
II.4.1. OXIDO DE ETILENO Y DERIVADOS.....19
II.4.2. ALCOHOLES LINEALES.....20
II.4.3. ACIDOS CARBOXILICOS SINTETICOS.....22

PROLOGO

Este cuaderno #301 es el primer tomo (de un total de 4) de una monografía dedicada a los surfactantes, sus propiedades y sus usos.

Los surfactantes se utilizan en innumerables aplicaciones, no sólo en productos de limpieza, sino en las industrias agro-alimenticias, farmacéuticas, cosméticas, metalúrgicas, pinturas, polímeros, textiles, petroleras, etc.

Esta primera parte cubre los diferentes tipos de surfactantes, sus métodos de fabricación y las materias primas utilizadas. Se ha limitado el tratamiento a los surfactantes de interés práctico y a los procesos utilizados en la industria o en el laboratorio. Se mencionan brevemente las aplicaciones de cada tipo de surfactantes y su importancia relativa en el mercado.

Se requiere solamente un nivel elemental en química orgánica para leer este texto, que puede servir de material de apoyo a unas 4-8 horas de clase a nivel de pregrado en las carreras de licenciado en química o de ingeniero químico.

Otro propósito de este texto es permitir al investigador en fenómenos de superficie o al ingeniero de planta que usa surfactantes obtener una visión general de los diferentes tipos de surfactantes. En efecto, la literatura disponible ofrece o bien resúmenes de solo 5 a 10 páginas o bien textos extremadamente detallados.

Como resultado, muchos de los involucrados, aún a nivel investigativo avanzado, tienden a limitar su "cultura general" a los resúmenes, y sus conocimientos abarcan solamente los surfactantes que utilizan o fabrican. En vista de las múltiples aplicaciones de cada tipo de surfactantes, tal especialización puede ser perjudicial.

La presente parte (Cuaderno # 301) pretende ser un condensado acerca de la química de los surfactantes, y contiene al final una breve bibliografía que refiere el lector los textos especializados disponibles. Las partes siguientes (302/3/4) vubren los diferenets tipso de surfacatte sen mas detalles.

Para el lector que no quiere leer los 4 tomos y quiere limitar su abánico en materia de surfactantes, se proparó el cuaderno #300 que cubre en unos 50 páginas el material de la serie 301/2/3/4.

CAP. I. ANFIFILOS, SURFACTANTES Y TENSIOACTIVOS

I.1. ANFIFILO

La palabra **anfífilo** ha sido construida por Paul Winsor a partir de dos raíces griegas. De una parte el prefijo **"amphi",** que significa de ambos lados, doblemente o alrededor, como por ejemplo en anfitéatro o anfibio. Por otra parte la raíz **"philos"** que significa amigo de, como en filántropo (amigo del hombre), filósofo (amigo de la ciencia), o hidrófilo (amigo del agua). Anfífilo se usa tanto como sustantivo que adjetivo. La propiedad correspondiente se llama **anfipatía** del griego "pathos", que indica sentimiento o sufrimiento. Una sustancia anfífila tiene una doble afinidad, la cual se define desde el punto de vista físico-químico como una doble característica a la vez polar y apolar.

Típicamente un anfífilo tiene una molécula que se puede dividir en dos partes. De un lado una parte **polar** que contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y de otra parte, un grupo **apolar** compuesto en general por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos. En ciertos casos particulares la parte apolar puede ser una cadena de silicona o de polióxido de propileno.

La parte polar tiene afinidad para los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad para los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas, o simplemente está repelida por el agua.

Por esta razón la parte polar se denomina también **hidrofílica**, mientras que a la parte apolar le corresponde el calificativo de **lipofílico** o **hidrófobo**. La figura I.1. muestra una molécula típica de un anfífilo.

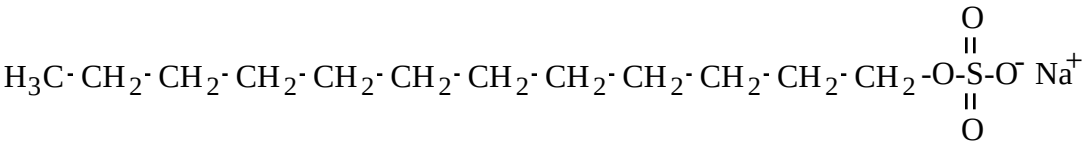


Fig I.1. Molécula de dodecil éster sulfato de sodio

I.2. SURFACTANTES, TENSOACTIVOS Y OTROS

Debido a su doble afinidad, una molécula anfífila no se encuentra "cómoda" ni en solvente polar, ni en solvente orgánico. Para satisfacer ambos tipos de afinidades, el grupo polar debe estar solvatado por un solvente polar, mientras que el grupo apolar debe encontrarse en un solvente orgánico, o por lo menos fuera del solvente polar. Tales condiciones ocurren solamente en la frontera de dos fases. Se llamará **superficie** la frontera entre una fase condensada y un gas, e **interfase** la frontera entre dos fases condensadas, es decir dos líquidos, o un líquido y un sólido.

Ya que las sustancias anfífilas tienen una fuerte tendencia en migrar hacia una superficie o una interfase (se llama esto **adsorción**), se han denominado también **Surfactantes** como contracción de las palabras inglesas *"surface-active substances"*.

De esta fuerte afinidad para las superficies o interfases dependen muchas propiedades de los surfactantes.

Se discutirá en otro cuaderno (#203) que la energía libre de Gibbs por unidad de área, que se llama la tensión superficial o interfacial, juega un papel determinante en cuanto a las propiedades, como por ejemplo la existencia y persistencia de emulsiones o de espumas, y tales sustancias se califican de **tensioactivas**, lo que significa que cambian (reducen) la tensión.

Otra propiedad importante desde el punto de vista de las aplicaciones es la mojabilidad de un sólido por un líquido, lo cual se define mediante el ángulo de contacto (véase #160). Los anfífilos que favorecen la mojabilidad de un sólido al agua se llama **humectantes**. Al comnrario aquellos que defavorecen la mojabilidad al agua se califican de **hidrofobantes.**

Los surfacatntes son susceptibels de compatibilizar el agua con los aceites, permitiendo la formación de estruturas que asocian agua y aceite en una sola fase, llamada solución micelar u otra segun el caso. Esta acción compatibilizadora se llama **solubilización** o co-solubilización y tiene muchas aplciaciones presentes y futuras.

La acción humectante y el poder solubilizante están combinados en la acción limpiadora de ciertos tipos de anfífilos llamados **detergentes** o limpadore sen general.

Según su acción o aplicación los anfífilos pueden llamarse también **jabones**, **emulsionantes**, **desmulsionantes**, **espumantes**, **dispersantes**, etc. Adicionalmente ciertos anfífilos pueden producir estructuras moleculares tales como **microemulsiones**, **cristales líquidos, geles** o **membranas**.

Prácticamente todas las aplicaciones provienen de las propiedades de los anfífilos en solución y de su capacidad de adsorberse en una superficie o interfase. Eso ocurre si ambas partes de la molécula de anfífilo tienen una fuerte caracterización polar o aploar. Por ejemplo el dodecil benceno sulfonato de sodio es un anfífilo porque tiene un grupo polar y un grupo apolar. Pero posee una parte apolar (dodecilbenceno) netamente incompatible con el agua, y un grupo polar (sulfonato) muy ionizado, y por tanto muy afín al agua. En consecuencia se ubica e la interfase para que su grupo polar este en agua y su grupo apolar fuera de ella, es decir es un **surfactante**.

No es el caso del tolueno sulfonato de sodio que tiene un grupo apolar (tolueno) con una "cola" muy corta, por lo que no es muy hidrófoba. En consecuencia el efecto hidrófobo que empuje el grupo apolar fuera del agua no es suficiente, y por tanto esta sustancia, aunque anfífila, no se adsorbe en la interfase y no es un surfactante, sino que queda soluble en agua para satisfacer la fuerte afinidad del grupo sulfonato para el agua. Se le ha dado el nombre de **hidrótropo** (de ***tropos*** = tornar) ya que se usa para facilitar la solubilidad en agua de otras sustancias.

Tampoco es el caso del dodecanol. Este alcohol de cadena larga tiene un grupo hidrófobo notable, pero su grupo hidrofílico (-OH) no está ionizado y por tanto no presenta una afinidad para el agua que sea comparable a la de un grupo carboxilato o sulfonato. En realidad hacen falta varios grupos -OH para permitir la solubilidad en el agua (ver por ejemplo los azúcares). El dodecanol tampoco va a adsorberse significativamente en la interfase, sino que se queda en la fase aceite, por lo que no es un surfactante sino un **aceite polar**.

En la práctica, casi todos los anfífilos de interés son **surfactantes**, es decir que presentan un grupo polar y un grupo apolar que garantizan una fuerte dualidad de interacción que puede satisfacerse solo cuando la molecula migra en la interfase.

I.3. CLASIFICACION DE LOS SURFACTANTES

Desde el punto de vista comercial los surfactantes se venden de acuerdo a su uso, es decir a su propiedad de mayor interés práctico en cuanto a la aplicación: jabón, detergente, emulsionante, bactericida, inhibidor de corrosión, dispersante, tensoactivo, humectante, etc.

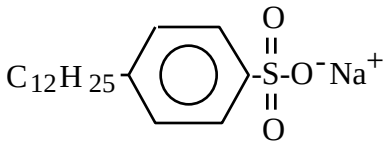
Sin embargo, la mayoría de los surfactantes poseen varias de estas propiedades a la vez y por lo tanto una clasificación de este tipo sería muy confusa. Se prefiere clasificar los surfactantes de acuerdo a su tipo de molécula, más particularmente en base al tipo de disociación de su molécula en solución. La Figura I.2. indica algunos casos típicos.

I.3.1. Surfactantes aniónicos

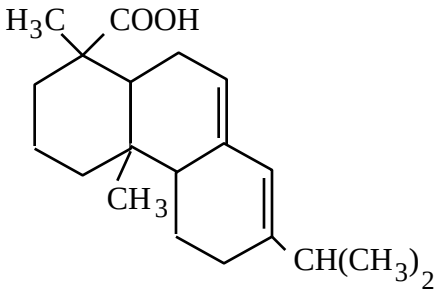
Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción: detergentes como alquilbenceno sulfonatos, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster sulfato etc.

I.3.2. Surfactantes noiónicos

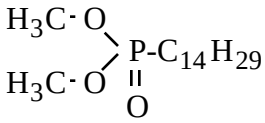
Por orden de importancia industrial vienen justo después de los aniónicos, y hoy en día su producción está aumentando. En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formado por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos, champúes). Ciertos derivados del sorbitol producen surfactantes no-tóxicos para uso farmacéutico o alimenticio.



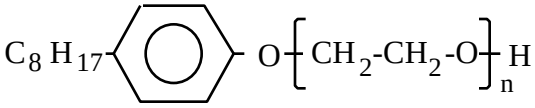
Dodecil benceno sulfonato de sodio



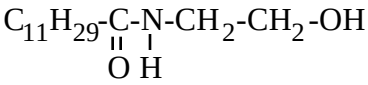
Acido abiético



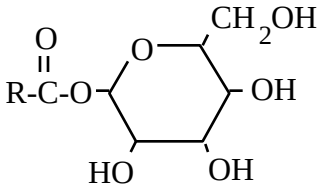
Dimetil éter del ácido tetradecil fosfónico



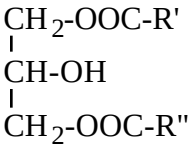
Octil fenol polietoxilado



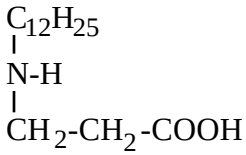
Lauril mono etanol amida



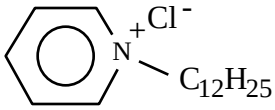
Monoester de sorbitan



Glicerol diester (diglicérido)



Dodecil betaína



Cloruro de n-dodecil piridina

Fig. I.2. fórmula desarrollada de algunos surfactantes

I.3.3. Surfactantes catiónicos

Son aquellos que se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues o emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario.

I.3.4. Otros tipos de surfactantes

La combinación en la misma molécula de un grupo con tendencia aniónica y de un grupo con tendencia catiónica produce un surfactante anfotérico, como por ejemplo los aminoácidos, las betainas o los fosfolípidos. Según el pH del medio una de las dos disociaciones prevalece. Este tipo de surfactante se usa sólo en casos particulares debido a su alto costo.

Recientemente se ha producido surfactantes poliméricos al injertar sobre una macromolécula un cierto número de grupos hidrofílicos, o al producir la policondensación de grupos con ciertas características polares y apolares (óxido de etileno, óxido de propileno).

I.4. MATERIA PRIMA

Hasta principios del siglo los surfactantes se fabricaban a partir de una materia prima natural, de orígen vegetal o animal. El desarrollo de nuevos tipos de surfactantes y el aumento de la producción ha obligado a utilizar procesos de síntesis a partir de una materia prima de origen petrolera (olefinas cortas, benceno).

Con excepción de la producción de óxido de etileno, la materia prima concierne esencialmente al grupo lipofílico del surfactante el cual puede ser de origen natural biológico o petrolero, o de origen sintético.

I.4.1. Oxido de etileno

Proviene de la oxidación del etileno producido en plantas de vapocraqueo por desintegración térmica de hidrocarburos muy livianos a alta temperatura (700-800°C) en presencia de vapor. En menor grado se forma propileno.

I.4.2. Materia prima natural

Los aceites y grasas de origen vegetal o animal tienen la estructura química de un triglicérido, es decir el triéster del glicerol (véase Fig. I.3.). Los ácidos grasos que se encuentran en estos triésteres tienen en general un número par de átomos de carbono entre 10 y 24, sin o con doble enlaces. Al hidrolizar el triglicérido se obtienen los ácidos carboxílicos, los cuales pueden neutralizarse para producir jabones o utilizarse como base para un grupo lipofílico. Ciertas sustancias naturales como la lecitina son diglicéridos que se encuentran en productos vegetales o animales.

Otra fuente de materia prima es la industria de la pulpa de papel. En el proceso al sulfito, la lignina se hidroliza y se sulfona. Los llamados lignosulfonatos y los ácidos que se encuentran en la madera son una fuente importante de surfactantes especiales de alto peso molecular.

Los carbohidratos y la celulosa son también una fuente importante de base para ciertos tipos de surfactantes y de productos utilizados como aditivos tal como la carboximetil celulosa.

I.4.3. Materia prima petrolera (que es también natural)

El petróleo contiene ácidos nafténicos que actúan como surfactantes naturales y son responsables de ciertos fenómeno. Sin embargo no es industrialmente provechoso extraerlos.

La mayor "fuente" natural de materia prima petrolera es un subproducto de la fabricación de aceite lubricantes, especificamente de la extracción de aromáticos con ácido sulfúrico. Por extensión se usan cortes petroleros aromáticos pesados para producir alquil aril sulfonatos.

I.4.4. Materia prima para detergentes sintéticos

El mayor consumo de surfactantes corresponde a la categoría de los detergentes en polvo, de estructura química típica *dodecil benceno sulfonato de sodio* y semejantes.

El benceno proviene de la reformación catalítica y de las plantas de BTX, mientras que el alquilato puede producirse de varias formas, bien sea por polimerización de etileno o de propileno, bien sea a partir de un corte de refinación adecuado. Es preciso destacar que el tipo y el método de fabricación del alquilato influencian considerablemente la reacciones de biodegradación del surfactante obtenido. En general se puede decir que más ramificado el alquilato, menos biodegradable el detergente.

I.5. PRODUCCION Y UTILIZACION

La producción mundial de jabones, detergentes y otros surfactantes se estimó en 25 millones de toneladas (25 Mt) en 1980, 40% en aumento sobre la cifra de 1970 (18 Mt).

Los únicos datos disponibles con cierta confiabilidad son aquellos del mercado estadounidense (20% de la producción mundial). Algunos de estos datos no son muy recientes, pero sin embargo dan una idea cualitativa.

La evolución del mercado en los últimos 50 años se debe a dos factores principales. El primero es el avance tecnológico, es decir el descubrimiento de nuevas sustancias y el desarrollo técnico-económico subsiguiente.

Pero en el campo de los surfactantes hay también un segundo factor esencial, que es la disponibilidad de materia prima; en efecto la industria de surfactantes usa las materias primas que otras industrias y por lo tanto existe una demanda para la oferta. La Tabla I.1. indica que la industria de surfactantes usa solo una pequeña proporción en benceno, etileno, o aceites y grasas producidos anualmente. En estas condiciones, el costo de la materia prima puede variar independientemente del mercado de los surfactantes y producir cambios drásticos: por ejemplo el precio del aceite de coco en US$/tonelada fue de 200, 1400, 500 respectivamente en 1972, 1974 y 1976. En la década de los 60 los precios del petróleo crudo cambiaron también considerablemente.

Tabla I.1.
Uso de materia prima por la industria de surfactantes (EUA 1975)
(Cifras en millones de toneladas Mt)

Materia Prima	Producción anual	Uso en surfactantes	Otros usos
Benceno	4.3	0.20	Estireno, fenol, poliéster
Etileno	13.0	0.35*	Polietileno, PCV, etanol
Alquilato lineal	----	0.20**	Alcoholes oxo
Grasas animales	3.0	0.35	Aceites, margarina
Aceites vegetales	7.5	0.75	Alimentos, pinturas
Coco	0.43	0.08	Alimentos
Tall oil	0.70	0.60	

* de los cuales 85% para óxido de etileno, el resto para etanolaminas, carboximetil celulosa.
** ínfima fracción de la producción de parafinas y olefinas, pero la casi totalidad de las alfa-n-olefinas en C10-C13.

Tabla I.2.
Producción de jabones y detergentes sintéticos en los E.U.A.
(Millones de toneladas Mt)

Año	Jabones	Detergentes sintéticos	Otros Surfactantes	Producción total
1940	1.6			1.6 Mt
1950	1.44	0.72	0.1	2.6
1960	0.65	2.05	0.2	2.9
1970	0.63	3.05	0.5	4.18
1980	0.80	4.6	0.7	6.10

En los años 40 se desarrollaron los procesos de fabricación de los alquilbencenos sulfonatos. Estos toleraban más el agua dura y además permitían utilizar los olefinas de craqueo, particularmente el propileno. Por lo tanto desplazaron los jabones (véase Tabla I.2).

En 1965, las nuevas leyes de protección del ambiente en EUA y Norte América, hicieron desaparecer el alquilato de polipropileno, el cual fue sustituido por un alquilato lineal. La producción de olefinas lineales permitió también desarrollar nuevos surfactantes, los alfa-olefina sulfonatos, que no dependen de la producción de benceno y que por otra parte tienen excelentes propiedades.

En los años 50 también se empezaron a fabricar surfactantes noiónicos con grupos óxido de etileno. Esto fue una consecuencia del desarrollo del vapocraqueo y de la disponibilidad de etileno sobre el mercado. Sin embargo solo una pequeña fracción del etileno se destina a los surfactantes (véase Tabla I.1.).

La figura III.3. muestra la evolución porcentual de los diferentes tipos de surfactantes durante los años 1940-1980 en los EUA. Los cambios se deben a los dos factores mencionados (innovación, mercado de la materia prima). Se observa claramente el desplazamiento de los jabones por los surfactantes sintéticos, y la aparición de nuevos surfactantes (noiónicos, alfa-olefina sulfonatos). Actualmente el mercado de los jabones y de los alquil benceno sulfonatos lineales permanece estable y el aumento de producción interanual corresponde a las demás categorías.

Un 50% de los jabones se destinan al uso doméstico (ácidos grasos), mientras que los jabones de aceite de madera (ligno sulfonatos y derivados) representan un 35% destinados a usos industriales como dispersantes, emulsionantes o inhibidores de corrosión.

Más del 50% de los detergentes sintéticos tienen un uso doméstico (polvo de lavar, lavaplatos líquido, champúes, etc.), 17% se usa en la industria petrolera, 78% en aditivos de concreto, 4% en la industria textil, 4% en la industria agro-alimenticia, 3% en cosméticos y fármacos, 1% en lavaseco, etc.

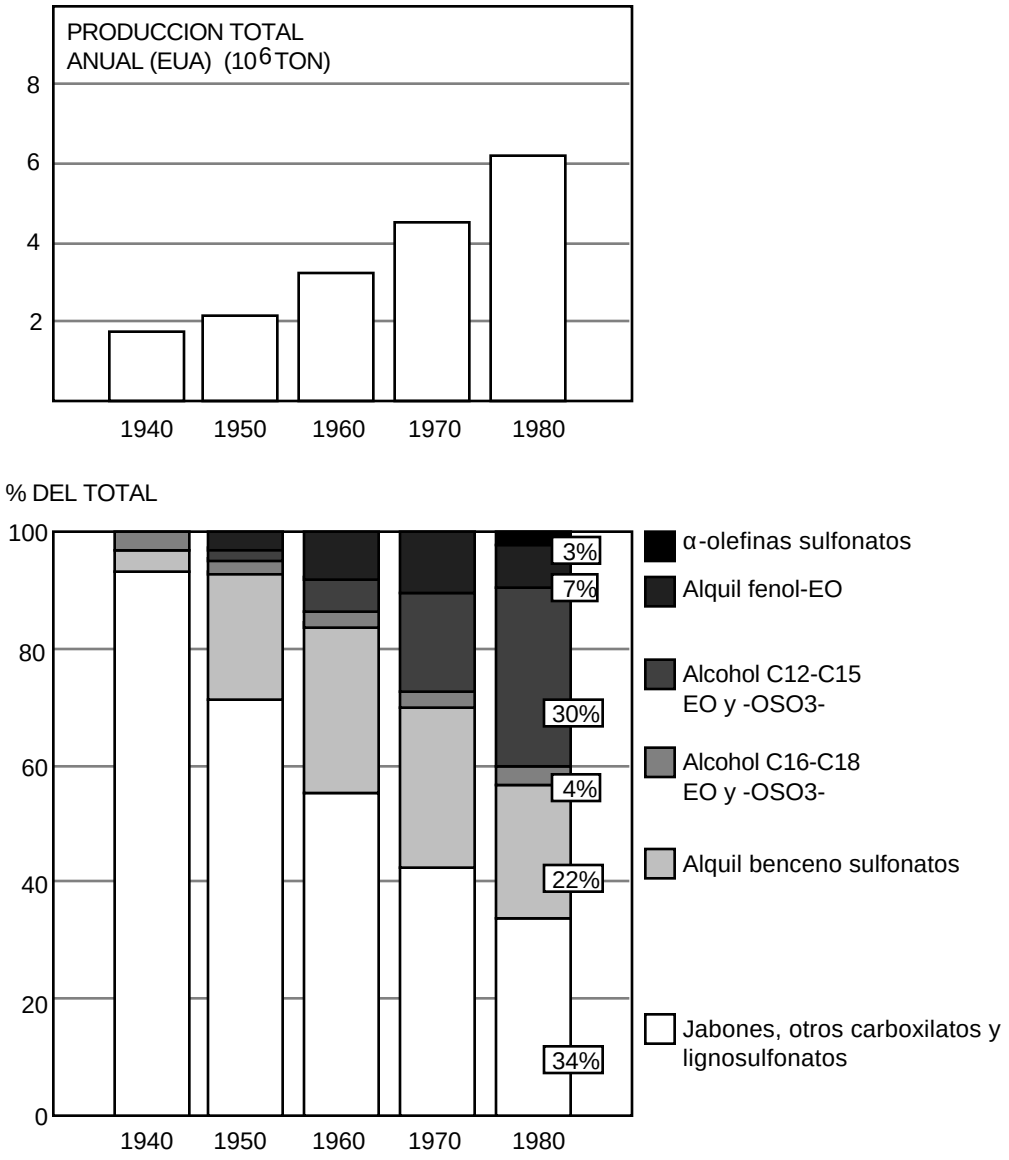


Figura I.3. Producción total y porcentual de surfactantes en los Estados Unidos de América (1940-1980).

II. MATERIAS PRIMAS PARA SURFACTANTES

II.1. Aceites y grasas naturales: Triglicéridos

La gran mayoría de los aceites y grasas naturales son triglicéridos, es decir triésteres de ácidos grasos y del glicerol, como por ejemplo:

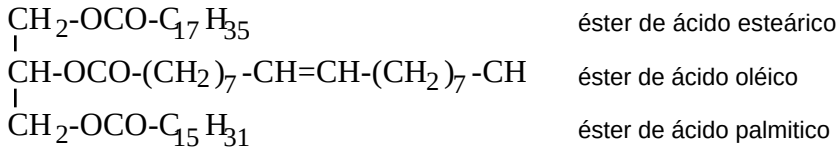


Fig. 2.1. 2- oleo-palmito-estearina

En menor grado se encuentran mono y diglicéridos, en los cuales sólo uno o dos de los grupos OH del glicerol han sido esterificados. En casos excepcionales se encuentran ésteres de poli-alcoholes más largo que el glicerol. Al someter el aceite o grasa a una reacción de hidrólisis se separan el glicerol y los ácidos grasos.

La mayoría de los triglicéridos naturales contienen varios de los cinco ácidos grasos más comunes: palmítico, esteárico, oléico, linoléico y linolénico. El aceite de coco y el aceite de almendra de palma contienen altas proporciones de ácidos láurico y mirístico. La Tabla II.1. indica los ácidos más corrientes con su estructura y su nombre común.

La casi totalidad (en peso) de los ácidos grasos naturales tienen un número **par** de átomos de carbono. Se encuentran ácidos con número impar de átomos de carbono en muchos lípidos, pero siempre en cantidad mínima. Los ácidos insaturados naturales ocurren en general en configuración ***cis***, a pesar de que la conformación ***trans*** sea termodinámicamente más estable.

También se debe notar que en los ácidos más comunes con varios dobles enlaces (linoléico, linolénico) estos dobles enlaces no están conjugados, a pesar de que los ácidos poliénicos conjugados sean termodinámicamente más estables. Sin embargo, cuando tienen dobles enlaces conjugados (eleoesteárico) ocurren en forma de mezclas *cis-trans* o *trans-trans*.

Para los ácidos insaturados, la posición de los dobles enlaces y la estructura *cis* o *trans* produce un amplio abánico de sustancias. Por ejemplo el ácido linolénico, que representa un 50% de los ácidos grasos del aceite de linaza, es el ácido *cis, cis, cis*, 9, 12, 15 octadecatriénico, mientras que su isómero alfa-eleoesteárico, componente principal del aceite de teca, es el ácido *cis, trans, trans*, 9, 11, 13 octadecatriénico. En la Tabla II.1. se nota la influencia considerable de los dobles enlaces sobre el punto de fusión.

La Tabla II.2. indica la composición porcentual en ácidos grasos de varios aceites y grasas vegetales (coco, palma, olivo...) y animales (tocino, manteca). Estos ácidos tienen una cadena lineal con un número par de átomos de carbono generalmente de 12 a 18, los cuales pueden ser saturados o contener uno o varios doble enlaces. En la primera columna, se indica el nombre común del ácido y en la segunda el número de átomos de carbono y después de los dos puntos el número de dobles enlaces. Los datos de la Tabla II.2. son indicativos, ya que pueden variar según las condiciones ambientales y climáticos, o la alimentación del ganado. Sin embargo algunas diferencias aparecen claramente, en partícula r acerca del contenido relativo de ácidos saturados o insaturados.

Tabla II.1.
Algunos ácidos grasos importantes

n° C	Nombre UIPAC	Nombre común	Tf (°C)	Fuente (aceites, grasas)
	SATURADOS			
4	Butanóico	Butírico	-5	grasa de leche
6	Hexanóico	Capróico	-3	grasa de leche
8	Octanóico	Caprílico	16	leche, almendra palma
10	Decanóico	Cáprico	32	leche cabra, almendra palma.
12	Dodecanóico	Láurico	45	coco, almendra palma
14	Tetradecanóico	Mirístico	54	coco, palma
16	Hexadecanóico	Palmítico	63	grasas animales, maní
18	Octadecanóico	Esteárico	70	grasas animales
20	Eicosanóico	Araquídico	76	grasas animales, maní
22	Docosanóico	Behénico	80	Maní, varias semillas
28	Octacosanóico	Montánico	91	Cera de abeja
	MONOSATURADOS			
16	9-Hexadecenóico	Palmitoléico	0	grasas, pescados, ballena
18	6-Octadecenóico	Petroselínico	31	semilla perejil
18	9-Octadecenóico	Oleico	16	casi todos aceites/grasas
22	13-docosenóico	Erúcico	33	semilla colza
	DI-INSATURADOS			
18	9,12-Octadecadiénico	Linoleico	-5	aceites vegetales, tocino
	TRI-INSATURADOS			
16	6,10,14-Hexadecatrénico	Hiragónico		aceite sardina
18	9,12,15-Octadecatrnico	Linolénico	-11	aceite de linaza (lino)
18	9,12,13-Octadecatrénico	Eleoesteárico		aceite para teca
	OTROS			
18	12-hidroxi-9 octadecenóico	Ricinoleico		aceite de ricino

ácido	N°C:N°=	coco	almendra	mani	soya	oliva	maiz	palma	manteca	sebo res	mantequilla
Caprílico	C08:0	07	04	-	-	-	-	-	-	-	01
Cáprico	C10:0	08	04	-	-	-	-	-	-	-	03
Laúrico	C12:0	48	50	-	-	-	-	-	-	-	04
Mirístico	C14:0	17	16	-	-	-	-	01	01	02	12
Palmítico	C16:0	09	08	11	11	14	12	46	26	35	29
Esteárico	C18:0	02	02	03	04	03	02	04	11	16	11
Oleíco	C18:1	06	12	46	25	68	27	38	49	44	25
Linoléico	C18:2	03	03	31	59	13	57	10	12	02	02
Linolénico	C18:3	-	-	02	08	-	01	-	01	-	-

Fig. II.2. Composición porcentual en ácidos grasos de varios triglicéridos naturales

De la insaturación depende la estabilidad, ya que los insaturados pueden enranciarse o polimerizarse, y también la posibilidad de reacción sobre el o los dobles enlaces. Se notará que el aceite de coco y el aceite de almendra de palma contienen un alto porcentaje de ácido láurico (C12), el cual es la base de sustancias espumantes. Pero también contienen ácidos cortos (C6-C8) que pueden producir irritaciones de la piel.

Los ácidos grasos naturales, así como los sintéticos, particularmente en el rango C12-C18, son una fuente importante de materias surfactantes de todos tipos. Los ácidos grasos permiten introducir en los surfactantes un grupo lipofílico (con extremidad levemente hidrofílica) que no es tóxico y que por lo tanto puede usarse en productos farmacéuticos o alimenticios.

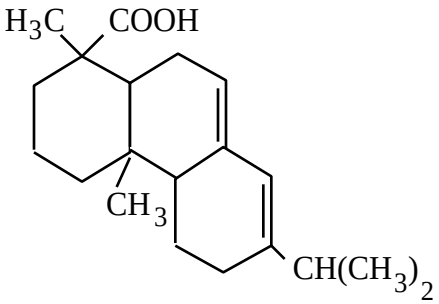
II.2. OTRAS SUSTANCIAS NATURALES

II.2.1. Aceites de madera

Algunas maderas como el pino y otros coníferos contienen ésteres de glicerol o de esterol de ácidos grasos de aceite (*tall-oil* de la palabra *tall,* "pino" en sueco) o de resina *(rosin-oil).* En el proceso de pulpado al sulfato, la mayoría de los ésteres se saponifican para formar sales e ácidos grasos o de ácidos de resina en cantidad aproximadamente iguales.

Anualmente se producen más de 20.000 toneladas de estas sales en los EUA. Al acidificar estas sales se producen los ácidos correspondientes, los cuales son esencialmente:

Acidos grasos:50% oléico, 40% linoléico
Acidos de resina: abiético y derivados más saturados



Acido abiético

Estos ácidos se refinan por destilación, y pueden blanquearse con un tratamiento sulfúrico, o por hidrogenación con níquel Raney.

II.2.2. Lignina

Más de un tercio de la materia prima no petrolera para surfactantes proviene de la lignina, que compone entre 15 y 40% de las plantas, típicamente 25% de la madera.

La lignina es un polímero del guaiacil-propano; el grupo guaiacil es de 3-hidroxi-4-metoxi-fenil. Algunas unidades carecen del grupo metoxi. Típicamente los ácidos de lignina tienen un peso molécular del orden de 5000–10000. El carbono que puede sufonarse está en posición alfa respecto al núcleo bencénico. La figura II.1. indica un ejemplo de estructura probable para la lignina.

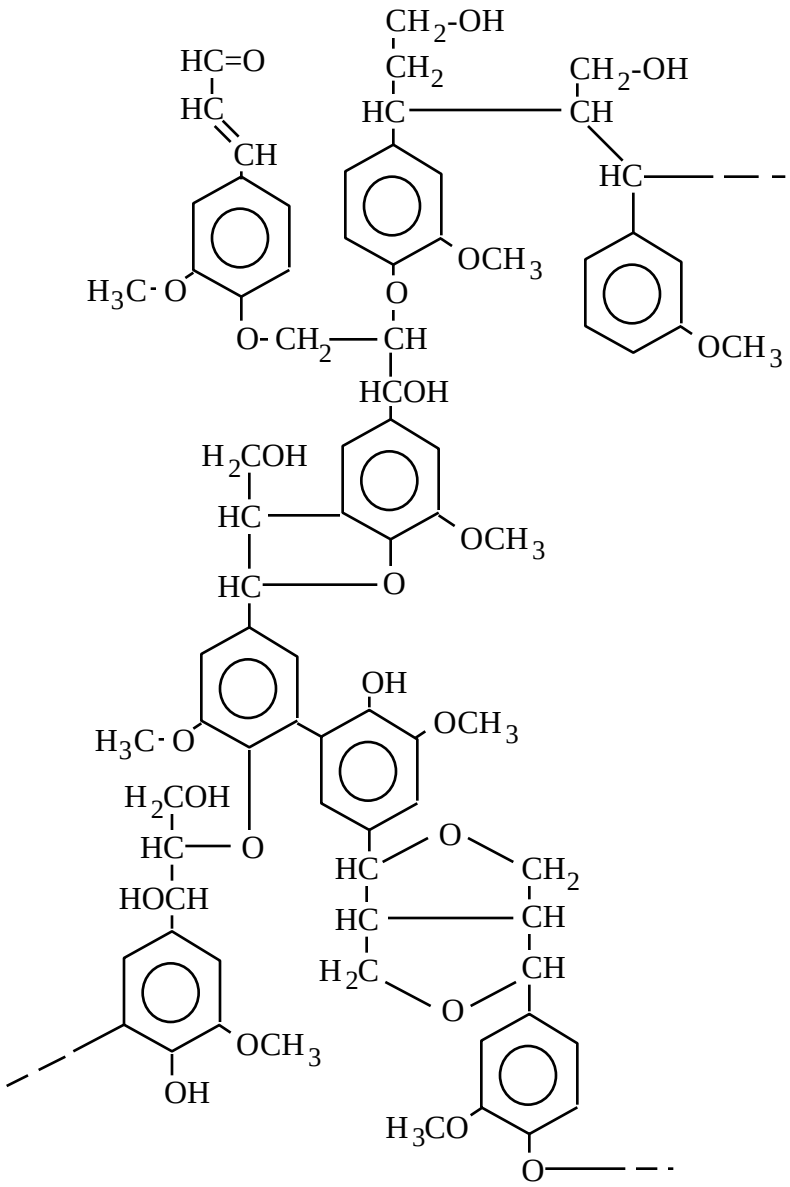


Fig. II.1. Estructura indicativa de la lignina.

II.3. MATERIA PRIMA DE ORIGEN PETROLERA

Debido al aumento considerable de la producción de surfactantes en los últimos 40 años, particularmente detergentes, se ha debido complementar la materia prima de origen natural por una materia prima de origen petrolero.

Para formar un grupo lipofílico satisfactorio se requiere típicamente entre 12 y 18 átomos de carbono; se encuentran tales estructuras en los cortes de destilación de tipo kerosén.

Por otra parte se debe considerar que para fijar el grupo hidrofílico sobre la molécula de surfactante, se requiere un grupo reactivo sobre la parte lipofílica, el cual puede ser un núcleo aromático o un grupo hidroxilo o halogenuro.

Algunos cortes de destilación al vacío como los de aceites lubricantes tienen hidrocarburos alquil-aromáticos, y permiten producir los sulfonatos llamados de caoba por su color *(mahogany sulfonates)* ; sin embargo la mayoría de la materia prima alquil aromática es de origen sintético, total o parcialmente.

II.3.1. Hidrocarburos y compuetos aromáticos

II.3.1.1. Kerosil-benceno

Tomando un corte de kerosén o de aceite blanco como base del alquilato, se obtendrá una cadena alquil más o menos ramificada. Si se utiliza una extracción sobre tamices moleculares, o una extracción con el proceso de aducción con urea, se dispone de una cadena alquil lineal.

La linealidad de la cadena alquil es importante porque influye considerablemente sobre la velocidad de degradación. Actualmente en Norte América y en Europa los reglamentos no permiten cadenas alquil ramificadas en los detergentes, ya que aquellas no son fácilmente biodegradables.

Después de la preparación del cloro alcano (n = 10-15), se realiza una reacción de alquilación de Friedel-Crafts, con un catalizador de $AlCl_3$.

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \text{ ---> } C_nH_{2n+1}Cl + HCl$$

$$C_nH_{2n+1}Cl + C_6H_6 \text{ ---> } C_nH_{2n+1}\text{-}C_6H_5 + HCl$$

II.3.1.2. Alquilación con polímeros de olefinas cortas

Después de la segunda guerra mundial, los procesos de craqueo catalítico se desarrollaron con el propósito de producir gasolinas de alto octanaje. Tales procesos producen una alta proporción de olefinas, entre otras olefinas cortas (C2-C4). Una forma de utilizar estas olefinas es polimerizarlas hasta obtener hidrocarburos olefínicos en C8-C12 es decir con peso molecular correspondiendo a los cortes de gasolina y kerosén. A 250°C con catalizador de ácido ortofosfórico y a 20 atmósferas, se polimeriza el propileno.

$$C_3H_6 \text{ ----> } C_{12}H_{24} \text{ y } C_{15}H_{30}$$

Es fácil separar el tetrámero (dodeceno) y el pentámero (pentadeceno) por destilación, ya que existe una diferencia notable en el punto de ebullición de los diferentes polímeros. La olefina obtenida (C12, C15, C18) se usa como alquilato para una reacción de Friedel-Crafts catalizada por HF o $AlCl_3$. Se utiliza un exceso de benceno (5 a 10 veces) respecto al alquilato con el fin de minimizar las reacciones indeseables, especialmente la di-alquilación.

Los productos obtenidos con alquilato promedio C12-C13 han sido durante más de 20 años la base de la fabricación del dodecil benceno sulfonato para detergentes en polvo en Europa y Norteamérica. Este proceso ha sido abandonado en estos paises porque produce una cadena lateral ramificada (un metil cada dos grupos metileno) que no es fácilmente biodegradable. Sin embargo se sigue utilizando en muchos paises como Venezuela ya que es un proceso menos costoso.

II.3.1.3. Alquil-benceno lineales

Ya que la contaminación de aguas de ríos y lagos por espumas puede provocar un daño ecológico importante, se desarrollaron procesos para producir surfactantes biodegradables con cadena alquil lineal.

Existen varias vías ilustradas en la Figura II.2., la cuales dependen esencialmente del proceso de formación del alquilato lineal.

La extracción de los n-parafinas por tamices moleculares (zeolitas) o compuestos con urea permite (Edeleanu) producir cloro-parafinas o olefinas (por deshidrogenación). Sin embargo el doble enlace no está necesariamente ubicado en la extremidad. Al contrario las olefinas proviniendo de reacciones de craqueo o de condensación de etileno, si tienen su doble enlace en fin de cadena.

El proceso Ziegler de polimerización de etileno sobre un catalizador de aluminio (véase II.3.3.2.) se está utilizando en casos particulares que requieren una linealidad perfecta; sin embargo es más costoso que los demás. Comprende una fase de crecimiento por oligomerización y una fase de desplazamiento-regeneración del catalizador y producción de las alfa-olefinas. La presión y la temperatura permiten controlar la distribución de peso molecular.

La alquilación se realiza por una reacción de Friedel-Crafts con catalizador ácido (HF, $AlCl_3$).

II.3.1.4. Núcleo aromático

El benceno, el tolueno y los xilenos provienen de las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclización que ocurren en la reformación catalítica de las gasolinas, o en el vapocraqueo de las naftas. Las llamadas plantas BTX permiten separar los aromáticos livianos. Procesos especiales permiten separar los xilenos, desalquilar el tolueno y los xilenos para producir benceno que es el producto de mayor demanda petroquímica.

II.3.1.5. Alquil-fenoles

Como base para surfactantes se utilizan los alquil (C_8-C_9-C_{12}) monofenoles. El fenol se obtiene como subproducto de la fabricación de acetona por peroxidación del cumeno (isopropil benceno).

Los fenoles se pueden alquilar con un halógeno-alcano, pero los procesos más empleados utilizan una alfa olefina con catalizadores de Friedel-Crafts como BF_3 y $AlCl_3$.

II.3.2.Parafinas lineales

Las parafinas lineales se emplean desde 1965 como la materia prima para alquilato lineal (C10-C15) en detergentes en polvo, y como base para olefinas, y otros compuestos como alcoholes.

Las parafinas o alcanos son sustancias que se encuentran naturalmente en los crudos con un mayor o menor grado de isomerización. Sólo las parafinas lineales (n-alcanos) pueden entrar en la composición de surfactantes biodegradables, y por lo tanto se han desarrollado métodos particulares de extracción de los n-alcanos, ya que no pueden separarse por mera destilación.

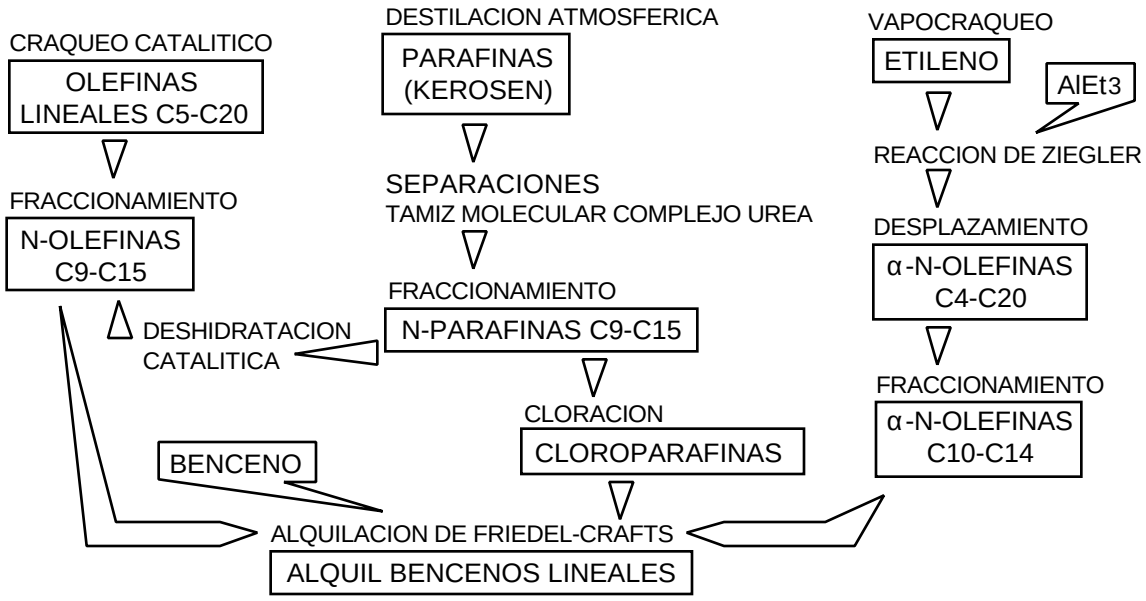


Fig. II.2. Métodos de producción de los alquil-benceno lineales (alquilatos para LAS)

II.3.2.1. Separación con tamices moleculares

Los tamices moleculares utilizados son aluminio-silicatos de tipo zeolitas naturales o sintéticas, cuya estructura cristalina contiene poros de aproximadamente 5 Å en diámetro. Este diámetro es levemente mayor que el "radio" de una cadena de n-alcano (4, 7 Å), pero netamente más pequeño que el diámetro de una molécula de iso-alcano, ciclo alcano, o alquil aromático.

Varios procesos han sido desarrollados: MOLEX (OUP), ENSORB (Exxon), ISOSIEVE (Unión Carbide) etc... Todos estos procesos comprenden tres etapas. Primero los n-alcanos se adsorben en los poros. En la segunda etapa se separan los iso-alcanos de la zeolita que contiene los n-alcanos. En la tercera etapa se desorben los n-alcanos de la zeolita.

II.3.2.2. Extracción con úrea

Los procesos de extracción con urea están basados sobre el descubrimiento que hizo el alemán F. Bengen en 1940. Este encontró que la úrea forma compuestos de aducción cristalinos (véase Fig. II.3.) relativamente estables con las parafinas lineales, pero no con las iso-parafinas u otros tipos de hidrocarburos. Estos complejos cristalinos pueden separarse por simple filtración; luego se descomponen a 80-90°C para liberar las n-parafinas.

Existen tres tipos de procesos: uno con urea sólida cristalina, el segundo con solución diluida de urea en metanol, metil-etil cetona o acetona, y el tercero con solución concentrada. Cada proceso involucra cuatro etapas.

- Formación del complejo de aducción por agitación del hidrocarburo con el urea sólido o en solución.
- Separación de complejo cristalino por filtración o sedimentación.
- Descomposición del complejo cristalino de úrea (en forma de solución o de sólido) y del hidrocarburo.
- Purificación y recuperación del úrea y del solvente.

II.3.3. Olefinas lineales

II.3.3.1. Olefinas internas

Se entiende por olefinas lineales internas, aquellos alquenos que contienen un doble enlace en cualquier posición de su cadena. Estas olefinas se producen a partir de n-parafinas por uno de los tres métodos siguientes:

- Cloración/deshidrocloración de parafinas.
- Deshidrogenación catalítica.
- Dimerización.

El primer proceso involucra la cloración de una n-parafina mediante una reacción fotoquímica (UV) a temperatura ambiente, con un contenido de cloro gaseoso muy inferior a la estequiometría para minimizar las policloraciones.

En vista del considerable aumento de peso molecular producido por la introducción de un átomo de cloro, es fácil separar las cloro-parafinas de las parafinas no-cloradas, las cuales se reciclan. Luego se realiza la reacción de deshidrocloración sobre catalizador de tierra de diatoméas a 400°C.

El segundo proceso es una deshidrogenación catalítica que puede realizarse con varios catalizadores ácidos, como los que se emplean en craqueo y en reformación. En este proceso pueden ocurrir reacciones indeseables de craqueo o formación de diolefinas. Por eso se usa un catalizador de platino sobre alúmina, pero parcialmente envenenado con arsenio, antimonio o bismuto para minimizar las reacciones de craqueo y de ciclización.

El tercer proceso consiste en dimerizar mono-olefinas en C4-C8 en un proceso semejante a la alquilación. Eventualmente se puede polimerizar etileno, propileno o buteno.

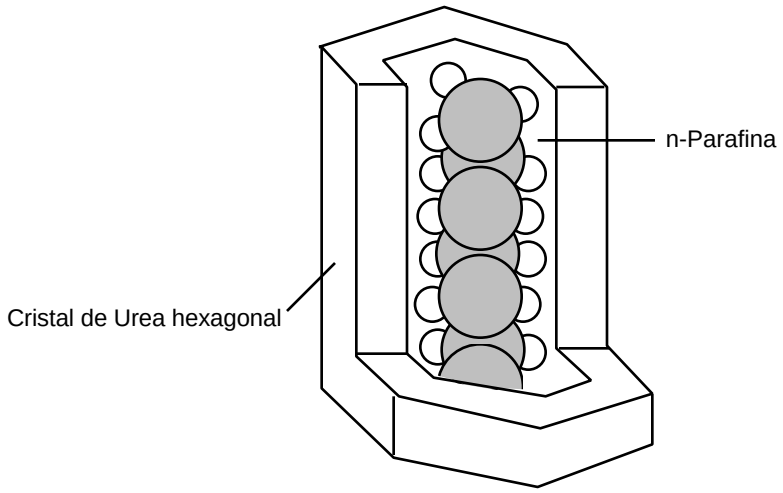


Fig. II.3. Compuesto de aducción cristalino urea-N-alcano

II.3.3.2. Alfa-olefinas lineales

Como lo indica el nombre, son mono-olefina con un doble enlace en una de las extremidades de su cadena lineal. Las alfa-olefinas son extremadamente importantes, no sólo como alquilato para la fabricación de detergentes alquil aromáticos biodegradables, sino también como grupo lipofílico de numerosos surfactantes o intermediarios, como sulfonatos de olefina o alcoholes primarios. Se pueden producir por cuatro métodos diferentes.

- Craqueo de parafinas
- Deshidratación de alcoholes lineales
- Oligomerización del etileno (Ziegler)
- Polimerización catalítica del etileno.

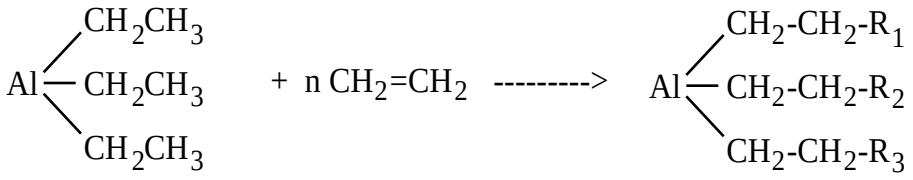
El primer método es el más antiguo, y consiste e provocar la desintegración *(craking)* de parafinas lineales. Al romperse la molécula de parafina se produce una molécula de parafina y una molécula de alfa-olefina. No se usa el craqueo catalítico porque el rendimiento en alfa-olefina es inferior al craqueo térmico. Típicamente se realiza un craqueo térmico de parafinas C10-C30 a 550°C, a presión atmosférica, con un tiempo de resistencia del orden de algunos segundos, y con reciclo. La calidad de los productos depende esencialmente de la linealidad de las parafinas originales.

El segundo proceso es la deshidratación de alcoholes lineales.

El tercer proceso es el de oligo-polimerización de Ziegler con un catalizador de alquil aluminio. El proceso utiliza como materia prima etileno, hidrógeno y aluminio y consiste en tres etapas. La primera etapa es la formación del trietil-aluminio, el cual se obtiene de una forma relativamente compleja que se puede resumir con la estequiometría.

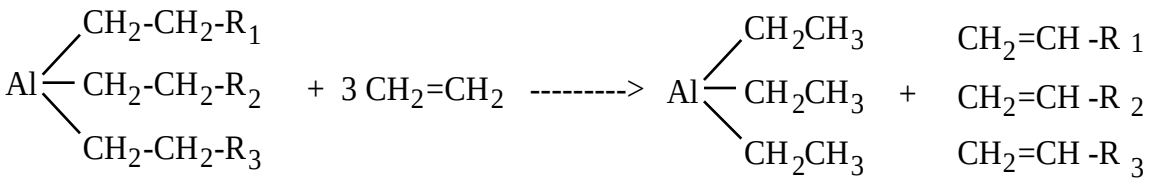
$$Al + 3/_2H_2 + 3\ C_2H_4 \text{ -------> } Al(C_2H_5)_3$$

La segunda etapa, llamada de crecimiento, es la adición controlada de etileno sobre cada uno de los grupos alquilos.



La reacción se produce a 100-120°C y a alta presión (10-300 atm) en presencia de un solvente. Es una reacción muy exotérmica que requiere un buen control del balance térmico. El peso molécula de las cadenas R sigue con distribución de tipo Poisson, como para la polimerización del óxido de etileno.

La tercera etapa, llamada de desplazamiento, consiste en "desplazar" los grupos alquilos R.



Esta reacción ocurre en varias etapas y es reversible. Se realiza en general a 90-120°C en presencia de un catalizador de níquel, lo que permite reducir la recombinación de las olefinas, la cual puede ocurrir a más alta temperatura. Muchas variantes existen, incluso con otras olefinas que el etileno y otros organometálicos.

El cuarto proceso es la polimerización catalítica del etileno a 200-300°C y 50-200 atmosferas. Los catalizadores empleados son organometálicos de aluminio, galio, litio, hafnio, berilio, etc. La combinación de este tipo de proceso con plantas de alquilación (bajo peso molecular) y disproporcionación (alto peso molecular), permite obtener un alto rendimiento en el corte de alfa-olefinas de interés (C10-C18).

II.3.4. olefinas isomerizadas

Desde el punto de vista histórico los tri- tetra-, y pentámeros del propileno son de primera importancia en la fabricación de cadena alquil o de base lipofílica para surfactante. Aunque se hayan eliminado del mercado de los detergentes en polvo (por no ser biodegradables) en Europa y Norte América, todavía se siguen produciendo en numerosos paises.

El propileno proviene de los cortes C3 de vapor craqueo y de craqueo catalítico. Los procesos son muy variados y corresponden a las reacciones de fabricación de gasolina de síntesis. El catalizador empleado tiene un carácter ácido (ácido fosfórico, fluoruro de cinc, óxido de boro) sobre un soporte de alúmina o sílice variando según los procesos; la polimerización se produce a alta presión (10-50 atm) y a la temperatura baja (20-150°C).

II.4. SUSTANCIAS INTERMEDIARIAS

En adición a las materias primas vistas en las secciones anteriores, se deben considerar los grandes intermediarios que son la base de la fabricación de los surfactantes. De una parte el óxido de etileno que es el elemento hidrofílico de base de los surfactantes noiónicos, y de otra parte los grupos lipofílicos con un anclaje de tipo OH o NH que permite amarrar un grupo.

II.4.1. Oxido de etileno y derivados

El óxido de etileno fue descubierto por Würtz en 1859. Para fabricarlo, Würtz combinó el etileno con el ácido hipocloroso para producir el hidroxicloro etileno, al cual se remueven los grupos Cl y OH para llegar al óxido de etileno.

$$CH_2{=}CH_2 + HOCl \text{ ----> } CH_2Cl\text{-}CH_2OH$$

$$2CH_2Cl\text{-}CH_2OH + Ca(OH)_2 \text{ ----> } CaCl_2 + 2H_2O + 2H_2C\overset{O}{\diagup\!\diagdown}CH_2$$

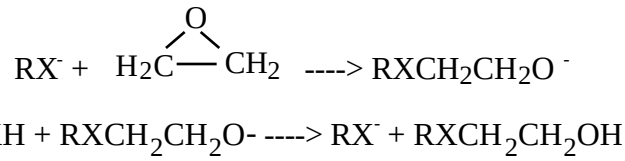
Wurst dijo que no se podía combinar directamente el oxígeno y el etileno para producir óxido de etileno, lo que quedó verdadero durante algo como 80 años. Actualmente se utiliza un proceso de oxidación directa del etileno con aire sobre un catalizador de plata a 250-300°C y 10-20 atmósferas. las concentraciones de etileno y de oxígeno se mantienen bajas para evitar explosiones y para reducir las reacciones secundarias de combustión total (CO_2) o de isomerización en acetaldehido (CH_3CHO).

La estructura del óxido de etileno se ha estudiado extensivamente. El ciclo triatómico está sometido a esfuerzos considerables ya que los ángulos son netamente diferentes de los que se encuentran en compuestos orgánicos. El ángulo COC es de 61° o sea 30° menos que aquel del enlace π, y 50° menos que el ángulo COC del dimetil éter. El enlace C-C tiene una longitud 1,47 Å intermedia entre un simple enlace C—C (1,55 Å) y un doble enlace C=C (1,35 Å). De esta estructura inestable proviene su alta reactividad y su peligrosidad.

El óxido de etileno puede combinarse con sustancias que contienen un hidrógeno labil (grupos OH, NH...), y puede policondensarse sobre sí mismo para formar una cadena poliéster.

La reacción de combinación de óxido de etileno sobre una molécula con hidrógeno labil RXH procede en dos etapas.

En condiciones básicas la sustancias RXH se ioniza parcialmente para producir aniones RX^- los cuales reaccionan con óxido de etileno en un ataque nucleófilo (lento), seguido de un intercambio de protón (rápido).



Las demás moléculas de óxido de etileno pueden o bien condensarse sobre las moléculas RXH o bien sobre la extremidad OH de la molécula que contiene ya un grupo óxido de etileno. Esto depende de las concentraciones y de la reactividad relativa de los aniones RX y $RXCH_2CH_2O^-$

El óxido de etileno reacciona con una gran variedad de moléculas de forma general RXH donde X es un heteroátomo o un grupo polar.

Grupo RX^- más ácido que $RXCH_2CH_2O^-$

Alquilfenoles RC_6H_4OH
Mercaptanos RSH
Acidos carboxílicos RCOOH

Grupo RX^- de igual acidez al $RXCH_2CH_2O^-$

Alcohol ROH
Amida $RCONH_2$
Agua H_2O: da glicol y polietilenglicol

Grupo RX^- menos ácido que $RXCH_2CH_2O^-$

Amoníaco NH_3 da etanol-aminas
Aminas RNH_2 da mono y di-etanol amina (lentamente polietoxiamina).

Si el grupo RX^- es más ácido que el grupo $RXCH_2CH_2O^-$, el óxido de etileno se combina con todos los aniones RX^- antes de policondensarse.

En el segundo caso (agua, amida, alcohol) existe una competencia entre los diferentes aniones, y por lo tanto se obtiene una amplia distribución de peso molecular.

La condensación sobre aminas se hace en dos etapas. La primera en medio ácido para formar la mono o dietanol amina; la segunda en medio alcalino para policondensar el óxido de etileno. El óxido de propileno puede producir reacciones semejantes; sin embargo tiene poca importancia en la fabricación de surfactantes puesto que la cadena polióxida de propileno tiene un carácter lipofílico. Se utiliza solamente en ciertos surfactantes poliméricos de tipo *block*.

II.4.2. Alcoholes lineales

Los alcoholes lineales con 12-16 átomos de carbono han sido utilizados desde décadas como base de los éster-sulfatos, surfactantes para lavaplatos a mano, champúes, pasta de diente y baño de espuma.

Los alcoholes grasos pueden obtenerse por hidrogenación de los ácidos grasos correspondientes. Por ejemplo se fabrica el dodecil alcohol por hidrogenación del aceite de coco que contiene aproximadamente 50% de ácido láurico (C12).

Existen tres tipos de métodos para fabricar sintéticamente los alcoholes lineales. El primero consiste en hidrolizar un medio ácido el complejo tri-alquil aluminio obtenido por la reacción de oligomerización de Ziegler (véase II.3.3.2), previa oxidación.

$$Al\left(\begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2\text{-}R_1 \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}R_2 \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}R_3 \end{array}\right) + 3/2\ O_2 \text{ ------> } Al\left(\begin{array}{l} OCH_2\text{-}CH_2\text{-}R_1 \\ OCH_2\text{-}CH_2\text{-}R_2 \\ OCH_2\text{-}CH_2\text{-}R_3 \end{array}\right)$$

$$Al\left(\begin{array}{l} OCH_2\text{-}CH_2\text{-}R_1 \\ OCH_2\text{-}CH_2\text{-}R_2 \\ OCH_2\text{-}CH_2\text{-}R_3 \end{array}\right) + 3\ H_2O\ (\text{ácido}) \text{ -----> } \begin{array}{l} R_1CH_2CH_2OH \\ R_2CH_2CH_2OH + Al(OH)_3 \\ R_3CH_2CH_2OH \end{array}$$

Este proceso fue también descubierto por Ziegler, y desarrollado por la compañía CONOCO bajo el nombre ALFOL (alfa-olefina alcohol).

El segundo proceso es el de hidroformilación de olefinas, llamado proceso OXO. Consiste en adicionar un aldehido (-CHO) o un carbinol (-CH2OH) sobre un carbono primario o secundario mediante reacción de la olefina con monóxido de carbono e hidrógeno.

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \text{ ----> } RCH(CH_3)CHO + RCH_2CH_2CHO$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + 2H_2 \text{ ----> } RCH(CH_3)CH_2OH + RCH_2CH_2CH_2OH$$

Es el proceso industrial más importante y existe en muchas variantes. El catalizador es en general un compuesto carbonilo de cobalto tal como CO2(CO). Las condiciones típicas son 100-200°C, 150-200 atmósferas. La reacción es exotérmica y se debe tener un dispositivo de remoción del calor de reacción.

El último proceso de síntesis de alcoholes es el de oxidación selectiva de las parafinas con ácido bórico anhídrido bórico, y óxido bórico a 160-200°C. Se utiliza para utilizarla para producir un alcohol lineal secundario.

$$CH_3(CH_2)_nCH_3 + H_3BO_3 \text{ ----> } \left[\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_m \\ CH_3(CH_2)_p \end{array}\right\rangle CH\text{-}O\text{-}B\Big]_3 + 3/2\ H_2O$$

$$\text{----> } \left.\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_m \\ CH_3(CH_2)_p \end{array}\right\rangle CH\text{-}O + H_3BO_3$$

II.4.3. Acidos carboxilicos sintéticos

En ciertos paises, particularmente en Europa del este, el mercado de grasas animales no es suficiente para la demanda de ácidos grasos y se producen estos por oxidación de parafinas.

La oxidación se realiza con aire a 100°C con un catalizador de permanganato. Se puede también producir ácidos grasos de síntesis por oxidación directa. Métodos con ozono o ácido nítrico son demasiado costosos para que el producto pueda competir con los ácidos grasos naturales. Todavía no se ha encontrado un proceso económico de oxidación de las olefinas largas con aire.

Título: **Surfactantes Generalidades y Materias primas**	
Autor: Jean-Louis Salager y Alvaro Fernández	
Referencia: Cuaderno FIRP N° 301PP	
Fecha (marzo 2004)	
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA	

Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP están destinados a docentes y estudiantes. Pueden descargarse y reproducirse solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
e-mail : firp@ula.ve
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
http://www.firp.ula.ve