

# Algunas aplicaciones de oleoquímica en jabones y detergentes

## Some Oleochemistry Applications in Soaps and Detergents

**Andrés Sánchez H.<sup>1</sup>**

### Resumen

En esta presentación se hace una descripción general sobre los aportes y la participación de la oleoquímica de los aceites vegetales en la industria de los detergentes y los jabones. En sus inicios, estas industrias dependieron casi exclusivamente del procesamiento de las grasas como materias primas para la elaboración de jabones de uso cosmético y para limpieza. Con el surgimiento de la petroquímica se hizo una serie de sustituciones de materias primas, principalmente en detergentes. En la actualidad, nuevamente y por razones de diferente índole (ambientales, económicas, tecnológicas, entre otras) se vuelve a mirar hacia la oleoquímica como fuente importante y de gran potencial en la industria de detergentes y jabones. Se hace una revisión de las sustancias químicas utilizadas en la actualidad para la elaboración de detergentes y jabones, las fuentes de donde se extraen, rutas de síntesis y aplicaciones a formulaciones, con el fin de dilucidar oportunidades. En una segunda parte de la exposición se hace un énfasis en las aplicaciones de los sulfometilésteres, SME, revisando sus orígenes, síntesis, propiedades y principales aplicaciones en la formulación de detergentes. Se describe un caso particular de un detergente líquido para trabajo pesado que contiene enzimas y que se formula con base en SME.

### Summary

A general description is made in this presentation regarding the contributions and the participation of Oleochemistry in vegetable oils in the Detergent and Soap industry. In their beginnings, these industries depended almost exclusively on the processing of fats as raw materials for the manufacture of soaps for cosmetic use and for cleansing. With the appearance of petrochemistry, a series of substitutions of raw materials were made, specially in detergents. At present, once again and for different reasons; environmental, economic, the reappearance of technologies, among others, oleochemistry is seen again as an important source and with great potential in the Detergent and Soap industries. The chemical substances used at present for the manufacture of detergents and soaps are reviewed, as well as the sources from which they are extracted, synthesis routes and applications to formulations, in order to explain opportunities. In the second part of the exposition, emphasis is made on the applications of the Sulpho Methyl Esters (SME), reviewing their origins, synthesis, properties and main applications in the formulation of detergents. A particular case is described of a liquid detergent for hard work which contains enzymes and which is formulated based on SME.

### Palabras Clave

Detergentes,  
Jabones,  
Oleoquímica,  
Sulfo metil ésteres.

1. Jefe de Servicios Técnicos – Investigación y Desarrollo de Stepan Colombiana de Químicos S.A.

Revisión publicada en: Marcel Dekker, Inc., New York, 2001, páginas 117 – 143.

Nota: Traducido por Fedepalma.

## Introducción e historia

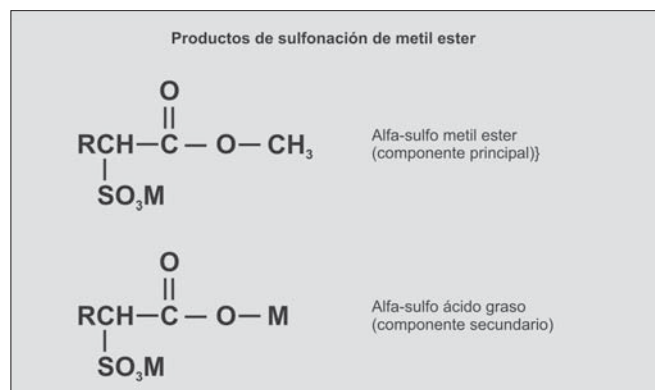
Una de los primeros centros de investigación que evaluaron ésteres metílicos sulfonados fue el Departamento de Agricultura de Estados Unidos, en un esfuerzo para encontrar usos para el sebo a mediados de los años cincuenta. La compañía Stepan, un fabricante de tensoactivos de ese país, desarrolló y vendió un tensoactivo éster metílico sulfonado a comienzos de la década de 1960, pero el producto presentaba grandes inconsistencias en color e hidrólisis de los productos terminados. Stepan, Henkel en Alemania y Lion en Japón intensificaron la investigación después de que los precios del petróleo crudo subieron vertiginosamente en las décadas de 1970 y 1980. En la actualidad, estos tensoactivos se usan en limpiadores industriales y domésticos. Los ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados son viejos tensoactivos con propiedades únicas que son aplicables al mercado actual.

## Estructura y método de preparación

### Estructura y estabilidad hidrolítica

Los ésteres metílicos sulfonados se preparan agregando trióxido de azufre al alfa-carbono de un metiléster y la subsiguiente neutralización con una base. Se forman dos porciones de tensoactivos (Figura 1). El tensoactivo primario formado es éster metílico sulfonado. El tensoactivo secundario formado es un ácido graso sulfonado. A un pH de aproximadamente 4,5 a 9, el ácido graso sulfonado está presente como una mezcla de monoanión y dianión (Weil *et al.*, 1953). A un pH inferior a 4, el tensoactivo secundario está presente como diácido y monoanión. El éster, a un pH menor de 4 puede hidrolizarse para formar ácidos grasos sulfonados. A un pH mayor de 9, el ácido graso sulfonado está presente en forma de sal disódica. El éster a un pH mayor de 9 se puede hidrolizar de nuevo y formar la sal disódica del ácido graso sulfonado (Satsuki, 1992). Los ésteres metílicos sulfonados, y las diferentes versiones de los ácidos grasos sulfonados, tienen todas propiedades tensoactivas. Estas propiedades se discutirán más adelante en este capítulo. Es interesante anotar que, a diferencia de las amidas y alquilsulfatos, que se hidrolizan para formar

moléculas no tensoactivas, los ésteres metílicos sulfonados se hidrolizan para formar tensoactivos.



**Figura 1** Productos de sulfonación de metil éster

### Solubilidad

Para análogos con la misma longitud de cadena, la sal dianiónica del ácido graso sulfonado es más soluble que el éster metílico sulfonado, que es más soluble que la sal mononiónica del ácido graso sulfonado a muy bajas temperaturas (Schambil *et al.*, 1990; Stirton *et al.*, 1954). A temperaturas superiores a 10°C los ésteres metílicos sulfonados se vuelven significativamente más solubles porque están por encima de sus puntos Krafft.

### Procesos referenciados

Mucho se ha escrito y presentado sobre el proceso de producción de ésteres metílicos sulfonados y los mecanismos para formar las dos porciones que se encuentran en los productos comerciales (Stein *et al.*, 1975; Hovda, 1993; Yamane *et al.*, 1989; Ahmad *et al.*, 1989; Yoshimura, 1992; Kapur *et al.*, 1978; Nagayama *et al.*, 1975). Los puntos preocupantes, según la literatura, son los posibles colores oscuros y altos niveles de especies de ácidos grasos sulfonados que pueden resultar. El blanqueo reduce el color. Tanto el peróxido de hidrógeno (Ogoshi *et al.*, 1985; Stein *et al.*, 1975) como el hipoclorito de sodio (Hovda, 1997) han sido citados como agentes blanqueadores efectivos. Estas mismas referencias afirman que el blanqueo puede causar que el éster metílico sulfonado formado se hidrolice para formar ácidos grasos sulfonados. El proceso de

neutralización también puede causar hidrólisis. Se han sugerido varios procesos para obtener colores más bajos con el más alto rendimiento de ésteres metílicos sulfonados. Lion Corporation ha desarrollado un método usando peróxido de hidrógeno y metanol simultáneamente (Ogoshi, 1985). La adición de metanol reesterifica el ácido graso sulfonado para formar de nuevo el éster metílico sulfonado. Sin embargo, es tanto el metanol requerido que el exceso debe ser removido del producto.

### Procesos actuales de alta tecnología

Mr. Satsuki escribió que 1,1 a 1,5 moles de trióxido de azufre se hacen reaccionar con 1 mol de éster para formar ésteres metílicos sulfonados (Satsuki, 1992). Este alto nivel de SO<sub>3</sub> contribuye con los altos colores de ésteres metílicos sulfonados hechos en el pasado. La literatura también sugiere largos períodos de digestión para permitir la reorganización de los intermedios que se forman. Stepan Company ha encontrado que estos altos niveles de SO<sub>3</sub> y largos períodos de digestión no son necesarios para preparar ésteres metílicos sulfonados de grado comercial. Las condiciones más moderadas usadas para fabricar ésteres metílicos sulfonados también reducen las posibilidades de formar subproductos indeseables. Estos subproductos se discutirán en la sección de seguridad y ambiente de este capítulo.

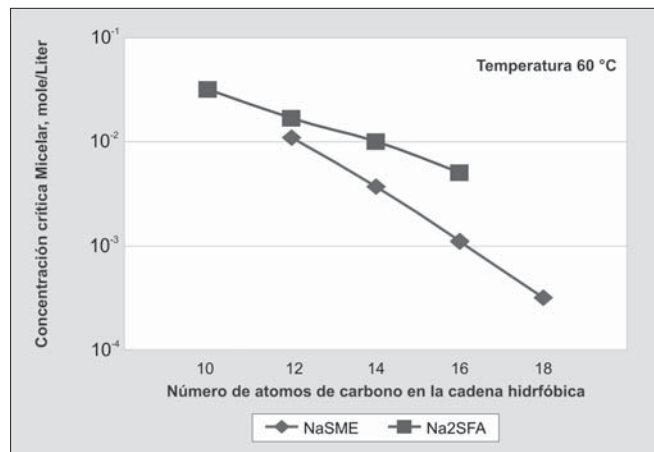
### Química física

Los ésteres metílicos sulfonados y los ácidos grasos sulfonados son tensoactivos aniónicos. En esta sección se resaltan los efectos de la longitud de cadena de carbono, contra-iones, y combinaciones con otros tensoactivos.

### Tensión superficial

Tanto los ésteres metílicos sulfonados como los ácidos grasos sulfonados son efectivos para reducir la tensión superficial y son similares a otros tensoactivos aniónicos como los alquil-sulfatos y alquilbencenosulfonatos (Kamesh). Como se espera con la mayoría de los tensoactivos aniónicos, a medida que la cadena de carbono en el éster metílico sulfonado o ácido graso de metil sulfonado aumenta, la concentración micelar crítica (CMC) disminuye (Schambil, 1990). En la Figura 2 se puede ver que el éster

metílico sulfonado tiene una CMC más baja que el correspondiente ácido graso sulfonado disódico. La Tabla 1 muestra que el éster metílico sulfonado y su correspondiente ácido graso sulfonado tienen CMC similares.



Fuente: Schambil y Schwuger, Tenside Surf. Det. 27:380-385 (1990)

Figura 2 CMC vs. número de átomos de carbono

Tabla 1 Concentración micelar crítica

$C_nH_{n+1}CHSO_3XCOOM$ donde n =	CMC, % activo donde X = Na, M = CH <sub>3</sub>	CMC, % activo donde X y M = H
10	N/A	0,36
12	0,09	0,07
14	0,014	0,02
16	0,003	0,005

Fuente: Stirton et al., JAOCS 39:128-131 (1962)  
Stirton, JAOCS 39:490-496 (1962)

En la Tabla 2 se puede ver que el aumento en longitud de cadena tiene poco efecto en las medidas de tensión superficial de los ésteres metílicos sulfonados y varias sales de ácidos grasos sulfonados. Las sales monosódicas de los ácidos grasos sulfonados (lauril y miristil) exhiben la menor tensión superficial en comparación con el correspondiente éster metílico sulfonado, la sal diácida y disódica de la misma longitud de cadena. Las sales disódicas tienen muy altas tensiones superficiales a las concentraciones ensayadas. Estos resultados no son sorprendentes, ya que estas moléculas a 0,1% acuoso - 25°C están significativamente por debajo de sus concentraciones CMC (Schambil, 1990).

**Tabla 2** Tensión superficial de tensoactivos en agua deionizada

$C_nH_{2n+1}CHSO_3XCOOM$ donde n =	Tensión superficial donde M=CH <sub>3</sub> , X=Na (éster metílico sulfonado de sodio)	Tensión superficial donde M=H, X=H (Diacida de ácido graso sulfonado)	Tensión superficial donde M=H, X=Na (Sal monosódica de ácido graso sulfonado)	Tensión superficial donde M=Na, X=Na (Sal disódica de ácido graso sulfonado)
10		40,9 @ 0,1%	32,7 @ 0,1%	69,3 @ 0,1%
12	39,9 @ 0,2%	37,1 @ 0,1%	30,2 @ 0,1%	62,8 @ 0,1%
14	40,2 @ 0,2%	41,5 @ 0,1%		44,3 @ 0,1%
16	39,0 @ 0,2%	43,5 @ 0,1%		

Fuente: A. J. Stirton, *et al.*, JAOCS 31:13 (1954)  
A. J. Stirton, *et al.*, JAOCS 39:128 (1962)

### Tamaño micelar y solubilización

La determinación del tamaño micelar puede dar una indicación de qué tan bien un tensoactivo puede solubilizar aceites. Mientras más grande sea la micela, teóricamente, más mugre puede ser incorporado en la micela y por tanto mejor la limpieza. Satsuki afirma que el alquilbenceno-sulfonato lineal (LAS) y las micelas de éster metílico sulfonado son similares en tamaño, y son aproximadamente el doble de grandes que el sulfato lauril de sodio (SLS) (Satsuki *et al.*, 1992). El número promedio de moléculas por micela, el número de agregación, es dos veces más alto para el éster metílico sulfonado que para LAS. El número de agregación para el SLS es aproximadamente 2,5 veces el de LAS. Su función sobre la solubilización muestra que las micelas SLS densamente cargadas y las micelas LAS no muy cargadas, no pueden aumentar en tamaño en comparación con el éster metílico sulfonado a medida que más aceite polar se adicione a la solución tensoactiva (Satsuki *et al.*, 1992).

Kamesh Rao determinó los efectos de contracciones en ésteres metílicos sulfonados (Rao *et al.*, 1996). El éster metílico sulfonado de magnesio tiene micelas más grandes que las sales de sodio o amonio, 5nm vs. 2 y 3 nm respectivamente. Dos ensayos de comportamiento dependiente de la cantidad de aceite o grasa que puede ser solubilizada y emulsificada apoyan la hipótesis de que micelas más grandes pueden mejorar la limpieza. Una prueba modificada de mini-plato Colgate y la prueba de remoción de grasa Baumgartner mostraron que el éster metílico sulfonado de Mg superó a sus sales análogas de Na y NH<sub>4</sub> (Rao *et al.*, 1996).

### Comportamiento

Las propiedades fisicoquímicas no siempre predicen cómo se comportará un tensoactivo en uso real. Las medidas de las propiedades de un tensoactivo, como por ejemplo espuma, rehumectación, emulsificación, agrupamiento, etc., usadas en combinación con las propiedades fisicoquímicas de los tensoactivos, pueden dar un mejor entendimiento de cómo un tensoactivo podría o puede comportarse en los usos comerciales finales.

#### Propiedades de los tensoactivos

##### Espuma

Muchos factores pueden afectar a la espuma. También existen muchas formas para medir la espuma: la prueba de Ross-Miles, la prueba de agitador de espuma y la prueba de batidora de espuma, entre otras. Al estudiar la espuma, por lo general son evaluadas las siguientes características: altura inicial de espuma, estabilidad de espuma con el tiempo, drenaje de solución y morfología de espuma. Los factores que pueden afectar a la espuma incluyen concentración del material de prueba, dureza del agua, temperatura del agua y presencia de mugre. Para discutir las propiedades espumantes de los ésteres metílicos sulfonados y los ácidos grasos sulfonados, se incluyen aquí referencias de los datos generados a través de la prueba Ross-Miles (Ross *et al.*, 1941; Knaggs *et al.*, 1965; Weil *et al.*, 1953; Stirton *et al.*, 1954).

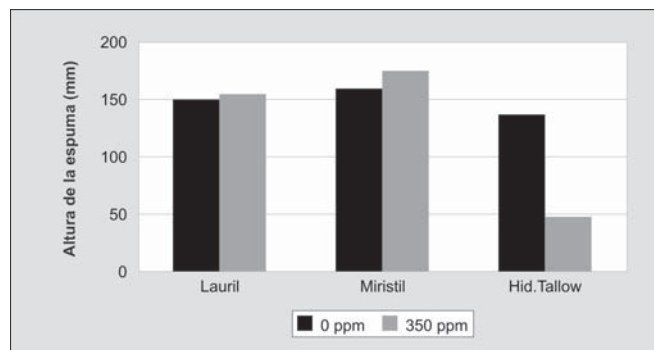
Un análisis de los datos disponibles muestra que la habilidad espumante del éster metílico sulfonado aumenta a medida que la longitud de



cadena aumenta, llegando a un máximo de aproximadamente 14 a 16 carbonos, dependiendo de la temperatura. Cuando la longitud de cadena excede 14 carbonos el volumen de espuma generado comienza a disminuir. La Figura 3 muestra no sólo el efecto de la longitud de la cadena de carbono, sino también los efectos de la dureza del agua. A diferencia de los tensoactivos alquilsulfato y alquilbenceno-sulfonato lineal, a medida que la dureza del agua aumenta, las propiedades espumantes de los ésteres metílicos sulfonados mejoran. Sólo hasta que la longitud del carbono llega a C18 y la dureza del agua excede 300 ppm como  $\text{CaCO}_3$  en la solución de prueba, la espuma se ve afectada de una manera adversa. La Figura 4 también muestra un aumento en la altura de la espuma, a medida que la cadena de carbono de las sales mono y dibásicas del ácido graso sulfonado se aumenta hasta llegar a 16 carbonos. Para solubilizar los ácidos grasos sulfonados, la prueba se realizó a 60°C.

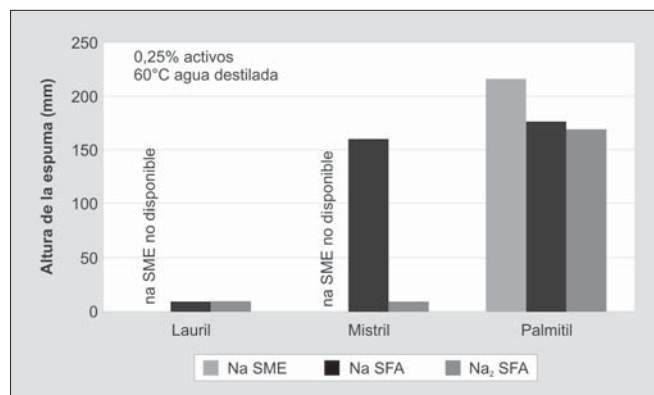
La Figura 5 muestra los efectos del catión monovalente y divalente de un éster metílico sulfonado C14 en la altura inicial de la espuma. De nuevo, los efectos de la dureza del agua se muestran en la misma figura. En agua blanda, las sales de magnesio y amonio dieron la espuma más alta. En agua dura, las sales de sodio y amonio dieron la espuma más alta. Un aumento en la dureza del agua resulta en volúmenes más altos de espuma para todos, con excepción de las sales de magnesio. Opino que la mayor cantidad de espuma resulta de interacciones entre los cationes divalentes el éster metílico sulfonado. Como las sales de Mg traen su propio catión divalente, no hay mejoramiento en la espuma cuando se usan aguas duras.

El efecto de los contra-iones es mucho más dramático con el ácido graso sulfonado que con el éster metílico sulfonado. Weil *et al.*, realizaron pruebas de espuma en varias sales mono y dibásicas del ácido graso sulfonado C16 y ácido graso sulfonado C18. En la Figura 6 se pueden ver las tendencias. Las sales medias de los ácidos grasos sulfonados de magnesio y calcio C16 producen más espuma que las sales medias de los análogos monovalentes. Sin embargo, esta tendencia no se cumple para el ácido graso sulfonado C18. Los datos disponibles muestran



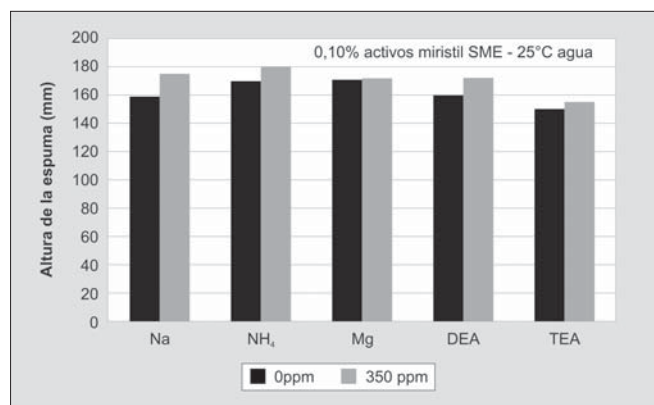
Fuente: Knaggs *et al.*, JAOCS 42:805 (1965)

**Figura 3** Altura de la espuma (test Ross-Miles) - efectos de la longitud de la cadena y la dureza del agua



Fuente: J.K. Weil *et al.*, JACS 75:4859 (1953), A.J. Stirton, JAOCS 31:13 (1954)

**Figura 4** Altura de la espuma (test Ross-Miles) - efectos de la longitud de cadena



Fuente: Knaggs, *et al.*, JAOCS 42:805 (1965)

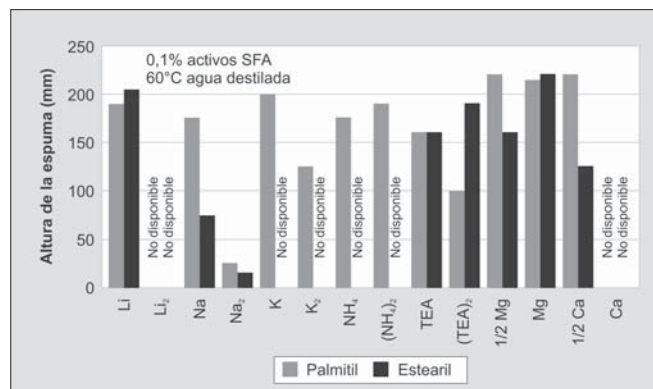
**Figura 5** Altura de la espuma (test Ross-Miles) - efectos de los cationes en los sulfo metil ésteres

que la media-sal del ácido graso sulfonado de litio C18 y la sal completa del ácido graso sulfonado de magnesio C18 dieron los más altos volúmenes de espuma. Con muy pocas excepciones, todas las sales de los ácidos grasos sulfonados estudiados son tensoactivos de alta espuma (altura de espuma superior a 120 mm).

Los tensoactivos raramente se usan como componentes simples en las formulaciones. Por lo general se usan combinaciones de tensoactivos para obtener máximo rendimiento y características físicas deseables. La mezcla de tensoactivos puede resultar en mayor rendimiento comparada con componentes individuales. Los ésteres metílicos sulfonados demuestran esta sinergia cuando se mezclan con otros tensoactivos aniónicos. En la Figura 7 se puede observar la sinergia espumante entre mezclas de un producto comercial disponible en Stepan Co., Alpha-Step® MC-48, y un lauriletosisulfato de sodio que contiene un promedio de tres moles de unidades de óxido de etileno. El tensoactivo de Stepan era una mezcla de éster metílico sulfonado de sodio y ácido graso sulfonado monosódico a una proporción de 5:1 respectivamente. La longitud promedio de la cadena de carbono de ambas porciones es 13,6. La sinergia espumante del sulfato éster-éter de metil sulfonado se usó en la patente de Estados Unidos No. 5.616.781.

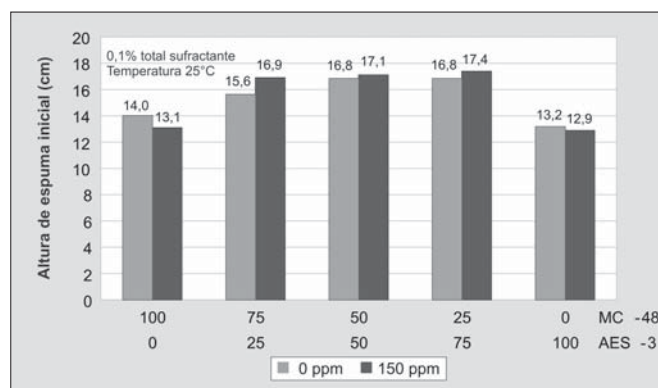
### Humectación

Otra propiedad importante de los tensoactivos es su habilidad para humectar superficies. Los datos de comportamiento que se encuentran en la literatura se basan en la prueba de humectación de Draves (Draves *et al.*, 1950) y la prueba de Binding Tape (Shapiro, 1950). Los ésteres metílicos sulfonados (SME) y las sales mono y disódicas de los ácidos grasos sulfonados (SFA) exhiben comportamientos opuestos a medida que aumenta la longitud de cadena. Cuando la longitud de cadena aumenta de 14 a 18 carbonos, el tiempo de humectación del éster metílico sulfonado aumenta, indicando que las cadenas más largas afectan adversamente la habilidad de humectación (Stirton *et al.*, 1962). Lo contrario se observó para los ácidos grasos sulfonados (Stirton *et al.*, 1954). Estos datos se muestran en las Figuras 8 y 9. Con frecuencia se ha creído que los ésteres metílicos sulfonados son mejores

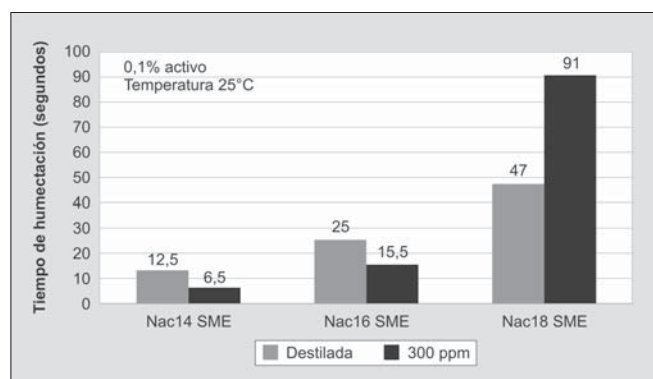


Fuente: Weil *et al.*, JAOCS 34:100 (1957)

**Figura 6** Altura de la espuma (test Ross-Miles) - efectos de los cationes

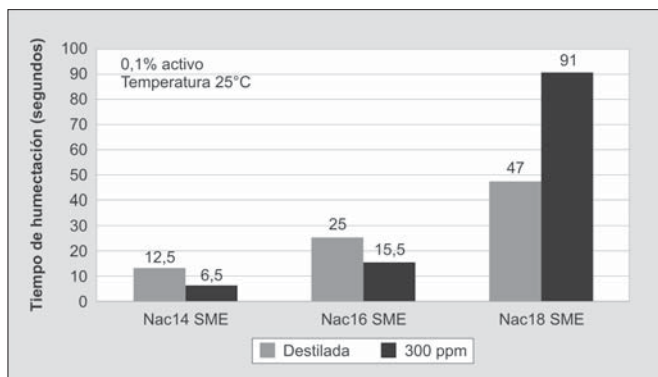


**Figura 7** Sinergia de espuma vía test Ross-Miles 0,1% surfactante total a 25°C



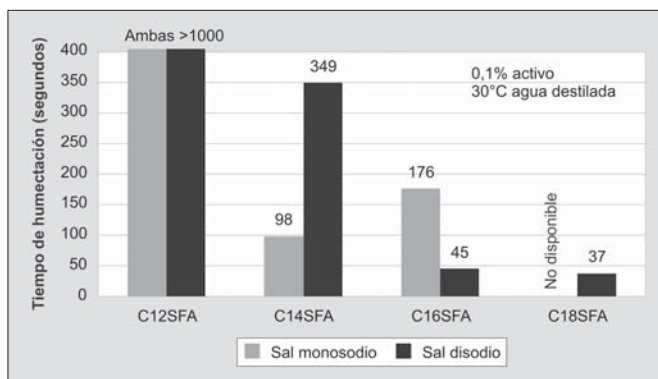
Fuente: Stirton, *et al.*, JAOCS 39:129 (1962)

**Figura 8** Comportamiento de humectación, efecto de la longitud de la cadena de alquil (test Draves de humectación) a 0,1% activo, 25°C



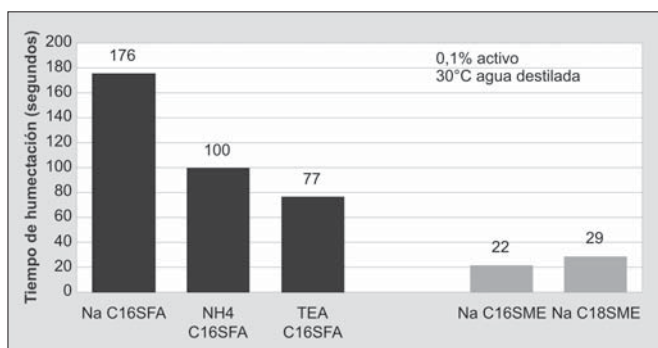
Fuente: Stirton, et al, JAOCS 31:13-16 (1954)

**Figura 9** Comportamiento de humectación (test de la cinta de unión) a 0,1% activos, 30°C, agua destilada



Fuente: Stirton, et al, JAOCS 31:13-16 (1954)

**Figura 10** Comportamiento de humectación (test de la cinta de unión) a 0,1% activos, 30°C, agua destilada



Fuente: Knaggs, et al, JAOCS 42:808 (1965)

**Figura 11** Sinergia de humectación (test de humectación Draves) a 0,1% activos, 25°C

humectantes que las sales monobásicas de los ácidos grasos sulfonados. La Figura 10 lo ilustra (Stirton *et al.*, 1954). Contra-iones diferentes al ácido graso sulfonado pueden tener un efecto significativo en la humectación, pero el análogo éster metílico sulfonado es mejor humectante, por lo menos para las versiones C16.

Como sucede con las propiedades espumantes, las mezclas de tensoactivos pueden mostrar sinergismo en el comportamiento humectante. En la Figura 11 se puede observar el sinergismo de la mezcla de un éster metílico sulfonado C14 con jabón de coco y con sulfato lauril de sodio (SLS) (Knaggs *et al.*, 1965). Se considera que ciertamente existen combinaciones de otros tensoactivos con ésteres metílicos sulfonados que pueden dar un mejor comportamiento humectante.

### Propiedades hidrotrópicas

Drozd menciona que los ésteres metílicos sulfonados son buenos solubilizadores (Drozd, 1991). Smith describe los ésteres metílicos sulfonados como hidrótrofos (Smith, 1989). Stein menciona que los ésteres metílicos sulfonados pueden reducir la viscosidad de soluciones tensoactivas o surfactantes (Stein *et al.*, 1975). La reducción de viscosidad, solubilización y punto de niebla son propiedades hidrotrópicas. Los tensoactivos que funcionan como hidrótrofos por lo general son moléculas de cadena corta como el xileno sulfonato de sodio y el octano sulfonato de sodio. Estos hidrótrofos no demuestran propiedades de alta espuma o detergencia. Los tensoactivos que cumplen más de una función en una formulación pueden ser benéficos. Por lo general es más aconsejable usar un tensoactivo para varias propiedades que usar un tensoactivo detergente y un tensoactivo hidrotrópico separado para mantener una formulación clara y homogénea. El despacho y almacenamiento de un número mínimo de ingredientes puede tener ventajas económicas. Más adelante se analizarán las propiedades detergentes de los ésteres metílicos sulfonados. Por ahora, se puede decir que los ésteres metílicos sulfonados son excelentes detergentes. Aquí se observarán las propiedades hidrotrópicas.

Malik presentó un documento sobre tensoactivos multifuncionales (Malik *et al.*, 1996). Se incluyeron mezclas de grado comercial de ácido

graso sulfonado/éster metílico sulfonado C12 y ácido graso sulfonado/éster metílico sulfonado C13.6. Estos productos se compararon con hidrótropos industriales tradicionales y con otros tensoactivos especiales. En la Figura 12 se puede observar que los ácidos/ésteres metílicos sulfonados C12 y C13.6 son hidrótropos muy efectivos comparados con SXS. Más adelante en este capítulo se verá cómo el uso de las propiedades hidrotropicas y detergentes de los ésteres metílicos sulfonados se usan en formulaciones.

Ingrediente	% en Peso
Nonilfenol Etoxilado, 9 Mole EO	5,0
Nonilfenol Etoxilado, 4 mole EO	5,0
Citrato de Trisodio	1,0
Requerimiento de hidrótopo	q. s.
Agua Balance	

Hidrótropo	Peso de Activos (g)*
C12 SME/SFA Mezcla	1,2
C13.6 SME/SFA Mezcla	1,5
SXS (Sodiom Xilen Sulfonato)	4,4

\* Peso en gramos de activos requeridos para clarificar 100 gramos de base de formulación a 26°C

Fuente: Malik, A. et al, New Horizons 1995, AOCS Press, pp139-148 (1996)

Figura 12 Propiedades hidrotropicas

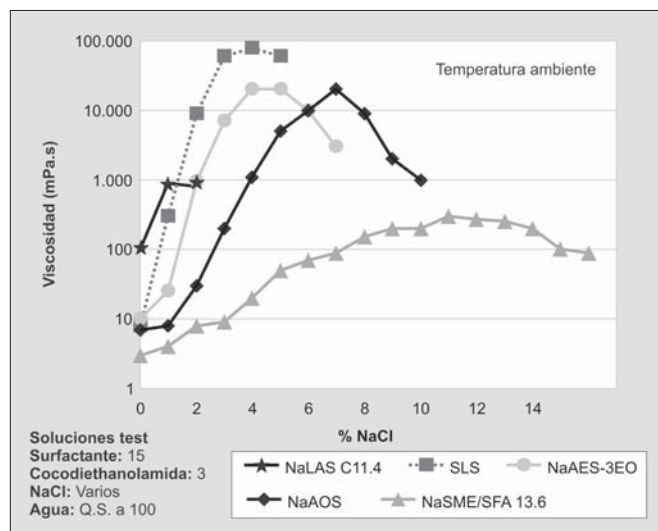


Figura 13 Surfactante aniónico comparación

### Modificación de viscosidad

Como se mencionó con anterioridad, los hidrótropos pueden reducir la viscosidad. Esta es otra propiedad de los ésteres metílicos sulfonados. En la Figura 13 se puede observar la curva de respuesta de viscosidad vs. cloruro de sodio de una formulación de prueba. Se evaluó la respuesta a viscosidad de diferentes tensoactivos aniónicos de grado comercial. NaLAS es un alquilbencenosulfonato de sodio C11.4 alto 2-fenilo, alta tetralina; SLS es un lauril sulfato de sodio; NaAES es un lauril etoxi sulfato de sodio 3 mol; éster metílico sulfonado de Na es una mezcla de ácido graso sulfonado/éster metílico sulfonado C13.6; y NaAOS es alfa olefinsulfonato de sodio C14-16.

Como es conocido en la industria, los sulfatos de alcohol típicamente dan los valores más altos de viscosidad cuando se mezclan con modificadores de viscosidad como el 1:1 cocodiethanolamida usado aquí. 1:1 se refiere a la proporción de moles entre dietanolamina y ácido graso usado para preparar alcanolamida. Las curvas terminan donde la siguiente adición de cloruro de sodio causaría el agotamiento de la solución de prueba. Lo que se ve es la habilidad de los ésteres metílicos sulfonados para mantener baja viscosidad, comparados con otros tensoactivos aniónicos, y también su habilidad para mantener una solución clara en presencia de altos niveles de un electrolito.

### Tolerancia a la dureza del agua y estabilidad de iones metálicos

Algunos tensoactivos, como el lauril sulfato de sodio (SLS), son afectados por las aguas duras. Esto significa que los contra-iones di y trivalentes (Ca, Mg, Fe, etc.) reemplazan el ion de sodio de SLS y causa que el tensoactivo se vuelva significativamente menos soluble en agua. Las soluciones de tensoactivos típicamente se tornan turbias y se precipitan con el tiempo. Si un tensoactivo se precipita, ya no estará disponible para generación de espuma, limpieza, humectación, etc. Estas propiedades de los tensoactivos requieren que un tensoactivo esté disponible en una interfase, no en el fondo del contenedor. Los ésteres metílicos sulfonados no son afectados por las aguas duras. En otras palabras, sus sales divalentes son solubles en agua. Los ácidos grasos sulfonados son afectados por aguas duras



y se pueden precipitar en agua fría (Schambil *et al.*, 1990). Más adelante se verán los efectos de la dureza del agua en la detergencia.

Stirton midió la estabilidad de los ésteres metílicos sulfonados de sodio C16 y C18 en iones multivalentes (Storton *et al.*, 1954). Encontró que estos ésteres metílicos sulfonados son muy estables en presencia de magnesio, calcio, hierro, níquel, cobre y zinc. Son menos solubles en presencia de aluminio y plomo.

#### Dispersión de la cal del jabón

Una de las propiedades observadas con más frecuencia en los ésteres metílicos sulfonados es la de dispersar la cal del jabón. La cal del jabón, o sales de calcio de ácidos grasos de cadena larga, se acumula en los baños como escoria de jabón. En lavandería, la cal del jabón que se acumula en las telas con el tiempo puede causar colores grisáceos. Sin embargo, el jabón no es un tensoactivo costoso y su incorporación a las formulaciones puede ser beneficiosa. Usando un tensoactivo dispersante de cal y jabón se pueden superar las desventajas de usar sólo jabón.

Knaggs determinó que el éster metílico sulfonado C16 tiene el mayor poder dispersante de cal de jabón de las cadenas largas probadas (C12 a C18) (Knaggs *et al.*, 1965). Knaggs utilizó la prueba de Borghetty (Borghetty *et al.*, 1950) modificada para usar sodio de jabón de coco/sebo 80/20 en vez de oleato de sodio, agua dura de 1075 ppm como  $\text{CaCO}_3$  en vez de 1000 ppm, una proporción de Ca:Mg de 63:37 en vez de 60:40 y concentraciones de tensoactivos de 0,50% activo en vez de 0,25% activo. Todos los cambios se consideraron menores con excepción de los jabones usados. Knaggs encontró que el éster metílico sulfonado C12 es pobre en términos de dispersión de cal de jabón. Las versiones C14, C16 y C18 son buenas o mejores que el metil cocoil taurato Sódico, un conocido dispersante de cal de jabón.

La Tabla 3 muestra datos anteriores no publicados generados por Stepan Company en 1973. Se usó la misma prueba Borghetty modificada, mencionada con anterioridad. Aquí se puede observar que el éster metílico sulfonado de sodio de sebo exhibe un alto grado de dispersión de cal de jabón comparado con otros tensoactivos aniónicos. Mientras más bajo sea

Tabla  
3

Propiedades dispersantes de cal de jabón de los tensoactivos aniónicos incluyendo éster metílico sulfonado de sebo

Tensoactivo	% poder dispersante de cal de jabón *
Éster metílico sulfonado de sodio de sebo	22
Lauril sulfato de sodio	>100
Na Lauril etoxisulfato - 3 mole	22
Na Lauril etoxisulfato - 12 mole	39
Na Lauril etoxisulfato - 30 mole	>100
Na alquilbencenosulfonato - C11.4	>100
Na alfa olefin sulfonato - C1416	>100

\* Método Borghetty modificado

el porcentaje de poder dispersante de cal de jabón, menos tensoactivo es necesario para dispersar el calcio, por lo tanto, indicando un tensoactivo más efectivo. Es importante anotar que los tensoactivos usados fueron de grado comercial.

#### Usos

Los tensoactivos se usan por varias razones (como espuma, humectación, emulsificación, etcétera). Una de sus principales funciones es la remoción de mugre de las superficies. En esta sección se analizarán las propiedades detergentes de los ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados. Se incluyen los usos de los tensoactivos en lavanderías comerciales.

#### Lavandería

Mucho se ha escrito sobre el potencial del éster metílico sulfonado y el ácido graso sulfonado en aplicaciones de lavandería. Lo siguiente es tan sólo un resumen de algunos de los muchos estudios que se han hecho.

Satsuki estudió el éster metílico sulfonado de sodio de diferentes longitudes de cadena en soluciones que contenían carbonato y silicato de sodio (Satsuki, 1992). Él incluyó alquilbencenosulfonato de sodio de cadena lineal (LAS) y lauril sulfato de sodio (AS) para comparación. En agua a 25°C, 54 ppm como  $\text{CaCO}_3$ , se midió la detergencia de los tensoactivos: éster metílico sulfonado C16 > éster metílico sulfonado C18 > LAS > éster metílico sulfonado C14 > AS > éster metílico sulfonado C12. En agua más dura y más caliente; 40°C, 270ppm as  $\text{CaCO}_3$ , se encon-

traron diferentes resultados: éster metílico sulfonado C16= éster metílico sulfonado C18 > éster metílico sulfonado C14 > AS > éster metílico sulfonado C12 > LAS. En general, el éster metílico sulfonado NaC16 y éster metílico sulfonado NaC18 exhibieron la detergencia más alta. Todas las soluciones de prueba se comportaron mejor en agua a 25°C, 54 ppm que en agua a 40°C, 270ppm.

Satsuki también estudió los efectos de concentraciones de tensoactivos en la detergencia en combinación con silicato y carbonato de sodio. Encontró que se requiere menos éster metílico sulfonado NaC14-16 para obtener el mismo nivel de detergencia comparado con LAS (Satsuki, 1992).

Satsuki estudió los efectos de varios tensoactivos aniónicos vs. dureza del agua en formulaciones fosfatadas. El éster metílico sulfonado superó al alfa-olefin sulfonato (AOS), LAS y AS probados en todas las durezas de agua diferentes a 0 ppm. Se cree que la tolerancia del éster metílico sulfonado a los iones de las aguas duras permite mayor detergencia (Satsuki, 1992).

Rockwell y Rao muestran datos comparando éster metílico sulfonado Na C12 y éster metílico sulfonado Na C13.6 con NaLAS y NaLS (SLS) para prueba de detergencia (Rockwell *et al.*, 1994). En su artículo, explican que estos son productos comerciales y no muestras puras de ésteres metílicos sulfonados. Los productos contienen ácido graso sulfonado como tensoactivo activo. El autor sabe que las pruebas se realizaron en un Terg-O-Tometer con 1L líquido de lavado y que la reflectancia delta representa la diferencia en unidades de reflectancia de la lectura "L" de la escala "Lab" a través de un colorímetro Hunter. Rockwell demuestra baja efectividad del éster metílico sulfonado C12 en agua blanda, comparado con los otros tensoactivos. En agua dura, el SLS y la combinación 1:1 de SLS y éster metílico sulfonado C13.6 fueron los más efectivos en una mezcla 65/35 de poliéster/algodón. En algodón 100% en condiciones de agua fría, ambos ésteres de metil sulfonado superaron a los otros tensoactivos en agua dura.

Satsuki comparó nuevamente la longitud de cadena de varios ésteres de metil sulfonado con LAS y sulfato de alcohol (AS) en un sistema experimental hecho con silicato y carbonato de sodio (Satsuki, 1992). Satsuki, específicamente

evitó usar secuestrantes, por ejemplo, fosfatos. Evaluó los tensoactivos en agua a 25°C, 54 ppm  $\text{CaCO}_3$  y a 40°C, 270 ppm  $\text{CaCO}_3$ . Se usó tela de algodón y mugre artificial, explicado en el artículo. Sus estudios revelaron que el éster metílico sulfonado C16 dio la detergencia más alta seguido de cerca por el éster metílico sulfonado C18 bajo las dos condiciones. Una experimentación adicional realizada por Satsuki mostró que 200 ppm de éster metílico sulfonado C16 puede igualar o superar 300ppm de LAS ó AS en agua dura a 25°C, 54 ppm. Resultados similares se obtuvieron con mugre facial natural.

Stein y Baumann estudiaron la detergencia del éster graso de sebo y de palmiste (Stein *et al.*, 1975). La prueba se llevó a cabo en una Launder-O-Meter a 90°C en algodón y a 60°C en una mezcla de algodón/poliéster. La dureza del agua fue 300ppm -  $\text{CaCO}_3$ . Se encontró que, sin un secuestrante presente, el éster graso de sebo superó al éster metílico sulfonado de palmiste, que a su vez superó al alquilbencenosulfonato, también incluido en el estudio. La equivalencia en detergencia sólo se obtuvo después de agregar un tensoactivo no iónico y tripolifosfato. Stein y Baumann mencionan la baja sensibilidad a la dureza del agua como la razón de la alta detergencia de los ésteres metílicos sulfonados.

Ahmad y sus colegas estudiaron los ésteres metílicos sulfonados hechos con estearina de palma y destilados de ácidos grasos de palma (Ahmad *et al.*, 1993). Ellos realizaron estudios Terg-O-Tometer de detergentes en polvo, con y sin fosfato. Las evaluaciones se hicieron en condiciones de dureza de agua de 50ppm a 500ppm como  $\text{CaCO}_3$  y temperaturas desde temperatura ambiente a 60°C. Concluyeron que no hubo diferencia en efectividad entre el éster metílico sulfonado hecho de estearina de palma y los destilados de ácidos grasos de palma. Los ésteres de metil sulfonado fueron iguales o mejores que LAS en la formulación sin fosfato, en todas las condiciones. Los ésteres de metil sulfonado fueron iguales o mejores que LAS en ambas formulaciones, con o sin fosfato, en agua blanda.

Schambil (1989) estudió los efectos detergentes de la longitud de cadena en el éster metílico sulfonado y las sales disódicas del ácido graso sulfonado (Schambil *et al.*, 1990). Encontraron que a medida que la longitud de cadena aumenta,

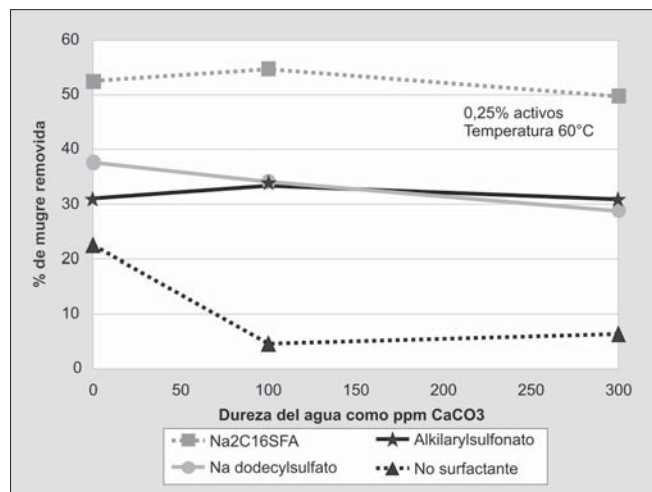
la detergencia mejora tanto en agua dura como blanda. Los más efectivos en las dos clases de tensoactivos fueron las longitudes de cadena C16 y C18. Los análogos del ácido graso sulfonado no fueron tan efectivos como su contraparte éster metílico sulfonado. El aumento en la dureza del agua disminuyó la efectividad de los ésteres metil sulfonados y de los ácidos grasos sulfonados en forma similar para las muestras C14 a C18. Sólo el éster metílico sulfonado C12 presentó mejor detergencia en agua dura que en agua blanda.

Cuando se agregó zeolita, el comportamiento en agua dura de los ésteres metílicos sulfonados fue igual o superior en comparación con las condiciones de agua blanda sin zeolita. Las muestras de ácido graso sulfonado en agua dura con zeolita mostraron aproximadamente 85% de los valores de remisión de las muestras análogas del éster metílico sulfonado en agua blanda. La adición de un agente mejorador aumentó significativamente la efectividad del ácido graso sulfonado. La zeolita es necesaria para efectividad detergente del ácido graso sulfonado debido a su alta sensibilidad a la dureza del agua.

Stirton estudió las propiedades detergentes de los ácidos grasos sulfonados (Stirton *et al.*, 1954). Él y sus colegas encontraron que el ácido graso sulfonado Na<sub>2</sub>-C18 fue el mejor detergente. Las sales más solubles, por ejemplo, las sales mono y disódicas del ácido graso sulfonado C12 y la sal disódica del ácido graso sulfonado C14, dieron la peor propiedad detergente. Los cambios en longitud de cadena tuvieron mayor impacto en la detergencia que los cambios en dureza de agua.

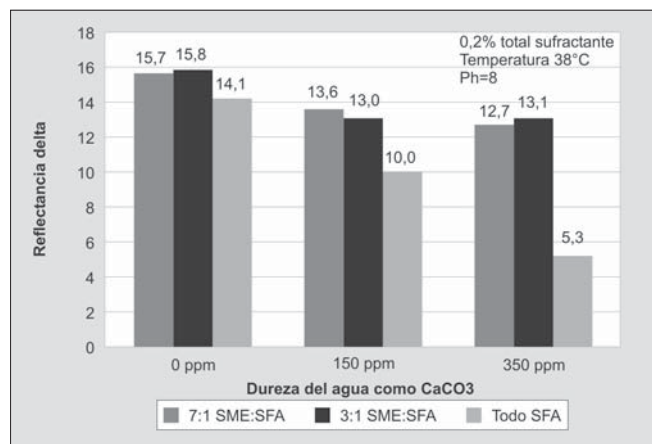
Weil y sus colegas estudiaron diferentes cationes de sales mono y dibásicas de ácido graso sulfonado palmitil y estearil. Encontraron que las sales mono-litio, trietanolamonio, magnesio y calcio dieron la mejor detergencia (Weil *et al.*, 1957).

Stirton comparó la sal disódica del ácido graso sulfonado C16 con lauril sulfato de sodio y un sulfonato alquilario (Stirton *et al.*, 1952). Concluyeron que los resultados sugieren que el ácido graso sulfonado di-Na C16 es un buen detergente en agua blanda y agua dura. Sus resultados muestran que estadísticamente, el ácido graso sulfonado superó al SLS y al alquilario sulfonato en esta prueba en particular (Figura 14).



Fuente: Stirton, *et al.*, JAOCS, 1952

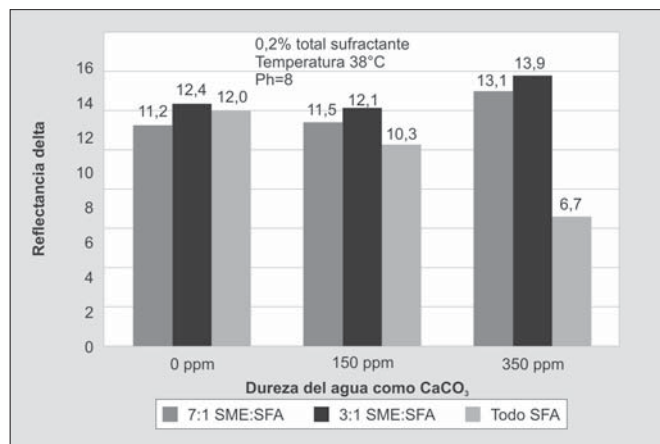
**Figura 14** Efectos de la dureza del agua sobre detergencia Laundrometer, 0,25% activos, 60°C, GDC #26 swatch



**Figura 15** Detergencia Terg-O-Tometer de C13,6 SME/SFA - polvo sebo sobre algodón

En 1994 Greg Wallace y Branko Sajic, de Stepan Co., evaluaron la detergencia de diferentes proporciones de C13.6 (distribución de cadena de coco) análogos de éster metílico sulfonado con ácido graso sulfonado. Usaron un Terg-O-Tometer para sus evaluaciones y muestras de algodón, algodón/poliéster 35/65 y poliéster manchadas con secreciones sebáceas/polvo obtenidas de Servicios Científicos en New Jersey. Las Figuras 15 y 16 muestran los resultados de detergencia en algodón y poliéster respectivamente. El 25% del tensoactivo total puede ser





**Figura 16** Detergencia Terg-O-Tometer de C13,6 SME/SFA - polvo sebo sobre poliéster

ácido graso sulfonado y no disminuye el efecto detergente. La tendencia de detergencia fue similar en la mezcla algodón/poliéster. La detergencia mejoró con agua de alta dureza en poliéster. Como se esperaba, según la literatura, a mayor dureza de agua disminuye la detergencia de 100% ácido graso sulfonado.

Bristline Jr., y sus colegas estudiaron las propiedades detergentes del éster metílico sulfonado de sebo con jabón de sebo, con y sin agentes mejoradores (Bristline *et al.*, 1972). Las pruebas se realizaron en un Terg-O-Tometer con varias manchas en muestras de algodón. La detergencia del jabón fue mejorada significativamente con la incorporación de sebo sulfonado y mejoradores como tripolifosfato de sodio, citrato de sodio, metasilicato de sodio y oxidiacetato de sodio. El carbonato de sodio sólo afectó los resultados de detergencia en pruebas de lavado múltiple.

Se encontró que el sebo sulfonado fue tan efectivo en el mejoramiento de la detergencia como otros conocidos agentes dispersantes de cal de jabón, por ejemplo, alcohol etoxi sulfato de sebo y alcohol etoxilado n-hexadecanol - 10 EO. LAS también fue estudiado y fue menos efectivo que otros agentes dispersantes de cal de jabón (LSDA) incluyendo sebo sulfonado. En la mayoría de los casos se obtuvo óptima detergencia con una proporción de 80:10:10 de jabón:LSDA:mejorador. Condiciones de la prueba: agua 300 ppm, 60°C y 0,2% tensoactivo más mejorador. Detergencia medida por delta reflectancia.

En general, las longitudes de cadena de C16 y C18 de los ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados son los mejores detergentes de estas clases de tensoactivos. Los ésteres metílicos sulfonados generalmente superaron a LAS y SLS en condiciones de agua dura. En formulaciones con o sin mejoradores, los ésteres metílicos sulfonados son muy buenos detergentes. Los datos sugieren que aunque los ácidos grasos sulfonados no son tan deterdivos como los ésteres metílicos sulfonados, sin embargo son muy buenos tensoactivos. En una formulación optimizada deben dar una efectividad aceptable. Con su más baja solubilidad, pueden ser más aplicables en formulaciones en polvo, barra o pasta.

Los ésteres metílicos sulfonados de cadena larga, C14 a C18, se usan en detergentes en polvo comerciales en Japón. Los ésteres metílicos sulfonados de cadena corta, C12 a C14, se usan en productos líquidos para lavandería en Estados Unidos.

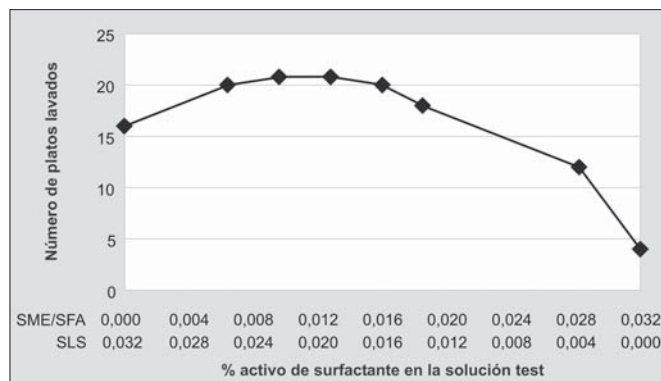
#### Lavado de platos a mano

Los líquidos para uso ligero, de los cuales los líquidos para lavado de platos a mano son los principales, han sufrido cambios en su formulación durante los últimos años. La atribución de propiedades antibacteriales impulsó su crecimiento en Norteamérica. Los productos *ultra* dominan ahora el mercado en Estados Unidos. La tecnología de microemulsión se introdujo en Europa. La suavidad y el poder de cortar grasa se han vuelto atributos clave de los productos para lavado de platos a mano. Los tensoactivos que provean más de una propiedad tendrán la ventaja.

Las propiedades hidrotrópicas y espumantes de los ésteres metílicos sulfonados los hacen buenos candidatos para productos para lavado de platos a mano. Este tipo de producto puede tener de 10 a 45% de tensoactivo total. El atributo espumante es más importante que la detergencia aunque el poder de cortar grasa también ayuda.

Drozd mostró que la sustitución de un éster metílico sulfonado C13.6 por un lauril etoxi (3) sulfato en una formulación líquida para lavado de platos dio el mismo rendimiento en una prueba Colgate mini-plato (Drozd, 1991; Anstett *et al.*, 1966). La sustitución con el éster metílico





**Figura 17** Sulfometiléster sulfonado/laurilsulfato de sodio, evaluación de lavaplatos manual

sulfonado C12 dio menor efectividad. Se requirió menos hidrótripo para obtener propiedades físicas óptimas.

Datos de Stepan Co. en Francia, no publicados anteriormente, muestran la sinergia de espuma y limpieza entre una mezcla de éster metílico sulfonado C13.6 /ácido graso sulfonado (vendido comercialmente como Alpha-Step®MC-48) y lauril sulfato de sodio. En la Figura 17 podemos observar que el número de platos lavados antes de que se agote la espuma llega a su punto más alto cuando el éster metílico sulfonado reemplaza entre 15 y 46% de los SLS activos. Para el análisis se usó un plato grande de prueba de Stepan-Europa. El material a limpiar incluyó leche en polvo, residuos de papa y aceite de coco hidrogenado; 4ml por plato. La solución de prueba fue 5 litros de activos al 0,032% en 220ppm agua como CaCO<sub>3</sub> a 45°C.

Según Rao y asociados, la adición de iones de magnesio puede mejorar sustancialmente la efectividad de los ésteres metílicos sulfonados (Rao *et al.*, 1996). Esto no es sorprendente considerando las afirmaciones anteriores sobre las mejores propiedades espumantes y mayor tamaño de micela del éster metílico sulfonado de Mg- versus éster metílico sulfonado de Na-. Rao mostró, en su presentación en Cesio en 1996, que el éster metílico sulfonado de Mg lavó 27 mini-platos mientras que sus análogos de sodio y amonio lavaron tan sólo 13 y 12 mini-platos respectivamente. Las soluciones de prueba fueron 0,1% activo en agua deionizada.

Usando éter alquil sulfato y ésteres metílicos sulfonados juntos en una formulación basada en MgLAS/amida puede mejorar la efectividad como se demuestra en la patente de Estados Unidos No. 5.637.758. La formulación 10, que contiene tanto éter sulfato como éster metílico sulfonado lavó 51 mini-platos, mientras que la formulación equivalente #8, que contiene sólo el éter sulfato, lavó 45 mini-platos.

Sajic y sus colegas reportaron que una formulación como la 10, en la patente anterior, puede superar a los productos comerciales líderes de productos para lavado de platos a mano en Estados Unidos en cuanto a remoción de grasa en plásticos (Sajic *et al.*, 1998). A través de la prueba de mini-platos, la formulación con éster metílico sulfonado fue igual o superior a los productos comerciales.

Knaggs y sus colegas publicaron datos sobre el uso de sales de sodio y magnesio del ácido mirístico del éster metílico sulfonado en evaluaciones de lavado de platos a mano (Knaggs *et al.*, 1965). Usando la prueba de Mayhew (Mayhew *et al.*, 1955), Knaggs concluyó que, cuando se formulan con los impulsores de espuma adecuados, los ésteres metílicos sulfonados permiten que la formulación de productos sea tan efectiva como los productos comerciales a 50-60% de su concentración.

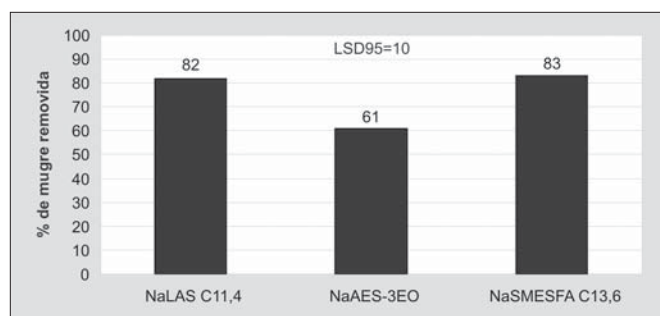
#### Limpiadores de superficies duras

Una de las categorías de producto más diversas es la limpieza de superficies duras. Estos productos pueden contener desde menos de 1% de tensoactivo (como los limpiavidrios) hasta >70% de tensoactivos como en algunos limpiadores industriales concentrados. Pueden ser altamente ácidos, como para limpieza de baños, o altamente alcalinos como para remoción de cera. A diferencia de los productos para lavado de platos y lavandería, los tensoactivos pueden no ser la mayoría de su composición, aunque sí son ingredientes clave. Muy poco se ha publicado sobre el uso de ésteres metílicos sulfonados en limpiadores de superficies duras (HSC). No se encontraron referencias sobre la evaluación o uso de ácidos grasos sulfonados en formulaciones para superficies duras.

Malik presentó datos sobre la detergencia de ésteres metílicos sulfonados C12 y C13.6 (Malik *et al.*, 1996) a través de la prueba de línea recta modificada de lavabilidad de Gardner (Modified ASTM Meted, 1991). Las soluciones de prueba fueron 0,6% del tensoactivo a probar y 0,12% de tetrapotasio pirofosfato en agua a 140ppm como CaCO<sub>3</sub> a 25°C. El éster metílico sulfonado C12 dio resultados equivalentes comparado con decil y disulfonatos de óxido de difenilo dodecil ramificado. El éster metílico sulfonado C13.6 superó ligeramente al éster metílico sulfonado C12 pero no fue tan efectivo como el éster de fosfato C8-10, 5 moles de etoxilado, también incluido en la prueba. Ambos ésteres metílicos sulfonados contenían sales de sodio análogas de ácido graso como tensoactivos secundarios.

Datos de Stepan Co. no publicados anteriormente compararon la efectividad de la mezcla comercial éster metílico sulfonado C13.6/ácido graso sulfonado con 3-moles de lauril éter sulfato de sodio y con NaLAS con una longitud de cadena de carbono de 11.4. De nuevo, usando la prueba modificada de Gardner, se puede observar en la Figura 18 que LAS y la mezcla de éster metílico sulfonado/ácido graso sulfonado dieron resultados equivalentes. El éter sulfato fue ligeramente inferior. La solución de prueba fue 2% tensoactivo en agua deionizada sin mejoradores presentes.

La combinación de los datos de comportamiento del éster metílico sulfonado con las evaluaciones hidrotropicas mencionadas anteriormente sugiere que son buenos hidrotropos para limpiadores de superficies duras. Las formulaciones de alta acidez y alta alcalinidad se deben evitar debido a la tendencia de los ésteres metílicos sulfonados a hidrolizarse en condi-



**Figura 18** Detergencia: vía Gardner Straight-Line, lavabilidad 2% activos, surfactante

ciones extremas. Las formulaciones que contienen grandes cantidades de tensoactivo, donde la alta espuma es deseable, son buenos candidatos para formulaciones con ésteres metílicos sulfonados.

### Barras de jabón

Una aplicación para ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados, que usualmente no se encuentra en la literatura, es en barras de jabón. Éstas pueden ser barras de jabón de tocador o para lavandería. La patente Solvay de 1942 de Estados Unidos No. 2.303.212, discute el uso de ésteres de metil sulfonado en barras de jabón. Estos ésteres también se incluyen normalmente en la lista de tensoactivos aniónicos de la sección de lavandería en patentes más recientes de barras de jabón. Sin embargo, rara vez son tema central de la patente. El uso de ácidos grasos sulfonados para propiedades de "sensación al tacto" se describen en la patente Lever alemana de 1974 No. DE2403895. Procter & Gamble menciona el uso de ácidos grasos sulfonados para mejorar las propiedades de "resistencia al manchado" en su patente de 1996 No. 3.247.121. Recientemente, Stepan Co. reveló el uso de ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados en proporciones específicas en su patente de 1999, No. 5.965.508.

Stepan afirma haber encontrado una sinergia entre ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados, que permite mejorar la espuma y sensación al tacto de las barras de jabón, manteniendo la facilidad de producción. El equipo existente usado para fabricar barras de jabón tiene la capacidad de hacer estas barras usando la combinación de éster metílico sulfonado / ácido graso sulfonado. Los tensoactivos usados en la actualidad en barras combinadas de jabón incluyen alquil éter sulfatos, cocoilisetionatos de sodio, sulfonatos de alquil gliceril éter y betainas. La incorporación de estos tensoactivos generalmente requiere equipo y procesamiento especial.

### Seguridad y ambiente

#### Biodegradación

En general, los ésteres metílicos sulfonados se degradan fácilmente bajo condiciones aeróbicas.

Maurer *et al.* encontraron que a medida que la cadena de alquil aumenta de 9 a 18 carbonos, el porcentaje de biodegradación aumenta (Maurer *et al.*, 1977). Al usar un procedimiento de nutrientes controlado por Esso, el lodo activado usado fue aclimatado para probar las muestras y la biodegradación se midió a través de pérdida de carbono. Este mismo artículo muestra que los lauril análogos del éster metílico sulfonado y ácido graso sulfonado son equivalentes en biodegradabilidad. Drozd publicó datos de degradación primaria en ésteres metílicos sulfonados C12 y C14 (Drozd, 1991). Evaluaciones hechas por titulación con azul de metileno muestran una reducción de tensoactivos. Después de ocho días, >99% de los activos habían comenzado el proceso de degradación primaria.

Mitsuteru Masuda *et al.* estudiaron las vías de biodegradación del éster metílico sulfonado C14 (Masuda *et al.*, 1993). Encontraron que el ataque microbiano comienza con  $\omega$ -oxidación para formar un grupo carboxil y luego continúa con  $\alpha$ -oxidación, removiendo dos carbonos a la vez. Se formó un monometil  $\alpha$ -sulfosuccinato intermedio temporal que luego sufrió desulfonación.

Como en el alquilbencenosulfonato lineal (LAS), informes indican que los ésteres metílicos sulfonados se degradan lentamente bajo condiciones anaeróbicas. El autor cree que la degradación anaeróbica es importante si un compuesto no se degrada durante el tratamiento de aguas residuales y por tanto está presente en cantidades significativas en los lodos resultantes. A veces, el lodo de aguas residuales se envía a rellenos sanitarios y a veces se usa como fertilizante. En los numerosos estudios de plantas de tratamiento y corrientes de agua, no se ha encontrado que LAS sea una preocupación ambiental (Painter, 1992; Birch *et al.*, 1992; Berna *et al.*, 1989; McAvoy *et al.*, 1992; Rapaport *et al.*, 1992; Hong, 1992). No hay razones para que los ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados sean considerados menos aceptables ambientalmente.

### Toxicidad

Al usar cualquier producto o químico, se debe considerar la toxicidad ambiental y para humanos. A continuación se presenta alguna

información sobre la seguridad de los ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados.

### Aguda

Se encontró que el éster metílico sulfonado C12 a 36-38% de ingrediente activo no es oralmente tóxico (LD50 es superior 5g/kg) (Drozd, 1991).

### Acuática

La toxicidad acuática de los ésteres metílicos sulfonados se ve significativamente afectada por la longitud de cadena del grupo alquil. A medida que aumenta la longitud de la cadena, la toxicidad aumenta. Drozd publicó valores LC50 reportados de varios tensoactivos probados en peces e invertebrados (Drozd, 1991). Los datos del éster metílico sulfonado C12 lo califican como "prácticamente no tóxico" de acuerdo con el Servicio de Pesca y Vida Silvestre de Estados Unidos. Otros tensoactivos como LAS, AOS y etoxilados de alcohol, son calificados como "moderadamente tóxicos." Henkel publicó datos sobre toxicidad en peces e invertebrados de los ésteres metílicos sulfonados C16/C18 (Von P. Gode *et al.*, 1987). El dato LCo de toxicidad en peces, de los ésteres metílicos sulfonados C16/18 fue 0,4-0,9 mg/L. Los datos de los ésteres metílicos sulfonados C12/14 mostraron toxicidad significativamente menor a 46mg/L.

### Suavidad

Los ésteres metílicos sulfonados son considerados tensoactivos suaves. El éster metílico sulfonado C12 se comparó con 3 moles de lauril éter sulfato y 3 moles de lauril etoxisulfosuccinato (Drozd, 1991). Al 10% de activos, el éster metílico sulfonado fue tan suave como el sulfosuccinato y menos irritante que el éter sulfato. La Tabla 4 muestra datos de Stepan Co. de suavidad y toxicidad para sus productos comerciales de mezclas de éster metílico sulfonado/ ácido graso sulfonado. El aumento en la longitud de cadena del alquil, aumenta la toxicidad acuática e irritación de piel en conejos. Estudios de irritación en piel humana no mostraron la misma tendencia.

Stepan Co. realizó una prueba de irritación acumulativa por 14 días. Se determinó el número de días que demora un producto para producir irritación (puntuación de 1). Mientras más tiempo se demora un producto para llegar a una

**Tabla 4** Datos de irritación y toxicidad de las mezclas comerciales de éster metílico sulfonado/ ácido graso sulfonado

Evaluación	ALPHA-STEP ML-40 C12 éster metílico sulfonado/ ácido graso sulfonado	ALPHA-STEP MC-48 C13.8 éster metílico sulfonado/ ácido graso sulfonado
Prueba parche humano para suavidad (0,25, 0,50, 0,75% activos)	Suave	Suave
Irritación primaria piel, conejo (10% activo)	Ligeramente irritante	Irritación severa (similar a AES-3EO)
Irritación primaria ojos, conejo (10% activo)	Moderadamente irritante	Moderadamente irritante
Toxicidad oral aguda, ratas	LD50 >5g/kg	LD50 >5g/kg
Toxicidad acuática aguda, trucha arco iris	LC50 = 129mg/L	LC50 = 4,7mg/L
Toxicidad acuática aguda, Daphnia magna	EC50 = 200mg/L	EC50 = 11,8mg/L

Fuente: Stepan Company, Northfield, IL.

puntuación de 1, más suave es el producto. La Tabla 5 muestra una comparación de varios tensoactivos con lauril sulfato de sodio, como testigo. Como se puede ver, las muestras de éster metílico sulfonado y ácido graso sulfonado evaluadas fueron tan suaves como el éter sulfato 3-mole y el isetionato probados. Estos tensoactivos son reconocidos por la industria como suaves.

**Tabla 5** Estudio de irritación comparativo vía Prueba de irritación acumulativa por 14-Días

Producto	Días promedio para producir irritación
Lauril sulfato de sodio	2,70
Cocoilisetionato de sodio	4,27
Ácido graso sulfonado C13.6	4,97
Lauril éter sulfato de sodio - 3 moles EO	5,07
C13.6 éster metílico sulfonado/ ácido graso sulfonado proporción 7:1	5,20

Fuente: Stepan Company, Northfield, IL.

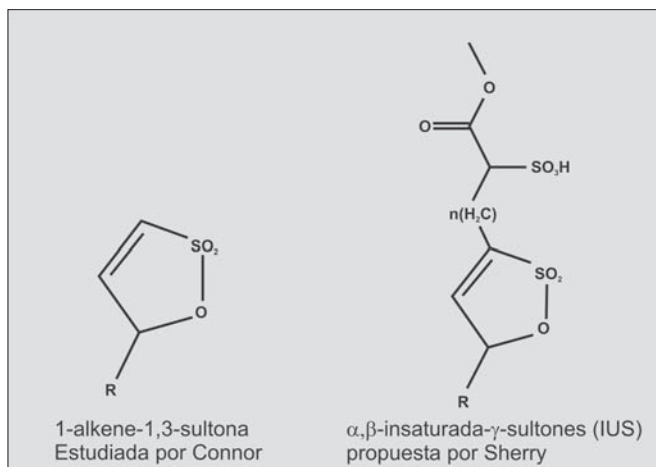
### Sensibilización

Se han publicado artículos sobre la preocupación de posibles impurezas en la producción comercial de ésteres metil sulfonados y ácidos grasos sulfonados. Especialmente preocupantes son dimetilsulfato (DMS), dimetilsulfoalcanoato (DSA), iso-éster-sulfonato (IES) (Roberts *et al.*, 1995) y sultonas internas insaturadas (IUS) (Sherry *et al.*, 1995).

A pesar de las preocupaciones de Roberts *et al.*, con relación a la potencial sensibilización y toxicidad de DMS, DSA e IES (real o propuesta), indicaron en su documento que es improbable que cualquiera de estas moléculas sobreviva hasta el producto neutralizado terminado. Datos de Stepan Co. no publicados afirman que DSA y DMS no están presentes en sus productos comerciales. Según el estudio de Roberts, aún con metanol presente antes de la neutralización, IES no fue detectado. Es bien conocido en el ramo que se requiere metanol para controlar la proporción de éster metílico sulfonado/ácido graso sulfonado en productos comerciales terminados (véase sección proceso de este capítulo).

A.E. Sherry plantea la preocupación de la potencial formación de  $\alpha$ -sultonas- $\beta$ ,  $\alpha$ -insaturados (IUS). El documento de Sherry cita un documento de Conner *et al.* (1975) que identificó 1-dodeceno-1,3-sultona y 1-tetradeceno-1,3-sultona como sensibilizadores en conejillos de indias. Sherry sugiere que los ésteres metílicos insaturados usados como materia prima para producir ésteres metílicos sulfonados pueden también resultar en IUSs. La Figura 19 muestra el IUS que teóricamente puede resultar de ésteres metílicos insaturados vs. el IUS mencionado en el documento de Conners. Los dos son sustancialmente diferentes entre sí. Sherry no suministra datos de que 1-alkil-3-( $\alpha$ -sulfoalkylester)-1,3-sultona cause sensibilización de la piel. También es improbable que cualquier IUS





**Figura 19** IUS hipotético en ésteres metílicos sulfonados

que pudiera potencialmente formarse sobreviva las duras condiciones de peróxido usadas durante la fabricación de ésteres metílicos sulfonados.

Finalmente, a pesar de las publicaciones sobre posibles subproductos en ésteres metílicos sulfonados, no existe información de que los ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados comerciales hayan causado sensibilización en piel humana. Estudios realizados por Stepan Co. sobre sus mezclas comerciales de éster metílico sulfonado C13.6/ ácido graso sulfonado (Alpha-Step®MC-48) muestran que su producto no causa sensibilización de piel en pruebas en conejillos de indias y en humanos. Los estudios fueron realizados por Safepharm Laboratories Limited en el Reino Unido y Stephens & Associates, Inc. en Texas respectivamente.

## Futuro

Los ésteres metílicos sulfonados y ácidos grasos sulfonados se consiguen comercialmente como mezclas para uso doméstico. A medida que las formulaciones para limpieza y cuidado personal se vuelven más concentradas y suaves, los derivados de ácidos grasos sulfonados serán cada vez más atractivos.

Una de mis citas favoritas con relación a estas clases de tensoactivos viene de Ed A. Knaggs, un antiguo empleado de Stepan: "Como ya se

ha mencionado, los derivados de ácidos grasos sulfonados tienen propiedades excepcionales y únicas que se pueden variar y acomodar para usar en una gran variedad de aplicaciones... Por tanto, su aceptación básicamente está limitada sólo por investigación, mercadeo, imaginación, innovación, compromiso y apoyo. El futuro potencial es ilimitado!"

## Agradecimiento

El autor desea agradecer a Stepan Co. por permitir el acceso a sus datos y las contribuciones de Marshall Nepras de Stepan Co. y Teruhisa Satsuki de Lion Corporation. ☼

## Bibliografía

- AHMAD, S.; ISAIL, Z.; RAFIEL, A.; ZAINUDIN, Z.; CHENG, H. 1993. Proceedings of Porim International Palm Oil Congress.
- ANSTETT, R.M.; Schuck, E.J. 1966. JAOCS, 43: p.576-580.
- BERNA, J.L. *et al.* 1989. Tenside Detergents, 26: p.101-107.
- BIRCH, R.R. *et al.* 1992. Role of Anaerobic Biodegradability in the Environmental Acceptability of Detergent Materials, CESIO Conference, London, England.
- BORGHETTY, H.C.; BERGMAN, C.A. 1950. JAOCS, 27: p.88-90.
- BRISTLINE Jr., R.G.; NOBLE, W.R.; WEIL, J.K.; LINFIELD, W.M. 1972. JAOCS, 49: p.63-69.
- CONNER, D.S.; RITZ, H.L.; AMPULSKI, R.S.; KOWOLLIK, H.G.; LIM, P.; THOMAS, D.W.; PARKHURST, R. 1975. Fette Seifen Anstrichmittel, 77: p.25-30.
- DRAVES, C.Z.; SHERBURNE, O.L. 1950. Am. Dyestuff Repr., 39: p.771-773.
- DROZD, J.C. 1991. Proceedings of 1990 World Conference of Oleochemicals, AOCS publisher, p.256-268.
- HONG, S.U. 1992. Assessment of Environmental Impact and Safety of Synthetic Detergents in Korea, Korean Society of Water Pollution Research and Control, First International Symposium of the Synthetic Detergent, Seoul, Korea.
- HOVDA, K. 1993. Proceedings of Porim International Palm Oil Congress.
- HOVDA, K. 1997. The Challenge of Methyl Ester Sulfonation, AOCS presentation given in Seattle, WA.
- KAPUR, B.L. *et al.* 1978.

- KNAGGS, E.A.; YEAGER, J.A.; VARENYI, L.; FISCHER, E. 1965. *JAACS* 42: p.805-810.
- MALIK, A.; ROCKWELL, N.; RAO, Y.K., 1996. New Horizons AOCs/CSMA Detergent Industry Conference 1995, AOCs Press, p.139-148.
- MASUDA, M.; MAKE, H.; MIURA, K.; ITO, K.; YAMADA, K.; OBA, K. 1993. *JJOCS*, 42: p.905-909.
- MAURER, E.W.; WEIL, J.K.; LINFIELD, W.M. 1977. *JAACS*, 54: p.582-584.
- MAYHEW, R.L.; JELINEK, C.F.; STEFCIK, A. 1955. *SSCS*, 31 (7), p.37.
- McAVOY, D.C., *et al.* 1992. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Modified ASTM Method, 1991. Designation D-4488-91, Section A-5.
- NAGAYAMA, N.; OKUMURA, O. *et al.* 1975. *Yukagaku* 24 (6): p.331.
- OGOSHI, T.; MIYAWAKI, Y., 1985. *JAACS* 62: p.331.
- PAINTER, H.A. 1992. Anionic Tensioactivos in The Handbook of Environmental Chemistry. v.3, part F, p.1-88.
- RAO, Y.K. *et al.* 1996. Effect of Magnesium Counter-ion on the Surface Activity and Cleaning Efficiency of some alpha-Sulfo Methyl Ester Tensioactivos, Cesio presentation given in Barcelona, Spain.
- RAPAPORT, R.A. *et al.* 1992. The Fate of Commercial LAS in the Environment, Cesio Conference, London, England.
- ROBERTS, D.W.; CLEMETT, C.J.; SAUL, C.D.; ALLAN, A.; HODGE, R.A. 1995. *Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg.* 26: p.27-33.
- ROCKWELL, N.M.; RAO, Y.K. 1994. Proceedings of the 1994 World Conference of Lauric Oils, AOCs publisher, p.138-146.
- ROSS, J.; MILES, G.D. 1941. *Oil & Soap*, 18, p.99-102.
- SAJIC, B.; RYKLIN, I.; FRANK, B. 1998. *Happi*, 34 (4), p.94-100.
- SATSUKI, T.; UMEHARA, K.; YONEYAMA, Y. 1992. *JAACS* 69: p.672-677.
- SCHAMBIL, F.; SCHWUGER, M.J. 1990. *Tenside Surf. Det.* 27: p.80-385.
- SHAPIRO, L. 1950. *Am. Dyestuff Repr.*, 39, p.38-45.
- SHERRY, A.E.; CHAPMAN, B.E.; CREEDON, M.T.; JORDAN, J.M.; MOESE, R.L., 1995. *JAACS*, 72: p.835-841.
- SMITH, N.R. 1989. *Happi*, March, p.58-60.
- STEIN, W.; BAUMANN, H. 1975. *JAACS* 52: p.323-329.
- STIRTON, A.J.; WEIL, J.K.; STAWITZKE, A.A.; JAMES, S. 1952. *JAACS*, p.198-201.
- STIRTON, A.J.; BISTLINE Jr., R.G.; WEIL, J.K.; AULT, W.C.; MAURER, E.W. 1962. *JAACS* 39: p.129.
- STIRTON, A.J.; WEIL, J.K.; BISTLINE Jr., R.G. 1954. *JAACS* 31: p.13-16.
- VON P. GODE; GUHL, W.; STEBER, J. 1987. *Okologische Betertung von a-Sulfofettsauremethylestern*, *Fat Science Technology*, p.548-552.
- WEIL, J.K.; BISTLINE Jr., R.G.; STIRTON, A.J. 1953. *JAACS* 75: p.4859-60.
- WEIL, J.K.; BISTLINE Jr., R.G.; STIRTON, A.J. 1957. *JAACS*, 34: p.100-103.
- YAMANE, I.; MIYAWAKI, Y. 1989. Proceedings of 1989 International Palm Oil Development Conference, Malaysia.
- YOSHIMURA, H.; MANDAI, Y.; HASHIMOTO, S. 1992. *Japan Journal Oil Chem. Soc.* 41: p.1041.