

Estudios sobre la eficacia real de los tensioactivos técnicos en sus aplicaciones domésticas e industriales.

I. Estructura química y estabilidad frente al agua dura

Por Dr. C. Gómez Herrera.—Instituto de la Grasa y sus Derivados. Apartado 1078. Sevilla-12

RESUMEN

Estudios sobre la eficacia real de los tensioactivos técnicos en sus aplicaciones domésticas e industriales. I. Estructura química y estabilidad frente al agua dura.

PALABRAS-CLAVE: Eficacia práctica; Estabilidad frente al agua dura; Estructura química (efecto de); Mezcla de tensioactivos; Tensioactivo técnico

Es necesario conocer con exactitud esta eficacia en los tensioactivos actualmente utilizados, con objeto de fijar los límites de la misma exigibles a los nuevos productos que podrían sustituir a estos tensioactivos en un futuro próximo. Se han estudiado diez tensioactivos aniónicos y tres alcoholes etoxilados, así como sus mezclas aniónico/no iónico. En esta parte I, se establecen relaciones entre la estabilidad frente al agua dura, determinada de conformidad con la norma ISO 1063-1974, y la estructura química. Se propone una posible interpretación de los resultados, basada en los actuales conocimientos sobre la Química Física de las disoluciones acuosas de tensioactivos.

SUMMARY

Studies on true efficiency of technical surfactants for their household and industrial applications. I. Chemical structure and stability in hard water

KEY-WORDS: Chemical structure (effect of); Practical efficiency; Stability in hard water; Surfactant mixture; Technical surfactant

It is necessary to know with accuracy this efficiency for surfactants used actually, with aim to fix efficiency limits to be required of new products which would be able to replace these surfactants in near future. Ten anionic surfactants and three ethoxylated alcohols, as well as their mixtures anionic/non-ionic, are studied. In this part I, relations between stability in hard water, according to ISO Standard 1063-1974, and chemical structure, are established. A possible interpretation of results, found on actual knowledges on Physical Chemistry of surfactant aqueous solutions, is proposed.

RÉSUMÉ

Études sur l'efficacité réelle des agents de surface techniques pour leurs applications ménagères et industrielles. I. Structure chimique et stabilité à l'eau dure

Toda la labor experimental que ha permitido la redacción de esta comunicación ha sido realizada por D.^a Esperanza Oliveras Moreno, Ayudante de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con destino en el Instituto de la Grasa y sus Derivados.

MOTS-CLÉS: Agents de surface technique; Efficacité pratique; Mélange d'agents de surface; Stabilité à l'eau dure; Structure chimique (effet de)

Il faut connaître avec exactitude cette efficacité dans les agents de surface actuellement utilisés, pour fixer les limites de la même exigibles aux nouveaux produits qui pourraient remplacer ces agents de surface dans un avenir prochain. Dix agents de surface anioniques et trois alcools éthoxylés, ainsi que leurs mélanges anionique/non-ionique, ont été étudiés. Dans cette partie I, des relations entre la stabilité à l'eau dure, déterminée selon la Norme ISO 1063-1974, et la structure chimique sont établies. Une possible interprétation des résultats, conformément aux connaissances actuelles sur la Chimie Physique des solutions aqueuses des agents de surface, est proposée.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. En los momentos actuales, «solicitaciones» de índoles económica, energética, ambiental, técnica y/o política hacen prever que, en un futuro no muy lejano, los tensioactivos hoy comercializados han de ir siendo sustituidos en formulaciones para usos domésticos o industriales, más o menos rápidamente, por nuevos productos cuya eficacia práctica se aproxime a la de aquéllos, aunque tal vez no logre superarla.

Ante esta situación, resulta muy conveniente conocer, dentro de lo posible, la eficacia práctica de los tensioactivos que actualmente se emplean.

1.2. La eficacia práctica de un tensioactivo puede estimarse por medidas de características muy diversas; pero, si el método de ensayo correspondiente a una cierta característica no está normalizado, los resultados que se obtengan aplicando este método no pueden ofrecer suficiente garantía para establecer, a base de los mismos, conclusiones seguras.

En la actualidad los únicos ensayos normalizados que dan estimaciones aceptables de eficacia práctica de un tensioactivo son los que permiten determinar el poder humectante, el poder espumante y la estabilidad frente a la dureza del agua.

No puede recurrirse a los ensayos descritos en la bibliografía sobre poder de suspensión para partículas sólidas, poder emulsionante para una fase

oleosa, o eficacia detergente para tejidos o superficies duras, por estar totalmente confirmada la falta de repetibilidad y, sobre todo, de reproducibilidad de los mismos. (Repetibilidad de un método de ensayo es el grado de concordancia entre los resultados de dos ensayos efectuados sobre la misma muestra, uno a continuación inmediata del otro, por el mismo operador, con los mismos aparatos y en el mismo laboratorio). (Reproducibilidad de un método de ensayo es el grado de concordancia entre los resultados de dos ensayos efectuados sobre porciones de una misma muestra, por distintos operadores, con aparatos del mismo tipo y en diferentes laboratorios).

1.3. En la presente comunicación se dan y discuten resultados obtenidos para el poder espumante (fundamental en un detergente para lavado a mano), el poder humectante (un producto que no moja no puede separar toda la suciedad) y la estabilidad frente a la dureza del agua, en disoluciones acuosas tanto con un solo tensioactivo como con mezclas binarias de uno aniónico y uno no iónico. Se han estudiado diez tensioactivos aniónicos y tres no iónicos, todos ellos de calidad técnica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas utilizadas

2.1.1. *Poder espumante.* — Se ha medido a base del método descrito en la norma UNE 55-502-73, variante del método norteamericano de Ross-Miles. Consiste en medir el volumen de espuma obtenido al caer 500 ml de la disolución a concentración de 12,5 mmol/l de tensioactivos en total, contenida en un embudo de decantación terminado en un tubo de acero inoxidable de 70 mm de longitud y 1,9 mm de diámetro interior, desde una altura de 450 mm, sobre 50 ml de la misma disolución, situados en el interior de una probeta graduada de 65 mm de diámetro interior. Luego se anotan los volúmenes de espuma que hay en la probeta graduada a los 30 s, 3 min y 5 min después de terminar la caída de la disolución.

2.1.2. *Poder humectante.* — Se ha medido a base del método descrito en la norma de Alemania Federal «DIN 53-901». Consiste en determinar el tiempo que tarda en hundirse un disco de tejido de algodón de 35 mm de diámetro, sumergido en la disolución de ensayo y mantenido en posición vertical por medio de un «tenedor» de forma adecuada.

Los ensayos se realizan por quintuplicado en todos los casos.

Las disoluciones de ensayo se preparan, a partir de una de concentración 12,5 mmol/l, por diluciones sucesivas a volumen doble hasta que el tiempo de hundido supera los 3 minutos.

2.1.3. *Estabilidad frente al agua dura.* — Se ha determinado siguiendo el método descrito en la norma UNE 55-507-72,

que concuerda con la norma internacional ISO 1063-1974. Consiste en preparar tres series de cinco mezclas de agua destilada, tensioactivos y cloruro cálcico.

Las mezclas de la primera serie tienen 3 mmol/l de cloruro cálcico, así como también 11,25; 5,75; 3,00; 1,50 ó 0,75 mmol/l de tensioactivos en total.

Todas las mezclas de la segunda serie tienen 4,5 mmol/l de cloruro cálcico y cada una de ellas una de las concentraciones de tensioactivos antes citadas.

Las mezclas de la tercera serie tienen cada una de estas concentraciones y 6 mmol/l de cloruro cálcico.

Como referencia se prepara una cuarta serie «testigo» sin cloruro cálcico.

Al cabo de una hora y antes de las dos horas de reposo se observa el aspecto de las mezclas. A cada mezcla se da un valor entre 5 y 1, según se presente como líquido transparente (5), opalescente (4), turbio (3), con precipitado ligero (2) o con precipitado abundante (1). Se suman los cinco valores correspondientes a cada dureza del agua y se asigna una estabilidad media según la tabla siguiente:

Suma de los cinco valores para cada dureza de agua	Estabilidad media
5 ó 6	uno
7 a 12	dos
13 a 18	tres
19 a 24	cuatro
25	cinco

La estabilidad frente al agua dura se expresa por los tres números correspondientes a las tres estabilidades medias, en orden de durezas de agua crecientes. Se encuentra entre «cinco-cinco-cinco» y «uno-uno-uno».

2.2. Tensioactivos técnicos ensayados

2.2.1. *Jabón sódico de ácidos grasos de sebo destilados.* — Sus siglas serán «J-Na». Se ha obtenido en el laboratorio por neutralización con hidróxido sódico de una muestra de ácidos grasos de sebo. Su composición en ácidos grasos puede estimarse en 2% de mirístico, 24% de palmítico, 22% de esteárico, 48% de oleico y 4% de linoleico. El peso molecular medio estimado es 297.

2.2.2. *Jabón de trietanolamonio y ácidos grasos de sebo destilados.* — Sus siglas serán «J-TEA». Se ha obtenido por neutralización de una porción de ácidos grasos de sebo tomada de la misma partida de la cual se tomó la porción para obtener el «J-Na». La base orgánica neutralizadora está formada, según la firma fabricante, por 85% en peso como trietanolamina, con resto de 15% en peso expresado como dietanolamina. El peso molecular medio estimado es 415.

2.2.3. *Laurilsulfato sódico.* — Sus siglas serán «DS-Na». Ha sido suministrado en forma de disolución acuosa; cuya composición, según la Firma fabricante es la siguiente: 30,1% de materia activa; 0,10% de cloruros (expresados como NaCl); 0,34% de sulfatos (expresados como Na₂SO₄); y 1,0% de insulfatados. El peso molecular medio estimado es 305.

2.2.4. *Laurilsulfato de trietanolamonio*.—Sus siglas serán «DS-TEA». Ha sido suministrado en forma de disolución acuosa; cuya composición, según la Firma fabricante, es la siguiente: Materia activa = 40,2 %; Cloruros = 0,12 %; Sulfatos = 2,4 %; Insulfatados = 0,56 %; pH al 10 % y 25° C = 7,4. Los cloruros y sulfatos se expresan como sales de trietanolamina. El peso molecular aplicado es de 424.

2.2.5. *Alquilbencenosulfonato lineal sódico*.—Sus siglas serán «LAS-Na». Ha sido suministrado en forma de pasta; cuya composición, según la Firma fabricante, es: Materia activa = 64,9 %; Sulfatos = 1,67 %; Insulfatados = 0,76 %; pH al 10 % y 25° C = 6,9. Los sulfatos se expresan como sal sódica. El peso molecular aplicado es de 344.

2.2.6. *Alquilbencenosulfonato lineal de trietanolamonio*. — Sus siglas serán «LAS-TEA». Ha sido suministrado en forma de disolución acuosa; cuya composición, según la Firma fabricante, es: Materia activa = 48,9 %; Sulfatos = 2,4 %; Insulfatados = 0,40 %; pH al 10 % y 25° C = 6,65. Los sulfatos se expresan como sal sódica. El peso molecular aplicado es de 471.

2.2.7. *Alcanosulfonato sódico*.—Sus siglas serán «AS-Na». Ha sido suministrado en forma de pasta blanda, cuya composición, según la Firma fabricante, es la siguiente: 60 % de materia activa, formada por alcanosulfonato secundario obtenido por sulfoxidación de n-parafinas (la distribución aproximada de longitudes de cadena es: C₁₃ = 3 %; C₁₄ = 25 %; C₁₅ = 30 %; C₁₆ = 25 %; C₁₇ = 15 %; C₁₈ = 2 %); 4 % de Na₂SO₄; 0,5 % de parafinas sin sulfonar; y 6 % de di- y polisulfonados. El peso molecular medio estimado es 328.

2.2.8. *Olefinsulfonato sódico*.—Sus siglas serán «OS-Na». Ha sido suministrado en forma de disolución acuosa; cuya composición, según la Firma fabricante, es la siguiente: Materia activa = 36 %; Olefina sin sulfonar = 2,5 %; Sulfatos = 2 %; Otras impurezas = 1 %. La distribución aproximada de longitudes de cadena alquílica es C₁₂ = 2 % como máximo; C₁₄ = 50 % como mínimo; C₁₆ = 30 % como mínimo; y C₁₈ = 5 % como máximo. El peso molecular aplicado es 308.

2.2.9. *Alquil-dietoxi-sulfato sódico*. — Sus siglas serán «AES (2)-Na». Ha sido suministrado en forma de disolución acuosa, cuya composición, según la Firma fabricante, es la siguiente: 26,75 % de materia activa; 0,22 % de cloruros (expresados como NaCl); 0,33 % de sulfatos (expresados como Na₂SO₄); y 0,38 % de insulfatado. El peso molecular medio estimado es 390.

2.2.10. *Alquil-trietoxi-sulfato sódico*. — Sus siglas serán «AES (3)-Na». Ha sido suministrado en forma de disolución acuosa, cuya composición, según la Firma fabricante, es la siguiente: 27,25 % de materia activa; 0,18 % de cloruros (expresados como NaCl); 0,33 % de sulfatos (expresados como Na₂SO₄); y 0,72 % de insulfatado. El peso molecular medio estimado es 425.

2.2.11. *Alcoholes etoxilados*.—Se han utilizado tres tensioactivos, obtenidos por etoxilación de un alcohol lineal sintético, cuya distribución de longitudes de cadena alquílica, según valores medios del análisis cromatográfico, es C₁₀ = 1 %; C₁₂ = 56 %; C₁₄ = 42 % y C₁₆ = 1 %.

La etoxilación se ha efectuado usando KOH como catalizador, neutralizando con ácido fórmico después de terminada la reacción de etoxilación.

Las características de los tres tensioactivos son las siguientes:

2.2.11.1. *Alcohol con 5,3 de grado de etoxilación medio*.—Sus siglas serán «AE-5». Contiene 5,8 % de poliglicoles libres. Su punto de enturbiamiento, según la norma UNE 55-509-73, es 36,5° C para una concentración de 5 g/l en agua destilada. El peso molecular estimado es 433.

2.2.11.2. *Alcohol con 8,2 de grado de etoxilación medio*.—Sus siglas serán «AE-8». Contiene 6,3 % de poliglicoles libres. Su punto de enturbiamiento, según UNE 55-509-73, es 81,0° C para una concentración de 5 g/l en agua destilada. El peso molecular estimado es 550.

2.2.11.3. *Alcohol con 13,6 de grado de etoxilación medio*.—Sus siglas serán «AE-14». Contiene 6,9 % de poliglicoles libres. Su punto de enturbiamiento, según UNE 55-509-73, es 90° C para una concentración de 5 g/l en una disolución a 50 g/l de cloruro sódico en agua. El peso molecular estimado es 793.

2.3. Disoluciones de partida

Los ensayos se han realizado tomando como base cinco series de disoluciones de partida en agua destilada. La concentración total de tensioactivos en todas ellas ha sido 12,5 mmol/l.

Cada serie lleva por notación el cociente entre los números que, multiplicados por 3,125, dan sus concentraciones en tensioactivo aniónico y en alcohol etoxilado, expresadas en milimoles por litro. A este cociente se designa como «relación A/N», o abreviadamente «Rel».

Las notaciones y composiciones de estas series son las siguientes:

Serie de «Rel = 4/0».—Está formada por disoluciones a 12,5 mmol/l de cada uno de los diez tensioactivos aniónicos antes descritos.

Series de «Rel = 3/1».—Están formadas por disoluciones que contienen mezclas con 9,375 mmol/l de cada uno de los tensioactivos aniónicos y 3,125 mmol/l de los alcoholes etoxilados «AE-8» o «AE-14». En las series con «J-Na» o «J-TEA» también se han estudiado las disoluciones con «AE-5».

Series de «Rel = 2/2».—Están formadas por disoluciones que contienen mezclas con 6,25 mmol/l de cada uno de los tensioactivos aniónicos y 6,25 mmol/l de cada uno de los tres alcoholes etoxilados.

Serie de «Rel = 1/3».—Están formadas por disoluciones que contienen mezclas con 3,125 mmol/l de cada uno de los tensioactivos aniónicos y 9,375 mmol/l de los alcoholes etoxilados «AE-8» o «AE-14». En las series con «J-Na» o «J-TEA» se han estudiado las disoluciones con «AE-5».

Serie de «Rel = 0/4».—Está formada por disoluciones a 12,5 mmol/l de cada uno de los tres alcoholes etoxilados antes descritos.

NOTA.—Las disoluciones que llevan «J-TEA», salvo la de «Rel = 2/2» con «AE-5» y las de «Rel = 1/3» con «AE-5» o «AE-14», presentan turbidez. Esto mismo sucede con la disolución de «DS-Na» de «Rel = 4/0», y con la de «J-Na» y «AE-8» de «Rel = 3/1». Aunque se han realizado todas las determinaciones a partir de estas disoluciones turbias, no se incluyen los resultados obtenidos, por estimar que las partículas causantes de la turbidez pueden falsear las medidas de poder espumante (al adsorberse en las espumas), las medidas de poder humectante (al fijarse sobre los discos de tejido de algodón), y las estimaciones de la estabilidad frente al agua dura (al interferir en la observación visual de los efectos causados por la incorporación de los cationes cálcicos a las disoluciones).

En las disoluciones de partida que son transparentes se ha determinado directamente el poder espumante. Por diluciones adecuadas de las mismas, con agua destilada, se ha medido el poder humectante. A base de dichas disoluciones de partida se han preparado las mezclas con agua destilada y disolución de cloruro cálcico, destinadas a estimar la estabilidad frente al agua dura.

2.4. Temperaturas de trabajo

Todas las operaciones, tanto de preparación de disoluciones como de obtención de espuma, determinación del tiempo de hundido de los discos de tejido, y reposo de las mezclas con cloruro cálcico, se han realizado a temperatura ambiente de $21 \pm 3^\circ\text{C}$.

3. ESTABILIDAD FRENTE AL AGUA DURA

3.1. Resultados experimentales

En los casos estudiados presentan estabilidad «cinco-cinco-cinco» los tres alcoholes etoxilados, los tensioactivos aniónicos «AES(2)-Na» y «AES(3)-Na», así como las siguientes mezclas de tensioactivos:

a) Todas las que contienen «LAS-TEA», «LAS-Na», «AS-Na», «OS-Na», «AES(2)-Na» o «AES(3)-Na»;

b) Todas las que tienen «DS-TEA», salvo la de «Rel = 3/1» con «AE-8»; y

c) Las que tienen «DS-Na» con «Rel = 2/2» o «Rel = 1/3».

Las estabilidades distintas de «cinco-cinco-cinco» se detallan en la Tabla I.

TABLA I
Estabilidad frente al agua dura

Aniónico	Alcohol etoxilado	Relación A/N	Dureza del agua en milimoles de Ca Cl ₂ por litro		
			3	4,5	6
J - Na	—	4/0	tres	dos	dos
»	AE - 5	3/1	cuatro	cuatro	tres
»	»	2/2	cuatro	tres	tres
»	»	1/3	cuatro	cuatro	cuatro
»	AE - 8	2/2	tres	tres	tres
»	»	1/3	cuatro	cuatro	cuatro
»	AE - 14	3/1	tres	tres	tres
»	»	2/2	tres	tres	cuatro
»	»	1/3	cuatro	cuatro	cuatro
J - TEA	AE - 5	2/2	cuatro	tres	cuatro
»	»	1/3	cuatro	cuatro	cuatro
»	AE - 14	1/3	cuatro	cuatro	cuatro
DS - Na	AE - 8	3/1	cuatro	cuatro	cuatro
»	AE - 14	3/1	tres	tres	tres
DS - TEA	—	4/0	tres	tres	dos
»	AE - 8	3/1	cuatro	cuatro	cuatro
LAS - Na	—	4/0	dos	dos	dos
LAS - TEA	—	4/0	tres	tres	dos
AS - Na	—	4/0	tres	dos	dos
OS - Na	—	4/0	cuatro	cuatro	cuatro

En las determinaciones con disolución de «DS-Na» de «Rel = 4/0», aparece opalescencia en las mezclas «testigo» de concentraciones 11,25; 5,75 y 3,00 mmol/l; mientras que las de concentraciones 1,50 y 0,75 mmol/l son transparentes. Con aguas duras todas las mezclas precipitan abundantemente. Por consiguiente, puede atribuirse al «DS-Na» una estabilidad «uno-uno-uno» frente al agua dura.

3.2. Discusión de los resultados

De todo lo expuesto en el apartado 3.1. se deduce que, en los casos estudiados, aparecen los comportamientos siguientes:

1.º—La estabilidad frente al agua dura de los tensioactivos sin mezclar se ordena de la forma indicada a continuación:

a) Presentan estabilidad «cinco-cinco-cinco» los tensioactivos que tienen una cadena polietoxilada («AES(2)-Na», «AES(3)-Na», «AE-5», «AE-8» y «AE-14»).

b) Presenta estabilidad «cuatro-cuatro-cuatro» el tensioactivo aniónico que lleva un grupo «OH» en una parte de sus cadenas alquílicas («OS-Na»).

c) Con estabilidad «tres-tres-dos» se encuentran los tensioactivos que tienen trietanolamónio como «counter ion».

d) Presentan estabilidad «tres-dos-dos» los tensioactivos con cadena alquílica saturada y enlace directo entre el átomo central de su grupo hidrófilo (S ó C) y un átomo de carbono de su cadena alquílica («AS-Na» y «J-Na»).

e) Presenta estabilidad «dos-dos-dos» el tensioactivo de «counter ion» sodio que tiene un anillo bencénico entre su grupo hidrófilo y su cadena alquílica.

f) La incorporación de cationes calcio(II) a las disoluciones opalescentes o transparentes del «DS-Na», único tensioactivo estudiado cuyo grupo hidrófilo está unido a la cadena alquílica por un enlace éster, conduce a la formación de precipitado abundante.

2.º—En las mezclas de un tensioactivo aniónico y un alcohol etoxilado aparece estabilidad «cinco-cinco-cinco», salvo en las de «Rel = 3/1» con «DS-Na», en la de «Rel = 3/1» con «DS-TEA» y «AE-8», así como en todas las que llevan un jabón de sebo.

En estas últimas se da una de las circunstancias siguientes: a) El grupo hidrófilo del anión anfifílico es un carboxilato; b) El anión anfifílico lleva como grupo hidrófilo un éster sulfúrico, siendo la concentración molar de dicho anión triple de la del alcohol etoxilado.

3.º—En todos los casos estudiados, la sustitución parcial de un tensioactivo aniónico sin cadena etoxilada por un alcohol etoxilado trae consigo un aumento en la estabilidad frente al agua dura. Cuando con esta sustitución no se consigue transparencia, se logra opalescencia y, en los casos más desfavorables, turbidez. No se han encontrado mezclas que formen precipitado al entrar en contacto con cationes de calcio(II).

3.3. Interpretación de los resultados

Los comportamientos, frente a los cationes de calcio(II), de los tensioactivos y de las mezclas de tensioactivos que se describen en la presente comunicación pueden interpretarse semicuantitativamente a base de las suposiciones que a continuación se detallan, si se admite que los precipitados, turbideces y opalescencias se deben a la formación de sales cálcicas insolubles de los aniones anfifílicos.

3.3.1. 1.ª—Los grupos «OH» de los cationes trietanolamonio, de los extremos de las cadenas etoxiladas y de los aniones hidroxialcanosulfonatos existentes en el «OS-Na», si las condiciones «ambientales» (es decir, las influencias de los átomos que rodean el grupo «OH») son adecuadas, pueden actuar como puntos de iniciación y de anclaje para cadenas, lineales o ramificadas, de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno.

Esto mismo sucede con los oxígenos etéreos de las cadenas polietoxiladas.

3.3.2. 2.ª—Cuando el grupo hidrófilo de un anión anfifílico está rodeado por cadenas de moléculas de agua, el catión calcio(II) no puede acercarse al mismo lo suficiente para que se forme sal cálcica insoluble. Esto justifica la estabilidad «cinco-cinco-cinco» del «AES(2)-Na» y del «AES(3)-Na», así como la menor estabilidad de los otros tensioactivos aniónicos.

3.3.3. 3.ª—El orden de estabilidad frente al agua dura de los tensioactivos sin cadena etoxilada puede correlacionarse, en principio, con la capacidad de los mismos para formar asociaciones de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno. Esta capacidad se debe a la formación de cadenas de moléculas de agua ancladas sobre grupos «OH» (ver apartado 3.3.1) y/o a la formación de anillos de siete moléculas de agua alrededor de las cadenas alquílicas.

Sin lugar a dudas, esta capacidad de asociación será mayor en los tensioactivos que presenten grupo «OH», y, dentro de estos tensioactivos, cuando el «OH» se encuentre en el anión anfifílico («OS-Na») que cuando esté en el «counter ion» («DS-TEA» y «LAS-TEA»).

Cuando no haya «OH», la capacidad de asociación será función de la forma en que el átomo central del grupo hidrófilo esté unido a la cadena alquílica. Esta capacidad resulta mayor si la unión es directa («AS-Na» y «J-Na»), que si se hace a través de un anillo bencénico («LAS-Na») y mayor aún que si la unión es la de un éster (DS-Na).

3.3.4. 4.ª—En las mezclas de un alcohol etoxilado con un tensioactivo aniónico sin cadena etoxilada, la estabilidad «cinco-cinco-cinco» se debe a la coexistencia de las dos causas siguientes:

a) Los cationes de calcio(II) no pueden acercarse a los grupos hidrófilos de los aniones anfifílicos que están formando parte de las micelas mixtas, por impedirlo las cadenas de moléculas de agua que protegen la zona exterior de las micelas. Estas cadenas están ancladas sobre el grupo «OH» y los oxígenos etéreos de las moléculas de alcohol etoxilado que, intercaladas entre los aniones anfifílicos, también forman parte de las micelas.

b) La concentración de aniones anfifílicos que no forman parte de las micelas es suficientemente baja para que no se alcance el producto de solubilidad de su sal cálcica correspondiente a las condiciones experimentales utilizadas.

3.3.5. 5.ª—En las mezclas de tensioactivos que no presentan estabilidad «cinco-cinco-cinco» existe uno de los dos siguientes tipos de aniones anfifílicos:

a) Aniones carboxilato, cuyas sales cálcicas poseen un producto de solubilidad suficientemente bajo para que sea sobrepasado en las condiciones experimentales estudiadas.

b) Aniones alquilsulfato, cuyo grupo hidrófilo, al estar unido por un átomo de oxígeno a la cadena

alquílica, ocupa en las micelas mixtas una posición más exterior que los grupos hidrófilos de los otros aniones anfifílicos estudiados. Cuando en la mezcla haya tres aniones alquilsulfato por cada molécula de alcohol etoxilado, puede ocurrir que, en la parte exterior de las micelas mixtas, no existan cadenas de moléculas de agua en número suficiente para impedir que los cationes de calcio(II) reaccionen con los aniones anfifílicos que forman parte de las micelas.

3.3.6. 6.^a—La ausencia de precipitados en las mezclas de tensioactivos que no tienen estabilidad «cinco-cinco-cinco» puede atribuirse al elevado poder dispersante que, para las sales cálcicas de los aniones anfifílicos, poseen los alcoholes etoxilados utilizados.

ADVERTENCIA

En un próximo fascículo de «GRASAS Y ACEITES» será publicada la continuación de este trabajo, en la cual se da cuenta de los resultados obtenidos en las estimaciones de los poderes espumante y humectante y de una posible interpretación de los mismos.

(Recibido: Enero de 1981)