



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN
SURFACTANTE TIPO GEMELO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

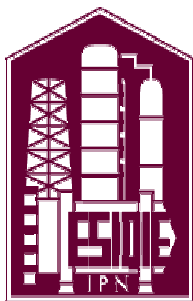
MAESTRO EN CIENCIAS

CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A

JULIÁN SUSTERSICK CAÑAS

DIRECTOR DE TESIS: Dra. MA. ELENA NAVARRO CLEMENTE



México, D. F.

Junio de 2004



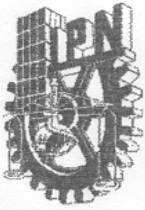
INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de **México, D.F.** el día **10** del mes **junio** del año **2004**, el (la) que suscribe **Julián Sustersick Cañas** alumno (a) del programa de **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química** con numero de registro **B010821** adscrito a la **Escuela Superior de Ingeniería Química** manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la de dirección **Dra. Ma. Elena Navarro Clemente** y ceden los derechos del trabajo intitulado **Síntesis de un Surfactante Tipo Gemelo**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección suster11@hotmail.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Julián Sustersick Cañas



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 11:30 horas del día 4 del mes de Junio del 2004 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE

Para examinar la tesis de grado titulada:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE UN SURFACTANTE TIPO GEMELO"

Presentada por el alumno:

SUSTERSICK

Apellido paterno

CAÑAS

materno

JULIAN

nombre(s)

Con registro: B

0	1	0	8	2	1
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

Ma. Elena Navarro Clemente

DRA. MARIA ELENA NAVARRO CLEMENTE

Tatiana Timoshina Lukianova

DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA

Roberto Limas Ballesteros

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

Jin-an Wang Yan

DR. JIN-AN WANG YAN

Refugio Rodriguez Vazquez

DRA. REFUGIO RODRIGUEZ VAZQUEZ

Miguel Angel Valenzuela Zapata

DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a dios (chuchito) a mamá maría, por estar siempre conmigo, por cuidarme durante este proceso de preparación, ayudarme a conseguir un objetivo propuesto y terminar con bien una etapa mas de vida.

A la Dra. Ma. Elena Navarro Clemente, es una de las personas a la cual le agradezco y me siento contento de haber trabajado con ella, por darme un consejo y su apoyo cuando lo necesite y ayudarme en la finalización de este trabajo.

A mi madre que siempre estuvo esperándome, la cual me motiva emocionalmente para seguir adelante, gracias mamita por tu apoyo y comprensión, te quiero mucho.

A mis hermanos (Rubén e Iván) y mi cuñada (Gela), por el apoyo que siempre me han brindado, el cariño y cuando los necesite ahí estaban para darme un consejo y fuerzas para seguir adelante en esta etapa. Claro no puede faltar esa personita que ha llevado felicidad a mi casa y que quiero mi sobrinita angealy.

A mi Padre Julián Sustersick Toledo, le agradezco mucho su apoyo para poder cumplir este objetivo, es una persona dura, pero he aprendido mucho de eso padre. Ya vez papá lo logre gracias te quiero.

A mis amigos del D.F.(Hugo, Alma, Edgar, Brenda) que siempre me apoyaron y con los que convive, a mis amigos de laboratorio (Rubén, Frank) por los momentos gratos y que me brindaron su amistad, a mis amigos de CAM (Marco, Brenda, Paco, Sandra, Arely) por su apoyo y los consejos que me dieron cuando lo necesite, por la amistad que me brindaron incondicional gracias.

Al Dr. Roberto Limas Ballesteros por haber confiado en mi. Al **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL** por brindarme la preparación y el apoyo en las becas PIFI en Institucional.

CONTENIDO

INDICE DE TABLAS

INDICE DE FIGURAS

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCION

	PÁGINA
1 GENERALIDADES	
1. Antecedentes	1
1.1 Clasificación de los surfactantes	3
1.2 Clasificación de los surfactantes en base al grupo hidrófilo	4
1.2.1 Surfactantes aniónicos	5
1.2.2 Surfactantes catiónicos	7
1.2.3 Surfactantes no-Iónicos	8
1.2.4 Surfactantes zwitteriónicos	10
1.3 Grupo Hidrófobo	11
1.4 Surfactantes Gemelos	12
1.5 Síntesis de Surfactantes	14
1.6 Propiedades de los Surfactantes	16
1.7 Aplicación de los Surfactantes en la Remediación de Suelos	19
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Purificación de los reactivo empleados para el desarrollo de los surfactantes	24
2.2 Esquema de reacciones	24
2.2.1 Diagrama de flujo de las reacciones	27

2.3	Obtención de las cetonas $[(C_nH_{2n+1})_2CO]$ (1), (2) y (3)	28
2.4	Conversión de las cetonas a cetales $(R_2C_nO_mH_o)$ (4), (5) y (6)	29
2.4	Obtención de sulfonas $(R_2C_nH_oO_mS_2)$ (7), (8) y (9)	29
2.5	Introducción del grupo zwitterión $(R_2C_nH_oO_mS_2)$ (10), (11) y (12)	30
2.6	Medición de la concentración micelar crítica	30
2.6.1	Determinación de la CMC del surfactante por el método del levantamiento del anillo	31
2.6.2	Determinación de la CMC del surfactante por UV-visible	32

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Purificación de los ácidos grasos	33
3.2	Obtención de cetonas	33
3.2.1	Reacción del ácido esteárico (1)	34
3.2.2	Reacción del ácido láurico (2)	36
3.2.1	Reacción del ácido octanoico (3)	39
3.3	CONVERSIÓN DE LAS CETONAS A CETALES	42
3.3.1	Obtención de 2,2-Diheptadecil-1,3-Dioxan-4-metanol-5-ol (4)	42
3.3.2	Obtención de 2,2-Diundecil-1,3-Dioxan-4-metanol-5-ol (5)	45
3.3.3	Obtención de 2,2-Diheptil-1,3-Dioxan-4-metanol-5-ol (6)	47
3.4	INTRODUCCIÓN DEL GRUPO SULFONILO	50
3.4.1	Obtención de (2,2-Diheptadecil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-dimetanosulfonato (7)	50
3.4.2	Obtención de (2,2-Diundecil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-dimetanosulfonato (8)	53
3.4.3	Obtención de (2,2-Diheptil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-dimetanosulfonato (9)	55
3.5	INTRODUCCIÓN DEL GRUPO ZWITTERIÓNIC	57

3.5.1	Obtención de (2,2-Diheptadecil-1,3-dioxan-4-il) metil-4,5-bistrietilamoniosulfonato (10)	58
3.5.2	Obtención de (2,2-Diundecil-1,3-dioxan-4-il) metil-4,5-bistrietilamoniosulfonato (11)	60
3.5.3	Obtención de (2,2-Diheptil-1,3-dioxan-4-il) metil-4,5-bistrietilamoniosulfonato (12)	62
3.6 MEDICIÓN DE LA CMC		63
CONCLUSIONES		70
RECOMENDACIONES		71
BIBLIOGRAFÍA		72
INDICE DE TABLAS		
1.1	Aplicación y características de los surfactantes	4
1.2	Grupos hidrófilos más comunes en los surfactantes	5
1.3	Grupos hidrófobos	12
1.4	Síntesis de algunos surfactantes	15
3.1	Señales de las cetonas en IR, RMN ^1H y ^{13}C	42
3.2	Señales de los cetales en IR, RMN ^1H y ^{13}C	50
3.3	Señales de la sulfona en IR, RMN ^1H y ^{13}C	57
3.4	Señales del zwitteriónico en IR, RMN ^1H y ^{13}C	62
3.5	Datos experimentales de CMC y ΔG_{mic}	67
3.6	Datos de referencia	69
INDICE DE FIGURAS		
FIGURA 1.1	Ejemplo de una micela	2
FIGURA 1.2	Estructura del surfactante gemelo	12
FIGURA 1.3	Micelización de un surfactante	17
FIGURA 1.4	Diagrama de un proceso abiótico	21

FIGURA 2.1 CMC determinada por tensión superficial y UV	30
FIGURA 3.1 IR de la cetona 18-pentatriacontanona (1)	35
FIGURA 3.2 RMN ¹ H de la 18-pentatriacontanona (1)	36
FIGURA 3.3 RMN ¹³ C de la 18-pentatriacontanona (1)	36
FIGURA 3.4 IR de la cetona 12-etaeicosanona (2)	38
FIGURA 3.5 RMN ¹ H de la cetona 12-etaeicosanona (2)	38
FIGURA 3.6 RMN ¹³ C de la cetona 12-etaeicosanona (2)	39
FIGURA 3.7 IR del compuesto 8-tetradecanona (3)	40
FIGURA 3.8 RMN ¹ H del compuesto 8-tetradecanona (3)	41
FIGURA 3.9 RMN ¹³ C del compuesto 8-tetradecanona (3)	41
FIGURA 3.10 IR de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxano-1,5-hidroxi (4)	43
FIGURA 3.11 RMN ¹ H de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxano-1,5-hidroxi (4)	44
FIGURA 3.12 RMN ¹³ C de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxano-1,5-hidroxi (4)	44
FIGURA 3.13 IR de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-hidroxi (5)	46
FIGURA 3.14 RMN ¹ H de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-hidroxi (5)	46
FIGURA 3.15 RMN ¹³ C de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-hidroxi (5)	47
FIGURA 3.16 IR de 3,3-dioctanoil-3,4-dioxolano-1,5-dihidroxi (6)	48
FIGURA 3.17 RMN ¹ H de 3,3-dioctanoil-3,4-dioxolano-1,5-dihidroxi (6)	49
FIGURA 3.18 RMN ¹³ C de 3,3-dioctanoil-3,4-dioxolano-1,5-dihidroxi(6)	49
FIGURA 3.19 IR de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (7)	51
FIGURA 3.20 RMN ¹ H de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (7)	52
FIGURA 3.21 RMN ¹³ C de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (7)	52
FIGURA 3.22 IR de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (8)	53
FIGURA 3.23 RMN ¹ H de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (8)	54
FIGURA 3.24 RMN ¹³ C de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (8)	54
FIGURA 3.25 IR de 3,3-dioctanoil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (9)	55
FIGURA 3.26 RMN ¹ H de 3,3-dioctanoil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (9)	56
FIGURA 3.27 RMN ¹³ C de 3,3-dioctanoil-3,4-dioxolano-1,5-dimetanosulfonato (9)	56
FIGURA 3.28 IR de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxolano-1,5-ditrietilamonio- metanosulfonato (10)	58

FIGURA 3.29 RMN ^1H de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxolano-1,5-ditrietilamonio- metanosulfonato (10)	59
FIGURA 3.30 RMN ^{13}C de 3,3-diheptadecil-3,4-dioxolano-1,5-ditrietilamonio- metanosulfonato (10)	59
FIGURA 3.31 IR de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-ditrietilamonio-metanosulfonato (11)	60
FIGURA 3.32 RMN ^1H de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-ditrietilamonio- metanosulfonato (11)	61
FIGURA 3.33 RMN ^{13}C de 3,3-dietadecil-3,4-dioxolano-1,5-ditrietilamonio- metanosulfonato (11)	61
FIGURA 3.34 Barrido UV-visible del surfactante	64
FIGURA 3.35 Gráfica por el método de UV-Visible del surfactante	65
FIGURA 3.36 Gráfica de la Tensión Superficial obtenida por el método del Anillo	66
FIGURA 3.37 CMC Vs n-metilenos	67
FIGURA 3.38 ΔG_{mic} Vs n- metilenos	68
FIGURA 3.39 CMC vs n-carbonos	69

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al sintetizar surfactantes del tipo de los llamados gemelos (dos grupos hidrófilos, un espaciador y dos grupos hidrófobos), con el propósito de ser utilizados para la remediación de suelos, utilizando como materia prima ácidos grasos saturados (ácido esteárico, laúrico y octanoíco). Se convirtieron en cetonas de tal forma que los compuestos cuenten con dos fragmentos hidrofóbicos.

Las cetonas se convirtieron a cetales por medio de la reacción con polialcoholes, ya que de esta manera se pudo contar con dos sitios activos en donde se introdujo la sulfona y por último la trietilamina para obtener surfactantes zwitteriónicos.

Se obtuvieron 12 compuesto que varían ya sea en la longitud de la cadena hidrófoba o en el fragmento polar que contienen dos grupos hidrófobos y dos hidrófilos.

En cada etapa y en cada producto obtenido se realizaron pruebas de caracterización por RMN de ^1H y de ^{13}C , espectrometría infrarroja. El rendimiento en cada reacción fue superior al 60%.

Con cada uno de los compuestos que fueron solubles en hexano, se realizaron pruebas de tensión superficial por medio del método del anillo DuNouy para determinar la concentración micelar crítica (CMC).

Por otro lado, se midió la absorbancia por medio de espectroscopia de uv-visible para determinar la CMC y comparar los resultados obtenidos por medio de la tensión superficial.

Con los datos de la CMC que se encuentra entre $(1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-4} \text{ mol/l})$ se calculó la energía libre de micelización (ΔG_m) obteniéndose valores de $(-19 \text{ a } -26 \text{ J/mol})$.

ABSTRACT

In this work the results are presented obtained to surfactants synthesized of the type of the geminis calls (two hydrophilic groups, an spacer and two hydrophobic groups), with the purpose of being used for the remediation of soils, using as matter prevails saturated fatty acids (stearic, lauric and octanoic acid). It to become at ketones in such a way that the compounds have two fragments hydrophobic.

The ketones became to ketals by means of the reaction with polyalcohols, since this way it could have two active places where the sulphone was introduced and lastly the triethylamine to obtain surfactantes zwitterionics.

They were obtained 12 compound that vary whether in the length of the hydrophobic chain or in the polar fragment that contain two hydrophobic groups and two hydrophilic.

In each phase and in each product obtained tests of characterization were carried out by RMN of ^1H and of ^{13}C , spectrometry infrared. The performance in each reaction was greater of the 60%.

With each one of the compound that they were solubles in hexane, tests of superficial tension through the method of the ring were carried out DuNouy to determine the micelar critical concentration (CMC).

On the other hand, was measured the absorbance through spectroscopy of uv-visible to determine the CMC and to compare the results obtained through the superficial tension.

With the data of the CMC that is found among (1×10^{-3} - 9×10^{-4} mol/l) was calculated the free energy of micellization (ΔG_m) being obtained values of (-19 a -26 J/mol).

INTRODUCCIÓN

Los surfactantes presentan una amplia variedad de aplicaciones en productos de uso común como; en fluidos de perforación, jabones, shampoos, pinturas, fármacos y procesos alimenticios.

Estos compuestos también se han utilizado en la remediación del medio ambiente (aguas y suelos), ya que poseen una estructura molecular característica que le permite la formación de micelas.

En la última década se ha ido incrementando el estudio del uso de surfactantes en la remediación de suelos contaminados ya que se ha encontrado que estos pueden reducir la tensión interfacial y producir así la solubilización de contaminantes.

El tipo de surfactantes utilizados para la remediación de suelos presenta una gran variedad, principalmente se han utilizado los surfactantes no-iónicos.

Sin embargo, en los últimos trece años se ha descubierto un tipo de surfactante que poseen mejores propiedades, su costo es mucho menor y también es más adecuado para su uso en el medio ambiente por su grado de biodegradabilidad, tal es el caso de los surfactantes gemelos.

De acuerdo con lo anterior, el presente proyecto se basó en la síntesis de surfactantes gemelos, lo cual se hizo tomando en cuenta algunas de las características de los que se utilizan para la remediación de suelo; concentración micelar crítica (CMC), tensión superficial, longitud de la cadena hidrocarbonada y peso molecular.

1. GENERALIDADES

1. ANTECEDENTES

A lo largo del extenso espectro de temas relacionados con las superficies y coloides, hay uno que se refiere a las especies químicas que tienen una propensión especial a localizarse (o sea, adsorberse) en la interfase de dos soluciones no miscibles, o para formar agregados coloidales en solución a concentraciones molares muy bajas. A estos materiales se les ha dado el nombre general de agentes de superficie activa o tensoactivos (surfactantes).¹

Gran parte de la humanidad está familiarizada con el uso de los surfactantes como agentes de limpieza tales como jabones y detergentes, pero también son utilizados frecuentemente en preparaciones de cosméticos, fármacos y productos alimenticios, estos también suelen ser utilizados en procesos industriales, cromatografía, análisis de suelos, catálisis, etc.

Los surfactantes consisten de moléculas asimétricas que poseen dos regiones, una cadena larga no polar y una extremidad polar. Esta estructura molecular le permite presentar ciertas características:

- ❖ Son compuestos que contienen grupos con solubilidad opuesta, por un lado una cadena hidrocarbonada soluble en disolventes no polares, normalmente llamado grupo liofóbico (hidrófobo) y del lado opuesto un grupo funcional que tiene una atracción fuerte hacia disolventes polares, este grupo es llamado liofílico (hidrófilo).¹
- ❖ Son solubles en un sistema líquido de por lo menos una fase.
- ❖ Cuando la concentración del surfactante en la solución excede cierto valor llamado concentración micelar crítica (CMC), forman un agregado llamado micela.¹

La principal forma de interacción con solutos no-polares es la encapsulación micelar, que proporciona desde el interior de la micela un micro-ambiente no polar.

En el agua, el surfactante forma una emulsión de **micelas**: grupos de unas 100 a 200 moléculas de surfactante con sus “cabezas” polares en la superficie del agrupamiento y sus “colas” hidrófobas (las cadenas de hidrocarburo) en el interior. La micela (figura 1) es una partícula estable porque los grupos hidrófilos están unidos por puentes de hidrógenos al agua que los rodea, mientras que los grupos hidrófobos están protegidos en el interior de la micela e interactúan con otros grupos hidrófobos.²

Las interacciones con especies polares son principalmente a través de la unión con hidrógeno y fuerzas electrostáticas.¹

Las grasas o aceites no se eliminan fácilmente con agua, debido a que la grasa es hidrófoba y por lo tanto insoluble en agua. Sin embargo cuando se adiciona un surfactante, la cadena larga del hidrocarburo que contiene éste se disuelve en la grasa y la cabeza hidrófila queda en la superficie de la misma. Cuando esta superficie se cubre con muchas moléculas del surfactante se puede formar una micela con una diminuta gota de grasa en su centro. Esta gota se suspende con facilidad en agua porque está cubierta de los grupos hidrófilos del surfactante. (figura 1.1).²

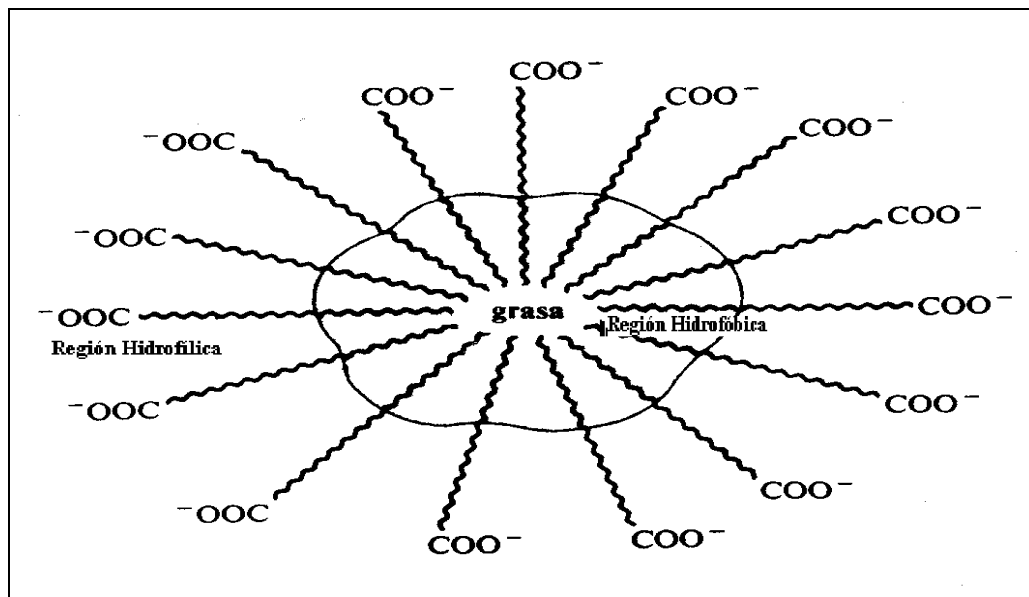


Figura 1.1 Micela.

La mezcla resultante de dos fases inmiscibles (grasa y agua), con una fase dispersa en forma de pequeñas gotas, se llama **emulsión**. Se dice entonces que la grasa se ha **emulsificado** por la solución del surfactante.²

Por otro lado, la presencia de surfactantes en algunas reacciones orgánicas pueden aumentar o disminuir el grado de conversión, en algunas disoluciones pueden crear o frenar la formación de espuma, suspender un sólido en agua o precipitar a éste. La habilidad para realizar este tipo de cambios, depende de dos propiedades fundamentales la adsorción y la formación de micelas.³

La capacidad de solubilización de los surfactantes está relacionada con la presencia de ambos grupos hidrófilo e hidrófobo dentro de su estructura molecular, la cual permite al surfactante interactuar con ambas sustancias polares y no polares. La solubilidad de los surfactantes en agua también depende de la temperatura.^{4,5}

1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES

Los surfactantes pueden ser clasificados de varias formas, dependiendo muchas veces del interés del usuario, por lo que uno de los esquemas más comunes de la clasificación es considerando su aplicación:

- Emulsificantes.
- Tensoactivos.
- Agentes espumantes.
- Agentes humectantes.
- Dispersantes.

Las características de los surfactantes pueden clasificarse de acuerdo a sus aplicaciones como se mencionan en la tabla 1.1, pero tal clasificación es una desventaja ya que no indica nada sobre la naturaleza química del surfactante.¹

Tabla 1.1 Aplicación y características de los surfactantes

APLICACIÓN	CARACTERÍSTICA
Detergencia	Baja CMC, estabilidad del pH, biodegradable y buenas propiedades espumantes
Emulsificación	Adecuado HLB*, aplicación segura ambientalmente y biológicamente
Lubricación	Adsorción en superficies
Mineral	Adsorción adecuada sobre minerales, bajo costo
Farmacéutica	Biocompatibilidad, toxicidad baja
Recuperación del petróleo	Propiedades humectantes, formar micro emulsiones, propiedades de adsorción, frenar las emulsiones después de la recuperación de aceites

*HLB: Alto balance hidrófilo y liófilo¹

Los surfactantes también pueden clasificarse de acuerdo a alguna característica física, tal como su solubilidad en el agua o aceite y su estabilidad en ambientes rigurosos.

Alternativamente, algún aspecto de la estructura química de los materiales en cuestión puede servir como base primaria para una clasificación, un ejemplo es el tipo de grupo hidrófilo e hidrófobo, de acuerdo a esta clasificación nos daría más información sobre el surfactante.¹

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES EN BASE AL GRUPO HIDRÓFILO

La clasificación química más común de agentes de superficie activa se basa en la naturaleza del hidrófilo.

El grupo hidrófilo (cabeza) puede ser iónico o altamente polar, de tal manera que éste pueda actuar como funcionalidad de la solubilización en disolventes polares. Los principales grupos hidrófilos que se encuentran en los surfactantes se mencionan en la tabla 1.2.¹

Tabla 1.2 Grupos hidrófilos más comunes en los surfactantes¹

Sulfonato	$R-SO_3^-M^+$
Sulfato	$R-OSO_3^-M^+$
Carboxilato	$R-COO^-M^+$
Fosfato	$R-OPO_3^-M^+$
Amonio	$R_xH_yN^+X^-$ (x=1-3, y=4-x)
Amonio cuaternario	$R_4N^+X^-$
Betaínas	$RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
Sulfobetaínas	$RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$
Polioxietileno	$R-OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$
Polipéptido	$R-NH-CHR-CO-NH-CHR'-CO----CO_2H$
Poliol	Sorbitan, glicerol (C ₃ H ₈ O ₃), etilenglicol (C ₂ H ₆ O ₂) etc.
Poliglicidil	$R-(OCH_2CH(CH_2OH)CH_2)_n---$ $OCH_2CH(CH_2OH)CH_2OH$

R: Grupo hidrófobo, M: Especie inorgánica, X: Haluro, acetato, etc.

1.2.1 SURFACTANTES ANIÓNICOS

El grupo hidrófilo puede llevar una carga negativa tal como en el ión carboxilato (RCOO⁻), el ión sulfonato(RSO₃⁻) o el ión sulfato(ROSO₃⁻).

Algunos ejemplos de surfactantes comerciales con grupos hidrófilicos se mencionan enseguida.⁶

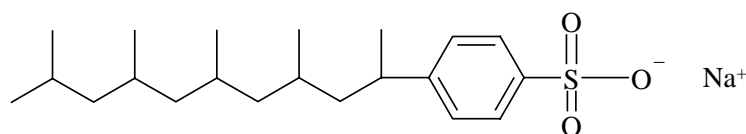
Las sales de sodio y potasio de ácidos grasos de cadena recta de menos de 10 átomos de carbono son muy solubles para actividad superficial, pero de más de 20 átomos de carbono son insolubles para utilizarse en medio acuosos.⁶

Estos se preparan por reacciones de neutralización de ácidos grasos o por saponificación de triglicéridos.²

Las desventajas que se han encontrado al utilizar este material es que los jabones son insolubles en agua cuando hay iones metálicos divalentes y trivalentes, se vuelve insoluble rápidamente con los electrolitos y son inestables a pH menores a 7.

Los derivados de los alquilbencensulfonatos lineales son especies en las que hay una distribución de anillos bencénicos al azar a lo largo de una cadena lineal. La longitud de la cadena de la mayoría de compuestos es de 12 átomos de carbono.⁶

Son solubles en agua y se ionizan completamente. La solubilidad no se ve afectada por el pH, no importa la dureza del agua. Son resistente a la hidrólisis en ácidos o álcalis calientes. Sus sales de sodio no son solubles en disolvente orgánicos excepto los alcoholes.



Surfactante aniónico: Alquilbencensulfonato

Los sulfonatos de α -olefinas se producen por la reacción de SO_3 con α -olefinas lineales. Se ha encontrado que son más biodegradables que los derivados de benceno y son menos irritantes a la piel por lo que se están introduciendo en detergentes líquidos.

El éster sulfosuccinato es soluble en disolventes orgánicos y agua incluyendo hidrocarburos. Se puede utilizar cuando se evita la presencia de electrolitos. Una desventaja es que se hidroliza por soluciones alcalinas y ácidas calientes.⁶

Se utiliza como agente humectante para pinturas, tinta de impresión, textiles y emulsiones agrícolas.¹

Los alcoholes de cadena lineal sulfatados se obtienen de la sulfatación del aceite de coco, o de alcoholes de olefinas. Se producen a temperatura ambiente con ClSO_3H o con vapor de SO_3 .

Una desventaja es que se hidrolizan fácilmente en medio ácido caliente. Las sales de sodio se utilizan en detergentes para baja temperatura. Los alcoholes primarios de 16 a 20 átomos

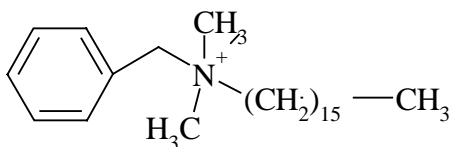
de carbono se usan junto con los derivados del benceno en detergentes que forman alta espuma.⁶

1.2.2 SURFACTANTES CATIONICOS

Son especies cationicas cuando el grupo hidrófilo, tiene una carga positiva como por ejemplo los haluros de amonio cuaternario ($R_4N^+Cl^-$).

Estos surfactantes que contienen un grupo con carga positiva son compatibles con los no-iónicos y zwitteriónicos. Se adsorben sobre superficies sólidas (la cual está cargada negativamente), y pueden impartirle características especiales al sustrato. Esta absorción hace posible la formación de emulsiones con el contacto de sustratos cargados negativamente.⁶

Muchos de estos compuestos no son compatibles con surfactantes aniónicos, generalmente son mas caros que los aniónicos o no-iónicos y muestran poca detergencia.



Surfactante cationico: Cloruro de bencilcetildimetilamonio

Algunos derivados comerciales se describen enseguida:

Las aminas de cadena larga y sus sales se obtienen de ácidos grasos de animales y vegetales. Se adsorben fuertemente sobre la mayoría de superficies, son muy soluble y estable en soluciones ácidas. Actúa como agente emulsificante a pH arriba de 7 y se utiliza también como inhibidores de la corrosión en superficies de metales.⁶

Para las aminas de cadena largas polioxietilenados no se requiere de una solución ácida para solubilizarse en agua. Las sales de bajo peso molecular son solubles en agua mientras

que las de alto peso molecular son solubles en aceite. Estos compuestos muestran solubilidad inversa en agua caliente.

Se utilizan como agentes emulsificantes en herbicidas, insecticidas, abrillantadores y emulsiones de ceras.

El derivado del óxido de amina generalmente es el óxido de la N-aquildimetilamina. Este compuesto forma sales con aniones lo cual lo convierte en una especie más activa que el aniónico o que el óxido de la amina.

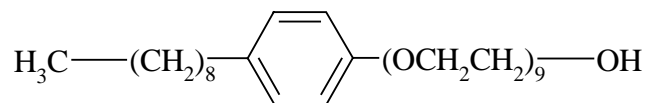
Es un estabilizador de espuma a bajas concentraciones, incrementa la viscosidad del shampoo y se usa como estabilizador de espuma en detergente y en el jabón lavatrastes líquido.⁶

1.2.3 SURFACTANTES NO-IÓNICOS

Cuando el grupo hidrófilo no tiene carga pero obtiene la solubilidad en el agua por grupos altamente polares como el polioxietileno (-OCH₂CH₂O-) o grupos poli-ol se clasifican como surfactantes no-iónicos.¹

Estos compuestos son compatibles con todo los tipos de surfactantes. Son materiales activos 100% libres de electrolitos. Pueden ser resistentes a aguas duras, a cationes metálicos polivalente, a concentraciones altas de electrolito. Son solubles en disolventes orgánicos y agua, incluyendo hidrocarburos.⁶

Se considera que una desventaja que presentan, es que generalmente son líquidos o pastas y solamente en pocas ocasiones son sólidos. Se ha visto también que forman poca espuma, aunque en ciertas ocasiones ésto es una ventaja.



Surfactante no iónico: Nonoxynol

Enseguida se presentan algunos surfactantes comerciales no iónicos y sus características.

Los compuestos alquifenoles polioxietilenados son derivados principalmente del disobutileno, del trímero de propileno o del tetrámero de propileno. La longitud del grupo alquilo sobre el fenol o el del polioxietileno puede variar, lo cual da como resultado un amplio rango de productos que varían en solubilidad, van desde insolubles en agua hasta miscibles en agua o solubles en hidrocarburos alifáticos. Una gran desventaja es que son más resistentes a la biodegradación que otros tipos de no-iónicos.⁶

Se utilizan principalmente en industrias por su baja biodegradación como agente emulsificante.

Los alcoholes de cadena recta y los alcoholes etoxilados son principalmente derivados del aceite de coco.

Las ventajas que presentan estos compuestos es que son más fácilmente biodegradable que los alquifenol etoxilados, son más resistente a la hidrólisis en soluciones alcalinas calientes y son más solubles que los correspondiente etoxilados de los ácidos grasos.

Los mercaptanos polioxietilenado son inestables en agentes oxidantes, tal como cloruro, hipocloritos, peróxidos y ácidos fuertes. Pero son estables en álcalis calientes.⁶

Son eficientes como detergentes sanitarios cuando son formulados con sales de amonio, sin embargo presentan un olor desagradable que es difícil de enmascarar. También se utilizan como detergentes de textiles, en shampoos y en la limpieza de metales.

Los ésteres de ácidos carboxílicos de cadenas largas como los ésteres de glicerol y poliglicerol de ácidos grasos naturales se obtiene por esterificación de ácidos grasos con glicerol en equipos simples.

Estos compuestos pueden ser líquidos o sólido dependiendo del ácido graso utilizado, y contiene una mezcla de mono y di glicéridos. Si es necesario tener un contenido de glicéridos de monoéster se debe hacer una destilación de los productos de reacción.

Estos derivados se utilizan como emulsificadores en cosméticos, de pan, de la margarina o crema sintética.⁶

Estos surfactantes son mejores emulsificantes que los alcoholes etoxilados o que los alquilfenoles. Son humectantes pobres, y son hidrolizados por soluciones de álcalis calientes. Se utiliza para emulsificación de todo tipo excepto en soluciones alcalinas calientes.⁶

1.2.4 SURFACTANTES ZWITTERIÓNICOS

Los surfactantes zwitteriónicos son aquellos en donde la molécula puede contener ambas cargas, positiva y negativa tal como en las sulfobetaínas $RN^+(CH_3)CH_2CH_2SO_3^-$.¹

Estos surfactantes son materiales amfolíticos y pueden mostrar sensibilidad a los cambios de pH, los cuales presentan propiedades de aniónicos a pH altos y catiónicos en pH bajos. En la vecindad de sus puntos iso-eléctricos existen principalmente como zwitteriónicos y muestran mínima solubilidad en agua y son menos espumantes, humectantes y presentan poca detergencia.⁶

Uno de los compuestos zwitteriónicos que es sensible al pH es el ácido de la β -N-Alquilaminopropiónico. Su punto isoelectrónico es a un pH aproximado de 4. Es muy soluble en soluciones acuosas de ácidos y bases fuertes. Estos derivados pueden solubilizar a compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo su solubilidad es baja en disolventes orgánicos, incluyendo el etanol.

Se utilizan como bactericidas, inhibidores de la corrosión, cosméticos, ayuda a la dispersión de pigmentos, entre otros.⁶

Las especies N-alquilbetainas son otro ejemplo de surfactantes zwitteriónicos que son sensibles al pH. Estos compuestos son zwitteriónicos en pH neutro y en alcalinos. No tienen propiedades no aniónicos.

Son compatibles con toda clase de surfactantes. En soluciones acuosas y neutras son compatibles con los alcalinotérreos y otros iones metálicos (Al^{+++} , Cr^{+++} , Cu^{++} etc). A pH bajos forman precipitados con los surfactantes aniónicos. Se utilizan como bactericidas, y como inhibidores de la corrosión.⁶

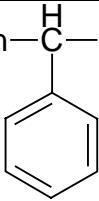
Los surfactantes zwitteriónicos que no son sensibles al pH se comportan como tales a cualquier pH, un ejemplo son las sulfobetaínas. Estos compuestos se adsorben en superficies cargadas en todos los pH, y forman películas hidrofóbicas.⁶

1.3 GRUPO HIDRÓFOTO

En cuanto al grupo hidrófobo (la cola), puede ser un hidrocarburo, o un siloxano de cadena suficientemente larga para producir las características de solubilidad deseada.¹

El grupo hidrófobo más común en los surfactantes es el fragmento hidrocarbonado, el cual puede ser de 8 a 20 átomos de carbono. Estos grupos pueden obtenerse de ácidos grasos naturales, de parafinas, de oleofinas, de bencenos-alquilados, de alcoholes, de alquilfenoles, de polioxipropilenos, de fluorocarbonos y de silicones (tabla 1.3).⁶

Tabla 1.3 Grupos hidrófobos

Grupo Hidrófobo	Estructura
Alquilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$
Benceno alquílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{(CH}_2)_m\text{CH}_3$ 
Alquil-aril	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$
α -Olefina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}-$
Poli (óxido de propileno)	$-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$

1.4 SURFACTANTES GEMELOS

Recientemente se sintetizó una nueva clase de surfactantes conocidos como surfactantes diméricos o gemelos, los cuales consisten de dos grupos hidrófobos en la cola y dos grupos hidrófilos en la cabeza de la cadena, conectados covalentemente por un espaciador (figura 1.2). En contraste los surfactantes convencionales tienen la cadena hidrocarbonada conectada a un grupo iónico o polar.⁷



Figura 1.2 representación esquemática de la estructura de un surfactante gemelo.

Unas de las propiedades que distinguen a los surfactantes gemelos de los convencionales es su mayor superficie activa y su concentración micelar crítica ya que estos surfactantes en particular forman micelas a muy bajas concentración micelar crítica (C.M.C) y son

altamente eficientes en bajar la tensión interfacial aceite/agua en comparación a los surfactantes convencionales.

Los surfactantes gemelos poseen propiedades únicas en el mundo de los surfactantes, estas propiedades sugieren que los surfactantes diméricos son candidatos posibles para la siguiente generación de surfactantes.⁷

Algunas de las características importantes de estos compuestos son:

- Forman micelas a muy baja CMC.
- Por su bajo valor de CMC son eficientes solubizadores.
- Todo gemelo posee al menos dos cadenas hidrófobas y dos grupos iónicos o polares.
- Existe una gran variación en la naturaleza del espaciador que puede ser corta (2 grupos metileno) o larga (12 grupos metilenos); rígido (estilbeno) o flexible (cadena de metilenos) y polar (poli-éter) o no polar (alifático o aromático).
- El grupo polar puede ser positivo (amonio), negativo (fosfato, sulfato, carboxilato) o no iónico (azúcar poliéter).⁷

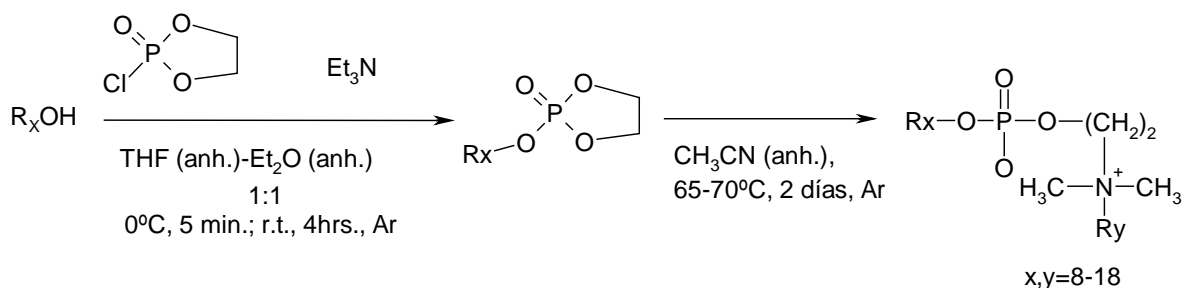
Los surfactantes gemelos fueron sintetizados y estudiados, primero por su comportamiento como catalizadores en reacciones orgánicas, debido a esto un considerable número de investigaciones han sido reportados sobre sus inusuales propiedades físico-químicas, incluyendo su alta actividad superficial, los cambios inusuales de viscosidad con un incremento en la concentración del surfactante, su inusual estructura micelar así como su comportamiento aberrante en la conglomeración y su fuerte interacción con surfactantes cargados positivamente.⁷

La mayor eficiencia y efectividad de los surfactantes gemelos comparados con los surfactantes convencionales, hace a éstos más atractivos en el costo y por los efectos ambientales.⁸

1.5 SÍNTESIS DE SURFACTANTES

Los surfactantes se han diseñados últimamente cambiando la longitud y la estructura en la cadena hidrocarbonada, del hidrófobo o cambiando la polaridad, la carga o el tamaño del hidrófilo de la molécula.³

Dada la gran variedad de surfactantes, no existe una ruta sintética única. En la tabla 1.4 se muestran algunos ejemplos y se indican los métodos de caracterización utilizados en la síntesis de estos surfactantes.



*Ejemplo de síntesis de un surfactante Zwitteriónico

Tabla 1.4 Síntesis de algunos surfactantes

SURFACTANTE	CARACTERIZACIÓN	REFERENCIAS
Silicato zwitteriónico pentacoordinado con SiONFC ₂ , SiONF ₂ C y SiO ₂ N ₂ C	<ul style="list-style-type: none"> • Resonancia magnética nuclear. • Difracción de rayos-X 	9
Diblock-copolimeros estireno-isopreno, con grupos terminales zwitteriónico mesogénico	<ul style="list-style-type: none"> • Resonancia magnética nuclear. • Cromatografía con detector UV e IR. 	10
Surfactantes gemelo para el transporte de genes	<ul style="list-style-type: none"> • Resonancia magnética nuclear. • Cromatografía (HPLC y TLC). • Espectroscopia de masas. 	11
Zwitteriónico, su interacción con las proteínas	<ul style="list-style-type: none"> • HPLC. • Espectrofotometría UV. 	12
Surfactante gemelo-multiarmado	<ul style="list-style-type: none"> • Dispersión de luz (láser). • Resonancia magnética nuclear. • Tensión superficial. • Análisis elemental. 	13
Surfactante gemelo zwitteriónico *	<ul style="list-style-type: none"> • Resonancia magnética nuclear. • Tensión superficial. • Análisis elemental. 	14
Surfactante dimérico de alquil-glucósido	<ul style="list-style-type: none"> • Tensión superficial. • Resonancia magnética nuclear. • Espectroscopia UV e IR. 	15
Surfactantes anfótericos	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis elemental. • Espectroscopia UV. 	16
Surfactantes gemelos catiónico amfitrópico con espaciado de cadena hidrófilo oligo(oxi-etileno)	<ul style="list-style-type: none"> • Resonancia magnética nuclear. • DSC. 	17
Zwitteriónicos Block-copolimeros	<ul style="list-style-type: none"> • Resonancia magnética nuclear. • HPLC. • Análisis elemental. • Dispersión de luz. • Espectroscopia UV. • Determinación de pesos moleculares por permeación 	18
Surfactantes bicilicos	<ul style="list-style-type: none"> • Dispersión de luz • Resonancia magnética nuclear. • HPLC. 	19
Surfactantes catiónicos conteniendo un enlace disulfuro	<ul style="list-style-type: none"> • Cromatografía TLC. • HPLC. • Resonancia magnética nuclear. • Tensión superficial. • Análisis elemental. 	20
Surfactantes gemelos	<ul style="list-style-type: none"> • HPLC. • Análisis elemental. 	21

1.6 PROPIEDADES DE LOS SURFACTANTES

Entre las propiedades de los surfactantes encontramos su tendencia a adsorberse en interfases de un modo orientado, lo cual depende de la superficie activa, de la estructura del surfactante, de la temperatura del disolvente y de otras condiciones de uso.

Los factores estructurales promueven la adsorción en la interfase líquido/aire, lo cual favorece a la micelización en la solución acuosa, unos de los fenómenos que se ven afectados por la absorción en la interface líquido/aire es la disminución de la tensión superficial.²²

En la interfase líquido/sólido, se puede medir directamente la cantidad del surfactante adsorbido en la interfase, como una función de la concentración en la fase líquida, cuando el equilibrio tiende a ser alcanzado a una temperatura dada.⁶

Sin embargo, en las interfaces líquido/aire y líquido/líquido no es posible medir la concentración del surfactante adsorbido y por lo tanto la adsorción en estas interfases generalmente se estudia midiendo la tensión superficial, respectivamente como un equilibrio de la concentración del surfactante en la fase líquida.

A muy bajas concentraciones los monómeros del surfactante adsorbido comienza aglomerarse y formar tipos de micelas llamadas ad-micelas y hemi-micelas, dependiendo si los agregados tienen una o dos capas de surfactante (fig. 1.3). Una vez que estas estructura se forman sobre la superficie del sólido, la adsorción de un surfactante adicional puede rápidamente incrementar la bicapa del surfactante hasta cubrir la superficie sólida.

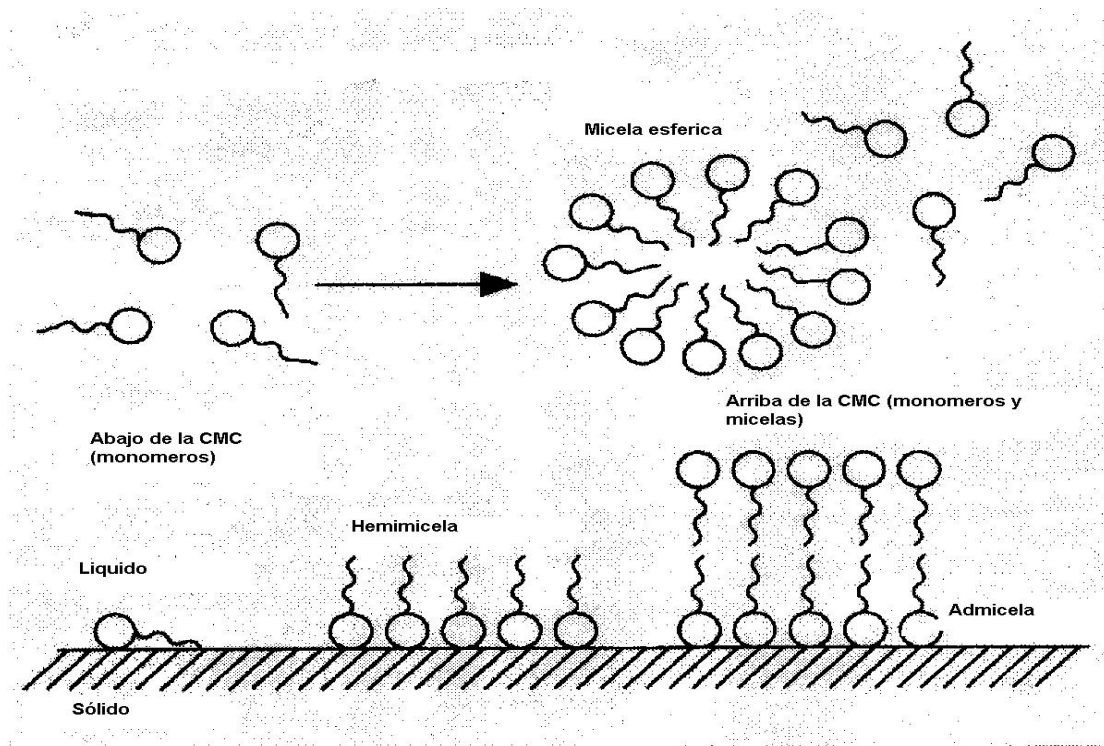


Figura 1.3 Micelización de un surfactante

La adsorción del surfactante se determina al estudiar:⁶

- 1) La concentración del surfactante en la interfase, nos indica cuanto de la interfase se cubre con el surfactante. El comportamiento del surfactante en muchos procesos interfaciales (emulsificación, espumante, detergencia) depende de la concentración en la interfase.
- 2) La orientación del surfactante en la interfase determina como podría afectarse por la adsorción del surfactante. Indica también cuando podría comportarse como más hidrofílico o más hidrofóbico.
- 3) El cambio de energía en el sistema, ΔG , ΔH y ΔS , es el resultado de la adsorción, lo cual nos da información sobre el tipo de mecanismo de algunas interacciones que envuelven al surfactante en la interfase y la eficiencia de esta operación como material de superficie activa.⁶

Los parámetros termodinámicos estándares convencionales de adsorción en una dilución infinita, ΔG° , ΔH° y ΔS° , son valores que se utilizan para propósitos teóricos, pero a menudo son valores limitados para sistemas reales.⁶

Las propiedades termodinámicas de los surfactantes nos sirven para observar las interacciones de Van Der Waals entre el grupo alquilo, la interacción hidrofóbica, las repulsiones del hidrófilo y la configuración del grupo espaciador, las cuales ocurren en solución. Estas propiedades tienen varias contribuciones.

- i. La transferencia de los grupos alquilo del surfactante de un ambiente acuoso a uno hidrocarbonado.
- ii. El cambio en la configuración de la cadena alquílica
- iii. Las interacciones electrostáticas y estéricas en el grupo hidrófilo.
- iv. Los cambios en la solvatación del grupo espaciador porque puede cambiar la configuración siempre que el espaciador sea lo suficientemente lineal, ya que éste podría doblarse dentro del núcleo de la micela.²³

La energía libre de micelización (ΔG_m°) es la energía de aglomeración por mol del monómero referido a un estado estándar de mezclado, el estado estándar de mezclado corresponde a una mezcla de especies micelar en su respectivo estado.

La formación de micela se puede describir por el modelo de separación de fase, donde el número de aglomeración de micelas se considera suficientemente grande y por lo tanto las micelas pueden ser tratadas como una fase.²⁴

El valor de la concentración micelar crítica (CMC) de un surfactante en solución acuosa, nos proporciona una medida de la energía libre de transferencia de un surfactante desde la fase acuosa a un estado micelizado, lo cual es usado ampliamente para determinar la energía libre de micelización (ΔG_m°).^{25, 26}

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln CMC \quad (1)$$

En donde:

R= 0.008314 J/mol°K

T= Temperatura °K

Donde CMC esta expresada en mol/dm³ o en fracción mol, esta se describe usualmente como el modelo de separación de fase de formación micelar.²⁵

La ΔG_m es también es considerada como la energía de transferencia de un surfactante desde la fase acuosa a la pseudofase micelar.

La entalpía y entropía puede llevarnos a entender detalles moleculares y el manejo de las fuerzas presentes en el proceso de aglomeración de los surfactantes.²⁷

Las dos propiedades importantes de los surfactantes que deben ser medidas son:

❖ Tensión superficial.

Es una presión interna causada por la atracción de las moléculas bajo la superficie de un líquido. Esta atracción molecular causa una fuerza interna o presión interna, la cual tiende a restringir la tendencia de un líquido a fluir libremente y a formar una interfase mayor con otra sustancia.

La tensión superficial determina la tendencia de las superficies para establecer contacto con otra. La tensión superficial es responsable de la forma de una gota de un líquido. Si la tensión superficial es alta, las moléculas en el líquido son atraídas fuertemente.²⁸

❖ Concentración micelar critica (CMC).

Concentración a la cual se forman los conglomerados o micelas.²⁸

1.7 APLICACIÓN DE LOS SURFACTANTES EN LA REMEDIACIÓN DE SUELOS

Debido a que los sistemas de bombeo y tratamiento son a menudo ineficientes para la restauración de suelos y acuíferos, existe interés en el desarrollo de nuevas tecnologías para mejorar la eficiencia de estas.

Las interacciones de los surfactantes-suelo, están siendo estudiadas para observar la movilización de contaminantes para un tratamiento posterior *in-situ*.²⁹

La remediación de suelo por surfactante en un proceso *in-situ* ha ido incrementando, debido a que es una técnica fácil y económica.

Los surfactantes suelen ser efectivos en la remediación de superficies contaminadas con compuestos orgánicos hidrófobicos, en general existen dos tratamientos objetivos y los cuales son: (1) minimizando la movilización de los contaminantes orgánicos hidrofóbicos a una fase de surfactante adsorbida o (2) incrementando la movilización dividiendo a una fase de micela móvil del surfactantes, para el ultimo caso, la solubilizacion micelar ocurre cuando el surfactante esta presente en concentraciones sobre la concentración micelar crítica.³⁰

El surfactante puede encontrarse en un sistema suelo/acuoso , absorbido en el suelo, o en grupo de moléculas llamadas micelas. Mientras las moléculas de los contaminantes orgánicos pueden encontrarse en varias formas, estas pueden ser solubilizadas en las micelas del surfactantes, disueltas en una solución, absorbido directamente sobre el suelo como se puede ver en la figura 1.3.³¹

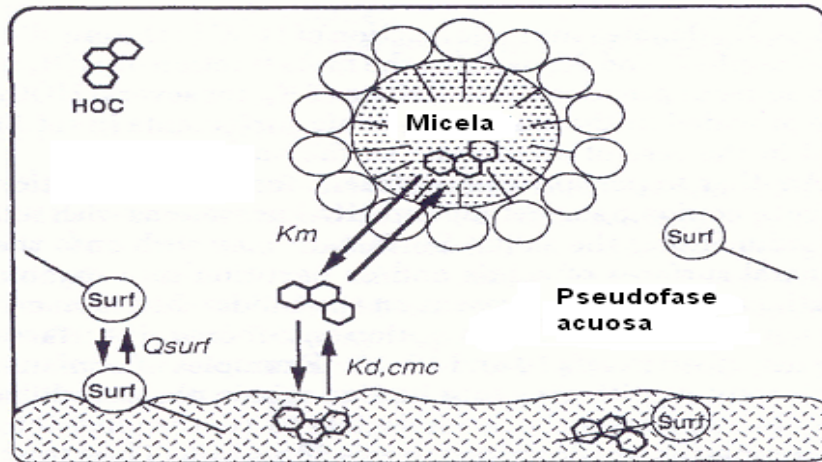


Fig. 1.4 Diagrama de un proceso abiótico

El desplazamiento o movilización de residuos no acuosos en la fase líquida (NAPLs), desde un medio poroso sobre un flujo normal requiere de tensiones interfaciales bajas ($< 10^{-3}$ - 10^{-2} dynas/cm) entre las fases acuosa y orgánica.³²

En los estudios de la remediación de acuíferos se ha demostrado que con el uso de surfactantes más del 90% de la fase líquida densa no acuosa (DNAPL) se removió.³³

Hay dos mecanismo generales por la cual los surfactante incrementa la movilización de fase líquida no acuosa (NAPL) desde una zona saturada a otra no saturada. Desde el punto de vista de ingeniería, la fácil aplicación es la solubilización de la fase orgánica, resultada desde la formación de micelas. El segundo mecanismo, para la movilización de NAPL, depende sobre la eficiencia del surfactante para bajar la tensión interfacial entre NAPL y la solución inyectada.³⁴

Los surfactantes que se han utilizados en la descontaminación de suelos son los siguientes: sulfatos de ácidos grasos, sulfatos de alquil-aril, haluros de amonio, etoxilados de alquilfenil y óxido/propilen de etileno, óxido de block copolímeros.³⁵

Algunas de las características que deben tener los surfactantes utilizados en la remediación de suelos son las siguientes:

- ❖ El peso molecular de los surfactantes en aplicaciones ambientales es de 200 gr/mol a 2000 gr/mol.
- ❖ La concentración micelar crítica para los surfactantes en la remediación de suelos es 10^{-2} a 10^{-4} mol/lit.
- ❖ La tensión superficial en los surfactantes utilizados para la remediación de suelos es de 0.02 a 0.04 dinas/cm

En los procesos “*in-situ*” estudiados para la remediación de suelos con surfactantes, se encontró que se necesita llevar a cabo en varias etapas, las cuales se describen enseguida:

1. Excavación y agitación de la mezcla con el surfactante, éste se controla por el tiempo, la temperatura y el pH. La composición y dosificación de los surfactantes son funciones de los tipos y niveles de contaminación presentes en el suelo.
2. Al paso de la extracción le sigue la filtración y aclarado con agua reciclada hasta remover todas las trazas del surfactante del suelo.
3. El líquido de lavado se separa dentro en una fase de agua y una fase densa del surfactante. La fase de separación se efectúa controlando la temperatura y el pH, los cuales son específicos dependiendo de la formulación del surfactante.
4. La separación de los solutos orgánicos, de los complejos surfactante/contaminantes se efectúa por arrastre a vapor y extracción con disolventes orgánicos. El extracto se destila hasta recuperar el disolvente.

5. La fase de agua se trata combinando la ultrafiltración y la flotación con aire, este proceso remueve el surfactante residual. Los solutos metálicos se separan de la suspensión en el paso de flotación con aire, la cual se controla en condiciones alcalinas en el rango de: 8-11.³⁵

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La ruta de síntesis de los compuestos con el mismo grupo polar fue la misma por lo que en esta sección se describen los métodos generales. El método no cambia cuando se varía la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Los ácidos grasos (esteárico, láurico, octanoico) y los demás reactivos se compraron grado reactivo en la casa comercial de Aldrich.

Cada producto se identificó por métodos espectroscópicos, como resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y de ^{13}C , se utilizó como disolvente al cloroformo deuterado CDCl_3 los cuales se realizaron en un equipo Bruker 300.

Para los espectros en el infrarrojo se utilizó un equipo FT-IR marca Nicolet, se prepararon pastillas de los surfactantes en KBr, empleado como soporte y se colocaron en el protaceldas.

2.1 PURIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS EMPLEADOS PARA LA OBTENCIÓN DE LOS SURFACTANTES.

En la síntesis de un nuevo producto se trabaja con reactivos que pueden contener impurezas, las cuales afectan el desarrollo de las reacciones ya que se pueden obtener productos no deseados o disminuir el rendimiento de la reacción. De acuerdo a lo anterior es necesaria la purificación de los reactivos para evitar impurezas en las etapas de cada reacción.

Para la purificación de los compuestos de partida se utilizaron métodos físicos, los cuales se basan en los puntos de fusión y ebullición de los materiales.

Los ácidos que se encuentran en estado sólido se purificaron por medio de recristalizaciones en etanol absoluto, acetona y de una mezcla de benceno/etanol absoluto en relación 2:1. Los ácidos líquidos se utilizaron directamente.

El método comúnmente utilizado en la purificación de sólidos es por cristalización con un disolvente adecuado.³⁶ La purificación de los ácidos esteárico y láurico se realizaron por el mismo método, mientras que el ácido octanoico se utilizó directamente.

- a) Ácido esteárico: Se disuelve en etanol previamente calentado, se deja enfriar la mezcla de etanol-ácido la cual recristaliza conforme se enfría la solución, esta mezcla se filtra al vacío para eliminar el exceso de etanol presente. Para asegurar que la pureza del material aumentará, este método se realiza por triplicado. Una vez que se ha hecho la última recristalización se procede a secar por medio de un baño maría.
- b) Ácido láurico: Se disuelve en etanol con agitación, para la recristalización de este se coloca la mezcla en baño maría a una temperatura de 5°C para facilitar su recristalización, se filtra al vacío, tratando de evitar que el etanol llegue a la temperatura ambiente ya que el ácido se disuelve fácilmente a esta temperatura, este se recristaliza tres veces y se seca en baño maría.³⁶
- c) Ácido octanoico: Se utiliza directamente ya que cuenta con un alto porcentaje de pureza que es de 98%.

La purificación de los disolventes se realizó por medio de los métodos reportados en la literatura.³⁶ El Benceno se destiló con un complejo formado de la mezcla de Na metálico y Benzofenona. La Acetona se destiló con CaSO₄ anhidro. El Etanol se secó de la siguiente manera; se colocan 50 mL de alcohol etílico en un matraz de 2 litros con 0.5 gramos de I₂ metálico y 5 gramos de Mg, esta mezcla se coloca a reflujo hasta que todo el magnesio se

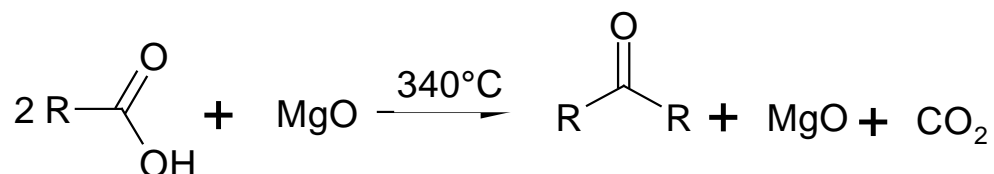
ha consumió. A la mezcla anterior se le agrega un litro de etanol y se deja 2 horas con reflujo.

2.2 ESQUEMA DE LAS REACCIONES

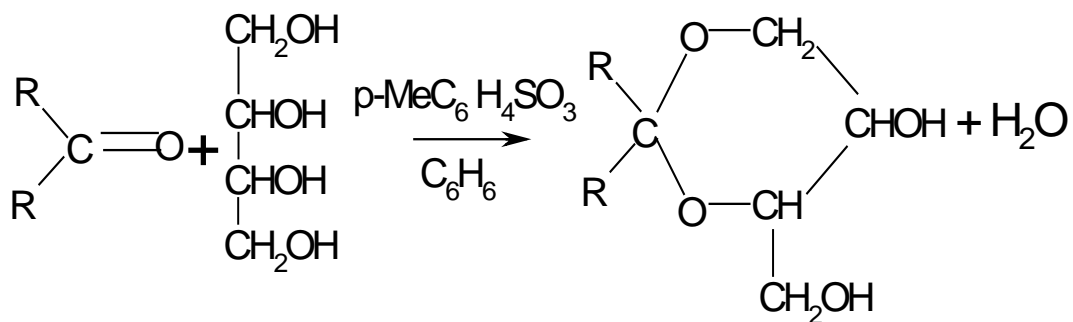
A continuación se da un esquema de las reacciones que se realizaron para la obtención de cada uno de los productos.

Donde R: representa las cadenas hidrocarbonadas de cada ácido graso utilizado (esteárico, láurico, octanoico).

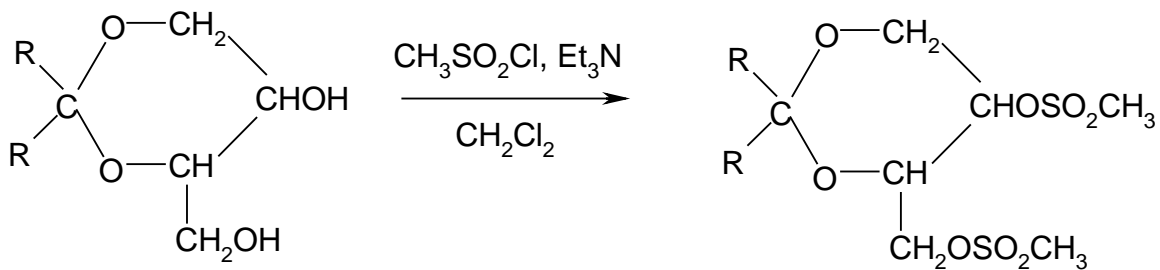
1) Para obtención de cetonas:



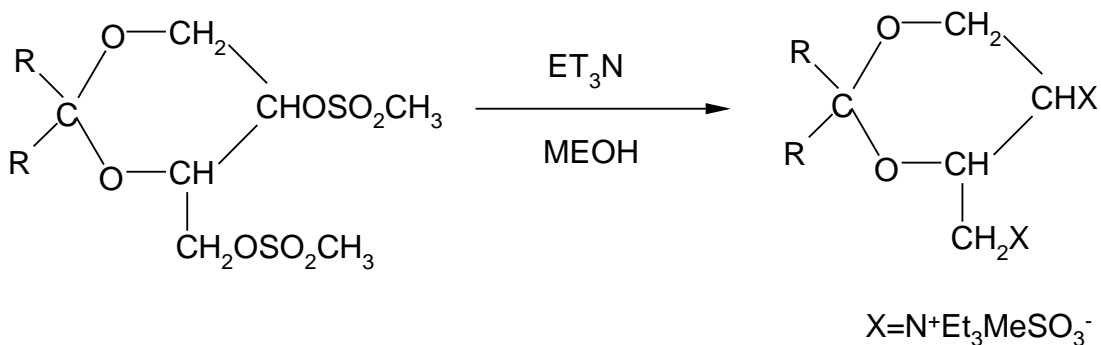
2) Conversión de cetona a cetal:



3) Introducción de un grupo Sulfonilo:

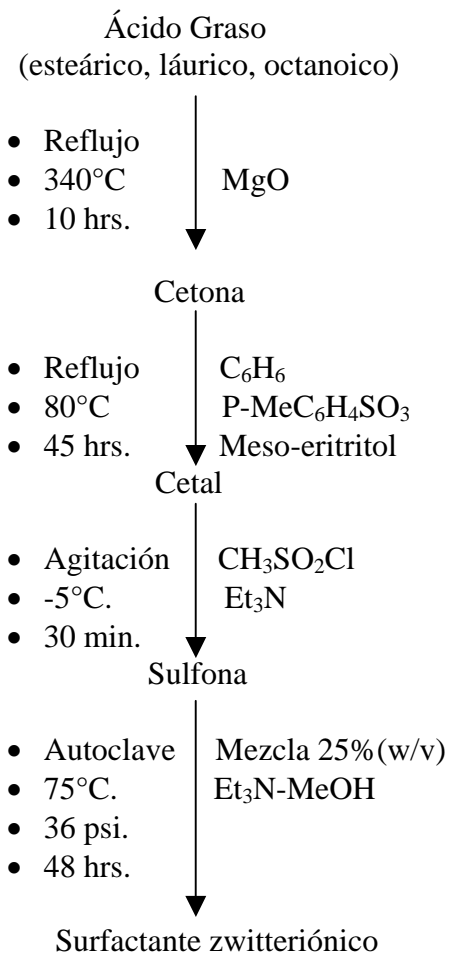


4) Obtención del surfactante Zwitteriónico:



2.2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LAS REACCIONES

En el siguiente diagrama se muestra de manera general la manera en que se llevo a cabo la síntesis del surfactante gemelo zwitteriónico así como las condiciones de cada etapa.



2.3 OBTENCIÓN DE LAS CETONAS $[(C_nH_{2n+1})_2CO]$ (1, 2 y 3)

Para obtener las cetonas de los ácidos grasos correspondientes se utiliza el mismo procedimiento, la diferencia entre ellos es la temperatura de reacción y la de cristalización. Para el ácido esteárico se utiliza una temperatura de 335-340 °C y temperatura ambiente para la cristalización, mientras que para el ácido láurico la temperatura de reacción es de 260 °C y la de cristalización de 4°C. Con el ácido octanoico la temperatura de reacción es de 240°C y la de cristalización también es de 4 °C.³⁷

En un matraz de 500 mL de fondo redondo se coloca una cantidad menor a la estequiométrica del ácido y todo el óxido de magnesio necesario para la reacción, este matraz se conecta a un condensador el cual se calienta a 100-110°C por medio de una cinta de calentamiento, el matraz se coloca sobre una mantilla de calentamiento y se aumenta la temperatura hasta 335-340°. Después de una hora, se añaden porciones pequeñas de ácido cada 15 min, se añaden por el condensador con mucho cuidado, hasta alcanzar un exceso del ácido. El calentamiento se continúa durante 10 horas.

Una vez transcurrido las diez horas se procede a retirar el calentamiento del matraz, mientras la cinta de calentamiento no se apaga, hasta que ya no exista reflujo y la reacción alcance una temperatura de 100°. Alcanzada esta temperatura el contenido del matraz se coloca posteriormente en un vaso precipitado.

Se prepara una solución de ácido sulfúrico 4*N* y se le añade al producto obtenido en la reacción, ésta se mezcla, se pone a ebullición y con agitación vigorosa durante un tiempo de 2 horas. Transcurrido el tiempo se observan dos fases, las cuales se separan por decantación considerando que la fase de arriba es el producto principal. Ya separada la fase orgánica es calentada con una solución de hidróxido de sodio al 5% durante una hora con agitación. La cetona es separada y calentada con agua, este lavado se realiza tres veces. La cetona cruda se solidifica y se seca con papel filtro, presionando este sobre el producto.

El crudo tiene un rendimiento de 91-95%. Este es purificado disolviéndolo en una solución de 2:1 de benceno-etanol, se filtra en caliente y enseguida se cristaliza, este procedimiento se realiza dos veces. Finalmente el producto se seca en el rotavapor al vacío.³⁷

2.4 ONVERSIÓN DE LAS CETONAS A CETALES ($R_2C_nO_mH_o$) (4, 5 y 6)

Se mezcla la cantidad estequiométrica de **1**, **2** o **3** con el *meso*-eritritol y como catalizador el ácido *p*-toluensulfónico usando como medio de reacción benceno. Esta mezcla se coloca en un matraz de bola de 500 mL conectado con una trampa Dean-Starck, para que en ésta se deposite el agua producida en la reacción. Se deja en reflujo durante 45 horas a una temperatura de 80°C.³⁸

Transcurrido el tiempo de reacción se deja enfriar el producto, se lava con una solución del 5% de bicarbonato de sodio en agitación, se separa la fase orgánica con un embudo de separación, la fase orgánica es cristalizada con acetona, el producto cristalizado se seca al vacío.³⁸

2.5 OBTENCIÓN DE SULFONAS ($R_2C_nH_oO_mS_2$) (7, 8 y 9)

Una solución de **4**, **5**, o **6** y de trietilamina en cantidades estequiométricas disueltas en cloruro de metileno a -5 °C se colocan en un matraz balón de 250 mL y se agita vigorosamente, dejándose así durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo se le añade lentamente la cantidad estequiométrica de cloruro de metilsulfónico por medio de un embudo de adicción. Se deja la reacción por un tiempo de 30 minutos a una temperatura de -5°C.

Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se lava con agua fría, se forman dos fases las cuales se separan por medio de un embudo de separación. La fase orgánica es lavada con una solución de ácido clorhídrico al 10% previamente enfriado. El exceso de ácido se neutraliza con bicarbonato de sodio al 5%, se deja la mezcla con una agitación lenta

durante 10 minutos. Se separan las fases formadas y se recrystaliza con acetona previamente enfriada. El producto es secado al vacío resultando cristales blancos.³⁸

2.6 INTRODUCCIÓN DEL GRUPO ZWITTERIÓN ($R_2C_nH_oO_mS_2$) (10, 11 y 12)

Se mezclan cantidades estequiométricas de **7**, **8** o **9** con una disolución de Me_3N - $MeOH$ (25% peso a volumen) disueltos en 100 mL de $MeOH$. La reacción se efectúa en un reactor a presión de 450 mL a una presión de 36 psia, a una temperatura de 75 °C durante 48 hrs. Una vez que ya termina la conversión se evapora el disolvente con el rotavapor a 80 °C, el producto obtenido se recrystaliza con acetona a 4 °C y se seca con vacío.

2.7 MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Para la determinación de la concentración micelar crítica (CMC) se puede acudir a la medición de la tensión superficial o utilizar a la absorción por UV.

En la figura 2.1 donde se grafica la tensión superficial o la absorbancia contra la concentración. Se observa un cambio en la pendiente de la curva cuando se empiezan a formar micelas o sea, hay un cambio en el grado de agregación de las moléculas y es a esa concentración a la que se le considera la CMC.

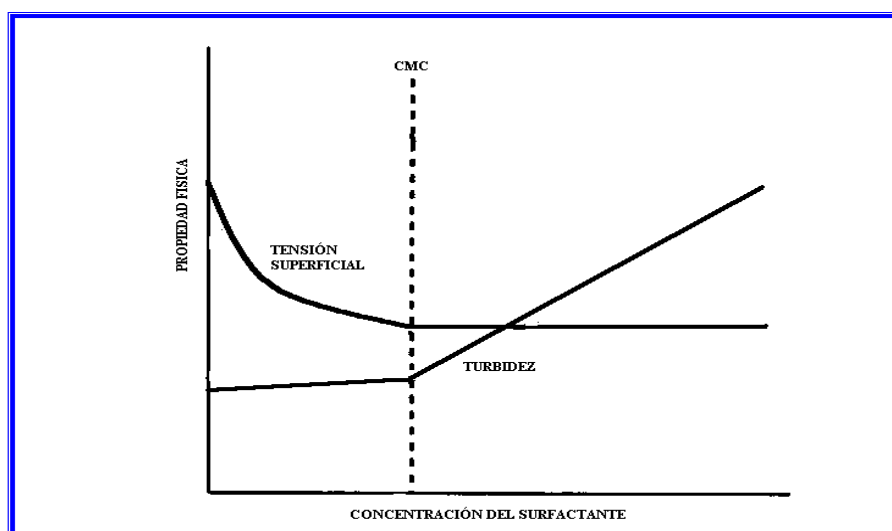


Figura 2.1 CMC determinada por Tensión Superficial y Absorbancia UV

2.7.1 DETERMINACIÓN DE LA CMC DEL SURFACTANTE POR EL MÉTODO DEL LEVANTAMIENTO DEL ANILLO. (Tensiómetro de DuNouy)

Este método se basa en medir la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie a estudiar, utilizando un sistema de torsión de hilo, La fuerza para despegar el anillo de la superficie está relacionada con la tensión superficial o interfacial de la solución.

Se utiliza un anillo de platino perfectamente limpio y es esencial que el anillo repose plano sobre la superficie líquida.

La tensión superficial actúa sobre toda la circunferencia de este anillo, y la nueva superficie que se forma posee dos lados. Al momento de la ruptura, el peso del líquido desprendido será igual al producto de la tensión superficial por dos veces (la superficie externa y la superficie interna) es el perímetro del círculo.

La lectura que se realiza en el tensiómetro es una tensión superficial aparente, mientras la tensión superficial real es encontrada aplicando un factor de corrección.

En realidad es necesario tomar en cuenta un factor de corrección el cual varía de 0.75 a 1.07 que depende de una pequeñísima porción de líquido que quedó adherido.

Este factor se aplica de la siguiente manera:

$$A=P \cdot F$$

A= Tensión superficial actual.

P= Tensión superficial aparente (lectura realizada).

F=Factor de corrección.

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.01452 * P}{C^2 * D} + 0.04534 - \frac{1.679 * r}{R}}$$

C= Circunferencia del anillo.

D= densidad de la muestra.

R= radio del anillo.

r= radio del alambre del anillo.

PROCEDIMIENTO :

1. Limpiar el anillo con acetona y ponerlo a la flama sin sobrecalentarlo.
2. Calibrar el tensiómetro (puede utilizarse un líquido puro de valores conocidos).
3. Colocar la sustancia problema en una caja petri.
4. Colocar "convenientemente" el anillo sobre la superficie del líquido.
5. Aplicar una fuerza ascendente, hasta que el anillo se desprenda de la sustancia.
6. Leer el valor de la tensión superficial en dinas sobre el dial graduado.

2.7.2 DETERMINACIÓN DE LA CMC DEL SURFACTANTE POR UV-VISIBLE

Este se basa en la absorbancia o transmitancia de un haz de luz, que pasa a través de una solución. En la región cercana a la CMC se encuentra de pronto un cambio de absorbancia en la solución. La absorbancia se mide en nm de longitud de onda en el espectrofotómetro (ver figura 2.1).

El método es aplicable para la determinación de la CMC a soluciones acuosas o no-acuosas.³⁹

El equipo utilizado para la medición de CMC por este método fue un Perkin Elmer UV/Vis, Spectrometer Lambda 2S.

Se determina la absorbancia de soluciones a diferentes concentraciones. Esta lectura se hace con la longitud de onda que presenta el pico de mayor valor en el barrido inicial que se hace de cada sustancia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron 12 compuestos diferentes derivados de los ácidos esteárico, láurico y octanoico, en los que se fue variando el grupo polar. Estos compuestos fueron caracterizados por medio de las espectroscopias de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y de ^{13}C , también se obtuvieron los espectros correspondientes derivados de la espectroscopia de Infrarrojo. Para la RMN se prepararon muestras en CDCl_3 , mientras que las de IR se hicieron con muestras sólidas en pastillas de KBr.

3.1 PURIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS

La purificación de los ácidos grasos utilizados se refleja en el rendimiento de las reacciones de obtención de las cetonas, por lo tanto es recomendable llevarlas a cabo. Para los ácidos esteárico y láurico se utilizaron métodos parecidos, mientras que el ácido octanoico se utilizó directamente.

Se pesaron 150 g de ácido esteárico, el cual se solubilizó en alcohol etílico previamente calentado y con agitación, el ácido se recrystalizó conforme se enfriaba la solución y una vez recrystalizado se filtró al vacío, obteniéndose 143.89 g de ácido purificado en forma de cristales blancos y cristalinos.

En la purificación del ácido láurico se pesaron 100 g y se disolvió en etanol con agitación, el ácido se recrystalizó a una temperatura de 5°C , una vez recrystalizado éste se filtró al vacío, donde se obtuvieron 93 g de ácido purificado.

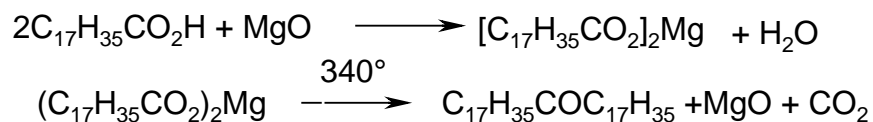
3.2 OBTENCION DE CETONAS

La síntesis de las cetonas se llevó a cabo por medio del siguiente método de reacción:

Se hicieron reaccionar los distintos ácidos grasos con el óxido de magnesio. La reacción se llevó a cabo en matraz bola acoplado a una varilla de vidrio como condensador, la cual se le coloca alrededor una cinta de calentamiento, para mantener una temperatura de 100°C, evitándose así que el vapor dentro de éste se solidifique.

3.2.1 REACCIÓN DEL ÁCIDO ESTEÁRICO (1)

Para esta reacción se pesó 26.5 g de ácido esteárico y 12.03 g de óxido de magnesio, éstos se mezclaron bien y se colocaron en un matraz, al cual se le suministro calentamiento, dejando la mezcla en ebullición por una hora, transcurrido el tiempo se añadieron cada 15 minutos porciones entre 10 y 11 g de ácido esteárico fundido por la varilla (condensador) con mucho cuidado hasta completar la cantidad de 143.8 g de ácido y se dejó la reacción por 10 horas.



Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar hasta una temperatura de 100 °C. colocándose en un vaso de precipitado de 400 ml el producto obtenido. Obteniéndose al momento de enfriarse totalmente, una masa dura y compacta de color café, la cual despedía un aroma a jabón y consistencia firme y aceitosa.

El producto obtenido de la reacción se purificó con lavados de ácido sulfúrico 4N en ebullición durante dos horas con agitación, se separaron las dos fases y la fase aceitosa se lavó con hidróxido de sodio al 5% durante una hora con calentamiento y agitación vigorosa. Después se realizaron tres lavados con agua caliente, cada lavado por una hora.

La recristalización de la 18-pentatriacontanona se efectuó con una solución de benceno-etanol 2:1, previamente calentada y esta se filtró en caliente para evitar que se recristalizara la cetona en el embudo de filtración.

Una vez purificada la cetona, se realizó la caracterización por infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

En el espectro de infrarrojo (figura 3.1) se observa la presencia del grupo carbonilo por la señal en 1705.83 cm^{-1} y de la cadena alifática en 2916 cm^{-1} presentes en la 18-pentatriacontanona.

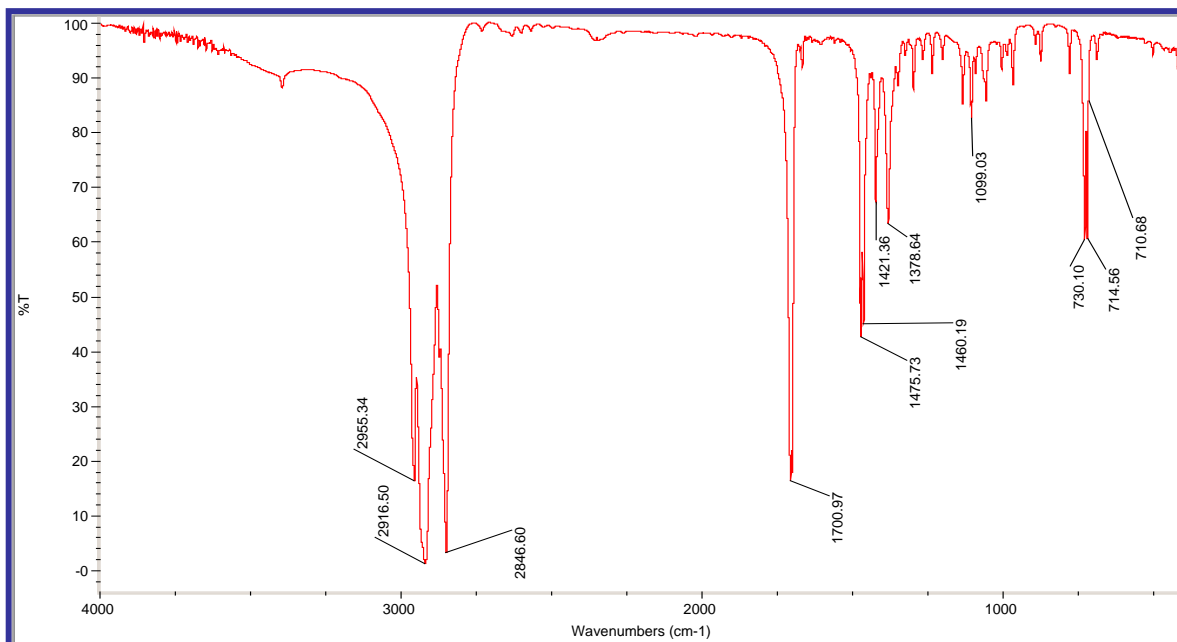


Figura 3.1 Infrarrojo de la cetona 18-Pentatriacontanona

En el análisis del espectro de RMN de ^1H que se realizó se observan las siguientes señales que corresponden a los hidrógenos de la cadena alifática de la cetona: δ 0.89 ppm (6 H, CH_3), δ 1.26 ppm (60 H, $(\text{CH}_2)_{15}$), δ 2.39 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$) ver figura 3.2.

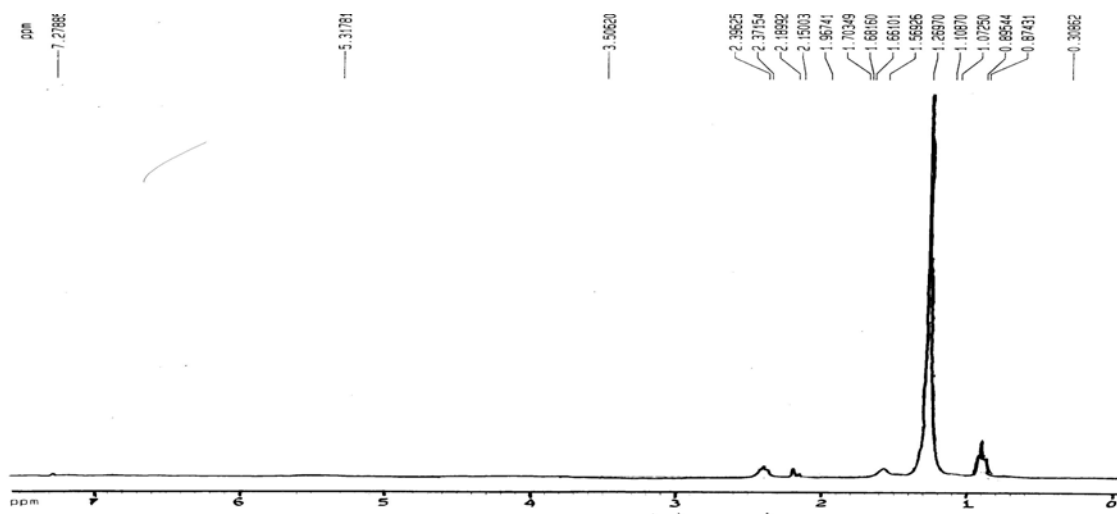


Figura 3.2 Espectro de RMN de ^1H de la cetona 18-Pentatriacontanona

En el espectro de la resonancia de ^{13}C (Figura 3.3) se observa el pico del enlace C-O, el cual se presenta a 212.209 ppm.

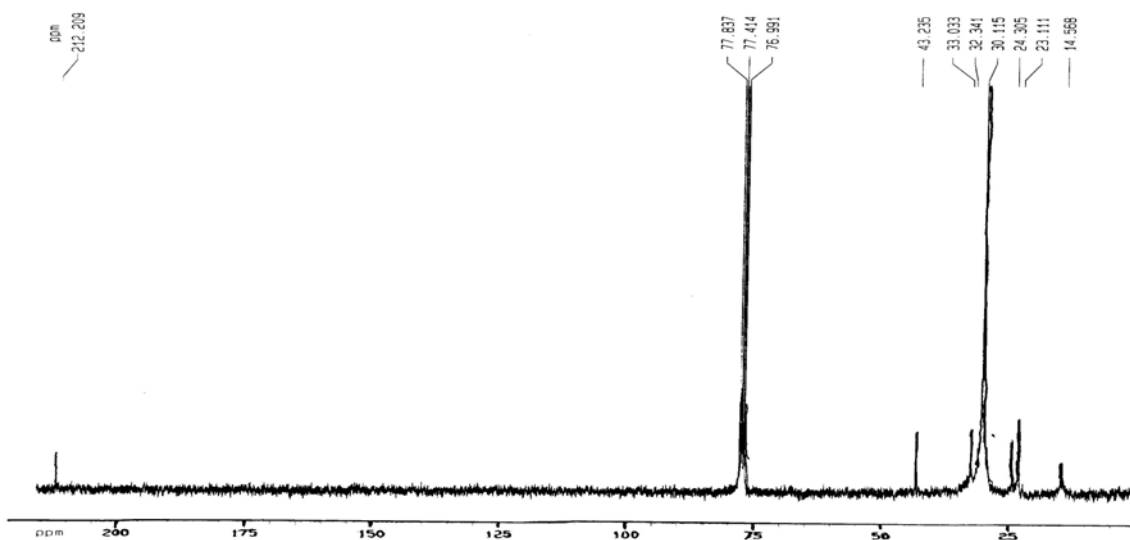
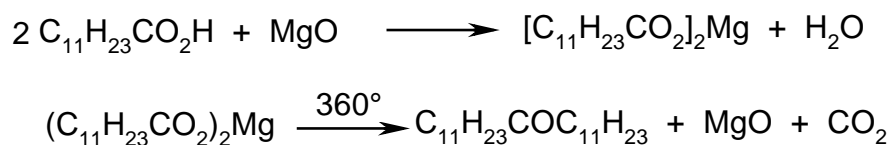


Figura 3.3 Espectro de RMN de C de la cetona 18-Pentatriacontanona

3.2.2 REACCIÓN DEL ÁCIDO LÁURICO (2)

Se pesó 17.05 g de ácido láurico y 7.75 g de óxido de magnesio, los cuales se mezclaron perfectamente y se colocaron en un matraz, se dejó en ebullición por una hora,

después se le añadieron cantidades de 5 a 6 g de ácido previamente fundido por la parte superior de la varilla (condensador) con mucho cuidado, cada adición se realizó en periodos de 15 minutos, hasta alcanzar un exceso de 92.84 g de ácido, éste se dejó reaccionar por 10 horas.



Una vez transcurrida la reacción se dejó enfriar hasta una temperatura de 100°C, alcanzada la temperatura, se colocó el producto en un vaso de precipitado para así poder hacer los lavados correspondientes, los cuales se realizaron de la misma manera que la 18-Pentatriacontanona.

La recristalización de esta cetona se llevó a cabo de igual forma que la anterior, con una solución de benceno-etanol 2:1 previamente calentada y se filtró. La solución filtrada se colocó en un baño de 5°C para recristalizar la cetona obtenida, ésta se filtró y secó al vacío obteniéndose un producto blanco y con una consistencia brillante y aceitosa.

Recristalizada la cetona se hicieron los análisis espectroscópicos correspondientes para la caracterización de ésta, por medio del infrarrojo y la RMN de ^1H y ^{13}C .

En el espectro de infrarrojo (figura 3.4) se observa la presencia del grupo carbonilo en 1700 cm^{-1} y la cadena alifática en 2846 y 2916 cm^{-1} presentes en la 12-tricosanona.

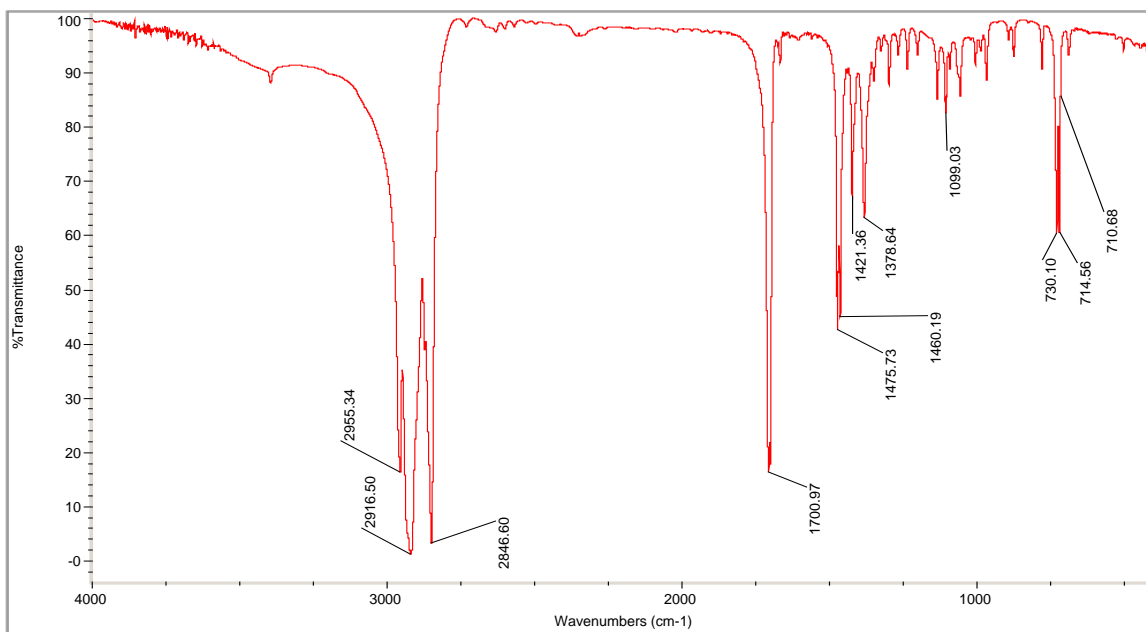


Figura 3.4 Espectro de IR de la cetona 12-tricosanona

En el espectro de RMN de ¹H (figura 3.5) se puede observar que las señales son muy semejantes a las obtenidas de la cetona derivada del ácido esteárico: δ 0.89 ppm (6 H, CH₃), δ 1.26 ppm (36 H, (CH₂)₉), (6H, CH₃), δ 2.39 ppm (4H, (CH₂)₂CO).

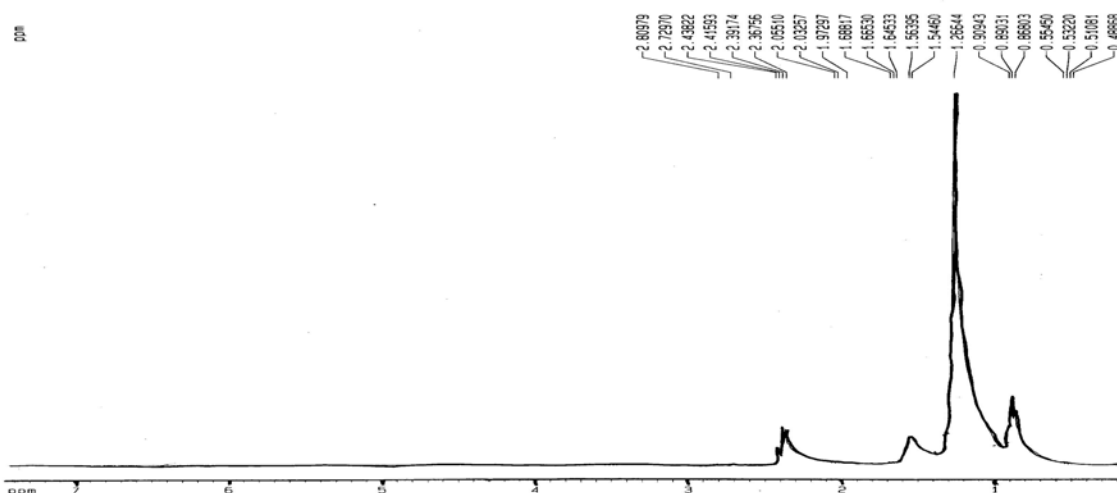


Figura 3.5 Espectro de RMN de ¹H del compuesto 12-tricosanona

En el espectro de RMN de ¹³C (figura 3.6) se puede comprobar la presencia del enlace C-O se presenta a 212.153 ppm.

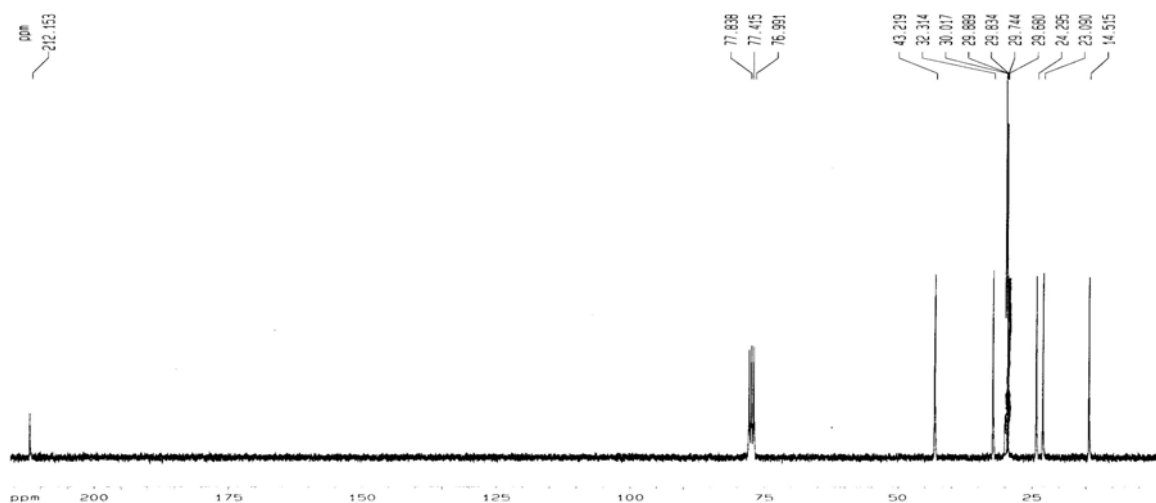
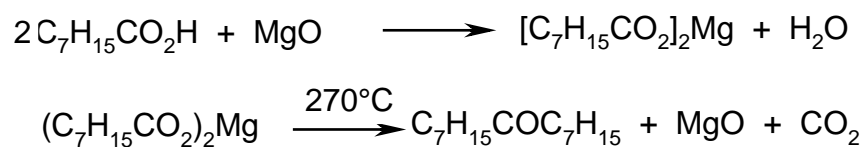


Figura 3.6 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 12-tricosanona

3.2.3 REACCIÓN DEL ÁCIDO OCTANOICO (3)

Se colocaron 11.53 g de ácido octanoico y 4.6 g de óxido de magnesio previamente mezclados en un matraz, a esta mezcla se le suministro calentamiento y se dejó en ebullición por una hora, después se añadieron porciones de 5 y 7 g de ácido octanoico por la parte superior de la varilla, en espacio de tiempo de 15 minutos cada porción hasta que alcanzó un exceso de 46.71 g de ácido, dejándose reaccionar por 10 horas.



De la misma forma que las cetonas anteriores esta se dejó enfriar hasta una temperatura de 100°C , y los lavados fueron llevados a cabo de igual manera.

La recrystalización de esta cetona se realizó también en una solución de benceno-etanol 2:1, el cual no se necesitó calentar ya que se solubilizó rápidamente, debido a que la cadena alifática es mucho más corta que las cetonas anteriores, la mezcla se filtró.

Para la recristalización de la 9-Heptadecanona se colocó la mezcla filtrada en un baño a una temperatura de -10°C y se dejó durante un tiempo hasta que cristalizó totalmente luego se filtró al vacío, recogiendo la solución madre, la cual se colocó en el baño para una segunda recristalización y ésta se hizo repetidamente, el producto obtenido tiene una consistencia cristalina en forma de escamas, y de igual manera que las anteriores con un aroma a jabón y aceitosa.

En el espectro de infrarrojo (figura 3.7) se observa la presencia del grupo carbonilo 1700 cm^{-1} y la presencia de grupos metilos y metilenos en $2850\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$.

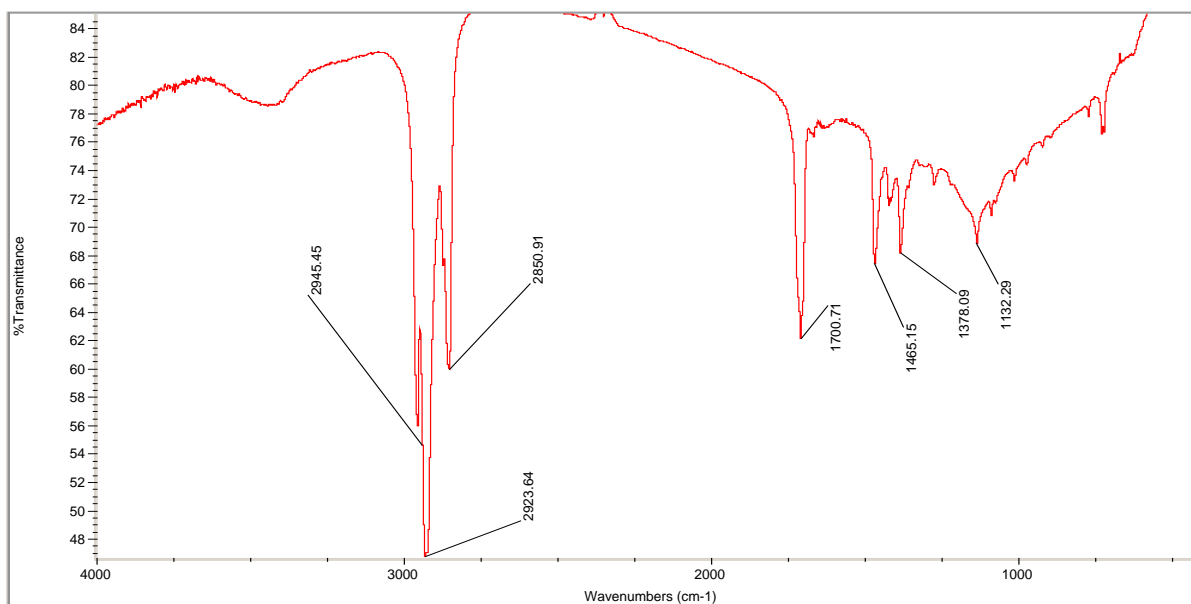


Figura 3.7 Espectro de infrarrojo del compuesto 9-heptadecanona

En el espectro de la RMN de ^1H (figura 3.8) se observa la presencia de la cadena alifática, de la misma manera que en los espectros anteriores. Las señales se presentaron a δ 0.87 ppm (6 H, CH_3), δ 1.27 ppm (20 H, $(\text{CH}_2)_5$), y δ 2.40 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$)

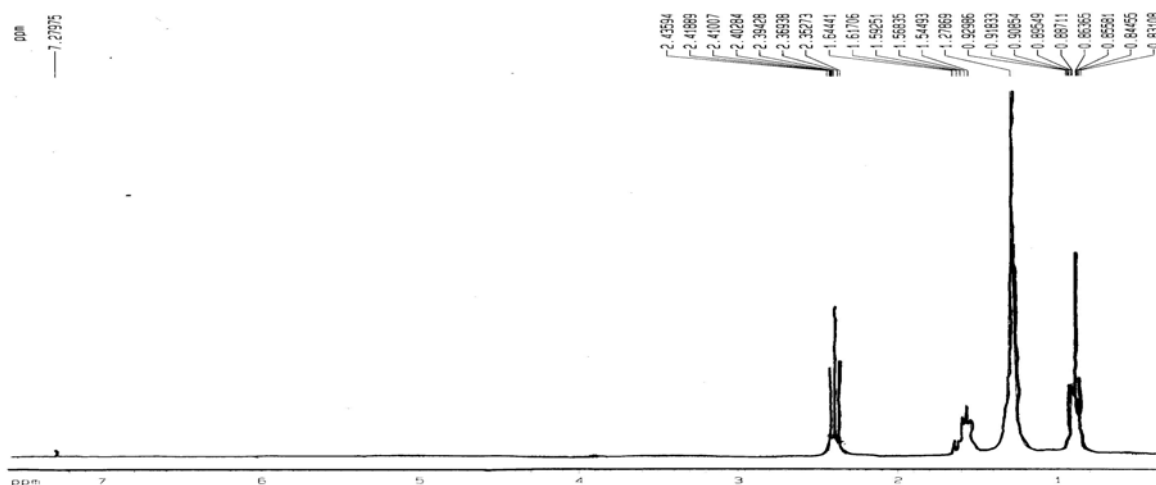


Figura 3.8 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 9-heptadecanona

El espectro de RMN de ^{13}C (figura 3.9) muestra una señal importante que es la presencia de enlace C-O la cual se encuentra a 212.07 ppm. También se observa la presencia de los otros carbonos presente en la cetona.

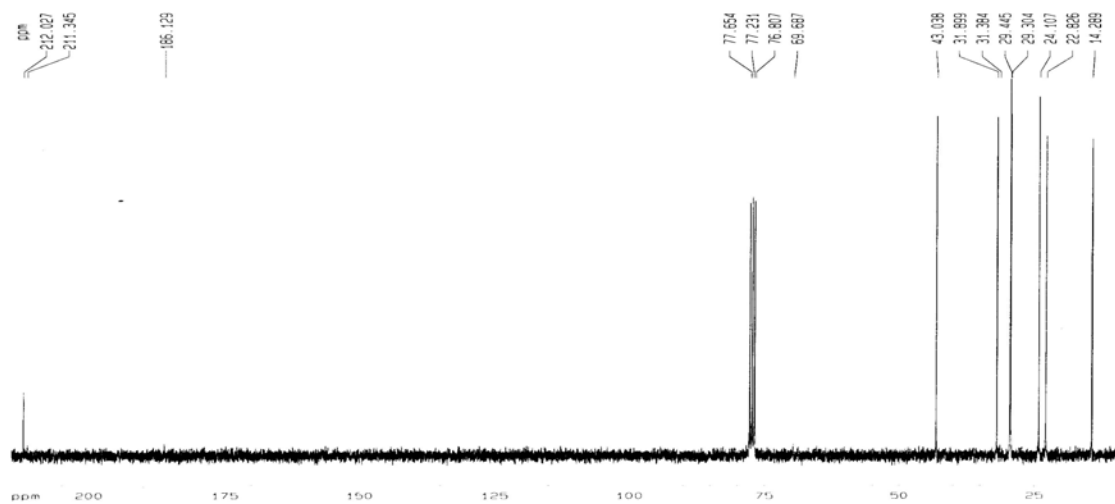


Figura 3.9 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 9-heptadecanona

En los análisis espectroscópicos realizados a las cetonas obtenidas se observó gran similitud, algunas señales de importancia cambian de longitud o rango muy poco, esto puede ser debido a la longitud de la cadena de carbono presentes en éstas, lo cual se puede observar en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Señales de las cetonas en IR, RMN ^1H y ^{13}C

	Grupo carbonilo	Cadena Alifática	Enlace C-O	
PRODUCTO	IR cm^{-1}	RMN ^1H ppm	RMN ^{13}C ppm	RENDIMIENTO
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$	1705.83	1.2670	215	83.6 %
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$	1700.9	1.27017	210	84.5%
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COC}_7\text{H}_{15}$	1700.71	1.27869	212	96.5%

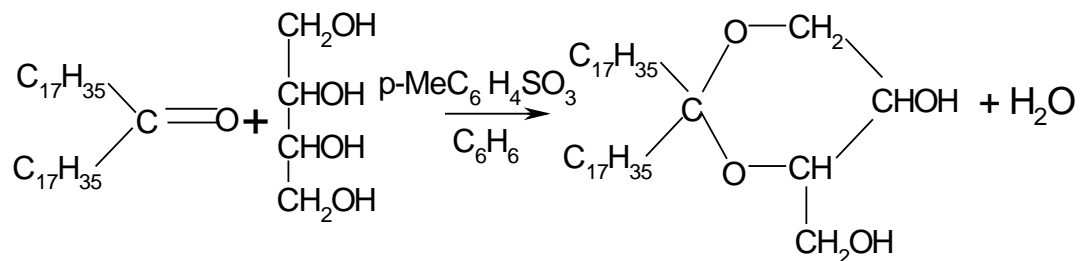
De esta manera se puede asegurar que el producto obtenido en las reacciones es una cetona y por lo tanto se puede continuar con la siguiente reacción.

3.3 CONVERSIÓN DE LAS CETONAS A CETALES

La siguiente reacción es la producción del cetal, la cual se realiza a partir de las cetonas obtenidas, éstas se hacen reaccionar con meso-eritritol y ácido *p*-toluensulfónico en benceno.

3.3.1 Obtención de 2,2-diheptadecil-1,3-dioxan-4-metanol-5-ol (4)

Se colocaron 20 g de la 18-pentatriacontanona, 3.93 g de meso-eritritol, 70.92 mg de ácido *p*-toluensulfónico y 354.6 ml de benceno en un equipo Dean Starck y se hace reaccionar por 45 horas a una temperatura 80°C .



Transcurrido el tiempo de reacción el producto obtenido se lavó con una solución de NaHCO_3 al 5% durante 30 min con agitación, se separaron las fases presentes con un embudo de separación, una vez separada la fase en donde se encontraba el producto se le añadió lentamente acetona fría para precipitar el cetal, ya precipitado éste se filtró al vacío y se lavó con acetona fría.

Para una última purificación el producto se disolvió en cloroformo y se filtró para poder quitar residuos del bicarbonato de sodio, y dándole una última lavada con acetona fría. El cloroformo empleado fue destilado para ser recuperado y volver a usarlo.

Purificado el producto se realizaron los análisis espectroscópicos correspondientes para la caracterización de cetal.

En el espectro infrarrojo (figura 3.10) se observó que la cadena alifática permanece presente en el nuevo compuesto, pero no se percibe la señal del grupo carbonilo, lo cual es importante ya que indica que se llevó a cabo la reacción y también algo importante es la presencia de un grupo cetal que aparece alrededor de 1178 cm^{-1} como se observa en la figura 3.10.

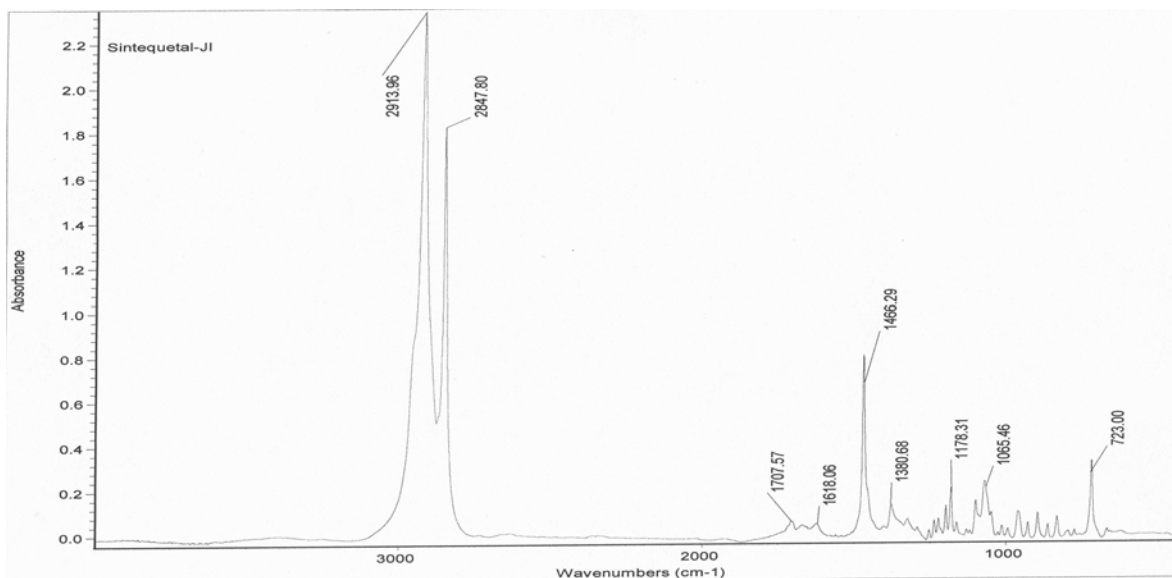


Figura 3.10 Espectro de infrarrojo de 4

En el espectro de la RMN de ^1H se observa la presencia de los protones presentes en la cadena alifática así como los metilos y metilenos presentes en la molécula, esto indica que se sigue teniendo la misma cadena alifática. Las señales que se observan son: δ 0.89 ppm (6 H, CH_3), δ 1.27 ppm (60 H, $(\text{CH}_2)_{15}$), δ 2.39 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), δ 3.95 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$), δ 4.13 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$) y δ 3.87 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$), ver figura 3.11.

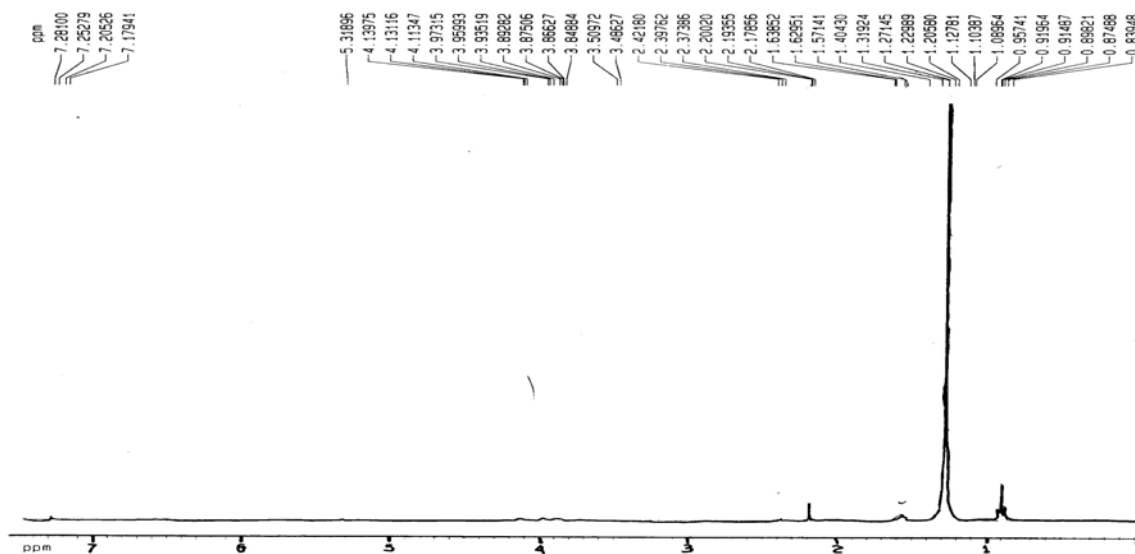


Figura 3.11 Espectro de RMN de ^1H de 4

En el espectro de RMN de ^{13}C (figura 3.11) se observa la presencia del enlace C-O, presente en cetal a 113.350 ppm, así como la presencia de los otros carbonos.

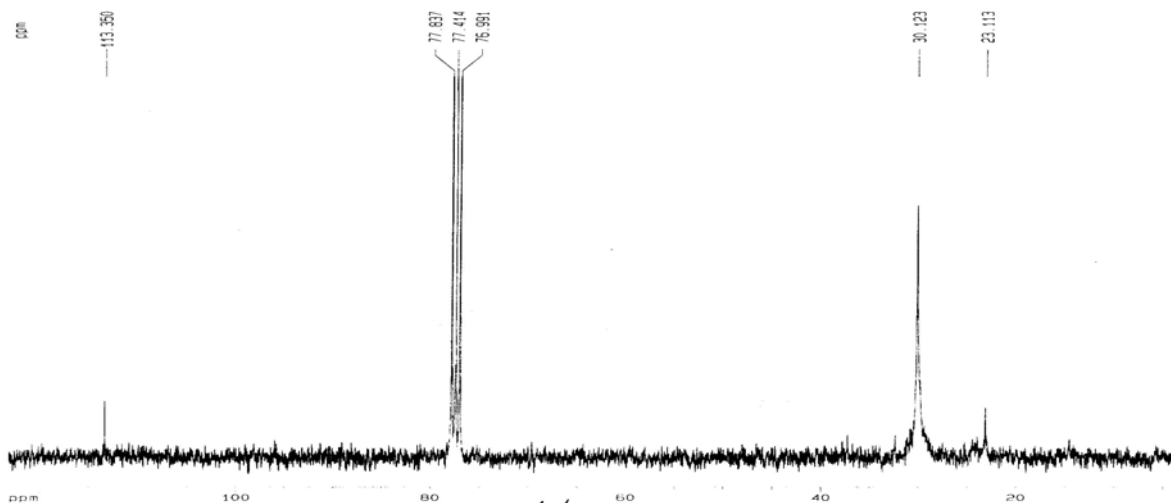
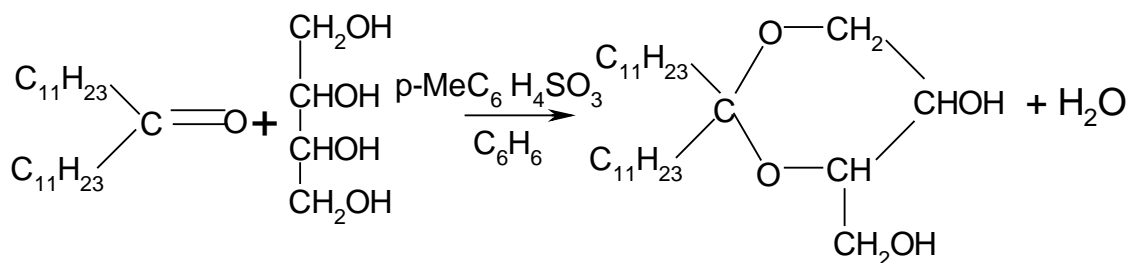


Figura 3.12 Espectro de RMN de ^{13}C de 4

3.3.2 Obtención de 2,2-diundecil-1,3-dioxan-4-metanol-5-ol (5)

Se pesaron 10 g de la 12-eta-eicosanona, 2 g de meso-eritritol, 67.1 mg del ácido *p*-toluensulfónico y 180 mL de benceno, los cuales se colocan en un equipo Dean Starck y se hacen reaccionar por 45 horas con agitación continua y a una temperatura de 80°C.



Una vez transcurrido el tiempo de reacción, éste se dejó enfriar y se colocó en un vaso precipitado. El producto fue lavado con una solución de NaHCO₃ al 5% durante 30 min. de la misma manera que **4**, se separaron las fases, una vez realizado el lavado, éste se hizo precipitar de manera distinta, colocando el producto en baño de agua fría a una temperatura aproximadamente de 5°C y al cual se le añadió lentamente la acetona y se dejó hasta su cristalización, se realizó por lo menos dos veces, el cetal obtenido se disolvió en cloroformo y se filtró, se colocó en el rota-vapor para recuperar el cloroformo y el producto se lavó con acetona y se filtró al vacío.

Realizada la purificación del producto se hicieron los respectivos análisis espectroscópicos para su identificación.

En el espectro de infrarrojo (figura 3.12) se observa la presencia de los grupos OH a 3410 cm⁻¹ y la señal del grupo cetal alrededor de 1178 cm⁻¹.

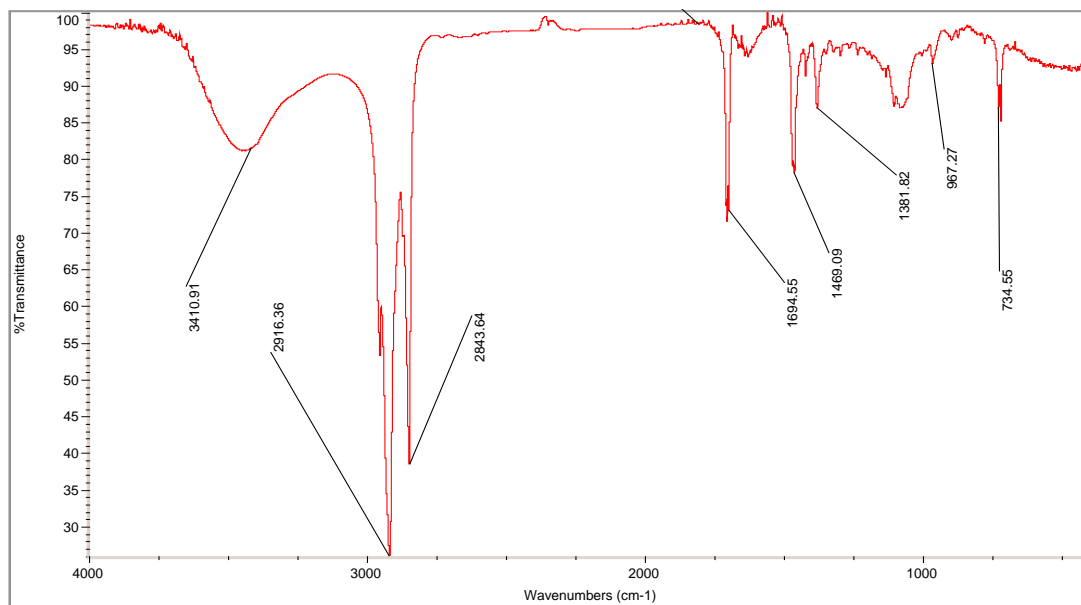


Figura 3.13 Espectro de infrarrojo de 5

En el espectro de RMN de ¹H (figura 3.13) se observa la presencia de la cadena alifática presente en el cetol, las señales que se observaron son: δ 0.89 ppm (6 H, CH₃), δ 1.27 ppm (36 H, (CH₂)₉), δ 2.39 ppm (4H, (CH₂)₂CO), δ 3.95 ppm (4H, (CH₂)₂CH), δ 4.13 ppm (H, CH₉(CH)) y δ 3.87 ppm (H, CH₂(CH)).

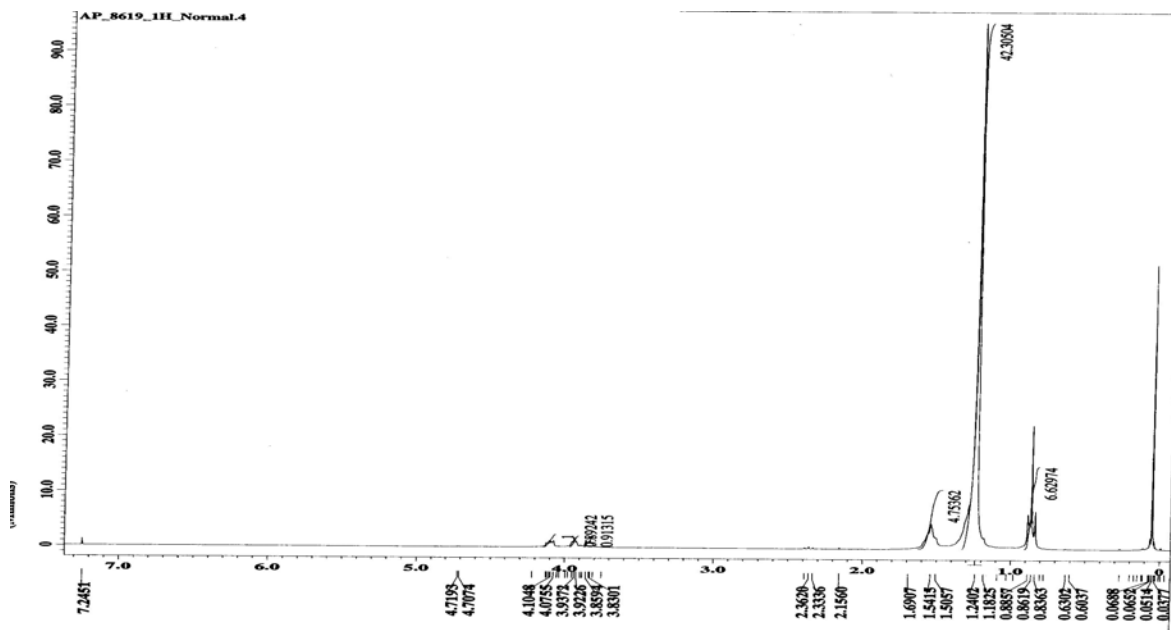


Figura 3.14 Espectro de RMN de ¹H de 5

En el espectro de RMN de ^{13}C (figura 3.14) se puede observar la presencia de enlace C-O presente del cetral, así como de los distintos carbonos existentes, como los carbonos de CH_2 que están a 24-25 ppm y como los carbonos de los metilos presentes.

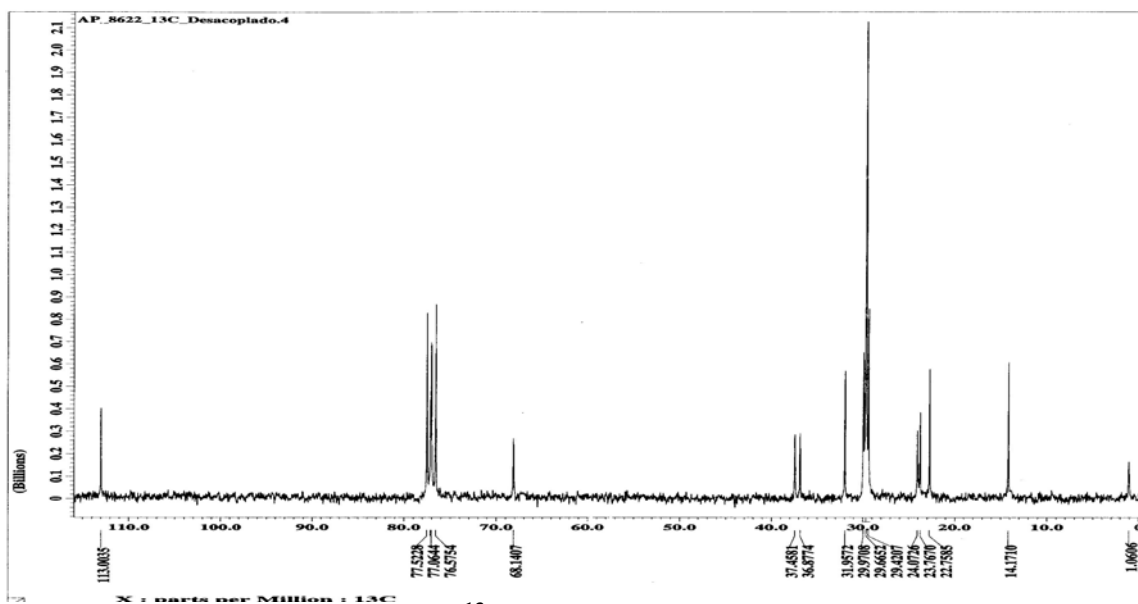
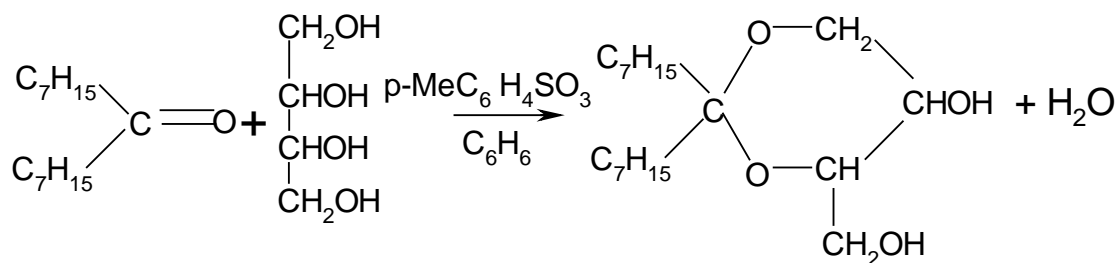


Figura 3.15 Espectro de RMN de ^{13}C de 5

3.3.3 Obtención 2,2-diheptil-1,3-dioxan-4-metanol-5-ol (6)

Se pesaron 8 g de 9-Heptadecanona, 1.56 g de meso-eritritol, 28.36 mg de ácido *p*-toluensulfónico y 142 mL de benceno, se colocaron en un equipo Dean Starck y se dejó reaccionar por un tiempo de 45 hrs. a una temperatura de 80°C.



Transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar, el producto de la reacción se colocó en un vaso precipitado y se le da el mismo tratamiento que **5** y **6**, realizado el lavado del producto éste se hace precipitar de forma similar que **6**, solo que la temperatura para que éste precipitara tuvo que ser mucho menor casi -10°C , obteniéndose cristales blancos, éste producto de igual manera se disolvió en cloroformo y se filtró, recuperando el cloroformo y haciendo una última recrystalización con la acetona en un baño de hielo.

Una vez recrystalizado el producto se hicieron los análisis de identificación correspondientes con las espectroscopias de Infrarrojo y RMN de ^1H y ^{13}C .

En el espectro de Infrarrojo (figura 3.15) se identificó la presencia del grupo OH como en los cetales anteriores, y observándose las señales de la cadena alifática presente.

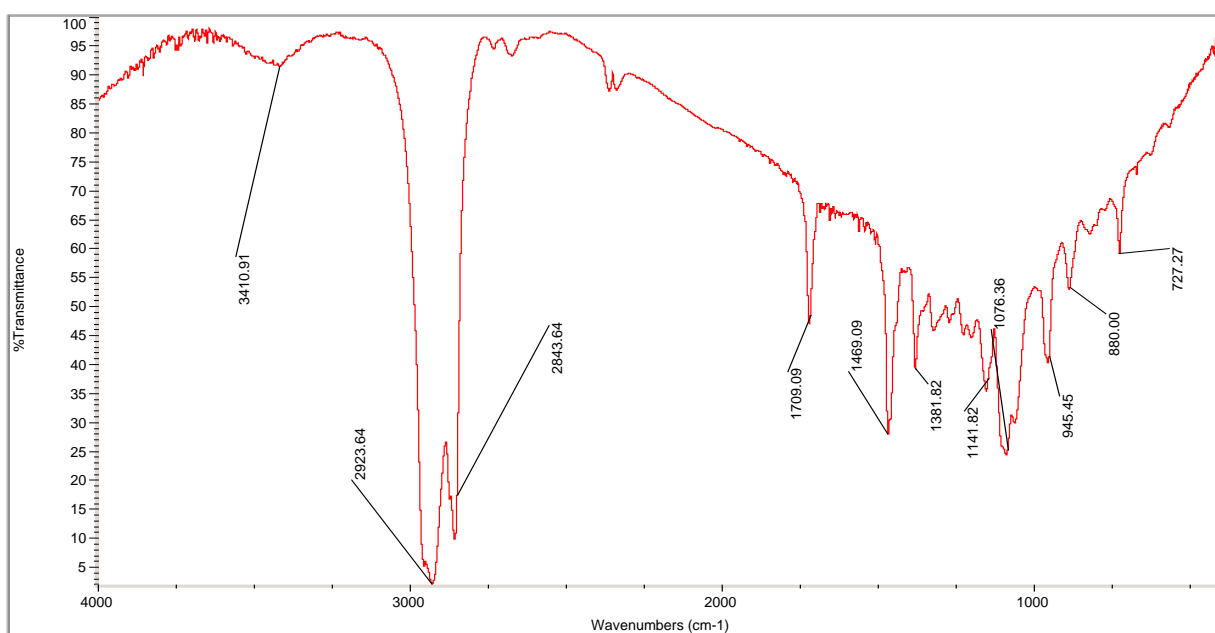


Figura 3.16 Espectro de infrarrojo de **6**

En la RMN ^1H (figura 3.16), se observaron las siguientes señales: δ 0.86 ppm (6 H, CH_3), δ 1.25 ppm (20 H, $(\text{CH}_2)_5$), δ 2.41 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), δ 3.95 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$), δ 4.11 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$), δ 3.95 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$).

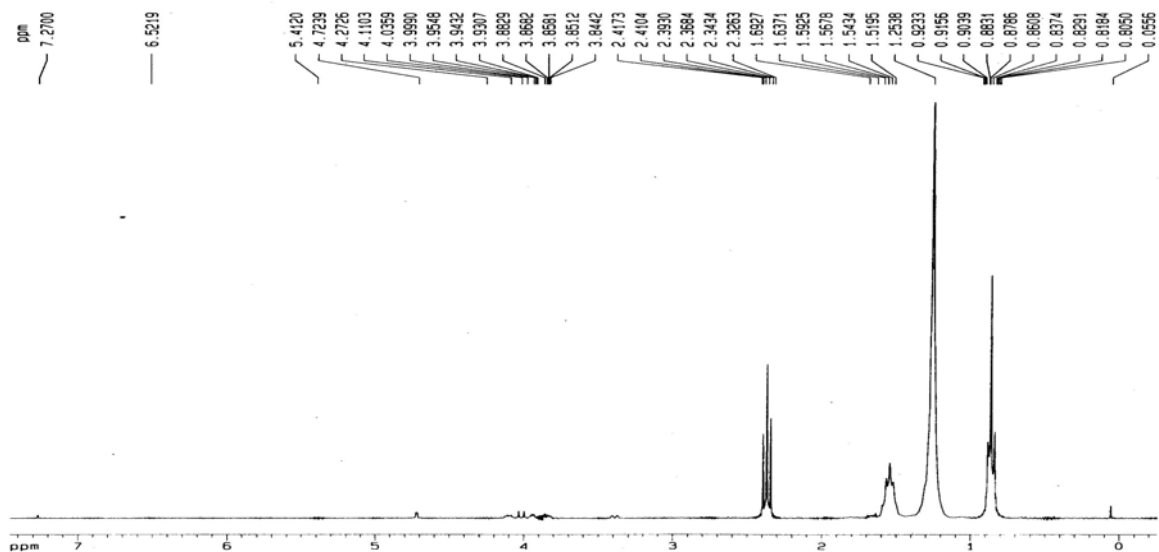


Figura 3.17 Espectro de RMN de ^1H de 6

En el espectro de la RMN de ^{13}C (figura 3.17) se puede observar a 211.877 ppm el enlace C-O, así como las señales de los distintos carbonos presentes en el cetol.

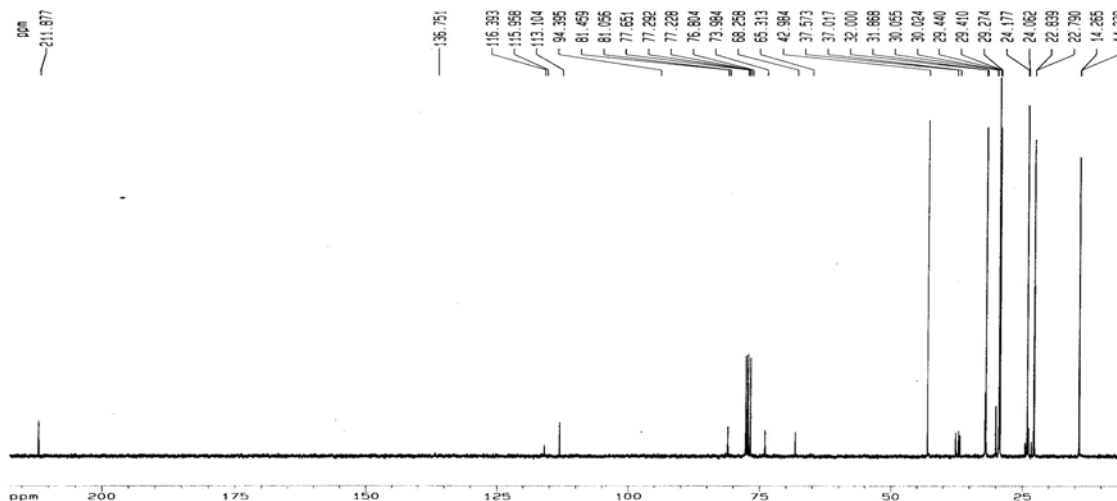


Figura 3.18 Espectro de RMN de ^{13}C de 6

En la tabla 3.2 se observan las señales de los espectros de infrarrojo y RMN más importantes de los cetales obtenidos.

Tabla 3.2 señales de los cetales en IR, RMN ¹H y ¹³C

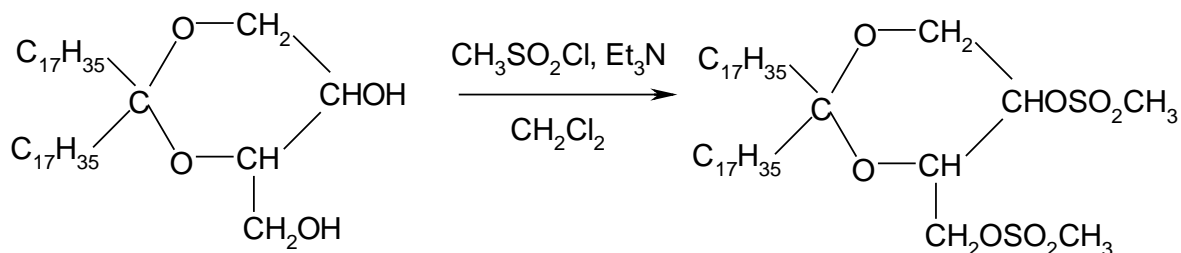
	Grupo cetal	Cadena Alifática	Enlace C-O	
PRODUCTO	IR cm ⁻¹	RMN ¹ H ppm	RMN ¹³ C ppm	RENDIMIENTO
C ₃₉ H ₇₈ O ₄	1178	1.2745	113	88.31%
C ₂₇ H ₅₄ O ₄	1183	1.27	111	76.17%
C ₁₉ H ₃₈ O ₄	1163	1.2538	211	79.85%

3.4 INTRODUCCIÓN DEL GRUPO SULFONILO

Las reacciones que se utilizaron para la obtención de los derivados con el grupo sulfonilo fue a partir de la sulfonación de los cetales que se sintetizaron en la etapa anterior, la cual se llevo a cabo con Et₃N usando como medio CH₂Cl₂, a esta se mezcla se le añadió lentamente MeSO₂Cl, la reacción se realizó a una temperatura de -5°C, alcanzándose ésta con un baño de hielo, sal y acetona.

3.4.1 Obtención (2,2-Diheptadecil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-dimetanosulfonato (7)

Se pesaron 5 g del cetal (I), 1.5 g de Et₃N, éstos se colocaron en 60 mL de CH₂Cl₂ con agitación y se le añadieron 1.26 g de MeSO₂Cl lentamente, la reacción se llevó a cabo a una temperatura de -5°C. durante 30 min.



La purificación de la sulfona obtenida se realizó con lavados de agua destilada fría durante 30 min luego se lavó con una solución fría de HCl al 10%, por último con una solución saturada de NaHCO₃, una vez realizado los lavados se secó en el rotavapor y se recrystalizó

con acetona fría, esta sulfona se disolvió en cloroformo para poder eliminar los residuos de NaHCO_3 el cual se filtró, el cloroformo se recuperó y la sulfona se recrystalizó con acetona.

La identificación de la sulfona se hizo por la medio de los espectros de infrarrojo y RMN, como se observa en las siguientes figuras.

El grupo ROSO_2R se observa en 1470 cm^{-1} y el enlace C-S en el pico de 1348 cm^{-1} , estas señales se pueden observar en la Figura 3.18.

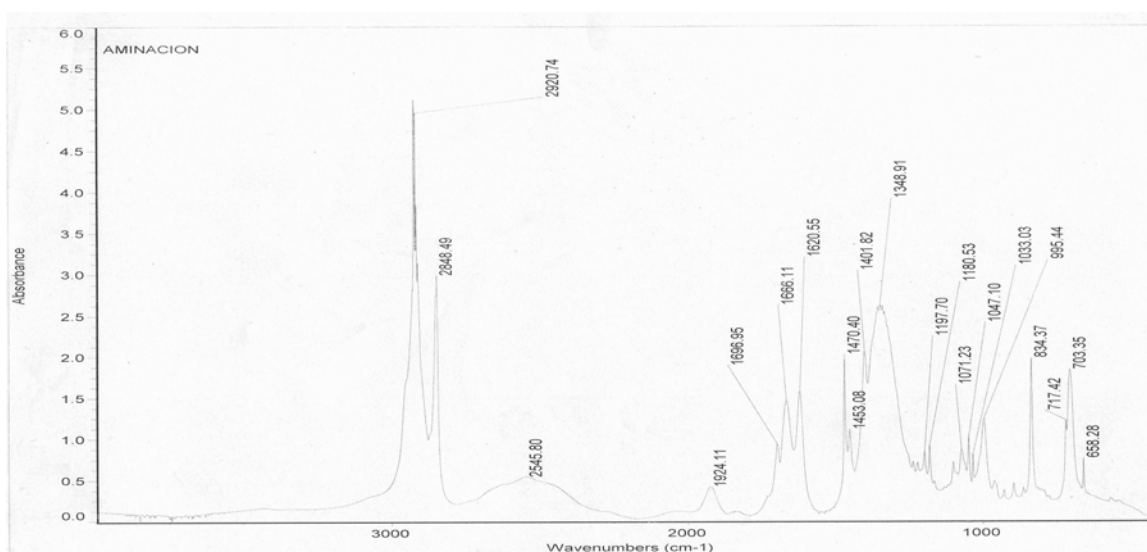


Figura 3.19 Espectro de infrarrojo de la Sulfona 7

En el espectro de RMN de ^1H (figura 319) se observaron las siguientes señales δ 0.88 ppm (6 H, CH_3), δ 1.25 ppm (60 H, $(\text{CH}_2)_{15}$), δ 2.38 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), δ 3.95 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$), δ 4.13 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$), δ 3.87 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$) y δ 4.04 ppm (CH_3SO_3).



Figura 3.20 Espectro de RMN ^1H de la sulfona 7

En la RMN ^{13}C (figura 3.20) se observa el enlace carbón oxígeno en 113 ppm y los enlaces CH_2O se observan en 37 ppm y los CH_3 presentes en 21 ppm.

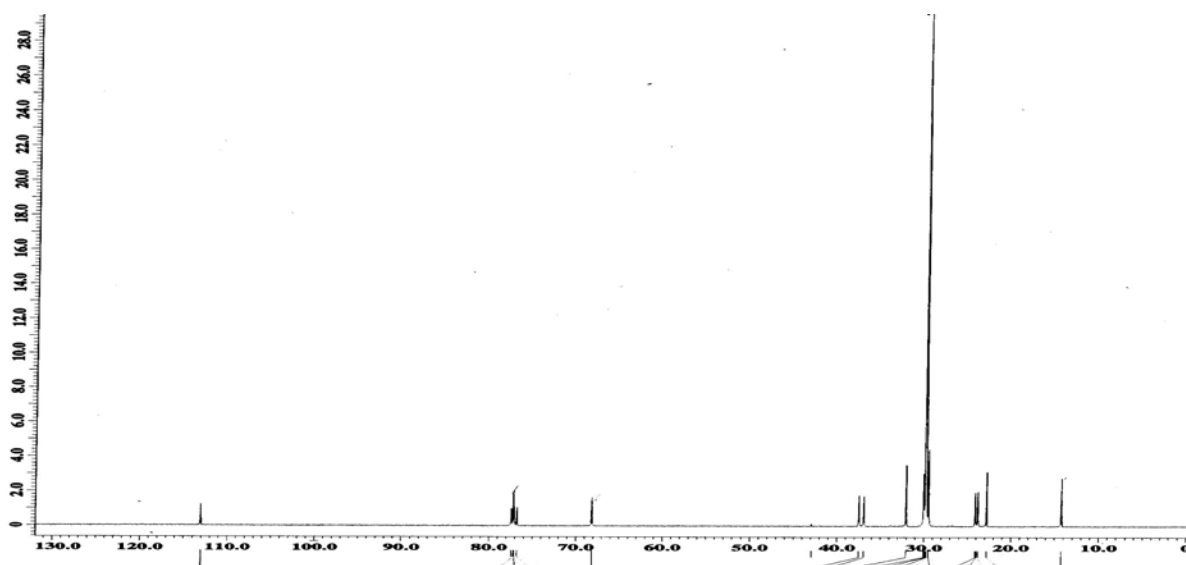
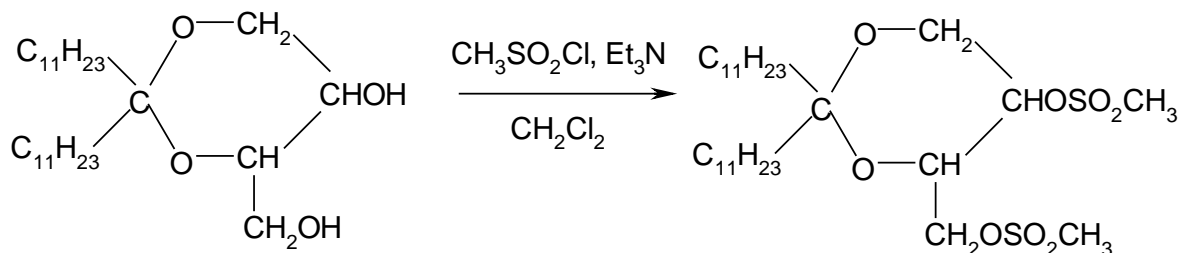


Figura 3.21 Espectro de RMN de ^{13}C de la sulfona 7

3.4.2 Obtención (2,2-diundecil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-dimetanosulfonato (8)

Se pesó 5.0588 g del cetal **5** y 1.5 g de Et_3N , esta mezcla se colocó en 60 mL de CH_2Cl_2 la solución se mezcló bien con previa agitación, a esta mezcla se le fue añadiendo lentamente 1.26 g de MeSO_2Cl , la reacción llevó a cabo a una temperatura de -5°C durante 30 min.



La purificación para la sulfona obtenida se realizó de manera similar que **7**, solo que en la recrystalización de la cetona se tuvo que hacer en un baño de agua fría la cual se encontraba a una temperatura de aproximadamente -5°C .

En el espectro de infrarrojo (figura 3.21) se observa la presencia de la cadena alifática a 2916 cm^{-1} , el grupo cetal a 1183 cm^{-1} y el enlace C-S a 1470 cm^{-1} .

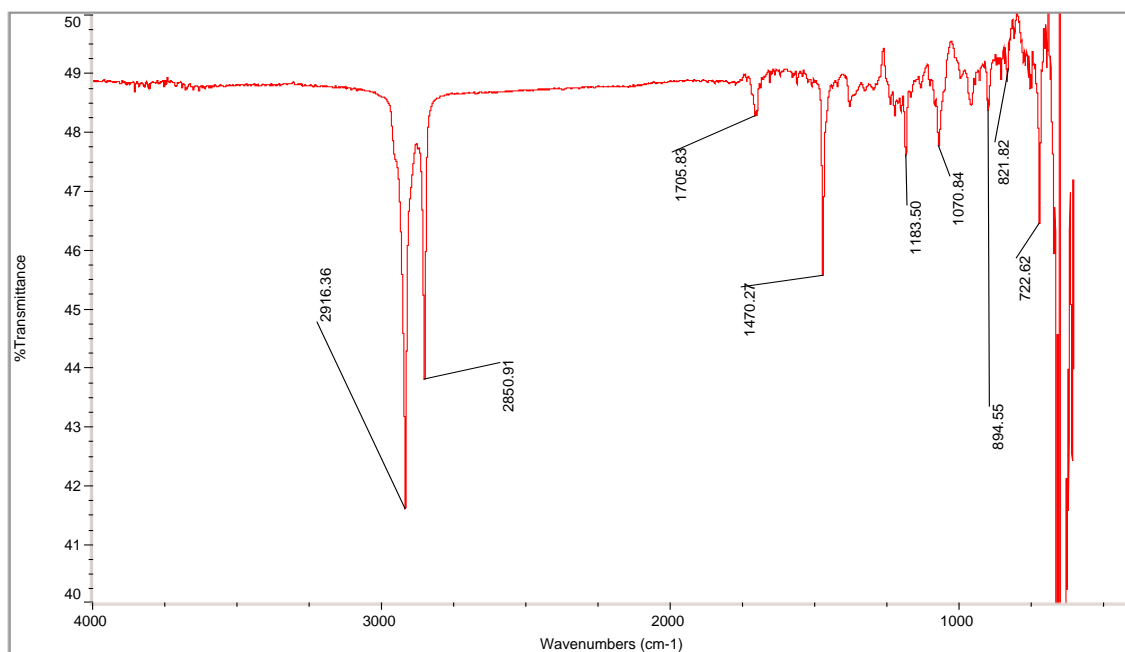


Figura 3.22 Espectro de infrarrojo de la sulfona **8**

En la RMN de ^1H (figura 3.22) se observan las señales principales, las cuales no varían de acuerdo a **7**, obteniéndose las siguientes señales: δ 0.88 ppm (6 H, CH_3), δ 1.25 ppm (36 H, $(\text{CH}_2)_9$), δ 2.43 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), δ 3.95 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$), δ 4.13 ppm (H, $\text{CH}_9(\text{CH})$), δ 3.87 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$) y δ 4 ppm (CH_3SO_3).

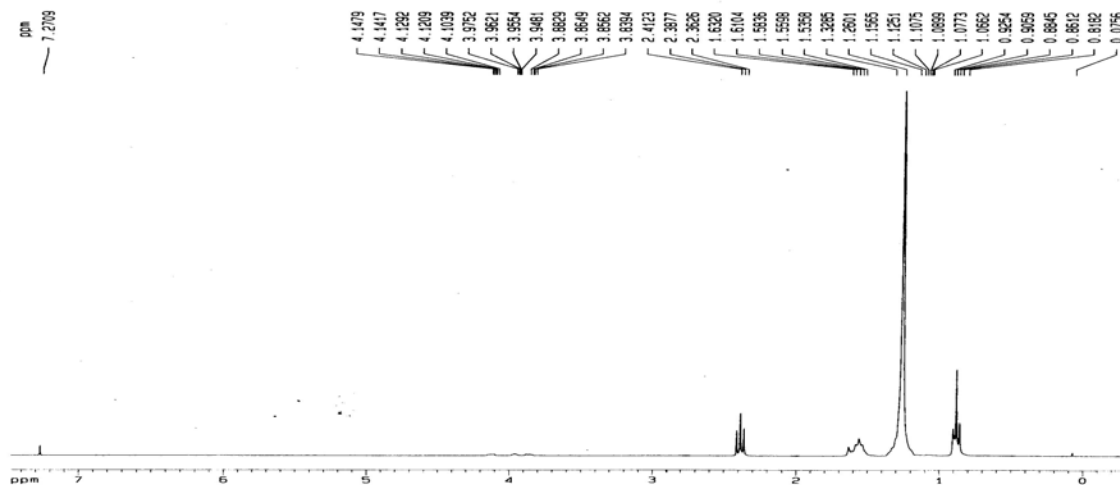


Figura 3.23 Espectro de RMN ^1H de la sulfona **8**

En el espectro RMN ^{13}C (figura 3.23) se observan las señales correspondientes del compuesto.

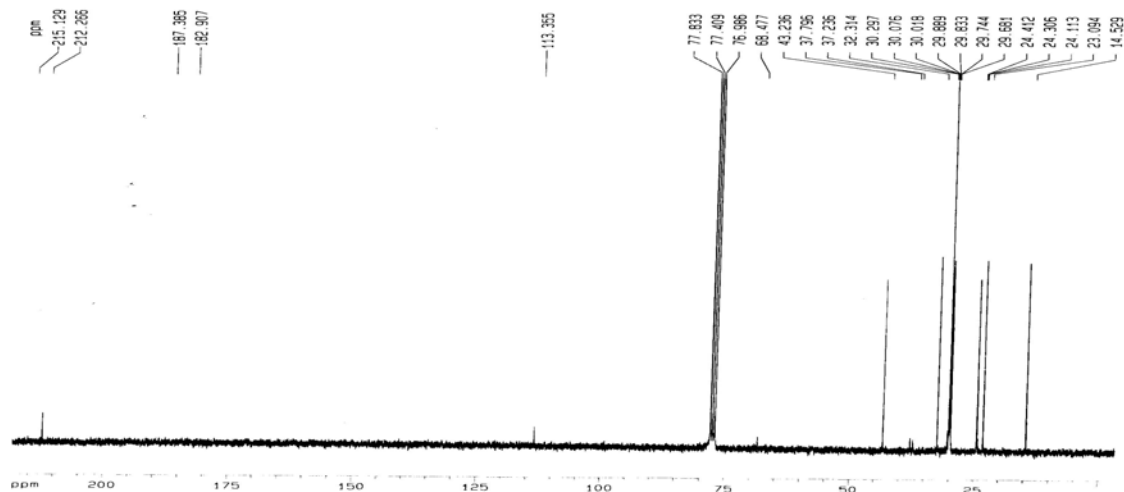
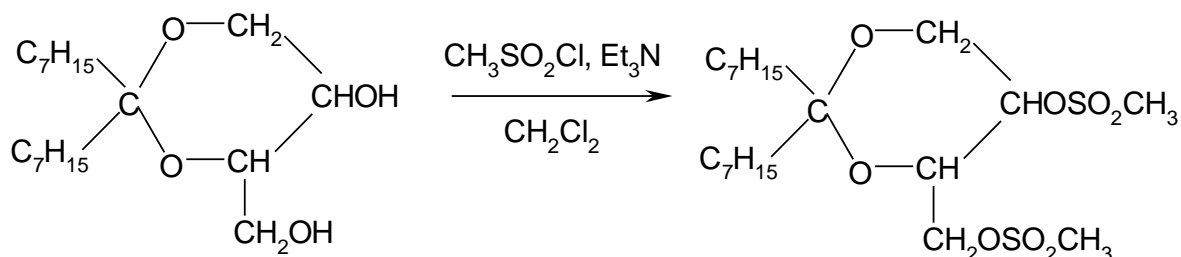


Figura 3.24 Espectro de RMN de ^{13}C de la sulfona **8**

3.4.3. Obtención (2,2-Diheptil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-dimetanosulfonato (9)

Se pesaron 6 g del cetal **6** y 1.8 g de Et_3N los cuales se mezclaron con 72 mL de CH_2Cl_2 con una previa agitación, a esta solución se le añadieron lentamente 1.5 g de MeSO_2Cl , esta reacción se llevó a cabo a una temperatura de -5°C durante 30 min.



La sulfona obtenida se purificó de la misma manera que se realizaron los lavados para **8**, la diferencia fue en la recrystalización con acetona la cual se realizó en un baño de hielo a una temperatura de aproximadamente -15°C y éste se filtraba rápidamente al vacío para evitar que el producto se volviera a disolver en la cetona ya que es altamente soluble en ésta.

En el espectro de infrarrojo (figura 3.24) se observó la presencia de la cadena principal, así como el grupo cetal a 1177 cm^{-1} , y enlace C-S a 1462 cm^{-1} .

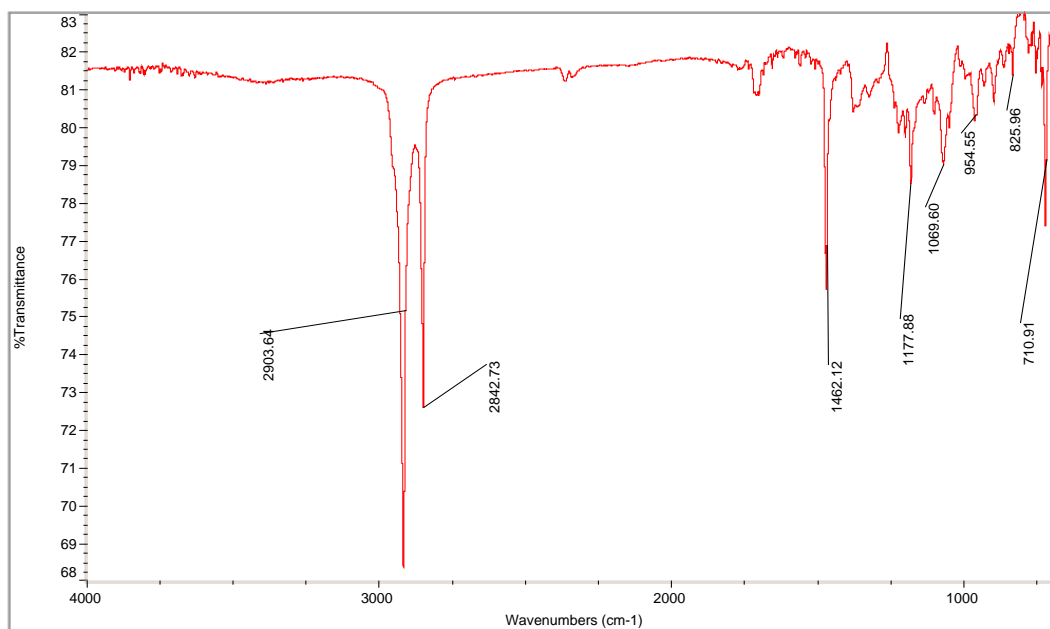


Figura 3.25 Espectro de infrarrojo de la sulfona **9**

En el espectro de RMN ^1H (figura 3.25), se presentaron las señales características de **6** y la de los metilos unidos al azufre, las cuales son: δ 0.86 ppm (6 H, CH_3), δ 1.25 ppm (20 H, $(\text{CH}_2)_5$), δ 2.41 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), δ 3.90 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$), δ 3.67 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$), δ 3.41 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$) y δ 4.04 ppm (CH_3SO_3).

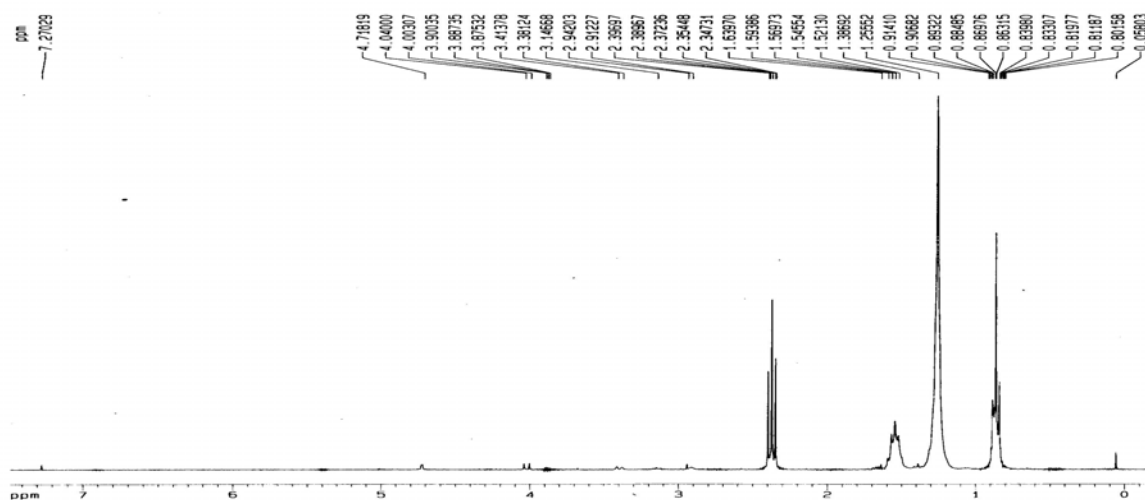


Figura 3.26 Espectro de RMN de ^1H de la sulfona **9**

En el espectro de RMN de ^{13}C (figura 3.26) se ve la presencia del enlace C-O a 211.987 ppm, y las señales de los distintos carbonos presentes en la molécula.

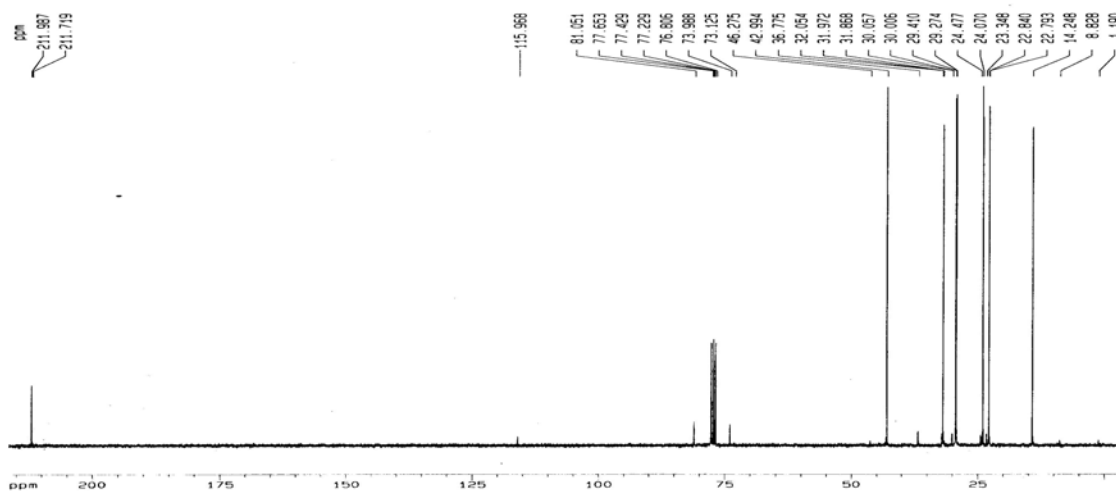


Figura 3.27 Espectro de RMN de ^{13}C de la sulfona **9**

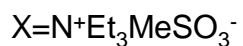
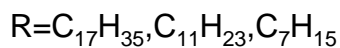
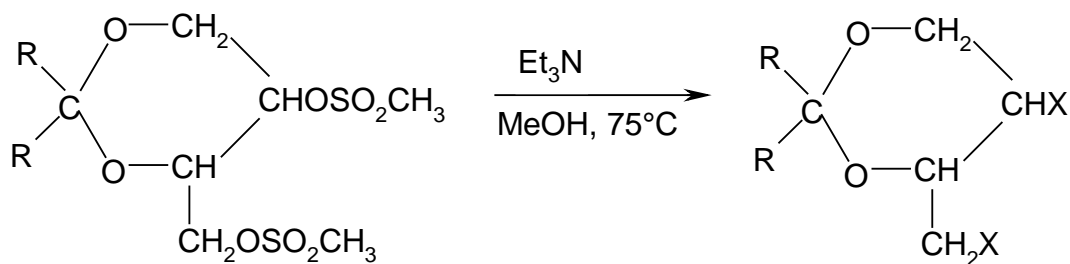
En la tabla 3.3 se hace un resumen de las señales características en los espectros de infrarrojo, RMN y del rendimiento de la reacción de las sulfonas sintetizadas.

Tabla 3.3 Señales características de las sulfona en IR, RMN ^1H y ^{13}C

	Gpo. Sulfona	Cadena Alifática	Enlace C-O	
PRODUCTO	IR cm^{-1}	RMN ^1H ppm	RMN ^{13}C ppm	RENDIMIENTO
$\text{C}_{39}\text{O}_2\text{H}_{76}\text{OSO}_2\text{CH}_3$	1470.4	1.2508	115	83%
$\text{C}_{27}\text{O}_2\text{H}_{52}\text{OSO}_2\text{CH}_3$	1470.27	1.2601	113	82.12%
$\text{C}_{19}\text{O}_2\text{H}_{36}\text{OSO}_2\text{CH}_3$	1469.61	1.2555	115	63.58%

3.5 INTRODUCCIÓN DEL GRUPO ZWITTERIÓNICO

La introducción del grupo zwitteriónico se realizó en un autoclave, a una temperatura de 75°C , con una presión de 30 psi durante 48 hrs.



Durante las primeras horas de la reacción con cualquiera de las sulfonas se alcanza una presión de 90 psi. Transcurrido cierto tiempo éste se estabiliza a 30 psi.

Terminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y despresurizar al reactor, el producto obtenido se colocó en un matraz de fondo redondo y se evaporó el metanol en el rotavapor, por último éste se recrystalizó con acetona.

3.5.1 Obtención de (2,2-diheptadecil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5 bistrietilamoniometanosulfonato (10)

Una solución de 2.6 g de la sulfona **7** en 100 mL de Et₃N-MeOH al 25% (w/v), se colocó en un autoclave, la cual fue calentada a 75°C dejándose reaccionar a esta temperatura durante un tiempo de 48 hrs. y alcanzándose una presión de 36 psi.

Realizada la recrystalización y teniendo el producto purificado se hicieron los análisis espectroscópicos para la identificación del compuesto zwitteriónico obtenido, como se observa en las siguientes figuras.

En el espectro infrarrojo (figura 3.27) se observa la presencia del enlace C-S a 1461cm⁻¹, y la presencia de C-N a 1061 cm⁻¹, también se observa la cadena de carbonos alifáticos a 2916 cm⁻¹.

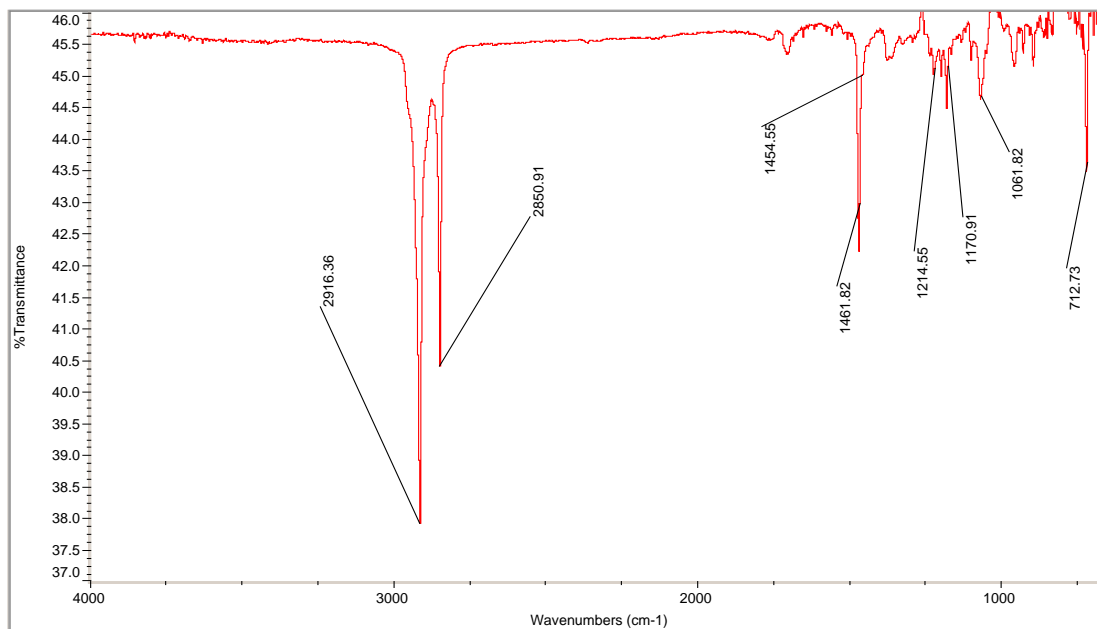


Figura 3.28 Espectro de infrarrojo del compuesto zwitteriónico 10

En el espectro de la RMN de ^1H (figura 3.28) se observan las siguientes señales: δ 0.88 ppm (6 H, CH_3), δ 1.25 ppm (60 H, $(\text{CH}_2)_{15}$), δ 2.38 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), δ 3.95 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$), δ 4.13 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$), δ 3.87 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$) y δ 4.04 ppm (CH_3SO_3).

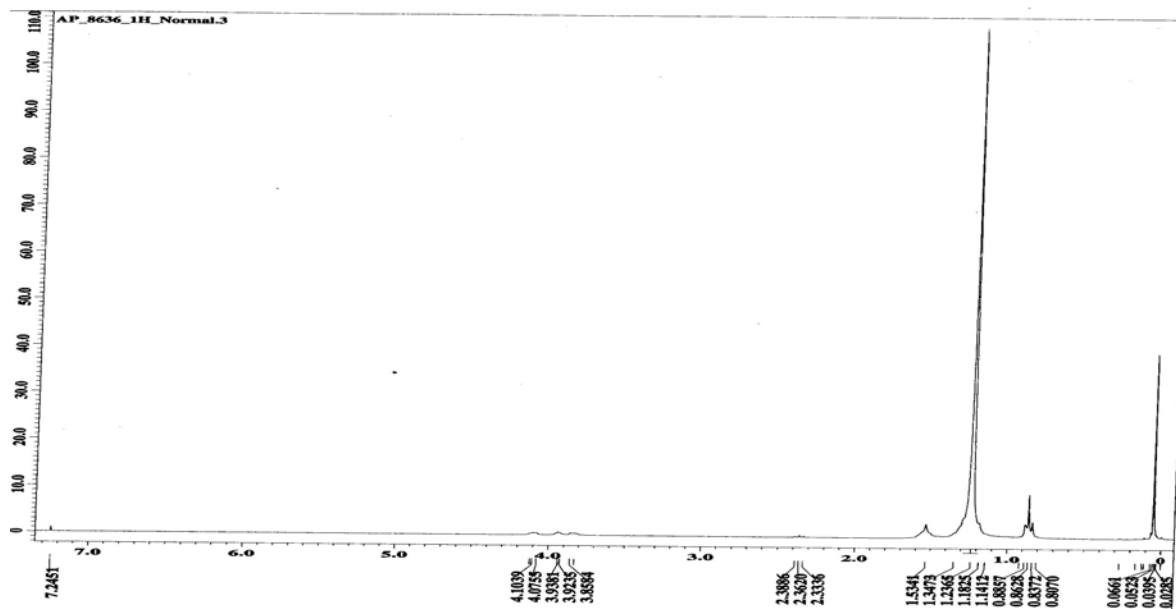


Figura 3.29 Espectro de RMN ^1H del compuesto zwitteriónico 10

En la figura 3.29 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 10 en el que se observan las señales características.

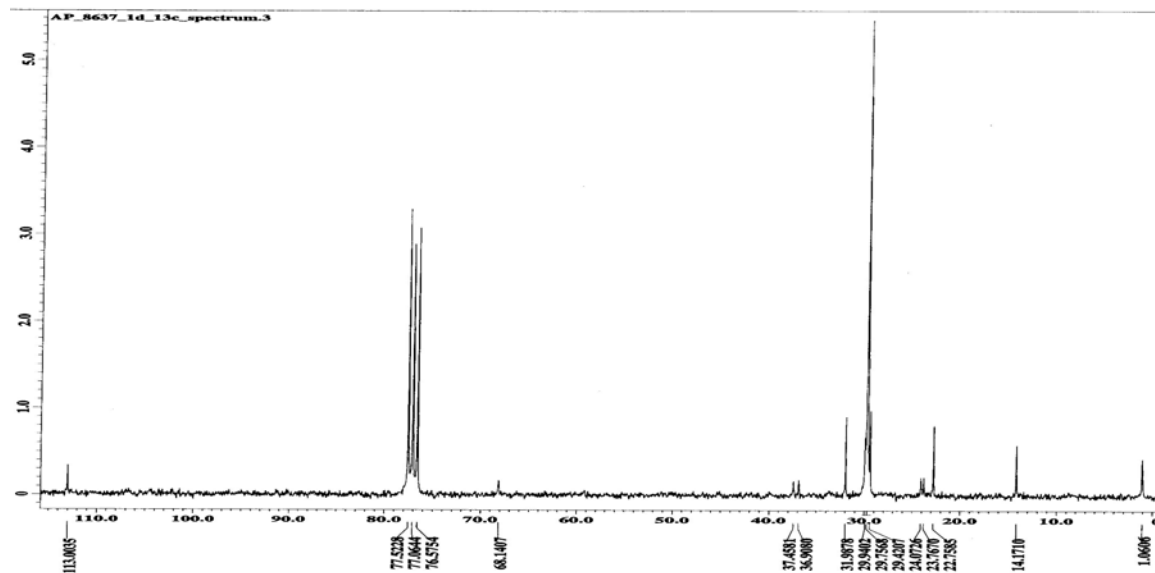


Figura 3.30 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto Zwitteriónico 10

3.5.2. Obtención de (2,2-Diundecil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-bisrietilamoniometasulfonato (11)

Una solución de 4 g de sulfona **8** en 125 ml de Et₃N-MeOH al 25% (w/v), se colocó en un autoclave, la cual fue calentada a 75°C dejándose reaccionar a esta temperatura durante un tiempo de 48 hrs, la presión de esta reacción durante las primeras horas fue de 80 psi y una vez alcanzado el equilibrio de la reacción ésta se mantuvo a 40 psi.

La recristalización **11** se efectuó por enfriamiento sumergiendo el producto disuelto en la cetona en un baño de agua fría, el cual se encontraba a una temperatura de 5°C y éste se filtró al vacío.

En el infrarrojo (figura 3.30) se observa la presencia de la cadena alifática a 2909 cm⁻¹, el enlace C-S 1470 cm⁻¹ y el C-N a 1096 cm⁻¹.

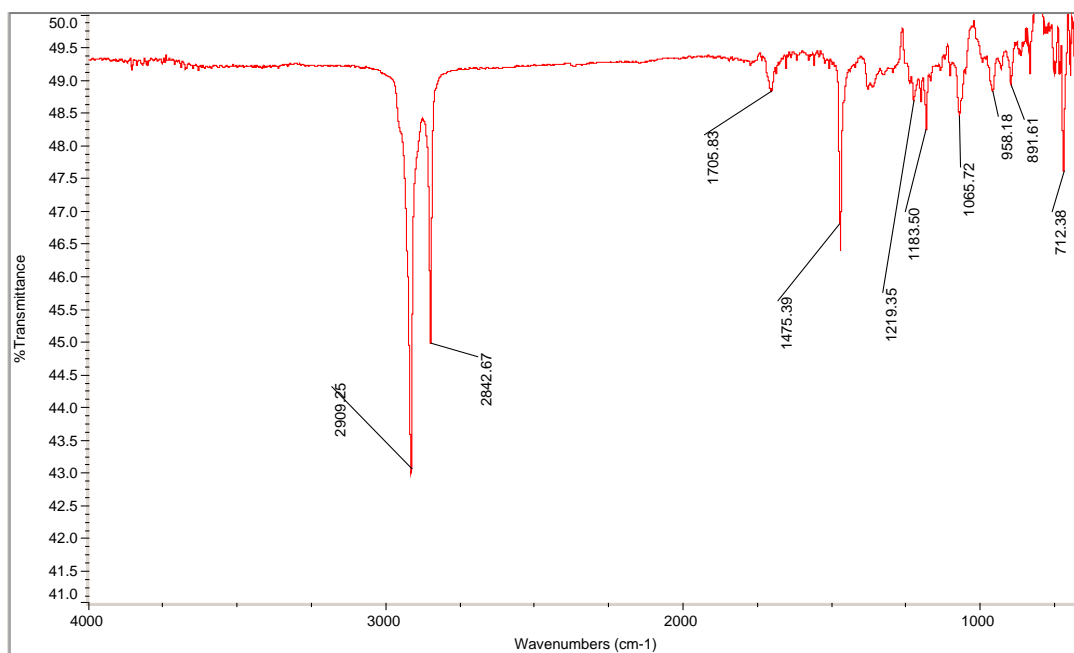


Figura 3.31 Espectro de infrarrojo del compuesto zwitteriónico **11**

En el espectro de la RMN de ^1H (figura 3.31) se observa las siguientes señales: δ 0.88 ppm (6 H, CH_3), δ 1.25 ppm (36 H, $(\text{CH}_2)_9$), δ 2.43 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CO}$), δ 3.95 ppm (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$), δ 4.13 ppm (H, $\text{CH}_9(\text{CH})$), δ 3.87 ppm (H, $\text{CH}_2(\text{CH})$) y δ 4 ppm (CH_3SO_3).

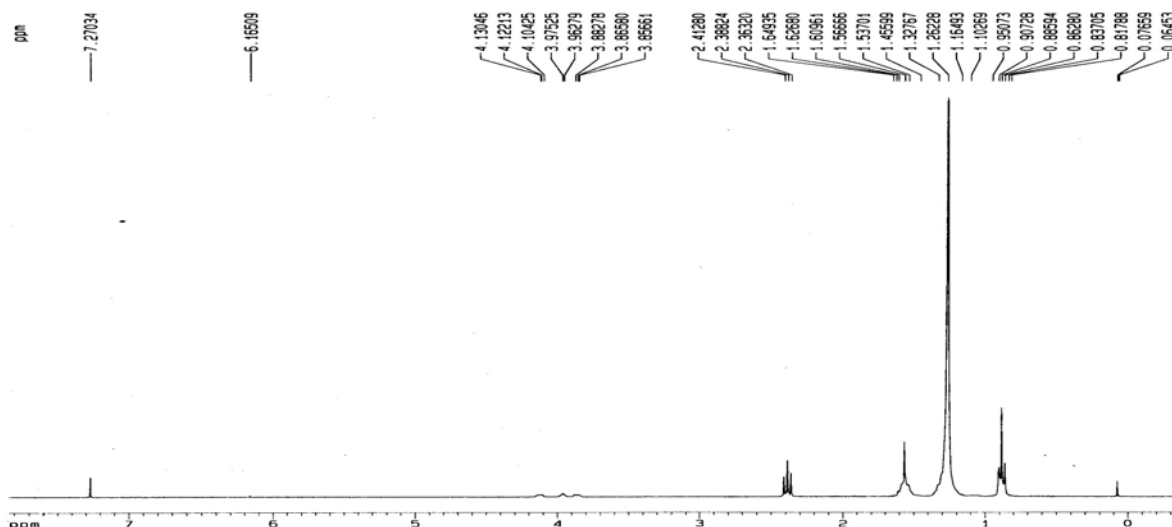


Figura 3.32 Espectro de RMN de ^1H del compuesto zwitteriónico **11**

En la figura 3.32 se presenta el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **11**. Este espectro es muy semejante al del compuesto **10**.

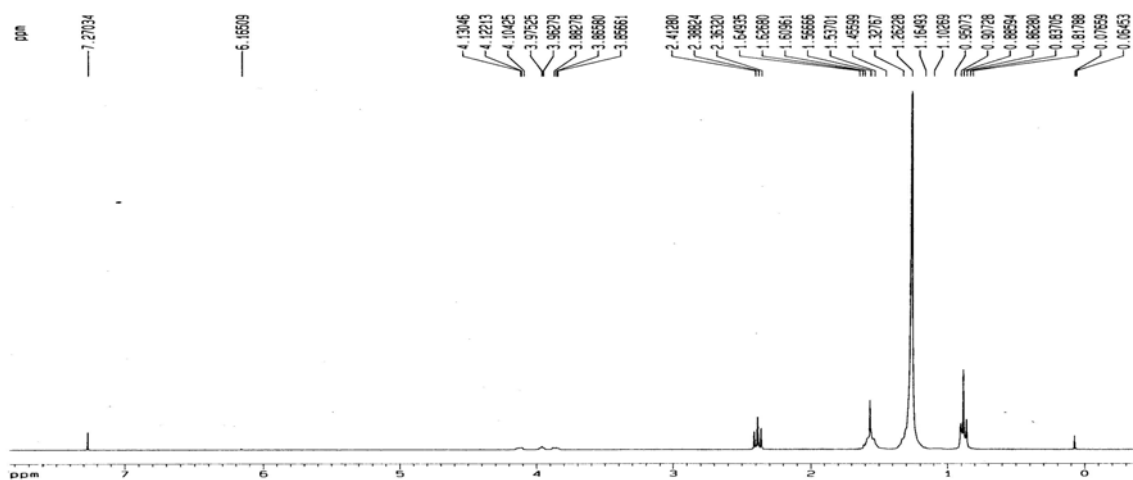


Figura 3.33 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto zwitteriónico **11**

3.5.3. Obtención de (2,2-Diheptil-1,3-dioxan-4-il)metil-4,5-bisrietilamonio metanosulfonato (12)

A una solución de 2 g de sulfona **9** en 80 ml de Et₃N-MeOH al 25% (w/v), se le colocó en un autoclave, la cual fue calentada a 75°C, dejándose reaccionar a esta temperatura durante un tiempo de 48 hrs. Al inicio de la reacción se observó un aumento de presión con respecto a las reacciones anteriores, fue de 96 psi durante las primeras horas de la reacción, después esta se mantuvo a 60 psi en las siguientes horas.

Para la recristalización de **12** se empleó un baño de hielo para sumergir el matraz con el zwitterión disuelto en la cetona, éste alcanzaba una temperatura de -10°C aproximadamente. Posteriormente fue filtrado rápidamente al vacío.

Los análisis espectroscópicos realizados a las muestra de cada reacción mostraron resultados parecidos a los productos anteriores debido que la estructura de las moléculas son similares y lo único que cambio fue el grupo zwitterión que se introdujo. En la tabla 3.4 se muestran las señales.

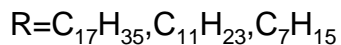
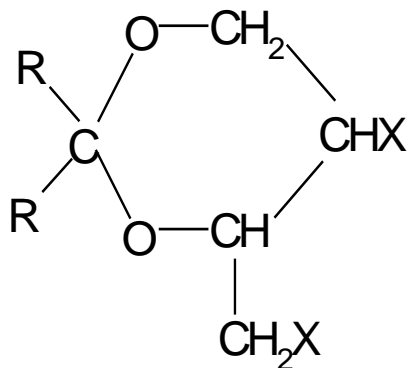
Tabla 3.4 Señales características de los compuestos zwitteriónicos en IR, RMN ¹H y ¹³C

	Enlace C-N	Cadena Alifática	Enlace C-O	
PRODUCTO	IR cm ⁻¹	RMN ¹ H ppm	RMN ¹³ C ppm	RENDIMIENTO
C ₃₉ O ₂ H ₇₆ N ⁺ Et ₃ SO ₃ ⁻	1183.5	1.25	113.00	73.2%
C ₂₇ O ₂ H ₅₂ N ⁺ Et ₃ SO ₃ ⁻	1173.26	1.25	113.18	71.4%
C ₁₉ O ₂ H ₃₆ N ⁺ Et ₃ SO ₃ ⁻				68.6%

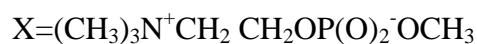
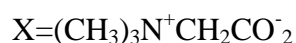
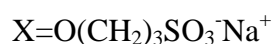
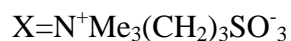
En el infrarrojo se observa la presencia la señal característica de la cadena alifática, la presencia del enlace C-N del grupo zwitteriónico y la presencia del cetol.

De acuerdo a la síntesis de los diferentes compuestos una etapa que es fundamental para la obtención de los surfactantes zwitteriónicos, es la del cetal ya que a partir de aquí se pueden obtener distintos surfactantes zwitteriónicos como se muestra a continuación:

Cetal obtenido



Grupos zwitteriónicos:



Se presentaron distintos grupos zwitteriónicos y así poder obtener una familia de surfactantes.

3.6 MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Se realizó la determinación de la concentración micelar crítica(CMC), considerando la gráfica de la tensión superficial por el método del anillo y el método de la espectroscopia de UV-visible.

Para la determinación de la CMC por UV-Visible, se hicieron barridos de la solución con más alta concentración (0.01 mol/l) obteniéndose como resultado la siguiente gráfica.

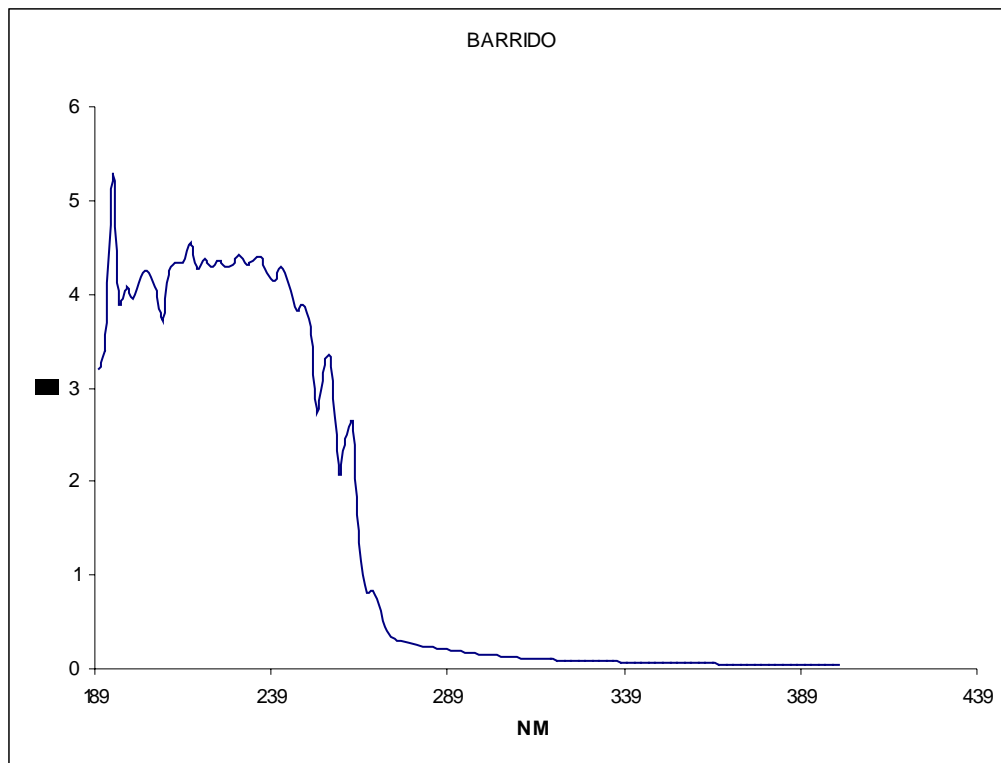


Figura 3.34 Barrido UV-visible del surfactante

Para los productos obtenidos de los distintos ácidos grasos utilizados se obtuvieron barridos similares al mostrado en la figura 3.36. Esto puede ser debido a que todos tienen cadenas alifáticas de un número de carbonos apreciable, pero también a que presentan grupos similares.

Después del barrido se hicieron curvas de concentración de acuerdo a la longitud de onda de cada pico como importante que se observa en la figura 3.36. Para hacer estas curvas se usó como disolvente al hexano porque los compuestos con mayor número de carbonos es insoluble en agua.

De cada compuesto se midió el % T y se obtuvo una gráfica del siguiente tipo:

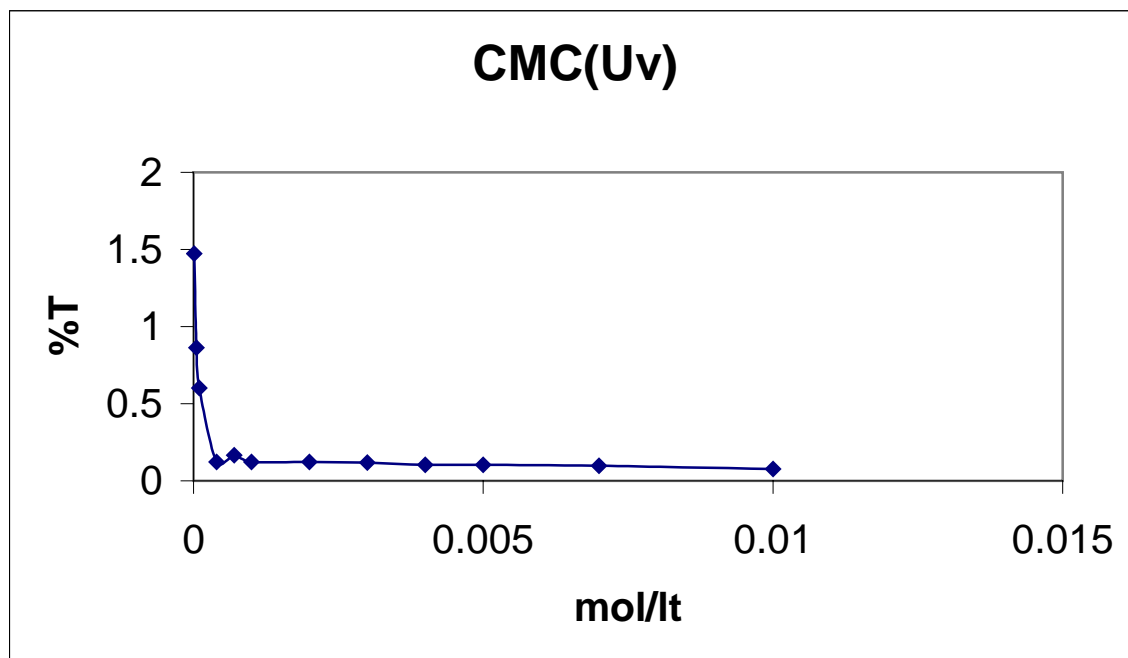


Figura 3.35 Gráfica por el método de UV-Visible surfactante

El método del anillo se realizó también con hexano, y se obtuvieron resultado similares a los de UV-Visible, una gráfica típica de la medición de la Tensión Superficial vs. Concentración se muestra en la figura 3.38.

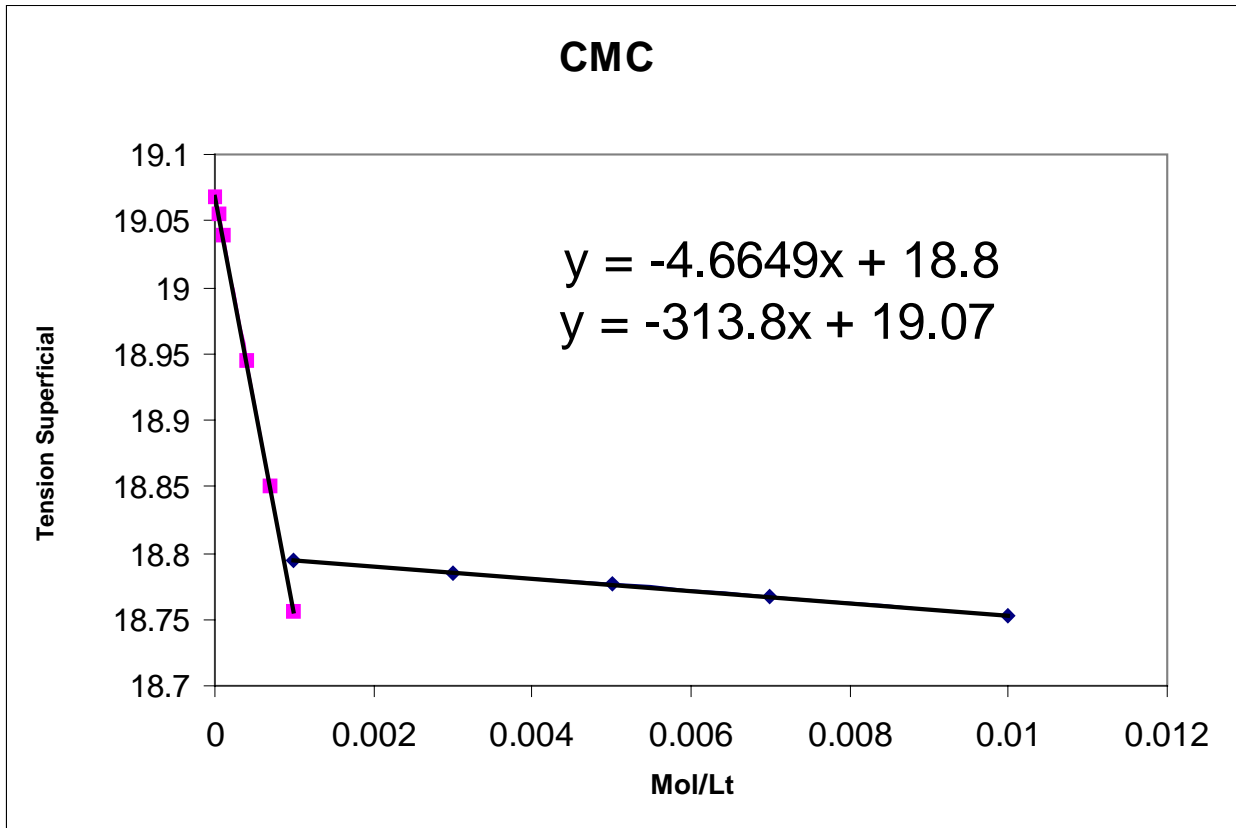


Figura 3.36 Gráfica de la Tensión Superficial obtenida por el método del Anillo

La medición de CMC, se realizó en el punto de inflexión de cada una de las gráficas obtenidas y el parámetro termodinámico como ΔG_{mic} se obtiene a partir de la CMC y aplicando:

$$\Delta G_{mic} = RT \ln \frac{CMC}{7.6860}$$

Los resultados y comparación de las mediciones de ambos métodos se muestran en la tabla 3.5 en la cual se observan que con estos métodos se obtienen resultados similares, los cuales no varían mucho de un método a otro y que la CMC están dentro un rango de (10^{-2} y 10^{-4} mol/lit) concentración adecuada para ser utilizados en la remediación de suelos contaminados.

Tabla 3.5 Datos experimentales de CMC y ΔG_{mic}

PRODUCTO	DISOLVENTE	CMC (Uv) mol/lit	Γ (dinas/cm)	CMC (Γ) mol/lit	ΔG_{mic} (Uv) J/mol	ΔG_{mic} (Γ) J/mol
$C_{11}H_{23}COC_{11}H_{23}$	Hexano	0.00282423	18.2	0.00317208	-19.407	-19.122
$C_{27}H_{54}O_4$	Hexano	0.000572323	18.8	0.000873405	-23.245	-22.211
$C_{27}O_2H_{52}OSO_2CH_3$	Hexano	0.000812261	18.8	0.00246988	-22.328	-19.616
$C_{27}O_2H_{52}N^+Et_3SO_3^-$	Hexano	0.00132157	19.1	0.000889655	-21.415	-22.392
$C_7H_{15}COC_7H_{15}$	Hexano	0.000937928	19.2	0.000871737	-22.202	-22.382
$C_{19}H_{38}O_4$	Hexano	0.00011163	18.3	0.00122054	-27.446	-22.553
$C_{19}O_2H_{36}OSO_2CH_3$	Hexano	0.00319629	19	0.000871625	-19.168	-22.367
$C_{19}O_2H_{36}N^+Et_3SO_3^-$	Hexano	0.00113463	19.5	0.00087753	-21.461	-22.087
$C_{39}O_2H_{76}N^+Et_3SO_3^-$	Hexano	0.0005	19.6	0.00087753	-23.575	-26.866

La CMC fue disminuyendo como se puede observar en la figura 3.39, ésto se puede deber al incremento de la longitud de la cadena del grupo hidrófobo presente en la molécula.

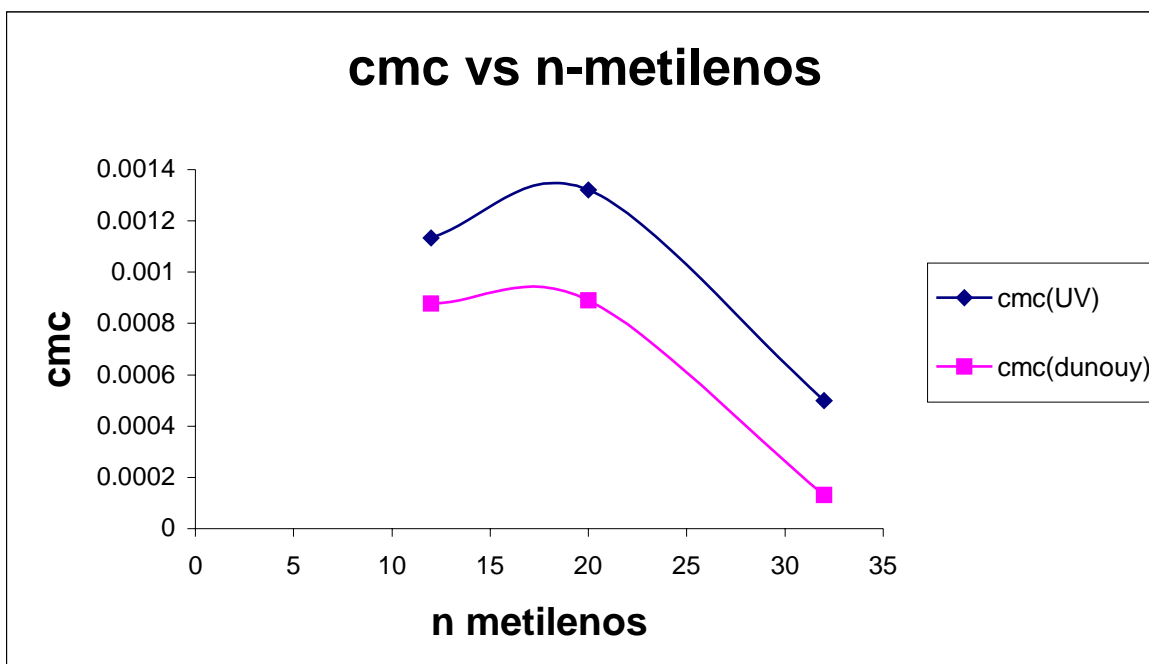


Figura 3.37 CMC Vs n-metilenos

También se observa que la ΔG_{mic} medida por medio de Uv presenta ciertas variaciones, ésto puede ser debido a la estructura de la molécula como es la presencia de los grupos

metilenos, se observa que existe cierta disminución de la energía libre conforme aumenta el número de metilenos presentes en el surfactante zwitteriónico, lo cual indica que aumenta la hidrófobicidad de éste, ésto se puede observar en la figura 3.39.

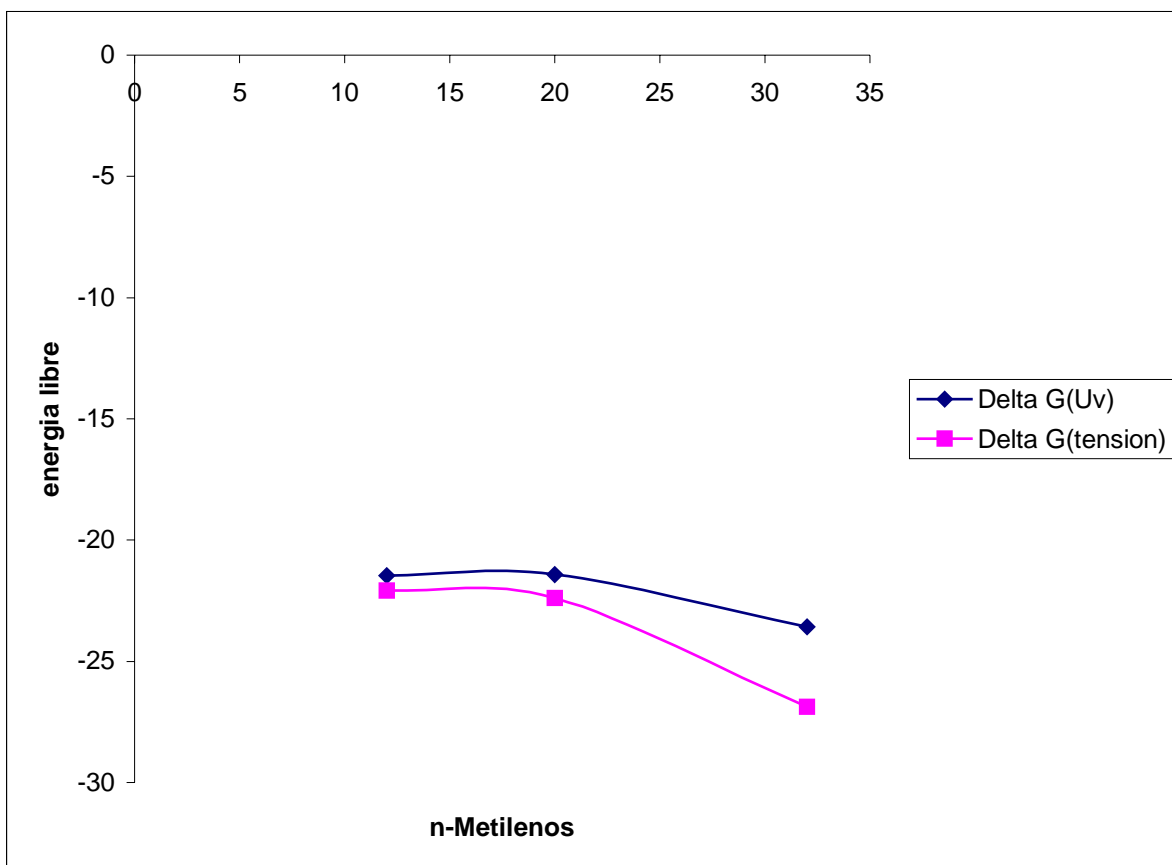


Figura 3.38 ΔG_{mic} Vs n- metilenos

La disminución de la energía libre con el incremento de la longitud de la cadena nos indica un fuerte hidrófobicidad para los grupos alquilos y por lo tanto el incremento en la formación de micela.

Comparando los surfactantes sintetizados con una serie de surfactantes géminis se puede decir que:

- Obtuvieron valores de CMC en el rango de $(1 \times 10^{-3}$ y 1×10^{-4} mol/lit), que de acuerdo a referencia³⁹ (tabla 3.6) se observa que para los surfactantes de C12 y C18 se obtienen valores parecidos de CMC.
- El comportamiento que presentan de acuerdo a la longitud de la cadena hidrocarbonada la CMC disminuye conforme aumenta el numero de carbonos (fig 3.41).

Tabla 3.6 Datos de Referencia⁴⁰

Compuesto	Temp. °C	CMC (mol/lit)
C-8	50	1.0×10^{-2}
C-12	50	1.0×10^{-3}
C-16	50	6.7×10^{-5}
C-18	50	3.7×10^{-4}

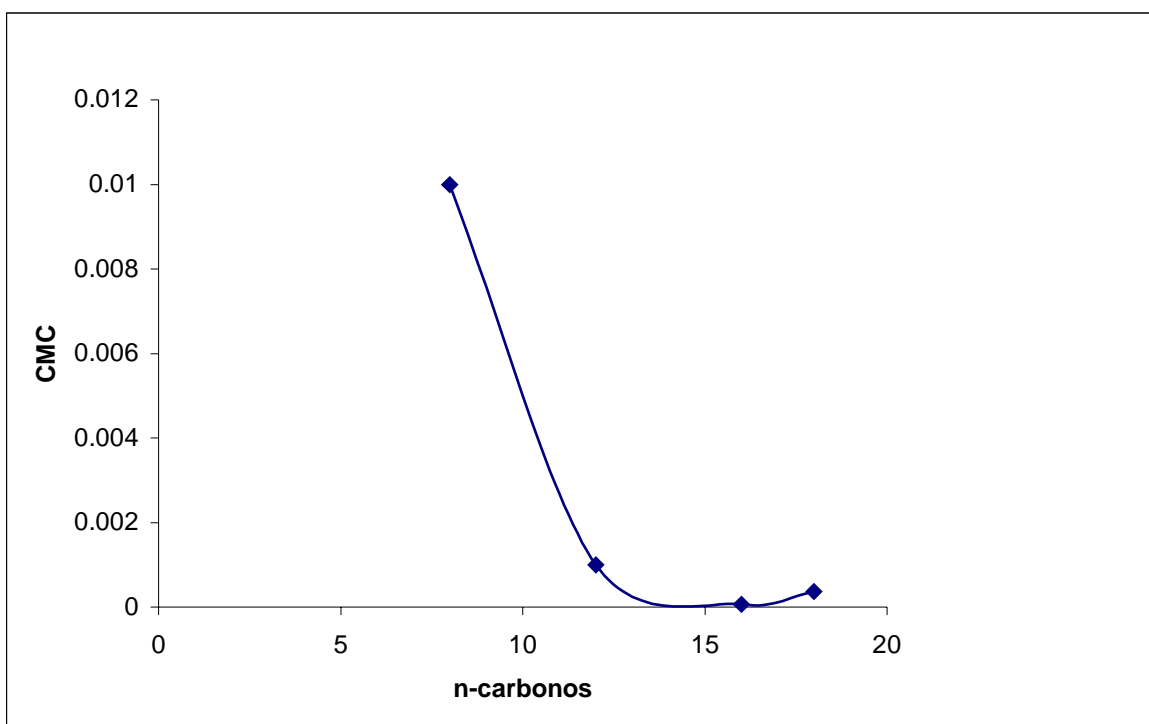


Figura 3.39 CMC vs n-carbonos³⁹

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron 12 surfactantes diferentes, éstos se obtuvieron a partir de 3 tipos de ácido grasos comunes. los compuestos sintetizados se consideran surfactantes desde la cetona hasta los que se les introdujo de grupo zwitteriónico.
2. Estos se sintetizaron considerando las propiedades de los surfactantes convencionales que se utilizan en la remediación de suelo, por medio de técnicas de laboratorio conocidas.
3. La medición de la concentración micelar crítica (CMC), se realizó por medio de dos métodos distintos, utilizando para éstos el mismo disolvente. Se observó que ambas mediciones son aproximadas.
4. Las mediciones nos muestra que los surfactantes sintetizados pueden ser usados para remediación de suelos, debido a que las CMC se encuentran en el rango de los surfactantes usados para la remediación de suelos.
5. De acuerdo a la comparación que se realizó del surfactante obtenido con otro surfactantes estudiados, se observa que el incremento de la longitud de la cadena hidrocarbonada hace decrecer la CMC y la energía libre de Gibbs, aumentando así a la vez la hidrofobicidad del surfactante.

RECOMENDACIONES

- ❖ Determinar la entalpía y entropía de micelización, por medio de estudios de calorimetría.
- ❖ La estructura molecular del surfactante se puede determinar por estudios de difracción de rayos X.
- ❖ Determinar las propiedades reológicas (viscosidad plástica, aparente y tixotropía). Por medio de éstas se puede conocer más sobre el tipo y forma de la micela del surfactante.
- ❖ Probar el surfactante sintetizado en la remediación de suelos.
- ❖ Probar otro tipo de uso como el de la remediación de aguas residuales aplicándolo con una sal.

BIBLIOGRAFÍA

1. Myers D.; "Surfaces, interfaces and colloids principle an applications", Publishers, Inc: **1991**.
2. Wade L.G., JR.; "*Química Orgánica*"; 2ª edición, 1221-1226, **1993**.
3. Rosen M. J.; "Geminis a new generation of surfactants" *CHEMTECH MARCH* **1993**.
4. Couper A.: "Thermodynamics of surfactant solutions", Th. F. Tadros, Academic Press, London **1984**.
5. Laughlin R.G.; "Phase equilibria and mesophases in surfactant system"; Ibid pag. 53.
6. Rosen M. J.; "Surfactants and Interfacial Phenomena"; Ecit. Jonh Wiley; pag: 1-28, **1978**.
7. Menger F; S. Keiper J; "Gemini Surfactants"; Angew. Chem. Int, 39, 1906-1920, **2000**.
8. Vinod K. A; Soma De; Prems S.; Santau B.; Heenan K.R; "Transistion fron disc rod-like of 16-3-16 dimeric micelles in aqueous solutions" J. Chem.Soc. Faraday Trans; **1998**, 94, 2695-2697.
9. Kost D.; Kalikhman I.; Krivonos S.; Betermann R.; "New Zwitterionic Pentacoordinate Silicates with SiONFC₂, SiNOF₂c, y SiO₂N₂C frameworks: Synthesis, Structure, an Dynamic Stereochemistry"; Organometallics, 19, 1083-1095, **2000**.
10. Pispas S. and Hadjichristidis N.; "Synthesis and Dilute Solution Properties of Styrene-Isoprene Diblock Copolymers With Mesogenic-Zwitterionic End Groups"; Macromolecules, 33, 6398-6401, **2000**.
11. McGregor C, Perrin C, Monck M, Camilleri P., Kirby J. A; "Rational Approaches to Design of Cationic Gemini Surfactants for Gene Delivery"; J. American Society; **2000**.
12. Viklund C.; Knut I.; "Synthesis of Porous Zwitterionic Sulfobetaine Monoliths and Characterization of their Interaction with Proteins" Macromolecules, 33, 2539-2544, **2000**.
13. Menger F; Vasily M; "Synthesis and Properties of Multiarmed Geminis"; J. Org. Chem., 64, 8916-8921, **1999**.

14. Peresyarkin A; Menger F; "Zwitterionic Gemini. Coacervate Formation a Single Organic Compound"; *Organic Letters*; vol. 1, No. 9, 1347-1350, **1999**.
15. Castro J. L. M, Kovensky J; Fernández C. A; "New Dimeric Surfactants From Alkyl Glucosides"; *Tetrahedron* (55); 12711-12722, **1999**.
16. Günther U; "Chemistry of Amphoteric Surfactants"; *Henkel-Referate*, 35, 7-14, **1999**.
17. Dreja M; Gramberg S; Tieke B; "Cationic amphitropic gemini surfactants with hydrophilic oligo(oxyethylene) spacer chains"; *Chem. Commun*; 1371-1372, **1998**.
18. Lowe A. B.; Billingham N. C.; Armes S. P.; "Synthesis and Characterization of Zwitterionic Block Copolymers"; *Macromolecules*, 31, 5991-5998, **1998**.
19. Gyu-Cheon C; Lansbury P. T.; "Synthesis of Two Bicyclic Surfactants Which Form Reserved Micelles Capable of Selective Protein Extraction"; *J. Org. Chem*; 61, 1920-1921, **1996**.
20. Pinazo A.; Diz M.; Solans C.; Pés M.A.; Erra P; Infante M.R.; "Síntesis and Properties of Cationic Surfactants Containig a Disulfide Bond"; *JAOCS*, vol. 70, No. 1, 37-42, , **1993**.
21. Menger F. M.; Littau C.A.; "Gemini Surfactants: Synthesis and Properties"; *J. Am. Chem. Soc.* 113,1451-1452, **1991**.
22. Rosen J. Milton; "Surfactants: Designing Structure for Performance"; *CHEMTECH*, 292-298, **1985**.
23. Clint, J. H.; "Surfactant Aggregation", *Glasgow Blakie*, pág. 113-115, **1992**.
24. Wettig S.D.; Nowak P.; Verall R.E.; "Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxil Substituted Spacers in Aqueous Solution"; *Langmuir*, 18, 5354-5359, **2002**.
25. Zana R, Benraou M., Rueff R.; "Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants. 1. Effect of the Spacer Chain Length on the Critical Micelle Concentration and Micelle Ionization Degree" *Langmuir*, 7, 1072-1075, **1991**.
26. Zana R.; "Critical Micellization Concentration of Surfactants in Aqueous Solution and Free Energy of Micellization"; *Langmuir*, 12, 1208-1211, **1996**.
27. Bai Guangyue, Wang Jinbeng, Yan Haike, Li Zhixin, Thomas K. Robert; "Thermodynamics of Molecular Self-Assembly of Cationic Gemini and Related Double Chain surfactants in Aqueous Solution" ;*J. Phy. Chem. B*, 105, 3105-3108, **2001**.

28. Warren S. P.; "Surfactants A Primer" ; Dyeing, Printinf & Finishing; vol.51; **1998**.
29. West C. C.; Harwell J. H.; "Surfactants and Subsurface Remediation"; Environment. Sci. Technol; Vol. 26, No. 12, **1992**.
30. Mark A. Schlautman; "Partitioning of Hidrofobic Organic Compounds to Sorbed Surfactants. 2. Model Development/Predictions for Surfactant-Enhanced Remediation Applications"; Environ. Sci. Technol;32, 2776-2781, **1998**.
31. Edwards A. D.; Adeel Zafar; Luthy G. Richard; " Distribution of Nonionic Surfactant and Phenantrene in a Sediment/Aqueous System"; Environ. Sci. Technol; 1550-1560, 28, **1994**.
32. Truong H. T.; Bettadar M.; Kumagal S.; "Optimization of the Surfactan Alcohol Formulations for the Remediation of Oily Contaminated Porous Media"; Environmental Sci. Technol.; vol. 31, No. 18, **2000**.
33. Jayanti S.; Britton L. N.; Dwarakanatu V.; Pope G. A.; " Laboratory Evaluation of Custom-Designed Surfactants To Remediate NAPL Source Zones" Environmental Sci. Technol.; Vol. 30; No. 21; **2002**.
34. Bettanar M.; Baviere M.; "An Optimized Surfactant Formulation for the Remediation of Diesel Oil Polluted Sanddy Aquifers"; Environ. Sci. Technol. 33, 1269-1273, **1999**.
35. Bozelli J. W.; "Soil and water decontamination by extraction with surfactans"; Separation Science and Technology, 28(1-3), pp 793-804: **1993**.
36. Perrin D.D.; Armarego W. L. F.; "Purification of Laboratory Chemicals"; 3rd edition; **1988**.
37. Dobson A.G.; Hatt H.H.; "Stearone" Organic Synthesis, Pág 854-855; **1953**.
38. Jaeger D. A.; Jamrozik J.; Golich T. G.; "Preparation and Characterization of Glycerol-Based Cleavable Surfactants and Derived Vesicles"; J. Am. Chem. Soc.; vol. 11, pág. 3001-3006; **1989**.
39. Sydney R.; Olivier J. P.; "A New Metod For Determination of Critical Micelle Concentrations of Un-Ionized Association Colloids In Aqueous or in Non-Aqueous Solution" Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institue, Troy, New York, Vol. 63, pag:1671-1674, **1959**.
40. Menger F. and C.A. Littau; "Gemini Surfactants: A New Class of Self-Assembling Molecules"; Am. Chem. Soc.; pag: 10083-10090, **1993**.

A.1 CALIBRACIÓN DEL TENSIOMETRO

En la figura A.1 se muestra una fotografía del equipo que se utilizó para medir la tensión superficial.

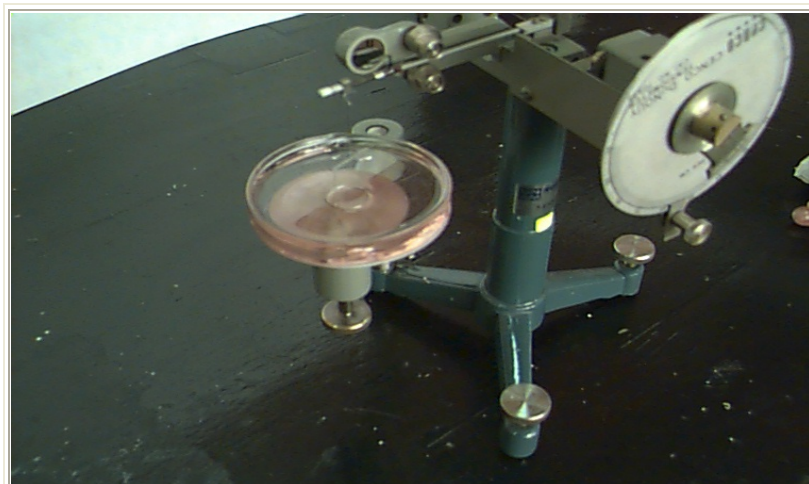


Figura A.1 Tensiómetro DuNouy

1. Se necesita una pesa entre 500 y 800 mg (0.5 a 0.8 g), y con este peso se calcula la lectura de la siguiente manera.

$$\Gamma = \frac{\text{peso} * \text{gravedad}}{2 * \text{circunferencia}}$$

La circunferencia es la del anillo que es de 5.992.

2. Colocar una traza de papel sobre el anillo.
3. Se debe de colocar el tensiómetro a cero:
 - a. La línea del puntero debe concordar con la línea del espejo.
 - b. Aflojar la abrazadera, girar el disco hacia la línea de cero y apretar la abrazadera.
4. Colocar la pesa sobre la traza de papel.
5. Realizar una lectura, la cual puede estar entre 0.5 dynas del valor calculado.

Tabla 2.1 Calibración

SI LA LECTURA ES:	
BAJA	ALTA
Girar la tuerca, que esta sobre el brazo al sentido contrario de las manecillas del reloj.	Girar la tuerca en sentido de las manecillas del reloj.

A.2 CALIBRACIÓN DE UV

Para la calibración del UV se preparo una muestra de surfactante al 1×10^{-3} mol/lit en hexano, de tal forma se utilizo como blanco al hexano, el barrido se realizo en un rango desde 500 a 190 nm. Obteniendo como resultado el siguiente espectro.

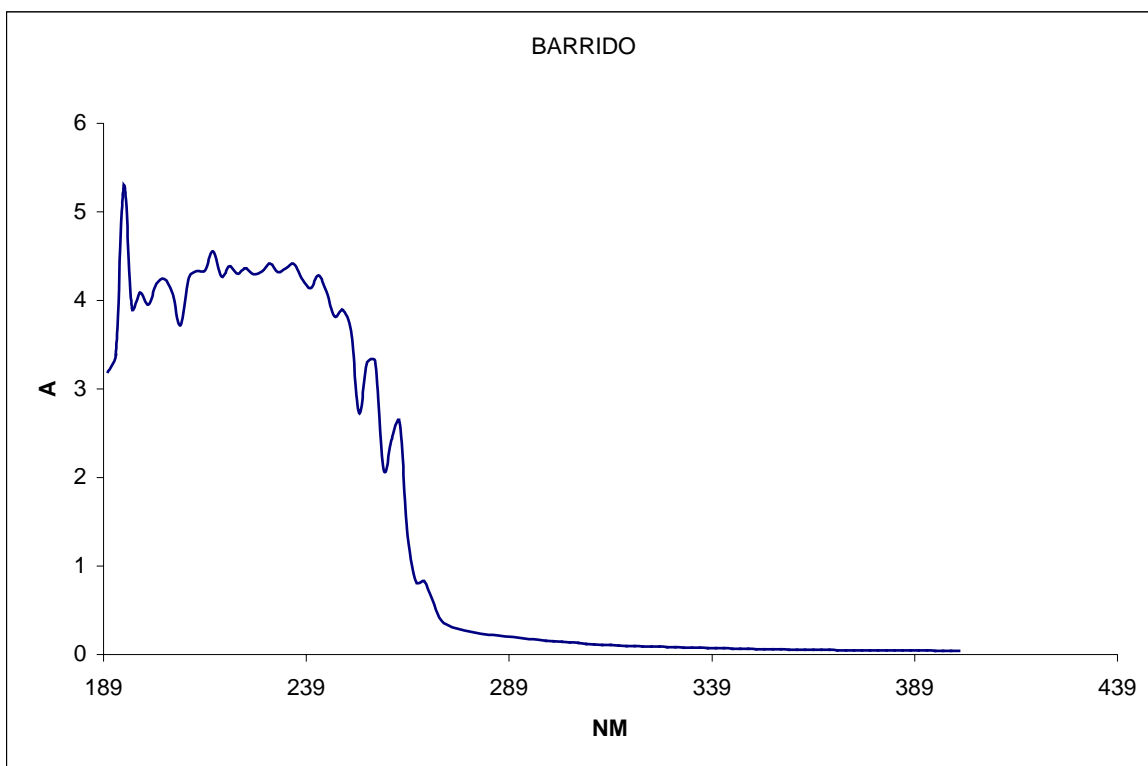


Figura A.2 Barrido en UV.