UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"MONOGRAFIA DE DETERGENTES"

MONOGRAFIA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTAN:

PANTALEON MERCADO ROMERO

CUAUYATITAL T. T. FABELA DOMINGUEZ

1978

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. TESIS 1978
ADQ. U.T. 1511
FECHA
PROC.
$

FACULTAD DE QUIMICA - D.E.P.
U.N.A.M.
BIBLIOTECA

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profra. Esperanza Schroeder Gutiérrez

VOCAL: Profra. María Teresa Toral Peñaranda

SECRETARIO: Profr. Alberto Solano Salazar

1er. SUPLENTE: Profra. Mireya Arteaga y Alvarez

2do. SUPLENTE: Profra. Silvia Larios Oñate de Viniegra.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Bibliotecas del Distrito Federal.

NOMBRES COMPLETOS Y FIRMAS DE LOS SUSTENTANTES:

Pantaleón Mercado Romero

Cuauyatital Tlahuili Teocitlali Fabela Domínguez

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Ing. Alberto Solano Salazar

ESTE TRABAJO FUE POSIBLE DESARRO -
LLARLO GRACIAS A LA AMABLE Y POSITIVA -
ASESORIA DEL ING. ALBERTO SOLANO SALAZAR
AL CUAL AGRADECEMOS TODAS LAS ATENCIONES
QUE NOS SUPO BRINDAR.

DEDICATORIA DE PANTALEON

Al recuerdo de mi madre:

"Tierra sé leve con ella,
fue tan poco el tiempo que
anduvo sobre ti".

Con profundo cariño:

para mi papá y mis hermanos.

Con gran reconocimiento por su labor docente:

a mis maestros de la Facultad de Química de la UNAM.

Para mis compañeros y amigos, que supieron compartir preocupaciones y alegrías.

DEDICATORIA DE CUAUYATITLA

A MIS PADRES

JESUS FABELA CHAIDEZ
CARMEN DOMINGUEZ DE FABELA
Por guiarme desinteresadamente
a la meta deseada,
con amor y paciencia.

A MIS HERMANOS

CRUZ, PEDRO, CUAUHTEMOC, ILHUIKAMINA,
ILHUICAXOCHIL, HUITZILOCELOTL
Para que con su esfuerzo
logren realizarse plenamente.

A MIS PADRINOS

Lic. FEDERICO RUIZ VASCONCELOS
ANA MARIA DE LA CONCHA DE RUIZ
Con cariño y respeto
Animada con el sentimiento
más sincero
les hago presente mi agradecimiento.

Teniendo presente su colaboración desinteresada damos las gracias a:

LA COLGATE-PALMOLIVE, S.A. de C.V.

QUIMICA HOESCHT DE MEXICO, S.A.

NEOQUIM, S.A.

A NUESTROS AMIGOS

En la azarosa marcha de la existencia, desgranando nuestros pasos con la frente en alto y el ánimo firme,- para llegar al destino que marque el porvenir.

1.- HISTORIA DE LOS DETERGENTES.

Desde tiempos remotos el hombre se ha valido de diferentes medios para su desarrollo. En un principio se valió de - - armas y diferentes utensilios para sobrevivir; después se preocupó con el devenir de los años, por aquellos agentes que ayudaban a mantenerlo limpio y le ayudaban en cierta forma a cuidar mejor de su salud.

El jabón y los demás agentes de limpieza (detergentes) que hoy conocemos, son descubrimientos relativamente recientes en la historia de la humanidad.

Las primeras sustancias que se empezaron a usar como agentes de limpieza, fueron jugos de plantas y cenizas de madera; con la observación de otras sustancias, se encontró, que la orina descompuesta tenía propiedades de agente de limpieza, debido a - su contenido de carbonato de amonio. La orina y las arcillas como agentes de limpieza, fueron usadas ampliamente por los tintore - ros de la antigua Roma.

Se cree, según Forbes, que el jabón, es un producto - de la civilización occidental y el antiguo puerto romano de Marsella, es el lugar probable donde se inició su fabricación. Sin embargo, otros autores afirman, que el jabón era conocido 2 500 años A.C., durante el florecimiento de la civilización mesopotámica, en donde se utilizaba como cosmético. Lo que si es seguro, según escritos de Plinio, es que los romanos lo conocieron a - través de los galos, quienes se lo untaban en el cabello. De - cualquier manera, los romanos fueron quienes primero lo utilizaron como agente de limpieza y debieron de fabricarlo ya en el siglo I de nuestra era, pues en las excavaciones de Pompeya y Herculano se han encontrado pailas o calderas aparentemente de - - jabón.

Quien menciona por primera vez el jabón como agente -

de limpieza, es el famoso médico Galeno, cuando afirma en el siglo II, que por medio del jabón, es posible curar algunas - enfermedades de la piel. No se tienen datos del posterior - - desarrollo del jabón, sino hasta el siglo XII en donde los documentos de los gremios de la edad media, dicen que la fabricación del jabón queda dispensada de las obligaciones gremiales. Se habla de jabonería, por primera vez, como hoy las conocemos hasta en el siglo XIV.

En el siglo XV fueron Venecia, Savona y Génova los - centros determinantes en el comercio del jabón.

El jabón es uno de los descubrimientos que más han - beneficiado a la humanidad; si en la edad media el jabón hubiera sido un artículo de uso común, como lo es actualmente, - - quizá no se hubieran desatado las plagas y epidemias que son - características de esa época.

Roberto Koch determinó en sus investigaciones bacteriológicas, que el jabón tiene poder desinfectante. Joles, - encontró después, que soluciones de jabón al 3% mataban en 10 minutos los microorganismos del cólera y que el poder desinfectante aumenta a mayor concentración y a mayor temperatura. Posteriormente se encontraron los mismos resultados para los microorganismos del tifo y colibacilos.

Los primeros conocimientos acerca de la naturaleza del jabón y de los procesos que se verifican en su fabricación, son debidos al químico francés Chevreul, quien en 1824 aisló los - ácidos grasos y la glicerina de las grasas. Los jabones son - - pues, las sales de sodio o potasio de los ácidos grasos, estos ácidos son fundamentalmente el oleico, palmítico y esteárico, habiendo desde luego otros más, principalmente de cadena más - corta. En la saponificación o hidrólisis alcalina de las grasas se obtiene siempre el jabón y la glicerina o glicerol.

Puede considerarse el jabón como el más completo agente de limpieza que se conoce, pero tiene dos fallas importantes:

a.- Solamente trabaja en pH alcalino; en pH ácidos tiende a hidrolizarse regenerando los ácidos grasos.

b.- En presencia de iones Ca y Mg, forma con estos los respectivos jabones que son insolubles, nulificando como consecuencia su acción limpiadora.

Por otra parte, las grasas son un artículo elemental en la alimentación de la población mundial, a tal grado que su demanda excede con mucho a su producción, por lo que su costo es cada vez más alto. Estos factores trajeron como consecuencia que se tratara de buscar sustitutos al jabón, los que por un lado, no tuvieran las fallas del mismo y por otro, que fueran más económicos.

De esta imperiosa necesidad, se descubren los detergentes, llamados detergentes sintéticos.

La aparición de los primeros detergentes sintéticos se remonta al año 1831, cuando Fremy, sulfonó el aceite de olivo y el de almendras; poco después en 1834, Range los neutralizó encontrando sustancias de amplias aplicaciones en la industria textil, sin embargo, cabe notar que en 1898 fue registrada la patente americana de Twichell, que ampara un producto de aceites de petróleo sulfonados y neutralizados destinado a usarse como agente penetrante y emulsionante que debe ser considerado como el primer detergente sintético.

Por lo tanto puede decirse que los detergentes sintéticos son generalmente sales de sodio, potasio o amonio, de ácidos sulfónicos de muy variados radicales. Estos ácidos son el resultado de la sulfonación de hidrocarburos parafínicos u olefínicos.

Twichell, en 1898 como ya se mencionó, preparó un agente emulsionante superior al hacer reaccionar la naftalina con ácido oleico y ácido sulfúrico. En el presente siglo se han logrado grandes adelantos en la fabricación de detergentes sintéticos, debido por un lado, al mejor conocimiento de sus propiedades físicas y químicas, de su comportamiento fisicoquímico y por la necesidad de encontrar productos mejores y más accesibles que los jabones.

Donde primero se desarrollaron en forma comercial fue en Alemania, por la I.G. Farbenindustrie; después por la Deutsche Hydrierweke y Boehme Fettchemie, asociadas estas últimas a Henkel y Cía.

El orden cronológico de los descubrimientos de la I.G. Farbenindustrie, es aproximadamente el siguiente:

1916	Leonil "S"	bencilo derivado del naftalensulfonato
1917	Neckal "A"	sulfonato de di-isopropilnaftaleno
1929	Igepon "A"	ésteres de ácidos grasos de isocianato
1930	Leonil "OX"	alcohol graso etoxilado
1933	Igepal "C"	alquil-fenol-etoxilado
1933	Igepal "NA"	sulfonato de alquil-arilo
1935	Alipal "B"	alquil-fenol sulfonado etoxilado

En la fabricación moderna de detergentes, abundan los sulfonatos de alquil arilo que como se ve, ya se fabricaban en 1933. Sin embargo, tuvieron al principio un campo de acción muy limitado. Estos detergentes no podían competir con el jabón en trabajos pesados, porque carecen de la propiedad de prevenir la redeposición de la mugre en los tejidos particularmente en presencia de electrolitos. Esta es una fuerte desventaja, ya que por ejemplo, las telas blancas de algodón, al lavarse repetidas veces con estos detergentes adquieren una apariencia grisácea.

La Kalle y Cía, firma alemana, en 1936 patentó un aditivo para mejorar el poder limpiador de estos detergentes. Este aditivo fue la carboximetil-celulosa de sodio, que precisamente evita la redeposición de la mugre, con lo cual ya - - podían competir los detergentes alquil-arílicos con el jabón, con la ventaja de ser más barato. El auge en el uso doméstico vino hasta después de la segunda guerra mundial, en que los - detergentes alquil-arílicos fueron reforzados con la carboximetil-celulosa y con otros aditivos, siendo el más importante de ellos el tripolifosfato de sodio, que tiene la propiedad - de formar complejos solubles con los iones de Ca y Mg, lo que trae como consecuencia que el detergente trabaje muy bien en aguas duras.

Los sulfonatos de alquil-arilo o alquil bencen sulfonatos, son en su mayor parte un solo producto identificado - generalmente como dodecilbencensulfonato, que es de hecho una mezcla, en la que la cadena alquílica contiene un promedio de 12 a 13 carbonos. Estos productos en forma abrumadora han dominado el campo de fabricación como un ingrediente surfactivo, - para los compuestos domésticos de lavado en alta o baja escala. En nuestro país se inició la fabricación del dodecilbencensulfonato de sodio, aproximadamente en 1951.

El volumen de producción de detergentes ha ido año - con año, en escala ascendente, sobre todo desde que PEMEX - - - comenzó a vender y fabricar el dodecilbenceno o "alcano" como - se le llama vulgarmente.

Una idea general de la magnitud del aumento de consumo de los detergentes sintéticos, nos la da, la siguiente - - - información:

En 1944 la producción mundial de detergentes y jabones era de cerca de 2 000 millones de toneladas, de las cuales, 60 millones, o sea, cerca del 3% eran detergentes sintéticos. -

La producción total en 1953, fue aproximadamente igual, pero la cifra correspondiente a los detergentes sintéticos había aumentado hasta 1 100 millones de toneladas, que equivalen al 55% de la producción total.

Como ya se expuso, el mayor avance en el crecimiento de esta nueva industria ocurrió en los años anteriores debido al descubrimiento de dos factores de suma importancia, a saber:

a) La síntesis del dodecilbenceno.
b) El uso de fosfatos complejos para la formulación de detergentes.

Con la síntesis del dodecilbenceno se proveyó al fabricante de detergentes, de una materia prima de bajo costo que le permitiera la competencia a igualdad de precios con el jabón.

La formulación de los detergentes se simplificó con el uso de fosfatos complejos del tipo de tripolifosfato de sodio y del tetrafosfato de sodio, que demostraron aumentar la detergencia, ablandar el agua, dispersar la mugre y ser anticorrosivos.

Los detergentes sintéticos, al poseer las propiedades del jabón y careciendo de sus defectos, conquistaron de esa manera el mercado mundial.

2.- CLASIFICACION DE LOS DETERGENTES.

Los detergentes en forma general, pueden clasificarse en la siguiente forma:

2.1.- Detergentes Aniónicos.
2.2.- Detergentes catiónicos.
2.3.- Detergentes no iónicos.
2.4.- Detergentes anfotéricos.

2.1.- DETERGENTES ANIONICOS

El grupo de los detergentes aniónicos es el más antiguo y el mejor conocido. Son sustancias que al disolverse en agua se ionizan dando un metal (sodio, potasio) cargado positivamente y quedando el resto de la molécula cargada negativamente (parte activa), ejemplo:

$$R\ COO^-Na^+ \qquad\qquad R_1C_6H_4\ SO_3^-Na^+$$

La gran mayoría de los detergentes, inclusive el jabón forma parte de este grupo.

El mayor porcentaje de este grupo lo representan productos orgánicos sulfonados o sulfatados.

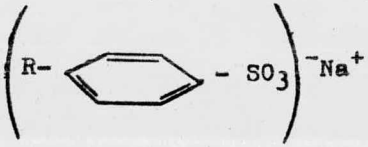
Se ha establecido la siguiente clasificación, también relacionada con el grupo activo de la molécula:

a.- Sulfonatos de alquil-arilo
b.- Sulfatos de alquilo
c.- Aminas y Amidas, sulfonadas y sulfatadas
d.- Esteres y éteres, sulfonados y sulfatados
e.- Sulfonatos de alquilo

Aproximadamente el 50% de todos los detergentes sintéticos - - son alquil-aril-sulfonatos (sulfonatos de dodecilbenceno), - - cerca del 20% del total, son sulfatos de cadena recta alcoho - les primarios, uno u otro alcohol graso.

En México tenemos (en todos los detergentes de uso - común en el hogar) como materia prima principal un alquil-aril sulfonato, más concretamente, es el dodecilbencen sulfonato de sodio.

En los detergentes del tipo aniónico, la porción - - activa de la molécula contiene la cadena hidrofóbica y el grupo hidrofílico, todo cargado negativamente. En general la - - detergencia y propiedades espumantes son superiores a los de cualquier otro tipo.



Alquil-bencen-sulfonato

También en el grupo de los detergentes aniónicos se encuentran productos conocidos comercialmente como: Igepones, Naconoles y Gardinoles.

El tipo de detergente Igepón tiene un grupo terminal sulfonado. Hay dos clases de Igepones, el tipo éster y el tipo amida. Estos son ésteres de largas cadenas o amidas en las cuales un grupo sulfonato de sodio se sustituye en la parte alcohólica del éster o en el nitrógeno de la amida.

El tipo éster puede ser representado por:

$$RCH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{12}H_{25}$$

$$RCH_2 - SO_3Na$$

Compuestos que podemos considerar un derivado del - - etilen glicol, en el cual uno de los grupos ha sido esterificado con un ácido graso con objeto de asegurar la unión de la - - gran cadena carbónica (hecho que es esencial); y el otro ha - - sido sulfonado.

El tipo amida del Igepón puede representarse por:

$$C_{17}H_{33}-CO-NH-CH_2-CH_2-SO_3Na$$

Puede considerarse este compuesto como una alquil - - amida sulfonada del ácido oléico. El más importante de este grupo es el Igepón T en el cual el otro hidrógeno de la amida está sustituído por metilo:

$$C_{17}H_{33}-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-CH_2-CH_2-SO_3Na$$

Como tipo de Naconoles, tenemos el Naconol NRS que es una mezcla del alquil bencen sulfonatos.

TIPO GARDINOL.- En estos compuestos las grasas (de una cadena - de carbonos apropiados en longitud) son hidrolizadas hasta ácidos grasos, y estos ácidos hidrogenados con H_2 en presencia de un catalizador de Ni, Pt a 300°C y 100 atm de presión aproximadamente hasta formar un alcohol de alto peso molecular, ejemplo: $C_{12}H_{25}OH$ (si la materia prima es una grasa se producirán una mezcla de alcoholes que posteriormente es separada por destilación fraccionada), ejemplo: el aceite de coco del cual se - separan todos los demás dejando el lauril alcohol, $C_{12}H_{25}OH$.

Después se forma el éster del ácido sulfúrico con el ácido concentrado bajo condiciones controladas de temperatura,

Ejemplo: del lauril alcohol el éster sulfonado:

$$C_{12}H_{25}OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_{12}H_{25}O\ SO_2\ OH$$

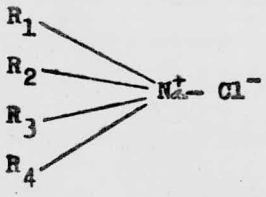
El cual tiene un hidrógeno reemplazable convirtiéndose posteriormente en la sal de sodio ($C_{12}H_{25}O\ SO_2Na$). - - Estos compuestos son detergentes de tipo Gardinol.

2.2 DETERGENTES CATIONICOS.

A esta clase de surfactivos también se les conoce - como jabones invertidos, dado que su actividad superficial es debida a la parte positiva de la molécula, generalmente larga:

$R\ NH^+-Br^-$ (ó Cl^-)	$R\ COO^--Na^+$
catiónico	aniónico

Los surfactivos de esta clase pueden ser nitrilos, aminas, aminas amidas o bases de amonio cuaternario, tales - - como:



En los que R_1 es una cadena más bien larga y los - - otros radicales pueden ser alcohílos cualesquiera o simplemente H, y el anión puede ser un halógeno o sulfato. Otros com - - puestos cuaternarios pueden ser los grupos sulfonio o fosfonio.

Los surfactivos catiónicos fueron primeramente utilizados por la industria textil como ablandadores, y aún se les - sigue empleando por su acción sobre la fibra de algodón a la -

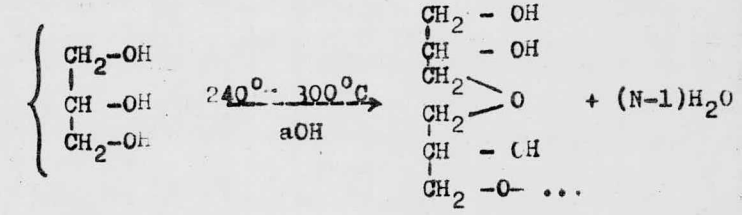
2.3 DETERGENTES NO IONICOS

Están formados por detergentes que no tienen una ionización apreciable.

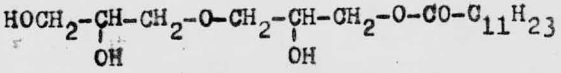
Otro tipo de detergentes desarrollado por Lever Brothers se basa en la esterificación parcial del poliglicerol.

Los ésteres del poliglicerol no son ionizados a diferencia de los gardinoles e Igepones, por lo cual no forman compuestos insolubles con el agua dura; no son sensibles a los ácidos minerales o a cualquiera de los agentes usados en la limpieza y una gran ventaja más es que no puede ninguna fibra tener una preferente absorción por alguna parte de ellos.

Cuando la glicerina es completamente esterificada con altos ácidos grasos, el producto es ordinariamente insoluble en el agua y no tiene propiedades emulsificantes. Sin embargo, la glicerina puede polimerizarse y este poliglicerol se esterifica parcialmente con aceite de coco por ejemplo y mezclado con metafosfato de sodio, pirofosfato de sodio y sulfato de sodio, obteniéndose un detergente sólido en polvo, soluble en agua con buenos principios detergentes, que emulsiona grasas y no precipita con aguas duras.



El compuesto anterior puede esterificarse parcialmente, esterificando con un ácido graso de alto peso molecular para formar un compuesto como:



Pueden hacerse preparaciones detergentes con polímeros como el decaglicerol, pero se han encontrado que los ésteres del pentaglicerol son los mejores detergentes. Por esto, con adecuado control la glicerina se polimeriza a pentameros y después se esterifica con ácidos grasos de aceite de coco a 240-250°C.

Con objeto de obtener una preponderancia del monoéster se usa únicamente del 10 al 20% del total de ácidos grasos que deberían requerirse para la esterificación total.

2.4 DETERGENTES ANFOTERICOS

Reciben este nombre por presentar en su molécula grupos aniónicos y catiónicos. Un ejemplo típico de preparación es la reacción de una amina primaria y acrilato de metilo para dar el éster metílico del ácido N-alcohíl-beta-aminopropiónico que saponificado da la correspondiente sal alcalina, soluble en agua:

$$RNH_2 + CH_2{=}CHCOOCH_3 \longrightarrow RNHCH_2CH_2COOCH_3 \xrightarrow{NaOH} RNHCH_2CH_2COONa$$

Un empleo característico del N-laurilsarcosinato sódico es la formulación de pastas para dientes, pues se le atribuye una cierta acción sobre la caries dental. También se ha utilizado este tipo de surfactivo en la preparación de champús, cosméticos, pinturas en emulsión acuosa, inhibidores de la corrosión, mezclas detergentes con fines higiénicos, etc.

TABLA ESQUEMATICA DE LA CLASIFICACION DE LOS DETERGENTES CON SUS EJEMPLOS CORRESPONDIENTES.

TIPO	TIPO DE COMPUESTO	EJEMPLO ESPECIFICO	FORMULA
Aniónico.	Jabones	Estearato de sodio	$CH_3(CH_2)16-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-\ Na^+$
	Alcoholes sulfatados	Lauril sulfato de sodio	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-O-SO_3^-\ Na^+$
	Eteres sulfatados.	----------	$R(OCH_2CH_2)n\ -O-SO_3^-\ Na^+$
	Acido carboxilico - sulfatado	Sales de sodio de ácido oleico sulfatado.	$CH_3(CH_2)_7\underset{\displaystyle O-SO_3-Na^+}{CH}(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Na^+$
	Sulfonatos de alfa olefina	----------	$RCHOHCH_2-SO_3-Na^+$
	Sulfonatos de petróleo	----------	Contiene $-SO_3-Na^+$
	Hidrocarburos aromáticos con sulfonados	Alquil lineal bencen sulfonatos	$CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}(CH_2)_nCH_3$
	Esteres sulfonados	Lauril sulfoacetato de sodio.	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2-SO_3-Na^+$
	Amidas sulfonadas	----------	$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\overset{CH_3}{\overset{\|}{}}CH_2CH_2-SO_3-Na^+$
	Eteres sulfonados	----------	$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2SO_3Na^+$
	Amino ácidos acetilados	N-lauroilsarcosine	$CH_3(CH_2)_9CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}N\overset{CH_3}{\overset{/}{}}CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$
	Polipeptidos acetilados	----------	Contiene $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\overset{\displaystyle O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R}{-}CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$
	Metil alquil fosfato	Alquil(poli) - fosfato de sodio	$Na_5R_5(P_3O_{10})_2$ $R=C_8H_{17}$

TIPO	TIPO DE COMPUESTO	EJEMPLO ESPECIFICO	FORMULA
Catiónico.	Sales cuaternarias de amonio.	Aminas primarias Aminas secundarias Aminas terciarias	$RN^+(CH_3)_3\ Cl^-$ $R_2N^+(CH_3)_2\ Cl^-$ $R_3N^+(CH_3)\ Cl^-$
	Poliaminas - acetiladas	----------	$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$
No iónico.	Alcoxilato de amina	----------	$RCH_2-N(CH_2CH_2O)_xH\ (CH_2CH_2O)_yH$
	Alcanol - aminas de ácidos grasos.	Acido esteárico dietanol amida	$x + y = 5$ $CH_3(CH_2)_{15}CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2OH)$
	Alquilfosfatos polioxietilados.	----------	$C_8H_{17}OP(O)((OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2OH)_2$
Anfotérico	Betaines	----------	$R-\underset{\overset{+}{N}(CH_3)_3}{\underset{\|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$
	Amino ácidos	----------	$R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{\|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$

R representa una cadena larga de alquilo, usualmente $C_{12}-C_{18}$ ó $C_{11}-C_{17}$.

CLASIFICACION DE LOS DETERGENTES SEGUN SUS USOS

El uso al que se va a destinar a un detergente, está regido por las propiedades fisicoquímicas que presente en su estructura molecular.

El uso de los detergentes se divide en dos que son: Uso Industrial y Uso Doméstico.

Uso Industrial:

Industria Metalúrgica (Decapantes)
decapante: agente para desoxidar o limpiar una superficie metálica para darle su lucidez natural.
Industria Automotriz: autos, camiones, aviones ...
Industria de Lavandería: ropa industrial.
Industria Tapicera: alfombras
Industria Lecnera: equipo
Industria de Restaurantes
Industria Pecuaria: establos, gallineros (granjas)...
Industria Pesquera: barcos
Industria Alimenticia
Industria Textil

Uso Doméstico:

Lavado de ropa con agua fría
Lavado de ropa con agua caliente
Lavado de trastos
Lavado de tapicería y alfombras
Lavado de vidrios
Lavado de pisos
Detergentes ácidos (eliminar sarro)
Detergentes alcalinos (quita cocnamore)
Snampús para el cuidado del cabello

3.- INFORMACION ESTADISTICA

La industria jabonera en términos de valor, su producción en México, incluyendo la de detergentes, alcanzó en 1968 cerca de 1 400 millones de pesos.

Sumándose el volumen de la producción de tocador y de lavandería obtenido en 1968, da un total de 13[illegible] 588 toneladas lo que representó un consumo anual de 3 kg por persona.

La industria mostró un aumento anual promedio de 5% - para jabones de tocador, 3% para jabones de lavandería y 7% - para detergentes. El último bajó ligeramente, ya que hasta - 1966 se calculaba en un 10% anual. Este fenómeno se debió a - la gradual saturación del mercado potencial para dicho producto; sin embargo, siendo todavía superior al crecimiento demo - gráfico de la población.

Para 1965 la industria jabonera tuvo logros irregula - res, con un magro aumento del 1.4% en volumen de la producción de jabones de tocador, pero un 15.2% de incremento en el de - detergentes, mientras que los jabones de lavandería siguieron bajando por segundo año consecutivo.

En este año, la industria sufrió fuertes depresiones - por el alza de los costos de producción, distribución y promoción, mientras que los precios tope en la mayoría de las mar - cas permanecían vigentes.

Las fuertes presiones inflacionarias que prevalecieron apoyaron la preferencia del consumidor por marcas de menor - - precio. Por tanto, consecuentemente, el volumen de crecimiento en jabones y detergentes de lujo fue muy reducido en relación al crecimiento general de la industria.

Para 1976 el volumen total de la producción de la - industria jabonera mexicana se incrementó en un 3.4% sobre la del año anterior.

El mayor aumento fue registrado por el sector de jabones de tocador que fue superior en un 13.8% al de 1975, mientras que el jabón de lavandería subió en un 3.3% y los de - tergentes en sólo 1.6% .

Los incrementos registrados por la industria en los últimos años han mostrado una tendencia errática. Parte de -- ello se ha debido a inventarios acumulados que a su vez, fueron en parte de la competencia que existe en este sector.

Aún cuando el gobierno le otorgó a la industria jabonera un aumento de precios a fines de 1976 de un 17.6%, -- éste, no ha compensado los efectos de inflación, devaluación, aumentos en los costos en la producción (principalmente mano de obra y materia prima), así como, del lago periodo en que - los productos estuvieron sujetos a precios tope.

PRODUCCION DE JABONES Y DETERGENTES

CUADRO I. PRODUCCION JABONERA

Año	Jabón de tocador: Volumen (Tons.)	Jabón de tocador: Valor (miles de pesos)
1960	13 144	119 827
1965	19 313	177 680
1966	20 279	186 567
1967	21 293	212 93[illegible]
1968	22 358	223 58[illegible]
1969 prim. sem.....	14 619	161 18[illegible]
1970	33 926	397 79[illegible]
1971	30 633	366 525
1972	36 909	446 9o8
1973	40 442	533 100
1974	44 939	699 057
1975	45 550	766 535
1976	51 818	979 017

Año	Jabón de lavandería: Volumen (Tons.)	Jabón de lavandería: Valor (miles de pesos)
1960	106 000	270 000
1965	197 500	322 500
1966	110 500	331 500
1967	113 815	264 200
1968	117 230	375 100
1969 prim. sem.....	60 958	214 741
1970	126 704	485 073
1971	121 158	492 558
1972	133 525	551 098
1973	124 365	564 200
1974	122 221	726 903
1975	119 858	794 501
1976	123 830	1 017 332

Series corregidas. No incluye detergentes líquidos.

Valor a precios de fábrica.

FUENTE: Dirección General de Estadística, S.I.C. Cámara Nacional de la Industria de Aceites, Grasas y Jabones.

CUADRO II. PRODUCCION DE DETERGENTES

Año	Volumen (toneladas)	Valor (miles de pesos)
1960	76 572	357 992
1965	158 844	619 492
1966	169 963	679 852
1967	181 860	727 440
1968	196 410	785 640
1969 prim. sem. .	110 096	460 921
1970	250 423	1 165 052
1971	254 955	1 256 341
1972	285 201	1 390 143
1973	293 780,	1 541 683
1974	338 300	2 457 753
1975	373 495	2 997 940
1976	379 609	3 377 351

Series corregidas. No incluye detergentes líquidos.
Valor a precios de fábrica.

FUENTE: Dirección General de Estadística, S.I.C. Cámara Nacional de la Industria de Aceites, Grasas y Jabones e investigación directa.

CUADRO III. DETERGENTES LIQUIDOS Y DENTIFRICOS.

Año	Detergentes líquidos	
	Volumen (TONS.)	Valor (miles de pesos)
1970	5442	71 597
1971	4 946	65 313
1972	5 563	62 816
1973	7 982	90 383
1974	9 636	127 362
1975	11 236	147 539
1976	11 906	177 471

Año	Dentífricos	
	Volumen (TONS.)	Valor (miles de pesos)
1970	4270	249 438
1971	4 820	306 103
1972	5 235	294 570
1973	6 429	381 341
1974	5 825	344 038
1975	6 234	409 248
1976	7 297	481 367

Fuente: Dirección General de Estadística.

MATERIAS PRIMAS MAS IMPORTANTES

CUADRO IV. DODECIL BENCENO

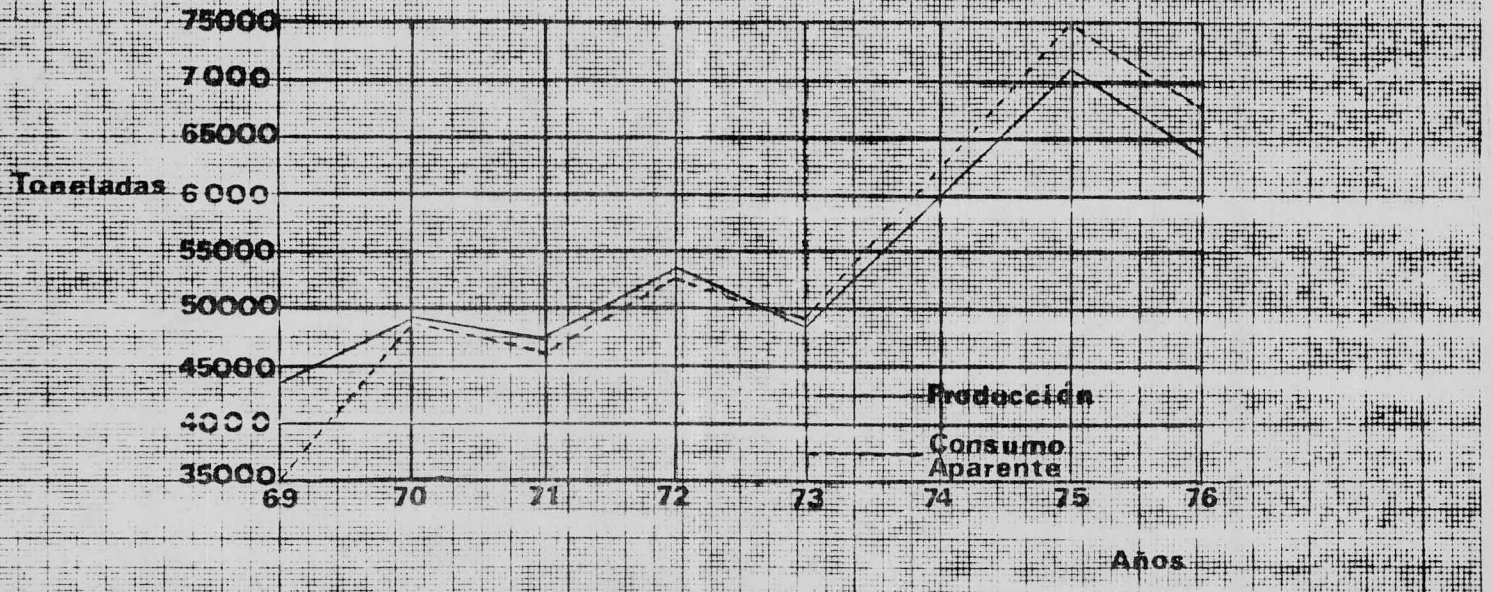
	1969	1970	1971	1972
Producción	44,942	49,456	47,563	53,334
Importación	no dis.	no dis.	no dis.	no dis.
Exportación	8,229	1,071	901	8
Consumo aparente	36,713	48,345	46,662	53,326
Crecimiento C. A %	8.2	31.6	3.4	14.2
Capacidad instalada	46,000	46,000	46,000	46,000

1973	1974	1975	1976
48,721	60,002	72,395	63,134
1,398	4,103(p)	2,922(p)	4,868
1,003	---	---	---
49,116	64,105	75,317	68,002
7.9	30.5	17.5	9.8
46,000	46,000	72,500	72,500

FUENTES: PEMEX Memorias de labores. S.I.C. Dirección General de estadistica. S.H.C.P. Dirección General de Aduanas.

Las cifras de capacidad instalada se refiere a capacidad Nominal.

DODECIL BENCENO



CUADRO V . MATERIAS PRIMAS

Año	Sosa Caustica Volumen (Tons.)	Valor (miles de pesos)
1970	32 836	43 949
1971	30 817	48 228
1972	33 880	50 780
1973	31 462	50 880
1974	32 533	76 279
1975	33 291	104 832
1976	------	------

Año	Fosfatos Volumen (Tons.)	Valor (miles de pesos)
1970	62 110	179 368
1971	66 867	193 651
1972	77 318	239 299
1973	78 052	283 345
1974	87 043	517 045
1975	95 792	775 274
1976	----	-----

Año	Sulfatos Volumen (Tons.)	Valor (miles de pesos)
1970	83 857	53 131
1971	82 157	50 478
1972	98 042	61 181
1973	100 319	68 141
1974	77 109	85 027
1975	122 676	115 618
1976	----	----

Fuente: Dirección General de Estadística.

Año	Acido Sulfúrico Volumen (Tons.)	Valor (miles de pesos)
1970	34 078	13 491
1971	13 903	5 750
1972	1o 493	8 657
1973	40 446	18 126
1974	23 887	12 112
1975	48 349	27 501
1976	----	----

Año	Esencias y Perfumes Volumen (Tons.)	Valor (miles de pesos)
1970	500	40 275
1971	677	61 790
1972	670	62 208
1973	1 078	90 111
1974	2 452	37 745
1975	2 879	89 846
1976	----	----

Fuente: Dirección General de Estadística

4.- PROPIEDADES DE LOS DETERGENTES.

4.1.- Características Generales.

El estudio de la naturaleza del estado físico que tienen los detergentes en solución, fue iniciado por Krafft y sus colaboradores, al reconocer las características coloidales de las soluciones jabonosas.

En 1910 Mc Bain y sus colaboradores presentan su primer estudio acerca de la conductividad eléctrica de las soluciones jabonosas, llegando a la conclusión de que no podían ser considerados como coloides neutros, en virtud de la elevada conductividad presentada. A través de trabajos posteriores, llega Mc Bain a establecer la teoría de los electrolitos coloidales, en virtud de la cual, las soluciones jabonosas poseen una naturaleza física dependiente de su concentración.

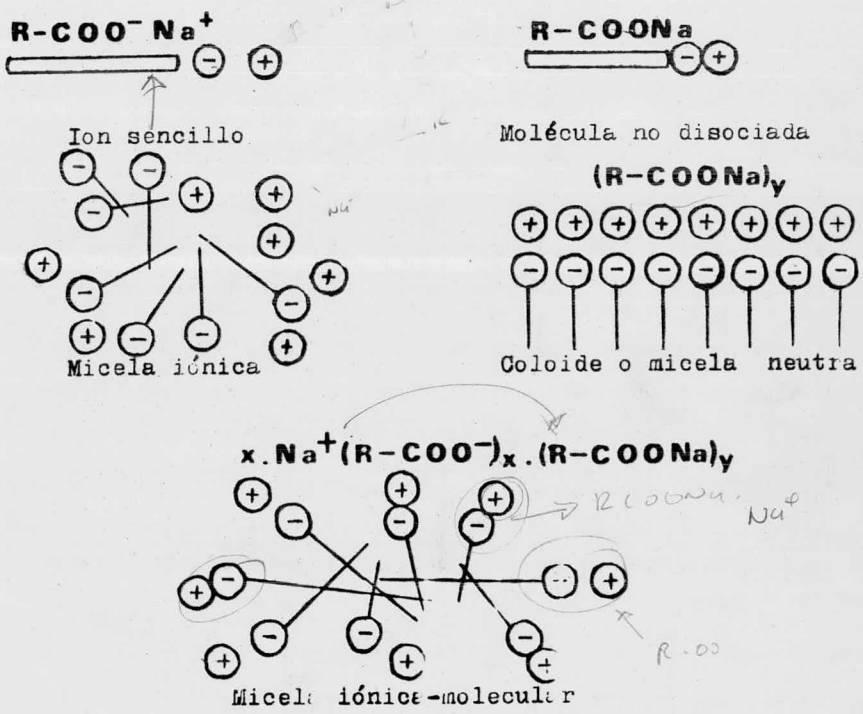
Empezando con soluciones diluidas y aumentando la concentración, hay una transición gradual de los electrolitos ordinarios (sales verdaderas) e iones simples a los electrolitos coloidales.

En una solución diluida están presentes las formas disociadas y no disociadas del jabón, como moléculas e iones cristaloides, o sea, sin agregarse; al aumentarse la concentración se van formando agregados moleculares e iónicos, en proporción superior a la de los cationes sencillos existentes en la solución que se caracterizan por su elevada conductividad eléctrica y que son los representantes típicos de los electrolitos coloidales; superiores incrementos de la concentración, producen una transición continua hacia coloides más débilmente cargados o coloides neutros.

Las diferentes formas de agregación iónica y molecular han recibido denominación específica, a fin de diferenciarlas una de otras: se denomina micela iónica a la resultante del

agregado de varios iones simples, estando caracterizada por - tener una conductividad eléctrica muy elevada y ser el prototipo del denominado electrolito coloidal; conforme los iones van siendo substituidos en la micela por moléculas de jabón no disociadas, se va disminuyendo el carácter eléctrico de la misma y se forma la denominada micela iónica-molecular; por último, el agregado de moléculas no disociadas de jabón da origen a la formación del coloide o micela neutra, la cual se presenta - - solamente a concentraciones elevadas, que usualmente no son - empleadas en procesos de lavado.

Cada uno de los diferentes estados, se puede representar esquemáticamente tal como se indica a continuación:

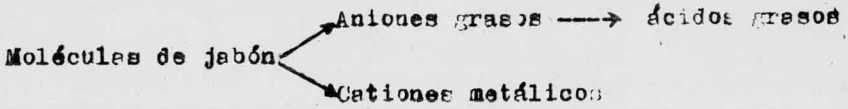


De todas las formas presentadas, la que merece especial consideración desde el punto de vista detergente, es la - micela iónica, ya que se ha podido comprobar que existe una - estrecha dependencia entre su formación y las óptimas propiedades detergentes presentadas por las soluciones.

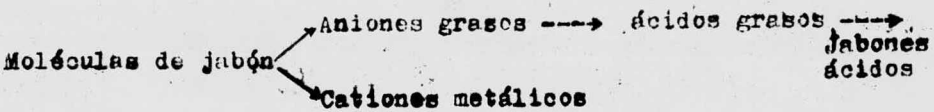
La concentración molar necesaria para la formación - de la micel iónica, y por ende las más favorables al lavado, - está comprendida entre 0.1 a 0.3% dependiendo la usada en un - caso específico, de factores tales como composición del detergente y temperatura del lavado y vigorizantes empleados (ver - sección 4.3). La acción del coloide neutro, parece que está - - centrada a actuar como un poderoso coloide protector y como - - agente de solubilización de aceites; la presencia del coloide - neutro tiene lugar a partir de concentraciones molares superiores al 5%.

Como corolario a todo cuanto llevamos dicho acerca - de la naturaleza de los detergentes en solución, indicamos a continuación la relación que hay entre la concentración y los diferentes componentes existentes en la solución:

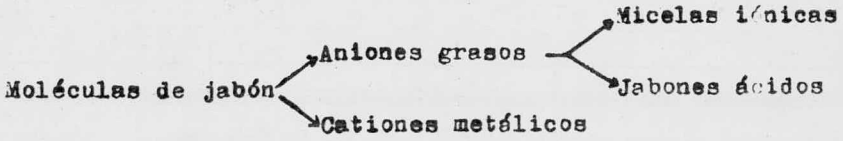
a).- A concentraciones muy bajas, en donde la hidrólisis es - - considerable, pero sin llegar al límite de solubilidad del ácido graso formado.



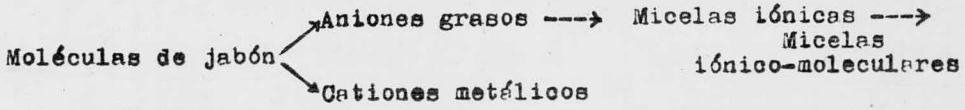
b).- A concentraciones bajas, donde el ácido graso formado excede justamente del límite de solubilidad



c).- A concentraciones comprendidas entre 0,1-0.3 %, usualmente empleadas en el lavado



d).- A concentraciones comprendidas entre 0.3-4 %, superiores a las empleadas en el lavado.



e).- A concentraciones elevadas (5 % y superiores)

Moléculas de jabón -----> Coloides neutros

Sintetizando cuanto acabamos de exponer, podemos - - decir, que la dilución favorece la disociación y la hidrólisis y no la agregación; concentraciones elevadas favorecen la agregación y no la disociación y la hidrólisis.

Todo cuanto se ha indicado para jabones, es aplicable a los detergentes sintéticos, teniendo la precaución de eliminar la hidrólisis y todos los compuestos a que ella da lugar; así en los apartados b), c), sólo existirán aniones grasos y micelas - iónicas, por cuanto que los productos provinentes de la hidrólisis, ácido graso y jabón ácido, no se forma por no presentarse ésta.

4.2 TENSION SUPERFICIAL

Si consideramos la atracción existente entre las moléculas del interior de un líquido tal como el agua, podemos apreciar que se distribuye igualmente en todas direcciones, pero en

la superficie, esta atracción resulta desequilibrada por una - fuerza que tiende a empujar a las moléculas situadas en ella - hacia el interior del líquido, resultando de ello una tendencia natural de los líquidos a contraerse para que su área sea lo - menor posible; esta es la razón por la cual las gotas de un - - líquido y las burbujas de un gas en un líquido resultan esféricas, ya que entonces se cumple la condición de mínima superficie para un volumen dado.

En la figura 1 puede apreciarse una disposición esquemática de las atracciones sufridas por las moléculas en el seno y en la superficie del líquido. Para aumentar el área de la superficie, es evidente que es necesario efectuar un trabajo, con el fin de llevar las moléculas desde la masa del líquido hacia - la superficie, venciendo la fuerza atractiva del interior; el - trabajo necesario para aumentar en 1 cm^2 la superficie se denomina Energía Libre Superficial.

Como resultado de la tendencia a la concentración, - - una superficie se comporta como si estuviera en un estado de - - tensión, siendo posible el determinar el valor definido de dicha tensión que por manifestarse en la superficie ha recibido el - - nombre de Tensión Superficial; la tensión superficial se expresa generalmente en dinas/cm y se define como "la fuerza expresada en dinas que actúa en ángulo recto sobre una línea de 1 cm de - - longitud en la superficie, y que se opone a la expansión superficial de su área". El trabajo efectuado para extender el área - de una superficie en 1 cm^2 es igual a la tensión superficial - - (fuerza que se opone al aumento) por 1 cm, distancia a través de la cual se mueve el punto de aplicación de la fuerza.

Se deduce pues, que los valores de la energía libre - superficial y los de la tensión superficial son numéricamente - idénticos, por lo que a veces estos dos términos son considerados como sinónimos.

(2) Partiendo del agua como disolvente primordial de los compuestos empleados en los procesos detergentes, la adición de sustancias solubles traerá consigo un aumento o disminución de su tensión superficial, dependiendo ello de si la concentración del cuerpo disuelto es menos o más elevada en la superficie que en el interior de la solución. (2) Las moléculas disueltas cuya concentración en la superficie es superior a la del interior de la solución, causan un descenso de la tensión superficial y se dice que son positivamente absorbidas, por el contrario, aquellas cuya concentración en la superficie es inferior a la del interior de la solución, dan origen a un incremento de la tensión superficial y se dice que son negativamente absorbidas.

Los agentes detergentes y en general todos los compuestos de carácter tensoactivos, son absorbidos positivamente, causando con ello una disminución de la tensión superficial del agua, mientras que los vigorizantes inorgánicos son absorbidos negativamente, y si bien ellos actúan incrementando la tensión superficial del agua, su incremento no es muy acentuado debido a que la concentración del electrolito en la superficie es muy baja.

La variación que sufre la tensión superficial de un líquido al disolver una sustancia en su seno, es debida al reemplazamiento de las moléculas del líquido por las del sólido disuelto, en la capa superficial de la disolución, y la tensión superficial encontrada es la resultante media de las tensiones superficiales de los cuerpos que intervienen en la formación de la capa superficial.

Según sea la naturaleza del disuelto, así existirá un incremento o disminución de la tensión superficial del disolvente; en el caso de que el disolvente empleado sea el agua y el cuerpo disuelto un agente tensoactivo, la reducción de la tensión superficial es muy acentuada.

Este singular comportamiento de determinadas sustancias ha sido explicado por Harkins y Lagmuir como consecuencia de la naturaleza alifática de dichos cuerpos; según dichos investigadores, todas estas sustancias poseen la propiedad de tener una parte de la molécula de carácter hidrofóbico (residuo parafínico), mientras que la otra parte es un grupo activo de carácter hidrofílico (grupos carboxílicos, hidroxílicos, dobles enlaces no saturados, etc).

La existencia del balance hidrofóbico-hidrofílico es la que origina la orientación de estos compuestos en la superficie del agua tal como se observa en la figura 2, creando una nueva capa superficial cuya constitución es análoga a la de un aceite, al estar el extremo del grupo hidrofóbico orientado hacia el aire y el grupo activo hacia la fase acuosa.

Es necesario que exista un balance equilibrado entre la porción hidrofóbica y la hidrofílica de la molécula, porque si el grupo hidrofílico anula completamente al hidrofóbico, el cuerpo es muy soluble en el agua y no efectúa una acción marcada en su superficie. Si sucede lo contrario, el cuerpo es insoluble en agua, en cuyo caso tampoco hay modificación de la tensión superficial. Es evidente que para que el cuerpo pueda ser absorbido positivamente es necesario que su grupo activo le confiera la correspondiente solubilidad y que su cadena hidrofóbica le de una determinada hidrofobicidad que haga que sea repelido por agua hacia la superficie de la disolución.

El efecto de las varias condiciones que controlan la disminución de la tensión superficial, viene referido a la concentración del agente tensoactivo, a su composición, a la temperatura y a la presencia de vigorizantes en la solución.

Cuando se incrementa la concentración del detergente en la solución, la tensión superficial disminuye hasta un punto a partir del cual, ulteriores incrementos de concentración

no implican una ulterior disminución de la tensión superficial, en la figura 3, se ilustra esta observación.

El valor del mínimo alcanzado por la tensión superficial, para una serie de cuerpos pertenecientes a una serie homóloga, es bastante similar, pero la concentración a la que se alcanza dicho mínimo es inferior conforme se aumenta el peso molecular, figura 4.

Cuando se tenga que seleccionar un detergente para trabajar a una temperatura dada, en la cual deseamos conseguir un determinado descenso de la tensión superficial, hemos de tener muy en cuenta la solubilidad del detergente a dicha temperatura, pues si aquella no es la suficiente, el cuerpo no puede alcanzar la concentración necesaria para que se manifieste su actividad superficial en grado máximo.

Dicha circunstancia la encontraremos cuando trabajamos con jabones en los cuales el constituyente fundamental es el estearato sódico y otros jabones compuestos de ácidos grasos saturados de magnitud similar al esteárico; si con un jabón de estos queremos efectuar un proceso detergente a 20°C la disminución de la tensión superficial lograda será insignificante, a consecuencia de la poca solubilidad del jabón a dicha temperatura, y sus propiedades detergentes serán inferiores a las obtenidas con un jabón de oleato sódico.

Sin embargo, si el proceso detergente se puede efectuar a 70°C, la reducción de la tensión superficial será más marcada en el caso de emplear el estearato que el oleato, ya que a dicha temperatura se obtiene una completa solubilización de aquél, y sus propiedades tensoactivas son más acentuadas que las del oleato, como consecuencia de su mayor peso molecular y el carácter saturado de su molécula.

El efecto general de los vigorizantes sobre la tensión

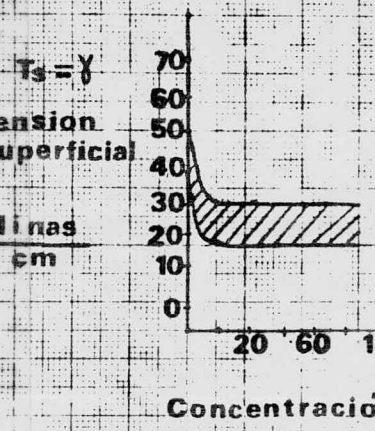


Figura 3

Figura 4

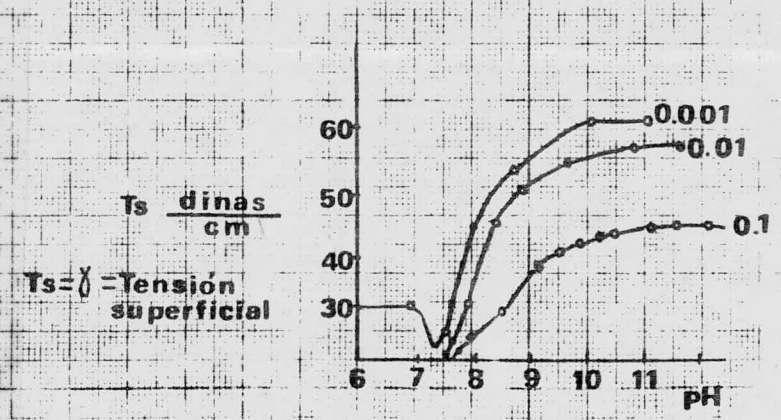


Figura 5

superficial de las soluciones detergentes es el de incrementar la en las soluciones detergentes jabonosas y el de disminuirla en las soluciones detergentes aniónicas no hidrolizables. El comportamiento distinto para los dos tipos de detergentes especificados pueden observarse en las figuras 5 y 6, en donde se dan los valores obtenidos para el laurato sódico y el sulfato dodecílico, a varias concentraciones.

AGENTE Y ELECTROLITO	CONCENTRACION	EFECTOS DE LA ADICION
Dodecil-sulfato sódico	0.0008 M	
NaCl	1.0 %	1/9 del agente activo para producir la misma tensión sup.
Dodecil-sulfato sódico	0.0025 M	
NaCl	2.0 %	1/2 del agente activo para producir la misma tensión sup.
Dodecil-sulfato sódico	0.0037 M	
$CaCl_2$	0.006 %	1/2 del agente activo para producir la misma tensión sup.
Tridecanato-7-sulfonato sódico.	0.0687 %	1/6 del agente activo para producir la misma tensión sup.
NaCl	0.13 N	
$CaCl_2$	0.01 N	

Los procedimientos seguidos para la determinación de la tensión superficial son los usuales, como por ejemplo: el tensiométrico, peso de la gota y el de ascenso capilar, es este último el más importante y se considera el standard.

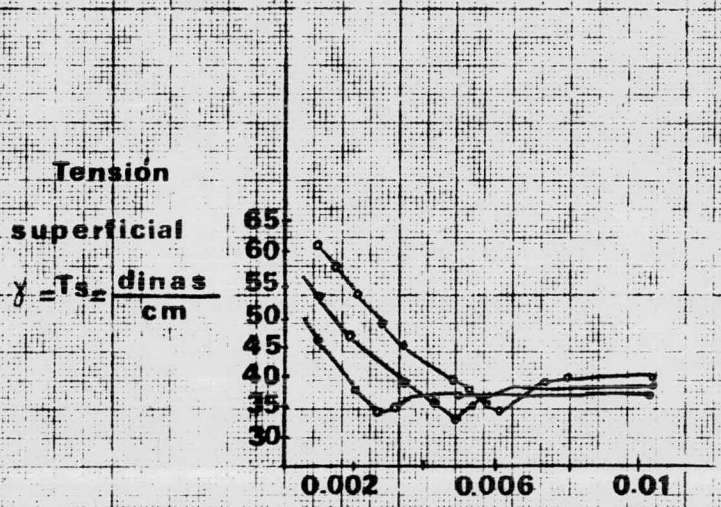

Tensión
superficial
γ = Ts dinas/cm
65
60
55
50
45
40
35
30
0.002
0.006
0.01
Concentración Molar
C12H25SO2Na

Figura 6

TENSION INTERFACIAL DE LAS SOLUCIONES DETERGENTES

Hemos considerado hasta ahora la llamada tensión superficial o sea aquella que se manifiesta en la interfase líquido vapor. La tensión interfacial es aquella que se refiere a la existencia en la interfase de un sistema líquido-líquido o líquido-sólido, y que por consiguiente tiene un significado más directo en la detergencia que la tensión superficial.

El estudio de la interfase líquido-sólido será de una gran ayuda en el desarrollo de los estudios detergentes, habiendo hasta el momento recibido poco impulso debido a la dificultad de obtener medidas útiles. La interfase líquido-líquido ha sido estudiada con más detalle y los resultados obtenidos son bastante satisfactorios.

Para llegar a comprender bien cual es la magnitud de la tensión interfacial hemos de determinar cuales son las tensiones que sufren aquellas moléculas que están situadas en la interfase.

Considerando dos líquidos no miscibles, tales como el agua y un hidrocarburo, se creará una interfase al ponerlos en contacto, de forma tal que las moléculas que están situadas en ella estarán sometidas a las respectivas atracciones que se derivan de la tensión superficial de cada uno de los componentes; ello origina una composición de esfuerzo, que por estar dirigidos en la misma dirección pero en sentidos opuestos, dan una resultante perpendicular a la interfase y de valor igual a la diferencia entre los componentes, que actúa de la misma manera que la tensión superficial, haciendo que se contraiga uno de los líquidos sobre el otro, cuando dicha diferencia es muy elevada. En la figura 7 puede verse la esquematización de las tensiones.

Análogas consideraciones a las indicadas para la

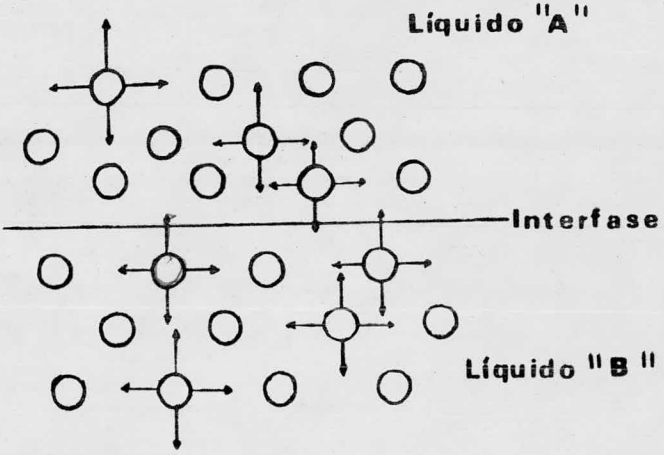


Figura 7

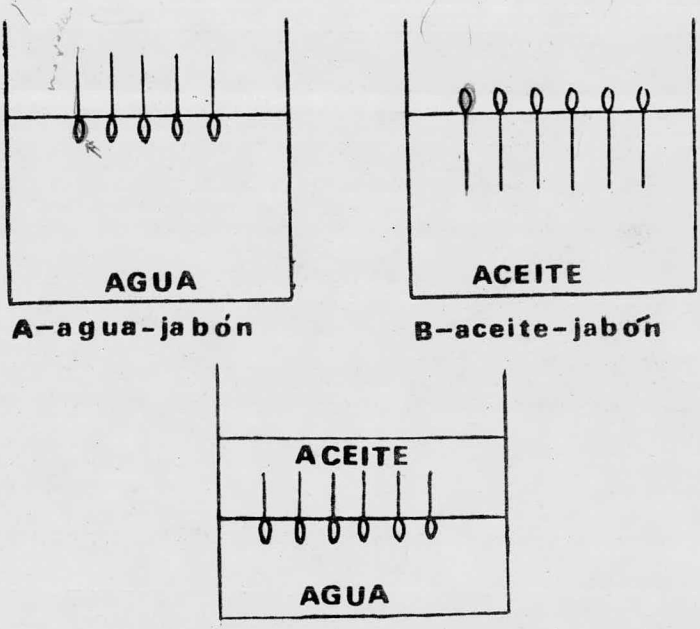


Figura 8

tensión superficial nos llevan a conceptuar la orientación - del detergente en la interfase, en forma similar a la indicada entonces, o sea dirigiendo su extremo hidrofóbico hacia la sustancia de naturaleza aceitosa y su grupo hidrofílico hacia el agua, tal como se ve en la figura 8.

El valor numérico de la tensión interfacial en un - sistema líquido-líquido es igual al trabajo que se requerirá para aumentar el área de la interfase en 1 cm^2, y viene expresado en función de las tensiones superficiales de cada uno de los líquidos A y B por la siguiente igualdad propuesta por Antonoff:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A - \gamma_B$$

En donde γ_A y γ_B son las tensiones superficiales de cada - - uno de los referidos líquidos. Tal expresión tiene sus limitaciones y sólo es aplicable convenientemente cuando no existe - correspondencia de polaridad entre los dos líquidos puestos en contacto: así la tensión interfacial entre el benceno y el - - agua puede obtenerse con mucha aproximación por la anterior - - ecuación, ya que no existen grupos polares afines entre los dos compuestos, pero la tensión interfacial entre el agua y un líquido orgánico conteniendo un grupo polar, tal como el hidroxilo, carboxilo, etc, no se obtiene correctamente por la aplicación de la anterior igualdad, sino que su valor deducido experimentalmente nos indica un resultado inferior al hallado con - la expresión anterior.

El hecho de que dos sustancias A y B tengan una - - - atracción entre ellas a través de la interfase, significa que se debe efectuar un trabajo para separarlas, el cual será mayor conforme sea menor la energía interfacial, ya que cuando esta es pequeña las sustancias están fuertemente adheridas. Si consideramos dos líquidos tales como el A y el B, cuyo contacto es de 1 cm^2, su energía interfacial será γ_{AB}. Si dichos líqui

dos son separados la energía libre superficial será γ_A y γ_B. La diferencia:

$$\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = W_{AB}$$

es igual a la cantidad de energía que es necesario comunicar al sistema para separar las dos fases. Esta energía recibe el nombre de Trabajo de Adhesión y la ecuación anterior se conoce con el nombre de ecuación de Dupré.

La ecuación de Dupré puede ser aplicada cuando se desea conocer la adhesión de un líquido por él mismo. Si nosotros consideramos A y B como el mismo líquido, el término γ_{AB} desaparece y la ecuación se transforma en:

$$W_A = 2\gamma_A$$

representando la energía de adhesión a través de un plano transversal imaginario de 1 cm^2 de superficie, en el interior de un líquido. Esta cantidad ha sido denominada Trabajo de Cohesión.

El valor de la tensión interfacial entre dos líquidos puros, nos indica su grado de miscibilidad, la cual será elevada cuando aquella sea pequeña, pues entonces no existirá recogimiento de un líquido sobre el otro; así entre el agua (72.8 dinas) y un aceite altamente parafínico con una tensión superficial de 30 dinas, existirá una tensión interfacial de:

$$72.8 - 30.0 = 42.8 \text{ dinas}$$

la cual es muy elevada y en consecuencia las gotas de aceite quedan muy redondeadas sobre la superficie del agua. Si la tensión superficial del agua es reducida por la adición de un detergente, de forma que la solución del detergente tenga una tensión superficial similar a la del aceite, entonces la

tensión interfacial se aproximará a cero, facilitando la - - miscibilidad entre el aceite y la solución acuosa del detergente.

La misión del detergente es pues la de reducir la tensión superficial del agua aproximándola a la de la fase aceitosa y aumentando el grado de miscibilidad entre ambas; dicho - - aumento es posible como consecuencia de situarse el detergente en la interfase y actuar como puente de enlace entre las dos - fases.

Análogamente a lo que se ha indicado para la tensión superficial, el descenso interfacial viene condicionado a la - concentración del agente tensoactivo, a su composición, a la - temperatura de trabajo y a la presencia de vigorizantes en la - solución.

Cuando se parte de soluciones muy diluidas y se incrementa la concentración del detergente, la tensión interfacial va disminuyendo hasta alcanzar un mínimo, a partir del cual - - ulteriores aumentos en la concentración no producen una disminución en la tensión interfacial.

La concentración del detergente para la cual se alcanza la tensión interfacial mínima, depende de la naturaleza del mismo, siendo menor conforme aumenta su peso molecular en los - componentes de una misma serie homóloga. El valor de la tensión interfacial mínima alcanzada, es muy similar entre todos los - detergentes, tal como puede apreciarse en la figura 9 que se - anexa, en donde la parte rayada indica la zona de variación de los diferentes tipos de agentes empleados en el lavado, en relación con su concentración.

Cuando a una solución detergente se le adiciona un - vigorizante se produce una marcada reducción de la tensión interfacial, tanto si se trata de soluciones jabonosas, como de detergentes iónicos no hidrolizables. En la figura 10 se puede

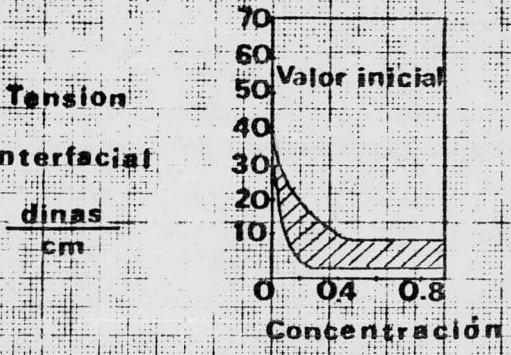
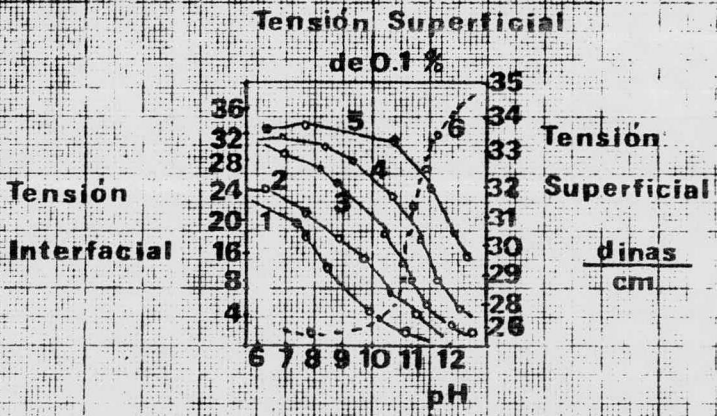


Figura 9



(1) 0.5 % Oleato Na
(2) 0.1 % Oleato Na
(3) 0.05% Oleato Na
(4) 0.01% Oleato Na
(5) 0.001% Oleato Na
(6) Oleato K

Figura 10

apreciar la gráfica tensión interfacial-concentración para - - soluciones de oleato sódico y varios tipos de vigorizantes neutros y alcalinos.

Los procedimientos empleados para la determinación de la tensión interfacial, son análogos a los que se usan para la tensión superficial, por lo que se remite a las mismas referencias indicadas anteriormente.

Como ya se mencionó, el estudio de la interfase líquido-sólido no ha podido ser convenientemente desarrollado por la dificultad que existe en la determinación de la energía superficial de las sustancias sólidas. Young, en 1805, indicó una expresión para obtener las condiciones de equilibrio en un sistema - líquido sólido, en función del ángulo de contacto entre el sólido y el líquido, y la tensión interfacial sólido-líquido, cuya - ecuación es:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos\theta$$

en donde $\gamma_{SA}, \gamma_{LA}, \gamma_{SL}$ representan las tensiones superficiales e - interfaciales del sólido y el líquido, siendo θ el ángulo de - contacto. En la figura 11, puede apreciarse que para que exista el equilibrio entre las fuerzas γ_{LA}, γ_{SL} γ_{LA} se debe cumplir la - relación antes dicha, y que la relación entre γ_{SA} la suma de - γ_{SL} y γ_{LA} gobiernan el tamaño del ángulo θ. Así, si la tensión superficial del líquido es suficientemente elevada con - - referencia a la del sólido, el ángulo de contacto θ será más grande, e inversamente.

Aplicando la ecuación de Dupré al sistema presentado en la figura anterior

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL}$$

y como

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos\theta$$

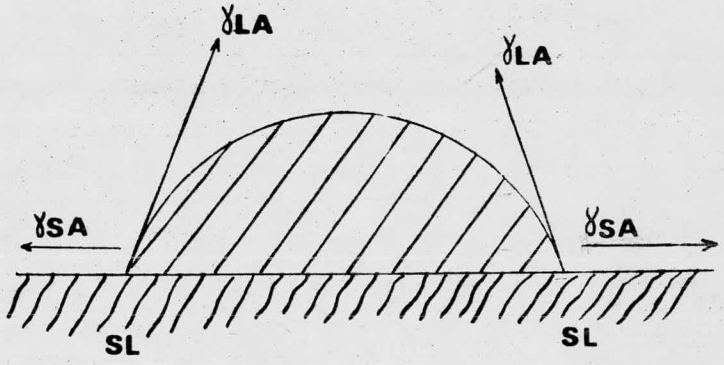


Figura 11

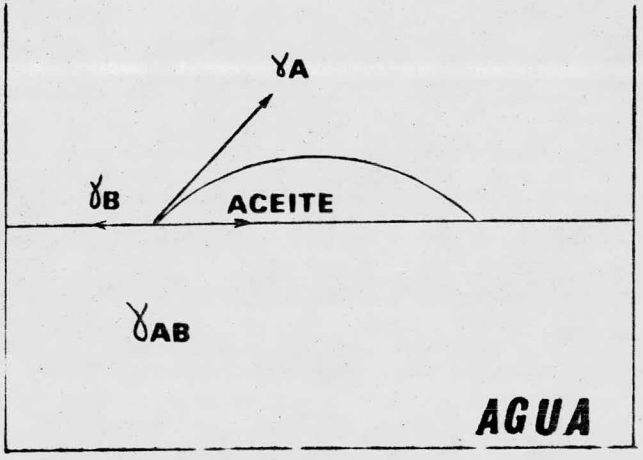


Figura 12

se tiene combinando estas dos ecuaciones

$$W_{SL} = \gamma_{LA}(1 + \cos\theta) \quad \text{-----(1)}$$

Si el ángulo de contacto es cero, entonces:

$$W_{SL} = 2\gamma_{LA}$$

En este caso el líquido es atraido por el sólido tanto como se atrae entre sí. Un ángulo de contacto negativo, no es factible físicamente, pero sí puede ocurrir el que el líquido sea atraído por el sólido con más fuerza que se atrae entre sí y entonces

$$W_{SL} > 2\gamma_{LA}$$

en este caso se dice que no existe ángulo de contacto y por consiguiente como no se consigue el equilibrio, el líquido continúa extendiéndose sobre el sólido.

Cuando el valor del ángulo de contacto da origen a un valor menor que γ_{LA}, en el segundo miembro de la igualdad (1) entonces

$$W_{SL} < \gamma_{LA}$$

y por consiguiente el líquido se recoge sobre el sólido sin extenderse sobre él. Fundamentadas en estas consideraciones, se indica arbitrariamente que, si el ángulo de contacto es menor que 90° y mayor que 0°, el líquido moja parcialmente el sólido; si no existe ángulo de contacto el líquido moja completamente al sólido.

La determinación de los ángulos de contacto entre un líquido y un sólido, como medida de la capacidad de humectación del líquido por el sólido, puede efectuarse por el método fotográfico.

4.3 ADYUVANTES Y VIGORIZANTES.

Gran número de los preparados comerciales, tanto si se encuentran en estado sólido como en forma líquida contienen sales inorgánicas, que a primera vista se les podría considerar como cargas. Sin embargo, un examen detallado de la muy abundante literatura acerca de este particular pone de manifiesto que tales sales poseen una función definida, a la que cada día se le da más importancia y que permite que el surfactivo actúe con toda su eficacia.

Por ejemplo, con la disolución de un dodecilbenceno sulfonato sódico con sulfato sódico hasta que la concentración en ingrediente activo sea de un 40 %, se obtiene un producto que proporcionalmente presenta un mayor poder detergente y humectante. Además, si en este producto preparado conteniendo un 60 % de sulfato sódico y un 40 % de sustancia activa, se sustituye la mitad del sulfato sódico por tripolifosfato sódico, el poder detergente del producto así obtenido es aún mayor. Es por ello que a estas sales inorgánicas se les da en el comercio el nombre de adyuvantes o vigorizantes.

SULFATO SODICO

Cualquier agente surfactivo obtenido por sulfonación o por sulfatación lleva consigo cantidades mayores o menores de sulfato sódico, sulfito sódico y/o cloruro de sodio. Las dos últimas sustancias se originan en el caso de que la sulfonación se realice con trióxido de azufre o con ácido clorosulfónico.

En aquellos casos en que la aplicación del surfactivo exija cantidades mínimas de electrolito es imprescindible llevar a cabo una purificación, que se realiza mediante extracción con alcohol.

Si la sulfonación se realiza con trióxido de azufre - la cantidad de electrolito puede llegar a ser de tan solo 2-3 % mientras que con los otros procedimientos de sulfonación se - alcanza un contenido de sulfato sódico de hasta 60%.

Si la sulfonación se realiza con óleum y se dispone - de un procedimiento adecuado para conseguir una eliminación del ácido residual (acaso por decantación) el contenido en sulfato sódico puede ser sólo del 15 %, mientras que en un proceso - - continuo de sulfonación y neutralización sin una especial separación del ácido residual, se puede conseguir que la cantidad - de sulfato sódico oscile entre un 20-40 %. Debido a que, como - se ha indicado al principio, la presencia de sulfato sódico mejora la actividad o poder detergente y la eliminación del ácido residual puede crear un verdadero problema, en algunos casos es conveniente el ajustar adecuadamente las proporciones y utilizar entonces todos los productos resultantes de la sulfonación y neutralización. Sin embargo, en aquellos casos en que convenga que el contenido en sulfato sódico sea mayor, es necesario - proceder a la adición de dicha sal, lo que ha dado lugar a un aumento en el precio de ésta, hasta ahora considerada como subproducto.

Cabe señalar que en los Estados Unidos se ha calculado que la industria de detergentes consume el 7 % de la producción total de sulfato sódico, lo que asciende aproximadamente a un millón de toneladas al año.

SILICATO SODICO

El empleo de ciertos detergentes en máquinas de lavar puede dar lugar a un cierto ataque en las superficies metálicas o vitrificadas de las mismas, lo que requiere la adición de - inhibidores de la corrosión, habiéndose comprobado la eficacia del silicato para estos fines. Es de notar también, que el silicato sódico ayuda a mantener la suciedad en suspensión, - -

aumentando por tanto la detergencia.

FOSFATO DE SODIO

Hacia 1935, se inició en empleo de pirofosfato sódico ($Na_4P_2O_7$) como aditivo al jabón, al que mejoró considerablemente. Actualmente el producto más empleado en los Estados Unidos es el tripolifosfato sódico ($Na_5P_3O_{10}$), conocido también como STP (Sodium tripolyphosphate).

Los polifosfatos actúan como secuestrantes de los iones Mg y Ca que originan la dureza del agua, ayudan a mantener un pH adecuado y sobre todo aumentan el poder de suspensión y antirredeposición de la suciedad de los surfactivos, mejorando la acción detersiva de todos los surfactivos en los que se emplean.

En el proceso de secado por atomización se obtiene el tripolifosfato en forma hexahidratada, y esta agua de cristalización ayuda a mantener constante el contenido en humedad del detergente. Para ello es necesario, sin embargo, controlar adecuadamente la temperatura de trabajo de la torre en que se lleva a cabo la desecación por pulverización, para que no tenga lugar la transformación en orto y pirofosfato.

Resumiendo entonces, los fosfatos son esenciales para el buen funcionamiento del detergente sintético, ya que ejercen las siguientes funciones:

1.- Aumentar la efectividad del surfactante.
2.- Mantiene las partículas de mugre en suspensión una vez que han sido removidas.
3.- Proporcionan la alcalinidad necesaria para un lavado efectivo.
4.- Suavizan las aguas duras por bloqueo químico de algunos iones como el Fe, Ca, Mg.

5.- Contribuyen materialmente a la disminución de los niveles de gérmenes en la ropa, reduciendo así la posibilidad de infecciones cruzadas.
6.- Emulsifica la mugre de origen grasoso.

De las aplicaciones del fósforo, el 40-50% se emplea en fosfatos de sodio para detergentes, y más concretamente el 39.2% se destina a la preparación de tripolifosfato sódico y el 6.6% a la de pirofosfato tetrasódico, totalizando más de 800 millones de kilogramos.

CARBONATO DE SODIO

Se utilizan notables cantidades de carbonato de sodio en forma de cristal de sosa, que actúa de diluyente con acción sobre el pH, manteniéndolo a un valor adecuado. Esta acción vigorizante hace que se le emplee en la preparación de ciertos productos destinados a fines más bien bastos.

OTROS ADITIVOS

Para mantener la suciedad en suspensión e impedir se vuelva a depositar en los tejidos lavados se utiliza la sodio carboximetilcelulosa. Se emplea en distintas proporciones, desde décimas hasta 2%, mejorando así y de un modo asombroso las propiedades detersivas de los surfactivos.

Otros aditivos, de los que muy pequeñas cantidades mejoran extraordinariamente las propiedades del producto, son los que forman el grupo de abrillantadores ópticos, colorantes incoloros que actúan absorbiendo las radiaciones correspondientes a la región ultravioleta del espectro y reflejando un color visible azul.

Los abrillantadores ópticos tienen como función, restaurar la blancura que las fibras textiles han perdido con el -

tiempo, y esta pérdida de blancura en los textiles puede ser - debido a dos cosas:

A.- Que el abrillantador original que tienen en el proceso de fabricación de los textiles se pierde con el tiempo por efectos de degradación, resultado de la acción solar, acción de lavado, acción de cloro, etc.

B.- Hay partículas muy finas de negre que se depositan en algunas prendas que muy difícilmente se pueden eliminar por la acción del detergente.

Por resultado de estas dos cosas, una prenda blanca pierde su blancura, se vuelve amarillenta y es cuando decimos - que la ropa está percudida.

Las cantidades de abrillantadores ópticos que se adicionan a los productos acabados oscilan desde unas centésimas hasta un 0.1%. La mejora es tan espectacular que se emplea en - todos los productos detergentes.

Otro grupo de productos interesantes son los aceites esenciales, utilizados en proporciones comprendidas desde 0.05 hasta 0.1%; su importancia dentro de los aditivos es menor, si bien es considerable en cuanto a la estética final del producto.

ENZIMAS

Las enzimas son sustancias químicas, específicamente proteínas que se encuentran en toda materia viviente. Son catalizadores que en muy pequeñas cantidades aceleran las reacciones químicas.

Las enzimas se usan en los detergentes para reforzar su acción limpiadora. Está perfectamente comprobado que las - - enzimas son sustancias completas y rápidamente biodegradables -

(ver sección 4.8 de biodegradación) y que, en ningún caso, se llegan a encontrar en las aguas negras porque su acción de contaminación es nula.

La introducción de las enzimas a los detergentes sintéticos de uso común, se empezó aproximadamente en el año de 1968 en México, y se puede decir, que México fue pionero en esta introducción en el Mundo. No se sabe de ningún otro país en que hayan salido antes los detergentes con enzimas, que aquí en México; pero salieron casi al mismo tiempo en Inglaterra y después en Francia y finalmente en Estados Unidos.

4.4 HUMECTACION Y EXTENDIDO

Uno de los factores predominantes en todo proceso detergente es la capacidad poseida por los líquidos para mojar a los sólidos y extenderse sobre la superficie de otros líquidos. Dicha facultad viene determinada por las relaciones existentes entre las energías superficiales de ambas fases y por la energía interfacial existente entre ellas, pues el líquido se extenderá sobre otro, ó sobre un sólido, según su adhesión por los mismos sea superior a la que pueda tener por sí mismo, y permanecerá recogido y sin extenderse cuando su cohesión sea superior a la adhesión presentada hacia los otros.

Si consideramos una gota de aceite flotando sobre el agua, según la figura 12, el anillo que rodea a la gota de aceite está sujeto a tres tensiones, γ_B la tensión superficial del agua que tiende a que la gota se extienda sobre la superficie del agua; γ_A la tensión superficial del aceite y la tensión interfacial γ_{AB} que tiende a recoger la gota sobre la superficie del agua evitando su extensión.

La condición para que la gota de aceite se extienda sobre la superficie del agua es, según podemos apreciar en la -

figura 12:

$$\gamma_B \geq \gamma_A \cos\theta + \gamma_{AB}$$

y puesto que $\theta = 0$, cuando el líquido se extiende sobre otro, tendremos:

$$\gamma_B > \gamma_A + \gamma_{AB}$$

lo que ocurre frecuentemente puesto que el agua tiene una tensión superficial elevada. De ello se infiere que una gota de un líquido A con una baja tensión superficial, tenderá a extenderse si se coloca sobre un líquido que tenga una tensión superficial elevada y por consiguiente una gota del líquido B no se extenderá sobre el líquido A. Por ejemplo, la mayoría de los líquidos orgánicos se extienden sobre el agua, mientras que el agua se extiende sólo sobre unos pocos, cuando su tensión superficial es rebajada por la adición de un agente humectante.

Una demostración interesante de la importancia de la tensión superficial puede verse colocando una gota de aceite en el agua. El aceite adopta la forma de una lente sobre la superficie del agua y debido a la elevada tensión superficial del agua la lente se aplana. Si se adiciona un agente humectante al agua, la tensión superficial es reducida y la gota se contrae rápidamente. Si el agente humectante se añade a la gota de aceite, la gota tiende a extenderse, puesto que la tensión interfacial es reducida.

Si queremos relacionar las anteriores manifestaciones por medio de una expresión matemática que nos condicione las variables del sistema, debemos emplear los conceptos de trabajo de adhesión y cohesión a que nos hemos referido anteriormente. En efecto, un líquido se extenderá sobre otro cuando su trabajo de adhesión sea superior al de cohesión o sea cuando se cumpla que:

$$W_{AB} = \gamma_B + \gamma_A - \gamma_{AB}$$
$$W_{AA} = 2\gamma_A$$
$$W_{AB} - W_{AA} = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$$
$$= \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) = S$$

S, significa el llamado Coeficiente de extendido y el líquido A se extenderá sobre el B cuando su valor sea positivo y dejará de hacerlo, adoptando la forma de una lente, cuando su valor sea negativo.

Las mismas consideraciones manifestadas para los líquidos, pueden ser transportadas a la humectación de un sólido por un líquido, en cuyo caso usando las mismas anotaciones empleadas al estudiar la interfase sólido-líquido y teniendo en cuenta las relaciones allí establecidas, podemos escribir:

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{LS} \quad , \quad W_L = 2\gamma_{LA}$$
$$W_{SL} - W_L = \gamma_{SA} - \gamma_{LA} - \gamma_{LS}$$

y como $\gamma_{LS} = \gamma_{SA} - \gamma_{LA} \cos\theta$

$$W_{SL} - W_L = \gamma_{LA}(\cos\theta - 1) = S$$

De esta relación se infiere que el límite para empezar a cumplirse la condición de extendido es que el ángulo de contacto sea 0, pues entonces se equilibrarán los esfuerzos y a partir de este límite el líquido mojará al sólido, condición que se cumplirá cuando no exista ángulo de contacto. Recíprocamente, la condición de que el ángulo de contacto sea cero o nulo es de por sí suficiente para que ocurra el extendido, ya que el valor de γ_{LA} es siempre positivo.

La velocidad de extendido de un líquido sobre un sólido es usualmente baja y generalmente tiene lugar por mecanismo de difusión dimensional. El extendido de un líquido entre dos superficies sólidas es generalmente más rápido que

en una superficie, ya que el efecto de capilaridad aumenta el efecto de extendido.

A fin de establecer la misión que en el lavado tiene el coeficiente de extendido es necesario revisar las condiciones bajo las cuales tiene lugar la humectación de los tejidos. Los tejidos están compuestos de dos y posiblemente de tres - sistemas capilares, tal como se indica en la figura 13. En ella podemos apreciar los tres sistemas capilares existentes: capilares entre fibras de un hilo B; un posible sistema entre las - fibrillas de cada fibra.

Es evidente, que regulándose la humectación del tejido a través de los sistemas expuestos, la textura del artículo, clase de hilados y materia de que estén compuestos, tenga una - importancia fundamental en su humectación. Buen ejemplo de ello son los tejidos que se construyen para impermeables, los cuales aún antes de ser impermeabilizados, acusan una repelencia al - agua bastante considerable; por otra parte, podemos observar - que aquellos artículos fabricados con fibras sintéticas son - - mucho más repelentes al agua que los fabricados con fibras naturales, a consecuencia de la mayor hidrofobicidad de la materia textil empleada.

Para que un artículo puesto en contacto con una solución detergente quede completamente mojado, sin tener en cuenta efectos de tipo mecánico, tales como un batido, una presión - ejercida sobre el tejido, etc, es necesario que la acción de - penetración de la solución detergente se efectue de dos formas: primeramente una penetración por inmersión, la cual dependerá - del peso del tejido, teniendo lugar durante la misma el mojado de los grandes intersticios, con exclusión de los fenómenos - capilares y de actividad superficial; el segundo medio de penetración tiene lugar en función de la red capilar y en él es en donde juega un papel de capital importancia el coeficiente de -

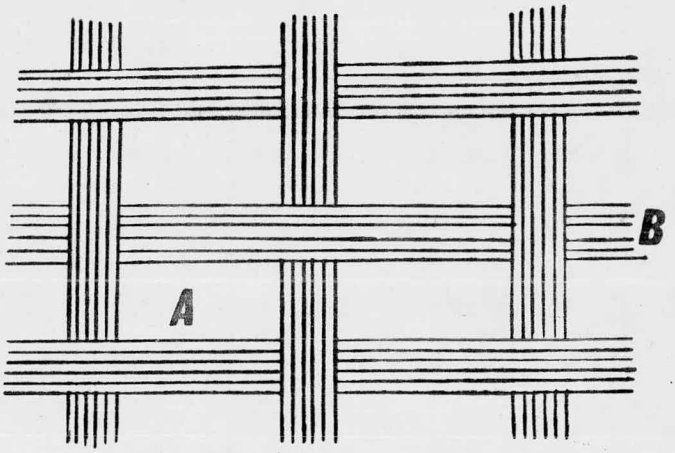


Figura 13

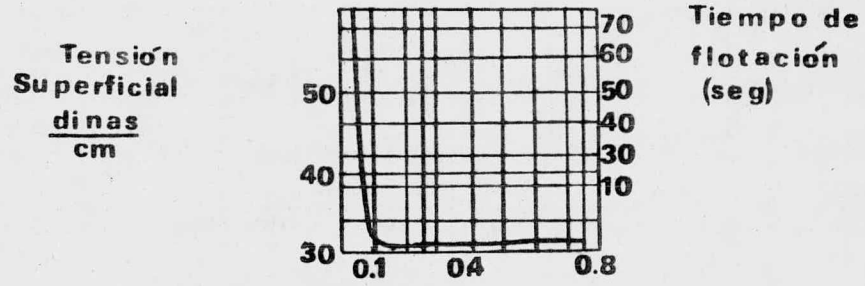


Figura 14

extendido, ya que la masa de la solución detergente no tiene - aptitud para efectuar, por ella misma, una penetración de los capilares.

La facultad de humectarse un tejido por una solución detergente, viene determinada por una serie de pruebas que son de gran interés técnico, por cuanto que nos dan una idea de la capacidad humectante de una sustancia o de una solución de - - lavado compuesta de varios agentes.

Entre las diferentes pruebas existentes para determinar la capacidad de humectación relativa de una solución detergente, citaremos la de Erban, la de Draves-Clarkson, y la del disco de cañamazo, ya que son las que por su rapidez se adaptan mejor a los ensayos de tipo industrial. Dichas pruebas dan - - valores relativos de la capacidad humectante, siendo necesario el efectuar las correspondientes determinaciones de tensión - - superficial e interfacial, cuando se deseen los valores absolutos; desde un punto de vista industrial son lo suficientemente precisas para poder efectuar cualquier ensayo y estudio sobre las propiedades humectantes de los productos ofrecidos en el - mercado.

La prueba de Erban, consiste en colocar un trozo de tejido recortado en forma de cuadrado de 1 cm de lado, sobre - la superficie de la solución cuyo poder humectante queramos - determinar y contar el tiempo que transcurra para que aquél - se sumerja por completo.

Se efectúan varias determinaciones a diferentes - - concentraciones del agente humectante y con los valores hallados se traza un gráfico tomando por ordenadas los tiempos de inmersión y por abcisas las concentraciones empleadas del - - agente humectante.

En la figura 14 puede apreciarse una gráfica de este tipo, obtenido con una sarga de estambre y con un humectante - del tipo de los alquil-naftalen-sulfonatos.

El método de Draves-Clarkson, consiste en determinar el tiempo necesario para sumergirse en la solución a ensayar - una madeja de algodón de 5 g, lastrada con una masa de 1.5 g. El tiempo de hundido es una medida de las cualidades humectantes, y llevado a un sistema coordenado, de la misma manera que con el método de Erban, nos da una gráfica representativa de - las propiedades humectantes de la solución. En la figura 15 - puede apreciarse la disposición empleada para efectuar el ensayo, cuya claridad hace innecesario todo comentario.

La prueba a base de un disco de cañamazo, se emplea también con mucha frecuencia para determinar las propiedades - humectantes de las soluciones. Consiste en determinar el tiempo necesario para mojar completamente un disco de cañamazo, de dimensiones "standard", que se pone sobre la superficie de la solución. Esta prueba no puede ser considerada como semejante - al lavado, puesto que en ella el mojado sólo se efectúa por una cara del tejido.

4.5 ESPUMOSIDAD

La espuma se puede considerar como un sistema gas-líquido, en el cual las burbujas del gas se dispersan más o menos establemente en una fase líquida contínua. Desde el punto de vista detergente, la espuma que nos interesa estudiar es la que se forma por la dispersión de las burbujas de aire en el - seno de las soluciones empleadas en el lavado.

Existe una marcada diferencia entre la espuma formada por la dispersión del aire en el seno del agua, y aquélla - que se forma en las soluciones detergentes, ya que la primera no es persistente y la segunda lo es en mayor o menor grado, -

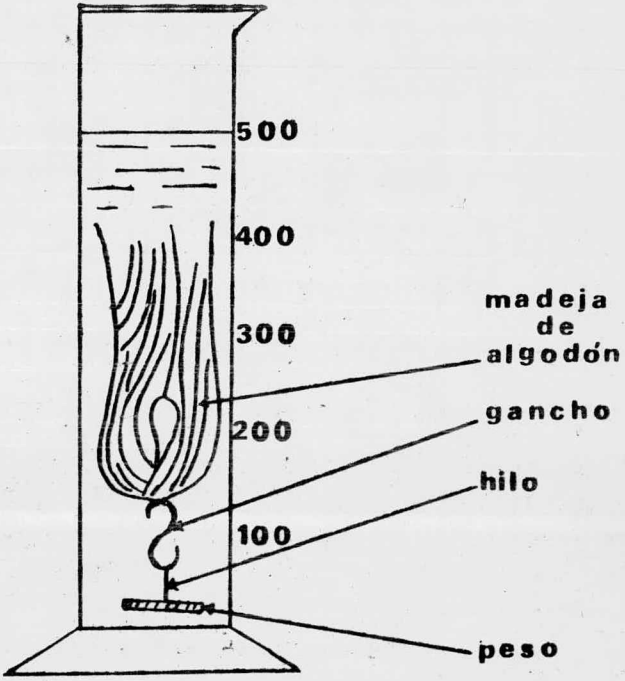


Figura 15

Probeta graduada

según el detergente empleado.

La causa de dicha diferencia la encontramos en la - - diferente naturaleza de la película que forma la burbuja: cuando la espuma es formada en el agua, la película que rodea la - burbuja de aire está sometida a una gran tensión superficial - del agua (72.8 dinas), ello unido a su poca elasticidad hace - que explote en cuanto sale a la superficie del líquido que la ocluía; cuando añadimos un detergente, rebajamos la tensión - - superficial y comunicamos elasticidad a la película que rodea - la burbuja, de forma tal que cuando esta sale a la superficie - se encuentra sometida a una presión mucho menor y con una película más elástica que le permite deformarse bajo el esfuerzo - sin llegar a su rotura, lo que le comunica mayor persistencia.

Las condiciones preconizadas por Foulk acerca de la formación de la espuma y los posteriores trabajos de Bartsch, Traube, Klein y otros, han llegado a conclusiones bastante - - importantes acerca de las condiciones a cumplir para la formación y estabilidad de la espuma, y de como la naturaleza de - los componentes de la solución, intervienen en la formación y estabilidad.

Resumiendo algunas de las conclusiones más importantes se pueden hacer las siguientes manifestaciones:

1.- Los líquidos puros no forman espuma, siendo necesaria la - existencia de un tercer componente en el sistema gas-líquido para que la espuma se forme.
2.- En todas las soluciones diluidas el poder de formación de - la espuma, aumenta conforme disminuye la tensión superfi - cial, pero conforme va aumentando la concentración, la - - acción de la tensión superficial queda anulada por la - - asociación molecular y la viscosidad, de forma tal que a - partir de una concentración dada, no existe incremento en

la formación de la espuma, figura 16. La viscosidad cuando es muy elevada, aumenta la estabilidad de la espuma.

3.- La mezcla de soluciones de sustancias activas posee un poder de formación de la espuma superior al que tiene cada componente, excepto cuando la mezcla es de solubilidad inferior a la de ellos.

Hacer Tabla

Comparando las características espumosas de varios jabones se obtienen los siguientes resultados:

JABONES DE	FORMACION	ESPUMOSIDAD TIPO	PERSISTENCIA
Aceite de coco	Rápida	Amplia	Muy poca
Aceite de algodón	Rápida	Densa	Regular
Aceite de oliva	Abundante	Unida	Buena
Aceite de lino	Abundante	Densa	Buena
Grasa animal	Lenta	Densa	Buena

[Debe tener presente que

Ha de tenerse presente que la formación de la espuma está íntimamente ligada a la solubilidad del jabón a la temperatura en la cual se efectúa el lavado, y que cuando ésta no es suficiente, el jabón presenta pocas propiedades espumantes, a pesar de que posea un alto grado de formación de espuma a su temperatura óptima. Tal es el caso de los jabones de estearato sódico cuando se emplean a temperaturas de 20°C, en donde sus propiedades espumantes son mínimas en comparación a las que posee a 60°-70°C.]

La adición de vigorizantes a las soluciones detergentes tienen una marcada influencia sobre la formación de la espuma. Baker ha encontrado la existencia de una concentración óptima del vigorizante sobre la formación de la espuma en las soluciones jabonosas, figura 17.

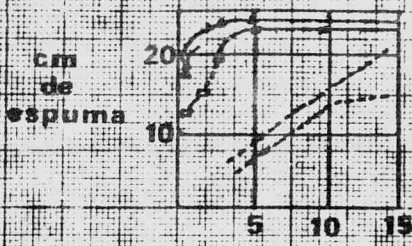


Figura 16

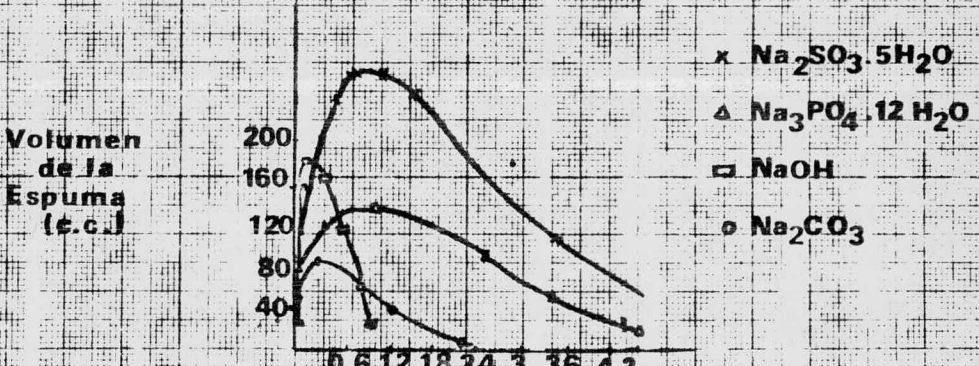


Figura 17

Como puede apreciarse en la gráfica todas las curvas presentan un máximo, a partir del cual ulteriores aumentos de concentración del vigorizante producen un descenso en la formación de la espuma. Los resultados obtenidos con detergentes sintéticos por Dreger y sus colaboradores, también señalan un incremento notable en la estabilidad de la espuma por la adición de los vigorizantes. En la siguiente tabla puede apreciarse los efectos de la adición de NaCl y $MgCl_2$ sobre los alcoholes grasos sulfatados:

ALCOHOL SULFATADO	CONC. Molar x 10^{-4}	Conc. sal%	Máx. Mín. de espuma a 45°C Inicial	15 min. - después.
Dodecil-sulfato	20	-	165	10
		0.5 NaCl	220	205
		0.015 $MgCl_2$	220	205
Tridecanato-2 sulfato	10	-	140	15
		0.5 NaCl	210	205
		0.015 $MgCl_2$	210	200
Pentadecanato-2 sulfato	2.5	-	150	30
		0.025 NaCl	200	185
		0.002 $MgCl_2$	"	185

Existen algunos detergentes de tipo sintético cuyas soluciones tienen muy poco poder espumante, siendo los no iónicos los que presentan dicha propiedad en grado más acentuado.

La espuma formada por una solución detergente durante el proceso de lavado es considerada como un medio de control visual, que nos permite juzgar la eficiencia del proceso, en función de la espuma formada durante el mismo. Si ésta es abundante se admite que el proceso detergente se efectúa en buenas condiciones, y cuando no, es indicio de que aquél no se conduce

adecuadamente. Ello no es absolutamente cierto, puesto que la capacidad de formación de la espuma es función de la disminución de la tensión superficial y un cuerpo puede dar origen a la formación de espuma abundante y sin embargo no poseer propiedades detergentes, por ejemplo, las saponinas.

Esta idea tan generalizada ha tenido su origen en la apreciación de las cualidades espumantes de las soluciones jabonosas empleadas en el lavado, pero no pueden ser aplicadas cuando se quiere comparar el poder detergente de dos soluciones de lavado, una a base de detergentes sintéticos y otra a base de jabón, ya que por lo general la de esta última será más abundante a pesar de que la primera posea un poder detergente más elevado.

Por otra parte, también hemos indicado el escaso poder espumante presentado por los detergentes no iónicos, los cuales poseen sin embargo un elevado poder detergente. La espuma es pues una manifestación de la actividad superficial de la solución, y su misión dentro del proceso de lavado es la de transportar partículas sólidas ó líquidas en la película de las burbujas, lo cual será de elevada eficiencia siempre y cuando que se efectúe el lavado de forma que no exista un contacto íntimo entre la capa de espuma y el material a lavar. En caso contrario, el poder detergente de la espuma es muy discutible, siendo considerablemente disminuido en el caso de lavados giratorios.

Hay dos características de la espuma que conviene saber determinar; la cantidad de espuma formada y su permanencia.

Existen varios procedimientos para la determinación del poder espumante de las soluciones detergentes, basados todos ellos, en producir la del líquido y medir la cantidad de espuma formada. Sin embargo, se diferencian en la forma de

producir la espuma, y de medirla.

Citaremos entre ellos el de Stiepel, en el que se usa un matraz especial, agitándose a mano durante media hora, y midiéndose la disminución del volumen de solución detergente. Otro método, consiste en medir la altura de espuma formada en un cilindro, en el interior del cual, se mueve un émbolo agujereado; y el de Ross-Miles, que pasamos a describir a continuación por ser el más empleado actualmente.

PROCEDIMIENTO DE ROSS-MILES.

El fundamento de este aparato consiste en el hecho de que al verter una solución detergente (de baja tensión superficial) produce espuma; la cual se mide por la altura alcanzada.

Para ello se utiliza un tubo de 5 cm de diámetro y 90 cm de altura, cerrado por la parte inferior al cual se inserta en su parte superior un recipiente que contiene 200 c.c. de solución al ensayar. Al dejar caer la solución al interior del tubo se produce espuma, de la cual, como se ha indicado se mide la altura. Para evitar errores debidos a diferencias de temperatura, el tubo va inserto en el interior de otro, circulando entre ambos agua para mantenerla constante.

Este método tiene la ventaja, frente a los otros de eliminar los errores debidos al factor humano, puesto que la agitación del líquido se efectúa por la fuerza de la caída del líquido, no interviniendo el operador. Además permite estudiar el comportamiento de los agentes tensoactivos a diferentes temperaturas, que fácilmente son mantenidas constantes.

4.6 EMULSIFICACION.

Recibe el nombre de emulsión aquel sistema constituido por un líquido, fase dispersa, dispersado en gotas en otro, fase contínua. Los dos líquidos típicos de las emulsiones - - importantes desde el punto de vista detergente, son el aceite y el agua. La fase acuosa son las soluciones detergentes - - empleadas en el lavado y la aceitosa puede ser cualquiera de los líquidos que se encuentran en las impurezas que acompañan a las fibras.

Las emulsiones de agua y aceite, figura 18, pueden - ser de dos tipos:

1.- Las denominadas "aceite en agua" son aquellas que poseen el aceite como fase dispersa, siendo las más - - importantes desde el punto de vista del lavado.
2.- Las llamadas "aguas en aceite" tienen el agua como - fase dispersa y si bien no se presentan usualmente en los procesos detergentes es conveniente tratarlas con alguna extensión por ocurrir a veces, el paso de las del primer tipo a las del segundo.

El cambio de un tipo en el otro recibe el nombre de inversión y al presentarse, la fase dispersa pasa a ser fase - contínua y viceversa.

Para lograr una emulsión estable es necesario la presencia de un tercer componente en la emulsión. Dicha sustancia recibe el nombre de emulgente o emulsificador y puede ser una sustancia líquida o sólida, siendo la más empleada los jabones y los detergentes sintéticos. No quiere ello decir que no se pueda formar una emulsión sin el concurso de un emulgente, pero para ello se necesita comunicar al sistema una gran cantidad de energía mecánica, y una vez formada la emulsión y eliminada la acción mecánica, aquélla pierde su estabilidad, desa

pareciendo al cabo de pocos momentos. Una de las condiciones fundamentales de una emulsión es su estabilidad.

La misión desempeñada por el emulgente es la de disminuir la tensión interfacial entre la fase acuosa y la aceitosa facilitando de este modo, el que las gotas de aceite puedan subdividirse en otras más pequeñas, hasta llegar a poseer un tamaño de 10^{-5} cm de diámetro, que es considerado por - - - Clayton como indicio de que la emulsión ha sido bien formada. Esta disminución del diámetro trae consigo un aumento considerable en la superficie específica (superficie/volumen) del líquido dispersado, la cual debe ser unas 10 000 veces superior a la original para que se formen verdaderas emulsiones. Cuando se cumplen las condiciones especificadas por Clayton la - - superficie del líquido dispersado es de 600 000 cm^2 por c.c. de líquido disperso.

Una vez que la emulsión se ha efectuado, el principal problema estriba en la estabilización de la misma. La estabilización se obtiene cuando no se pueden unir las gotas del disperso y no puede existir una reversión de las fases, por - ejemplo, evitar que una emulsión tipo "aceite en agua" se convierta en "agua en aceite".

Varios son los factores que tienden a disminuir la estabilidad de la emulsión, siendo los principales los que se citan a continuación:

A.- La diferencia entre los pesos específicos entre la fase - aceitosa y acuosa. Para contrarrestar dicho efecto, es - - necesario reducir la diferencia entre los pesos específicos de las fases contínua y aceitosa, aumentando la viscosidad de la fase contínua o de la emulsión total, o bien - ejercer una acción mecánica continuada sobre la emulsión. La primera de las soluciones es a veces difícil de efec -

tuar, debido a las condiciones en que se efectúa el proceso - de lavado, por lo que es más aconsejable el empleo de la agitación mecánica.

B.- La fuerza de atracción o de unión entre las gotas que forman la emulsión; esta fuerza de atracción es una manifestación de la elevada energía libre superficial del sistema, ya que la tendencia natural de las gotas es la de - - unirse entre sí para reducir su superficie y restaurar el estado original. La estabilidad de las emulsiones a la - unión depende, entre otros, de dos factores principales:

1.- De la carga eléctrica transportada por el - - aceite.
2.- Y de la formación de una película alrededor - de la gota de aceite.

La carga eléctrica transportada por la gota de aceite puede atribuirse a una película de iones en la superficie de la gota o a una absorción de iones por la fase contínua; - el signo de la carga de las gotas de aceite en el agua es negativo y la repulsión que se crea entre ellas tiende a dificultar la tendencia a la unión. La formación de una película de detergente que recubre la gota de aceite, es tal vez una - de las causas más efectivas que tienden a impedir dicha unión.

Esta película se forma a expensas del detergente - - existente en la emulsión o por el que se crea a consecuencia - de un proceso de saponificación espontánea entre los vigorizantes alcalinos y el aceite; la concentración del detergente - - debe ser lo suficientemente elevada, al principio para rodear a las gotas de aceite de una película de detergente que a - - modo de una cutícula impermeable de protección, evite el que aquéllas se unan.

En la figura 19 se representa la disposición del detergente en una emulsión del tipo "aceite en agua".

Otras de las causas que tienden a disminuir la estabilidad de las emulsiones es el llamado fenómeno de inversión de fase. Dicho fenómeno se presenta con bastante frecuencia en los procesos de lavado, en donde se emplean jabones y aguas que contienen sales cálcicas o magnésicas. La inversión de la emulsión tiene su origen en la diferente disposición de las cadenas grasas de los jabones sódicos y cálcicos, ya que en el caso de los jabones cálcicos, la curvatura de la membrana con respecto al agua es invertida debido a la presencia de dos cadenas grasas en la molécula de jabón, tal como puede apreciarse en la figura 20.

Como consecuencia de la inversión de la fase se originan gran serie de dificultades en los procesos de lavado, ya que a más de la formación de jabón cálcico insoluble que se deposita sobre la fibra nos encontramos con el aceite que pasa a la fase externa, sobrenadando en la solución detergente y redepositándose sobre la fibra.

La presencia de vigorizantes en las soluciones detergentes incrementan el poder emulsionante de éstas, ya que por una parte pueden dar origen a procesos de saponificación espontánea que incrementando la riqueza del detergente en la solución, favorece a un mayor recubrimiento de la gota de aceite; por otro lado, la modificación de la naturaleza eléctrica de la solución, también contribuye a aumentar el poder de separación entre las partículas de aceite.

Entre todos los vigorizantes, el que da soluciones detergentes con mayor poder de emulsión es el silicato sódico (relación Na_2O/SiO_2 igual a tres). Una solución detergente cuya relación entre jabón y silicato sea 1/4 posee excelentes propiedades emulsionantes, superiores a las que se pueden encon-

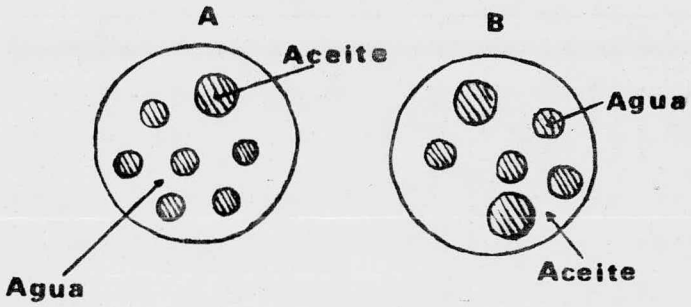


Figura 18

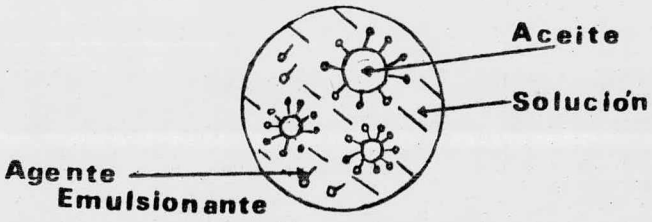


Figura 19

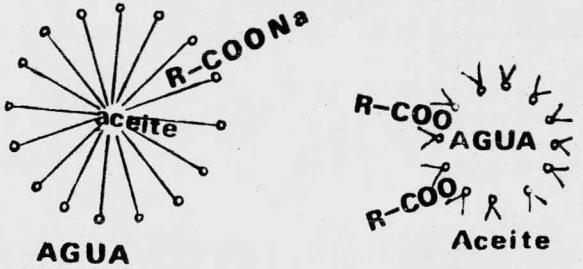


Figura 20

trar mezclando la misma cantidad de jabón con otros vigorizantes.

/El poder emulsionante de una solución jabonosa vigorizada disminuye según el vigorizante empleado, en el orden decreciente/que se indica: silicato sódico, hidróxido de sodio, fosfato trisódico, hidróxido de amonio, carbonato de sodio y bórax, pero siempre es superior al presentado por la solución detergente sin vigorizar.

Aunque la mayoría de las emulsiones que se presentan en los procesos de lavado son del tipo O/W ("aceite en agua"), es conveniente conocer los procedimientos usuales de que nos podemos valer cuando deseemos analizar el tipo de emulsión con que trabajamos. Los más empleados son el de indicador y el de la gota de líquido.

En el procedimiento del indicador se emplea el rojo Sudán 3B como índice que nos indique cual es la fase evolvente. El colorante finamente pulverizado se vierte sobre la emulsión, agitándose a continuación y dejándose unos minutos en reposo; si el colorante ha sido disuelto y la emulsión presenta una coloración rojiza nos encontramos en presencia de una emulsión tipo W/O; si el colorante se presenta agrupado en la fase externa la emulsión es del tipo O/W. El método de la gota de líquido consiste en añadir a la emulsión una gota de aceite, éste se difunde rápidamente, lo que no ocurre en el caso de que sea la solución jabonosa la que se añadió; si la emulsión es de naturaleza O/W las manifestaciones anteriores se producen en sentido contrario.

La eficiencia de un agente emulsificante puede ser determinada adoptando una mezcla standard de agua/aceite y una técnica standard, y observando las propiedades de la emulsión resultante. Estas propiedades se pueden determinar observando

el tamaño de la partícula de aceite emulsionada por el microscopio y viendo si su tamaño está próximo a los valores citados por Clayton; la variación del tamaño de la partícula de aceite con ralación al tiempo será un índice de la estabilidad de la emulsión. Otras determinaciones están fundamentadas en la relación que existe entre la viscosidad de la emulsión y su estabilidad.

Gray y Southwick han usado con este fin un movilómetro. Este aparato consiste en un cilindro metálico y hueco de 22.5 cm de alto y 3.75 cm de diámetro, y de un vástago metálico construído con alambre delgado, provisto en su parte inferior de un disco perforado que ajusta exactamente en el interior del cilindro, y de una plataforma en su parte superior que puede cargarse con pesos diferentes. Para determinar la viscosidad o consistencia de una emulsión, se coloca un peso en la plataforma y la emulsión en el cilindro. El tiempo que emplea el disco perforado en recorrer una altura determinada es una medida de la viscosidad, siendo tanto más perfecta la emulsión cuanto mayor sea este tiempo.

La emulsificación de las grasas o ceras que acompañan a las fibras textiles por las soluciones detergentes, es uno de los fenómenos que intervienen de forma más activa en los procesos de lavado, siendo absolutamente necesario el que las emulsiones formadas en el transcurso del proceso detergente sean estables durante aquél, pues una pérdida de su estabilidad da origen a una redeposición de las impurezas sobre la fibra, que no sólamente anula la acción del lavado, sino que mancha a la fibra de una forma, que la eliminación posterior de la impureza redepositada es mucho más difícil que cuando se trata de eliminarla en su estado primitivo.

4.7 DETERGENCIA.

Todo proceso que da lugar a la eliminación de una impureza, ha sido definido como detergente. Sin embargo, en una definición más amplia, se conocen como tales a aquellos en los que intervienen en la eliminación agentes tensoactivos, u otros cuerpos que pueden dar lugar a fenómenos de tipo tensoactivo, que coadyuven a la eliminación de la impureza.

Para poder estudiar adecuadamente un proceso detergente es necesario que consideremos los componentes que intervienen en el sistema, ya que según sea la naturaleza de ellos, así será necesario plantear el método a seguir para la eliminación de las impurezas. Como componentes fundamentales de un sistema a considerar, y que después nos darán la pauta para establecer el proceso detergente más adecuado, tenemos a la impureza de la fibra.

Es necesario el conocimiento de la naturaleza de la primera, a fin de saber cuales son sus propiedades y como tenemos que actuar para eliminarla con rapidez y economía, pues si por ejemplo, existen impurezas solubles en agua, debemos emplear ésta a la temperatura adecuada (la de máxima solubilidad de la impureza) para eliminarlas, con lo cual tendremos un proceso económico y rápido lo que probablemente no sucedería si empleásemos una solución jabonosa, a temperatura diferente de la conveniente para la máxima solubilidad.

Por otra parte, la naturaleza de la fibra nos marca unas limitaciones en las condiciones del medio empleado para efectuar la detergencia, que deberán estar de acuerdo con la sensibilidad de la fibra, a fin de que no resulte perjudicada en el transcurso del proceso detergente.

Basado en esta correspondencia que tiene que existir

entre naturaleza de las impurezas a eliminar y la de la fibra, es por lo que se preconizan el uso de determinados tipos de ensimajes y encolados, cuando nos encontramos con fibras que tienen una gran sensibilidad, y que si se tuviera que someter a procesos detergentes enérgicos, resultarían extraordinariamente perjudicadas; así resulta poco menos que imposible el eliminar, por los procedimientos usuales, un encolaje de un aceite axidado en un artículo de rayón acetato, puesto que para ello sería necesario operar en unas condiciones que nos producirían una grave alteración en la fibra.

Las anteriores consideraciones nos llevan a conceptuar como necesario, el que se conozca la clase de encolado o impureza a eliminar, antes de establecer cualquier procedimiento de lavado, y conjuntamente con este dato y la naturaleza de la fibra, establecer cual es, dentro de los procedimientos usualmente empleados, el más conveniente, o bien el poder fijar las bases para un estudio adecuado. La necesidad de proceder así es cada día más acentuada, ya que las mezclas de diversas fibras y el empleo de nuevos agentes de encolado obligan a una constante vigilancia de ambos aspectos, cuando se desea efectuar su detergencia en forma adecuada.

IMPUREZAS A ELIMINAR.

Para efectuar una clasificación de las sustancias que impurifican las fibras textiles, independiente del origen de aquellas, creemos que la forma más adecuada de proceder es la de agruparlas con arreglo a su solubilidad en agua y a su reactividad con las soluciones detergentes, pues de esta forma, aquéllas que sean solubles en dicho líquido, no necesitan del concurso de ningún agente tensoactivo y las que no cumplen dicha condición, necesitarán de agentes que bien reaccionando con ellas según su afinidad química, o bien captándolas en virtud de fenómenos físicos nos den una idea del fenómeno preponderan

te en su eliminación.

Fundamentados en el anterior criterio, exponemos a continuación la clasificación de las impurezas, desde un punto de vista general, lo cual no será obstáculo para examinar la específica de cada fibra.

a.- SUSTANCIAS ORGANICAS E INORGANICAS SOLUBLES EN AGUA.

Son fácilmente eliminables por medio del agua, si bien la introducción de agentes tensoactivos, pueden acelerar el proceso de lavado, al aumentar la capacidad de humectación del agua. Durante su eliminación no presentan tendencia a redepositarse, siempre que los aclarados se efectúen convenientemente. La temperatura del lavado influye considerablemente en la rapidez y eficacia del mismo, debiéndose trabajar a la máxima solubilidad de las impurezas.

Sustancias inorgánicas solubles, las encontramos en las impurezas naturales de la fibra de algodón, en forma de sales sódicas, potásicas y magnésicas, y en la fibra de lana como constituyentes de la suintina.

Sales orgánicas solubles, tales como acetatos, oxalatos, conjuntamente con compuestos potásicos de ácidos grasos superiores, existen también en la suintina de la lana, dando origen, a consecuencia de su solubilidad y de sus propiedades detergentes, al procedimiento de lavado Duhamel.

b.- SUSTANCIAS ORGANICAS FACILMENTE SOLUBILIZABLES

Incluímos aquí a aquéllas que si bien no se solubilizan en agua directamente, pueden efectuarlo cuando se han transformado por el concurso de agentes, principalmente enzimáticos, en compuestos solubles en agua. Dentro de esta subdi-

visión, podemos incluir las féculas, almidones, mucílagos, -- albúminas, gelatinas, etc. Son condiciones fundamentales para su completa eliminación, el que se trabaje a las temperaturas y pH indicados para cada uno de los fermentos empleados, siendo necesario un buen aclarado final que elimine el compuesto - solubilizado.

c.- SUSTANCIAS INORGANICAS INSOLUBLES EN AGUA.

Dentro de esta clasificación se pueden establecer - dos grupos, según sean o no transformables en compuestos solubles. El primero de ellos, comprende los compuestos cálcicos, magnésicos, férricos, cúpricos, alumínicos, etc, que bien pueden acompañar a la fibra como impureza natural, en cantidades que no merecen consideración, o bien se presentan a consecuencia de procesos mal conducidos, o como manchas accidentales. - Así, en caso de trabajar con aguas excesivamente calcáreas, - existirá una gran propensión a la deposición de carbonato cálcico sobre la fibra; y por otra parte, también es conocida la frecuencia con que aparecen manchas de hierro o de cobre cuando las instalaciones no reunen las debidas condiciones.

La eliminación de estas impurezas reviste a veces - gran dificultad, ya que para transformarlas en cuerpos solubles es necesario el recurrir a procedimientos químicos enérgicos, que a veces perjudican las propiedades de las fibras; debe - tomarse siempre como norma, la transformación del compuesto - en la sal más soluble; así, en el caso de la presencia de carbonato cálcico, se transforma éste en cloruro por la acción - del ácido clorhídrico diluido en caliente, y cuando se trata - de eliminar manchas de hidróxido cúprico, se convierte éste en cianuro de cobre por tratamiento del textil con cianuro potásico.

Las sustancias inorgánicas que no son capaces de - -

reaccionar químicamente, dentro de las concentraciones de los agentes químicos que se pueden emplear en presencia de las fibras textiles sólo pueden ser eliminadas por la presencia de disolventes adecuados, o en virtud de los fenómenos estudiados y que en conjunto forman el ciclo detergente de un proceso.

Así, la deposición del polvo atmosférico, de tanta importancia en el caso de algunas fibras sintéticas, sólo es factible el eliminarla a través del efecto dispersante y estabilizante de las soluciones detergentes, requiriéndose el concurso de disolventes especiales, cuando la cantidad de partícula carbonosa (polvo de carbón) es muy elevada.

d.- SUSTANCIAS ORGANICAS INERTES E INSOLUBLES EN AGUA.

Comprende este grupo una gran cantidad de compuestos que deben ser eliminados en el proceso detergente y que se caracterizan por no reaccionar ni con los detergentes ni con los vigorizantes.

Se encuentran estas sustancias, tanto acompañando a las fibras naturales como por ejemplo los alcoholes y grasas existentes en el algodón, lana y seda, como adicionadas posteriormente durante los procesos de manufacturación, bien como agentes de ensimado (lana) o a consecuencia de anomalías en la fabricación, tales como manchas de aceites minerales, parafina, etc. Hemos de indicar que la reactividad de algunas grasas se logra con un medio alcalino adecuado y con el concurso de la temperatura, por lo que en algunos casos deben ser consideradas en el grupo siguiente.

La eliminación de estas impurezas suele efectuarse en virtud de las propiedades de absorción, emulsionamiento, dispersión y estabilización de las soluciones detergentes, necesitando el concurso de una acción física o mecánica para su separa -

ción de la fibra y estabilización en la solución detergente. En algunos casos, principalmente cuando se trata de eliminar - parafinas, el poder detergente de las soluciones debe incrementarse mediante la ayuda de disolventes para que la eliminación sea completa.

e.- SUSTANCIAS ORGANICAS REACTIVAS E INSOLUBLES EN AGUA.

Quedan incluidas aquí aquéllas grasas vegetales y - - animales fácilmente hidrolizables por la alcalinidad de las - - soluciones detergentes, y los ácidos grasos. Entre las primeras tenemos como ejemplo característico a la oleina, la cual en presencia de una solución de carbonato sódico, se hidroliza - con saponificación del ácido graso y abundante formación de - - jabón, hasta el punto de que los tejidos con ensimaje de oleina pueden ser lavados con el único concurso del carbonato sódico.

En las otras grasas y ácidos grasos la formación del jabón no es tan acentuada, por lo que si bien la saponificación tiene una gran influencia en la eliminación de la impureza, - - también es necesario considerar los efectos de emulsionamiento y estabilización, como puntos fundamentales del proceso detergente.

La forma como están unidas las anteriores sustancias a las fibras, tiene una gran importancia en su eliminación, y depende tanto de la naturaleza de la impureza como de las características de la fibra. Así es de sobra conocido el hecho de - que la fibra de lana se ensucia menos que la de algodón, y que algunas fibras sintéticas con elevada carga eléctrica, tienen una gran tendencia a absorber el polvo atmosférico.

ETAPAS DEL PROCESO DETERGENTE (DETERGENCIA).

Básicamente, todo proceso detergente puede dividirse en tres partes o subprocesos:

a.- Separación de la impureza de la fibra.
b.- Dispersión de la impureza en la solución deter - gente.
c.- Estabilización de la impureza dispersada.

Esta subdivisión es de carácter ordinal, pues para - que la impureza se disperse en la solución detergente, primeramente ha debido separarse de la fibra. Sin embargo, si bien es necesario el que se cumpla el orden indicado, no quiere ello - decir que no sea posible la coexistencia entre ellas, ya que lo más frecuente, es que mientras que unas impurezas estén separándose de la fibra, otras estén dispersándose, y otras se hallen ya dispersas completamente.

a.- SEPARACION DE LA IMPUREZA DE LA FIBRA.

La separación de la impureza de la fibra, es en sí un problema bastante complejo, ya que para enjuiciarlo debidamente es necesario considerar la naturaleza de la impureza, la forma de unión entre ella y la fibra, y la acción de la solución - - detergente sobre cada una de ellas y sus interfases.

Para aquellas impurezas que son completamente solu - bles, en el agua, o fácilmente transformables en sustancias - - solubles sin el concurso de los agentes tensoactivos, la separación se verifica por simple disolución, y si bien esta acción - es de extraordinaria importancia en la eliminación de determinados encolados, su simplicidad técnica hace que no merezca una consideración muy detallada.

Si las sustancias que impurifican la fibra no son solubles en el agua, puede ocurrir el que ellas sean o no reactivas con la solución detergente. En el primero de dichos casos, la reactividad química tiene una gran influencia sobre la separación de la impureza, tal como ha sido demostrado por Jackson

FACULTAD DE QUIMICA - U.N.A.M. - D.F. - BIBLIOTECA

y Shorter: así, la neutralisación de un ácido graso por el vigorizante alcalino, o la saponificación de la oleina por el carbonato sódico, da origen a la formación de un jabón completamente soluble, que además es extraordinariamente efectivo para eliminar otras manchas, por formarse sobre la misma impureza.

Ejemplos de este tipo los encontramos en el descrudado del algodón y lavado de hilados y tejidos de lana, en donde la existencia de ácidos grasos y grasas fácilmente saponificables, conjuntamente con la presencia de un agente alcalino en el baño detergente, da origen a la formación de jabones que coadyuvan a la separación y eliminación de la impureza de la fibra.

Cuando las impurezas no reaccionan con la solución detergente, Keghel considera que el detergente actúa sobre el soporte más bien que sobre la impureza. La solución detergente es embebida por la fibra, adheriéndose a ella, y socavando la zona de contacto entre la impureza y la fibra, de forma tal que por posterior agitación mecánica, la impureza es separada del textil.

Dicha teoría no es del todo concebible, ya que se cree que el detergente es prontamente absorbido por la superficie de la impureza, pues de otra manera no sería posible el realizar el pronunciado descenso de la energía libre de superficie, que ayuda mucho a efectuar una buena emulsificación.

A nuestro modo de ver, tanto la fibra como la impureza absorben el detergente, reduciendo ambas su energía superficial, de tal forma que el descenso de la actividad superficial por unidad de tiempo, es inferior en la impureza que en la fibra, pues de otro modo no se podría explicar, el que la impureza se fuese recogiendo sobre la fibra hasta llegar a la formación del glóbulo, tal como puede apreciarse en las figuras 21

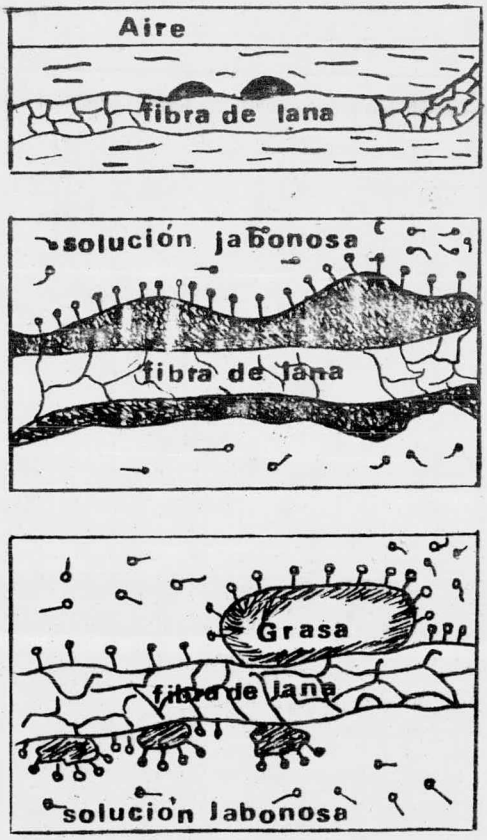


Figura 21.- Esquematización de la formación del Glóbulo; fase inicial e intermedia

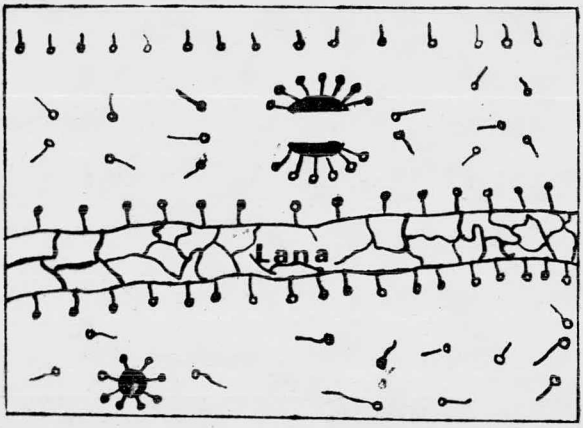


Figura 22.- Esquematización de la formación del Glóbulo, fases finales

y 22, entresacadas de un estudio de Adams sobre la eliminación del aceite de la fibra de la lana.

Como puede apreciarse, el detergente recubre a la impureza y a la fibra, llegando en su fase final a formar una gota sobre la fibra, que es repelida de ésta en virtud de una repulsión eléctrica y con la ayuda de la agitación mecánica. Esta disposición del detergente en la superficie de la impureza y de la fibra es también válida si la impureza es reactiva, pues entonces parte del detergente se forma a expensas de la misma y adopta su correspondiente orientación en la interfase.

Durante la etapa de separación de la impureza, posee gran importancia el que el textil pueda humectarse rápidamente, ya que de esta forma absorberá más rápidamente la solución detergente y contribuirá a una rápida separación. La mayor capacidad humectante de las soluciones detergentes en comparación con las del agua sola, favorece el que se cumpla la anterior condición en mejores condiciones.

b.- DISPERSION DE LA IMPUREZA EN LA SOLUCION DETERGENTE.

La dispersión de la impureza insoluble, empieza cuando ésta rompe su enlace con el tejido y acaba cuando está completamente dispersa en el seno de la solución detergente. Como hemos indicado anteriormente, el límite de separación entre la primera fase del proceso detergente y la segunda no está muy definido, y las condiciones bajo las cuales se efectúa la separación tienen una notable influencia sobre la dispersión.

En esta segunda etapa, ejerce un papel preponderante la tensión interfacial existente entre la impureza eliminada y la solución detergente, ya que debiéndose efectuar dicha dispersión en virtud de un proceso de disgregación del glóbulo -

separado de la fibra, aquélla se efectuará con mayor facilidad cuando la tensión en la interfase sea mínima, ya que entonces la energía mecánica necesaria para la separación queda extraordinariamente reducida. Se puede demostrar fácilmente que cuando se reduce la tensión interfacial entre el aceite y el agua, a 1 dina/cm, la energía mecánica que es necesario suministrar al sistema para lograr una emulsión perfecta es de 1/47 de la necesaria para llegar a la formación de la emulsión sin la presencia del agente emulsionante.

La influencia de la naturaleza de la impureza es considerable y aquéllas que son hidrofílicas o que durante el proceso de separación se han convertido en tales, son más fácilmente dispersadas que las que son de constitución hidrofóbica, las cuales siempre necesitan una mayor aportación de agente emulgente para lograr una buena emulsificación.

Hemos indicado anteriormente, la necesidad de suministrar energía mecánica al sistema a fin de lograr una perfecta dispersión. Ello es de extraordinaria importancia dentro de los procesos detergentes textiles, ya que la mayoría de las operaciones de tipo detergente se efectúan con movimiento relativo entre el textil y la solución detergente, y por consiguiente siempre que podamos aumentar la intensidad de éste, sin perjudicar la materia tratada, favorecerenos la formación de la dispersión.

Otra acción que interviene en la dispersión, es la peptización de ciertas impurezas de tipo albuminoideo. Estas sustancias son susceptibles de peptizarse, dispersándose al estado de coloide sol y manteniéndose en esta forma durante el ciclo del proceso detergente.

c.- ESTABILIZACION DE LA IMPUREZA DISPERSADA

Una vez ha sido lograda la dispersión de la impureza

en la solución detergente, hemos de conseguir el que dicha - - dispersión sea completamente estable, ya que en caso contrario, la impureza se volverá a depositar sobre la fibra. Ello nos - - lleva a considerar un aspecto muy importante de la detergencia, conocido bajo el nombre de redeposición, en donde se estudian, las causas y efectos de la pérdida de estabilidad de las emul - siones.

La causa principal de la pérdida de la estabilidad es la insuficiencia de detergente en la solución de lavado. Esta insuficiencia puede tener por origen, la absorción del deter - gente por la fibra, la dilución del baño detergente, y la in - versión de la fase.

El primero de dichos casos se presenta cuando los pro cesos de lavado son muy largos y la fibra presenta afinidad - por el detergente; ello trae consigo una absorción del deter - gente situado en la interfase y una mayor tendencia a reunirse entre sí las impurezas dispersadas, con la subsiguiente redepo sición de las mismas sobre la fibra; este tipo de pérdida de - la estabilidad no es muy frecuente en la mayoría de los casos. La dilución del baño detergente, puede dar origen a una rede - posición sobre la fibra, sobre todo en los procesos de aclarado y cuando la cantidad de detergente empleado no ha sido - - considerable.

Por último, la inversión de la fase es un fenómeno - muy característico cuando se efectúan los lavados o aclarados con aguas calcáreas, dando origen a la formación de un jabón cálcico o magnésico insoluble en agua y con afinidad por la - fase aceitosa, con la que conjuntamente se redeposita en la fibra.

Tanto si la redeposición se efectúa por una u otra de las causas citadas, el efecto producido es una fibra nuevamente manchada y de forma tal que esta nueva mancha resulta adherida

mucho más intensamente que la primitiva, hasta tal punto, que su eliminación es mucho más difícil que cuando se trata de -- impureza inicial. Por ello resulta mucho más difícil la detergencia de un textil mal lavado en principio, que al efectuar la eliminación de las impurezas que contiene en estado inicial.

Cuando la presencia de una gran cantidad de impurezas a eliminar haga preveer la posibilidad de la redeposición, es conveniente adoptar la técnica de los lavados múltiples, que - consiste en efectuar varios lavados consecutivos de poca dura - ción, a fin de que la impureza no tenga tiempo de redepositarse sobre la fibra. De dicha técnica se hace uso muy frecuente en - el lavado de artículos de lanería que desprenden una gran can - tidad de aceite y colorante, pues si no se procediera de esta - manera, el colorante desprendido sería nuevamente absorbido por la fibra en lugares que podrían perjudicar a la uniformidad del artículo.

La adopción de este procedimiento de lavado da origen a mayor gasto de detergente, pero es la única solución para -- cuando se presentan tales casos. A veces, también se pueden -- usar productos, que absorbidos por la fibra y la impureza dis - persada les comuniquen una carga eléctrica elevada incrementando la repulsión entre ambas; una de dichas sustancias es la -- carboximetilcelulosa, la cual añadida a los baños detergentes, disminuye y hasta anula la redeposición de las impurezas sobre la fibra.

EVALUACION DEL PODER DETERGENTE.

Es de gran importancia para el técnico y el investi - gador, el poder determinar el poder detergente de una solución de lavado, ya que son muy numerosos los productos que como -- tales se encuentran actualmente en el mercado y es necesario - el poder dictaminar cual de ellos es el más idóneo para la --

operación a que lo queremos destinar.

Como es natural, la forma de encauzar los ensayos, dependerá del fin que se pretenda obtener con los mismos, y mientras para uno meramente industrial no será necesario el efectuarlos bajo unas condiciones de control rigurosa, para otros de índole investigadora, será preciso el llegar a un grado de seguridad en las determinaciones que haga imprescindible el empleo de técnicas operatorias perfectamente controladas. En vista de esta diferente necesidad en el grado de apreciación, se han dividido los ensayos para la evaluación del poder detergente en las siguientes categorías:

A.- Ensayos prácticos.
B.- Ensayos semiprácticos.
C.- Ensayos artificiales.

Los ensayos de tipo práctico son los más usuales en la industria del lavado y tintorerías, practicándose en las mismas máquinas de la fábrica y con los artículos empleados corrientemente. Como es natural, las condiciones bajo las que se efectúan no son rigurosamente exactas y por ello sus resultados, si bien son utilizados bajo el aspecto industrial, no lo son para poder sentar unas bases de estudio. Generalmente se efectúan para sustituir productos, implantar nuevos procedimientos de trabajo y mejorar la calidad de los artículos, todo ello desde un punto de vista industrial.

El ensayo semipráctico, también corriente en aquellos establecimientos industriales, que deseen un conocimiento más profundo acerca de productos y procedimientos, suele efectuarse en el laboratorio con máquinas piloto o ligeras especialmente para efectuar pruebas detergentes, y con muestras de los tejidos que usualmente se operan en la fábrica; al no estar completamente controladas la cantidad y calidad de impu-

reza depositada sobre las muestras, no se pueden deducir unas conclusiones exactas.

El ensayo artificial se practica para determinar de una forma exacta el poder detergente de un producto o una solución de lavado. Es el tipo de ensayo empleado por los fabricantes de productos detergentes para justipreciar la calidad de un producto, si bien también se ejecutan cuando se desea efectuar investigaciones en el campo de la detergencia. Para practicarlo se usan muestras manchadas artificialmente, de tal forma que es posible el controlar la cantidad de impureza en cada una de ellas; las máquinas empleadas son diseñadas especialmente para efectuar las pruebas de lavado.

Ante la imposibilidad de citar detalladamente cada uno de los tipos de ensayos especificados, debido al carácter general de la obra, y siendo esta de índole eminentemente técnica, nos limitaremos a indicar de forma más explícita los ensayos de tipo práctico, dejando en forma resumida los otros dos tipos que por ser más rigurosos, no son tan necesarios para el desenvolvimiento técnico de una tintorería o lavandería.

A.- ENSAYOS PRACTICOS.

Hemos indicado anteriormente que tienen por misión la de estudiar nuevas fórmulas de lavado desde un punto de vista industrial, bien sea para efectuar pruebas con nuevos detergentes bien para mejorar rendimientos de producción, o para estudiar nuevos sistemas de trabajo que tengan una notoria influencia en la calidad de los acabados.

Al enfocar el planeamiento de un ensayo de esta clase, hemos de analizar detalladamente cual es el fin que pretendemos con el mismo, pues si este es una mera sustitución de un producto por otro, el factor económico es de gran importancia

y los ensayos deberán plantearse de forma que las nuevas fórmulas a estudiar resultan al mismo precio o más económicas que aquellas que intentamos sustituir; si lo que deseamos conseguir es un mejoramiento en la calidad del lavado, el factor económico es en cierto modo secundario, siempre y cuando que dicho mejoramiento nos compense el encarecimiento operado por el nuevo procedimiento.

Establecido el objeto del ensayo, la ejecución de este comprende varias etapas, que son:

1.- Fórmulas a estudiar.

Basados en las características de la que se emplee antes de la modificación y teniendo en cuenta el objeto del ensayo, se propondrán dos o tres fórmulas de lavado, que a buen juicio cumplan aproximadamente los requisitos exigidos en calidad y precio.

2.- Ensayos físico-químicos de laboratorio

Se preparan unas soluciones que contengan los productos indicados en las nuevas fórmulas y otra con los empleados antes de la sustitución. A continuación se procede a determinar las características fisicoquímicas de todas ellas, cuyos resultados nos indicarán las mejoras introducidas entre las nuevas fórmulas y la antigua, por ejemplo, si tienen mejor poder dispersante, si son más humectantes, etc. Las características que son conveniente determinar, bajo las normas dadas anteriormente, son las siguientes:

a.- Grado y permanencia de la espuma.
b.- Resistencia a las sales cálcico-magnésicas.
c.- Poder de dispersión para los jabones insolubles.
d.- Poder de humectación.
e.- Poder emulsionante para aceites.

f.- Estabilidad a los ácidos y a los álcalis.
g.- pH de la solución de lavado.

Con los valores obtenidos se puede seleccionar la - que sea más adecuada para nuestro objeto y que presente ventajas o similitud con la ya empleada. Es necesario indicar, que si bien estas características nos dan una idea del comporta - miento detersivo de una solución, no quiere ello decir, que - podamos prescindir de las pruebas de lavado para la adopción de la más conveniente, ya que la detergencia es el resultado - de factores tan complejos, que sólo pueden ser juzgados a través de la experiencia del lavado.

3.- Elección de los artículos para las pruebas.

Al efectuar la selección de las muestras para las - - pruebas de lavado en la planta industrial hemos de tener presente de elegir los tipos de artículos que sean más representativos de las diversas series que corrientemente se operan en la - fábrica.

Así por ejemplo, si se tratara de unos aprestos de - lanería, en donde se operarán diversas clases de artículos de estambre, lana de carda, regenerados, etc, sería necesario - efectuar una selección entre los más representativos de cada una de las clases indicadas; una vez determinados los tipos - sobre los que se efectuarán las pruebas de lavado, es necesario el que dentro de cada uno de ellos varias unidades (piezas madejas, etc) iguales, a ser posible pertenecientes a la misma partida ya que de esta forma tendremos la máxima regularidad - en la cantidad y calidad de impurezas a eliminar. De cada una de las clases elegidas, se separarán unas muestras para efectuar en el laboratorio la identificación de las impurezas.

4.- Elección de la maquinaria para efectuar los ensayos.

Para que la prueba industrial sea reproducible, es necesario que las máquinas con las que operaremos sean idénticas, como ello a veces es muy difícil de conseguir, aconsejan el que todas las pruebas se realicen en la misma máquina, y que cuando por razones de rapidez se necesite un acelerameinto en las pruebas, que las diferentes máquinas que se elijan sean todas de idénticas características.

5.- Pruebas industriales de lavado.

La manera de encauzar éstas dependerá del objeto perseguido con las mismas. Si lo que deseamos es una sustitución de fórmulas a igualdad de precio, es aconsejable seguir el mismo procedimiento que el empleado para la fórmula antigua, pero si hemos de introducir modificaciones, la naturaleza de éstas serán las que nos indiquen la marcha a seguir. Tanto en un caso como en otro, se debe tratar el mismo artículo con la fórmula antigua y la nueva propuesta, empleando idénticas o diferentes técnicas en la ejecución del lavado.

Durante el transcurso del lavado, se observarán todos aquellos aspectos que nos pueden dar una idea de la marcha del mismo, por ejemplo, si se forma espuma abundante, la persistencia de la misma, aspecto del baño detergente, tiempos de operación, dureza del agua empleada, etc. Una vez efectuadas las pruebas, se procede al secado de los artículos, para examinar posteriormente la calidad del proceso detergente.

6.- Determinación de la eficiencia detergente.

Las pruebas a que deben ser sometidos los artículos para poder evaluar la eficiencia del proceso detergente efectúa

do, pueden ser de tipo subjetivo u objetivo, según se efectúe dicha evaluación a través de una impresión sensorial o por - - procedimientos analíticos.

Para apreciar subjetivamente si las modificaciones efectuadas representan ventajas sobre los procedimientos existentes, hemos de comparar el aspecto visual, el tacto, capacidad de arrugarse, olor desprendido, etc, entre las pruebas - - efectuadas con el nuevo procedimiento y el antiguo. Como a - - través de las mismas no puede establecerse un criterio de comparación, a no ser que los resultados sean muy dispares, es - - necesario el recurrir a las determinaciones analíticas, para - poder establecer los valores oportunos en cada ensayo.

El método seguido varía según se trate de fibras - - - protéicas o celulósicas, ya que la eficiencia del procedimiento empleado se mide a través de las impurezas que permanecen en - las fibras. Así, en el caso de fibras celulósicas se acostumbra a determinar el diferente poder de humectación logrado por los dos procedimientos que se comparan, conjuntamente con el grado de blanco alcanzado; en algunos casos se determina la posible - presencia de los productos empleados en el encolado, cuya existencia se conoce por la identificación de impurezas efectuada - sobre la porción de artículo sucio, ya analizada.

De la apreciación de los valores obtenidos se pueden sacar las conclusiones oportunas, que nos señalen nuevas modi - ficaciones o que nos testifiquen la superior calidad de un procedimiento.

Si se trata de juzgar la eficiencia de un procedimiento sobre fibra o artículo de lana, lo más corriente es determinar la cantidad de grasa o aceite que permanece en la fibra o - el tejido, mediante extracción de la misma en el Soxhlet o por otros métodos más rápidos. También se investiga la presencia de jabones cálcicos o magnésicos.

Los ensayos de índole física no suelen pasar de las correspondientes pruebas dinamométricas y de recuperabilidad al arrugado, si bien en la mayoría de los casos, se prescindirá de ellas.

Para evaluar la eficiencia detergente sobre la seda natural, se hace uso de una mezcla de colorantes desarrollada por la British Cotton Industry Research Association conocida con el nombre de Shirlastain A, la cual tiñe diferentemente la sericina y la fibroina. Según la cantidad de sericina presente, la muestra quedará teñida con un matiz determinado y a través de unos tipos, se pueden establecer las comparaciones oportunas. Si se desea utilizar un medio más exacto se pueden determinar el contenido en sericina valorando el nitrógeno existente en el extracto acuoso.

De los resultados obtenidos en la primera serie de pruebas, se deduce la necesidad de efectuar o no cambios en las fórmulas, hasta llegar a obtener un resultado final que sea claro índice de que hemos conseguido el efecto que perseguíamos o que por el contrario, no es posible llegar a lograrlo. Si el resultado es positivo, conviene el llevar un riguroso control durante los primeros días de la puesta en marcha del procedimiento, a fin de asegurarnos su eficiencia y de los límites de seguridad que nos proporciona.

B.- ENSAYOS SEMIPRACTICOS.

Se ha indicado anteriormente que la ejecución de los ensayos semiprácticos, se lleva a cabo en instalaciones piloto y en condiciones más controladas que los anteriores, por lo que sus resultados son más constantes y permiten una relativa reproducibilidad.

La marcha seguida en su desarrollo es anóloga a la indicada para efectuar un estudio práctico, diferiendo tan sólo en las máquinas empleadas para efectuar los ensayos. Así suelen

emplearse pequeñas autoclaves para el descrudado del algodón, - desgrasadoras de tamaño reducido para estudiar los procesos de lavado sobre artículos de lanería, etc.

El resultado de la prueba se obtiene analíticamente, bien por ensayos de índole física, tales como humectabilidad, - capilaridad, etc o por determinaciones químicas, que nos indi - quen la cantidad exacta de impureza que todavía retiene la - - fibra.

Una vez en posición de los resultados, se compar n y se procede según se desprenda del examen de los mismos.

C.- ENSAYOS ARTIFICIALES.

En esta clase de pruebas, los tejidos son manchados - artificialmente con unas mezclas preparadas a base de una sus - tancia oleosa, un pigmento y un disolvente. Estas mezclas están standarizadas para cada fibra que se desee someter a la prueba de lavado, y su aplicación al tejido se efectúa siempre bajo - las mismas normas. Una vez el tejido ha sido manchado, se proce de a su lavado con solución objeto de examen, en unas máquinas especialmente diseñadas para la ejecución de esta clase de - - - pruebas. Los tipos más usados reciben diferentes nombres, - - - Launderometer, rueda de lavar, Deter-Meter, etc, en ella se - - introducen las muestras manchadas y la solución de lavado, efec tuándose éste a temperatura y agitación perfectamente regula - das.

Los resultados de las pruebas se juzgan a través de - medidas de reflactancia, y con ellos se hace un examen estadís- tico de las mismas, el cual nos indicará la eficiencia detergen te del producto empleado, así como la regularidad obtenida en - el transcurso de la experiencia. Los ensayos de este tipo son - muy laboriosos y deben efectuarse cumpliendo todas las normas a tal efecto dictadas, pues de lo contrario, los resultados obte - nidos son tan dispares, que las pruebas no pueden ser aceptadas.

4.8 BIODEGRADACION.

La biodegradación puede definirse como la destrucción de los compuestos químicos por los organismos vivientes.

Aunque todos los agentes tensoactivos son eventualmente destruidos por las bacterias, la velocidad de degradación es en ocasiones muy lenta y está íntimamente ligada con la estructuración química de la cadena alquilada unida al anillo bencénico en el ABS (alquilbencen sulfonato). En términos generales podemos decir, que a mayor ramificación de la cadena menor velocidad de biodegradación.

El agente tensoactivo usado en los detergentes en México presenta una cadena ramificada típica de la polimerización del propileno; es un tetrámero del propileno cuya velocidad de biodegradación es baja.

5.- CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS DE MANUFACTURA.

Como se ha hecho mención en este trabajo, el agente tensoactivo más usado en México para la formulación de detergentes es el dodecilbencen sulfonato de sodio, y por esta razón describimos su proceso de manufactura.

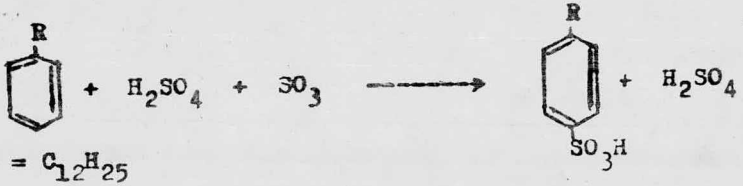
El proceso de la elaboración de detergentes sintéticos consta principalmente de cinco pasos u operaciones que son:

a) Sulfonación
b) Decantación
c) Neutralización
d) Mezclado
e) Secado

a) Sulfonación:

La sulfonación es la operación por medio de la cual se adiciona el grupo SO_3H a un carbono del anillo bencénico del dodecilbenceno, es decir, el óleum (como agente sulfonante) reacciona con el dodecilbenceno para formar el ácido dodecil bencen sulfónico, siendo la reacción altamente exotérmica, por lo que hay que abatir la temperatura para evitar la carbonización del producto y la formación de reacciones secundarias, la mayoría de las cuales son favorecidas por las altas temperaturas. Al producto se le denomina mezcla ácida por contener ácido dodecilbencen sulfónico, ácido sulfúrico residual no reaccionado y agua. Como el ácido sulfónico posteriormente se neutralizará, se requiere que esté en buen estado de pureza por lo que se le somete a una operación de separación, con el fin de eliminar el excedente de dodecilbenceno y óleum que no reaccionaron.

La reacción de sulfonación descrita es como sigue:



$R = C_{12}H_{25}$

Reacciona primeramente el SO_3 disuelto en el sulfúrico, y a continuación:

en la que interviene el ácido sulfúrico residual.

b) Decantación:

Para facilitar la operación de separación, primeramente se diluye la mezcla ácida con agua en operación continua, diluyendo el óleum excedente a una solución de ácido sulfúrico del 78 % de concentración, adecuada por ser de las menos corrosivas, y a la cual, el grado de separación se incrementa prácticamente en un límite de 77-78% de ácido sulfúrico.

La dilución del ácido es altamente exotérmica, y la temperatura de la dilución influye en la velocidad de separación, en el olor y color de la mezcla neutralizada, así como que aumenta la corrosividad del ácido.

Tanto en la sulfonación como en la dilución, hay variables que se deben controlar ya que repercuten directamente en la eficiencia de la operación, tales como: temperatura de reacción, tiempo de reacción, relaciones en peso de las sustancias reaccionantes y concentración de las sustancias. Estas variables definen características como: rendimiento de reacción, color y olor del producto final, etc.

Una vez diluida la mezcla ácida, ésta se separa en - dos capas por diferencia de densidades, siendo la capa inferior de ácido sulfúrico del 78% y la capa superior denominada mezcla ácida concentrada, a esta operación se le llama decantación.

Esta separación también puede hacerse por centrifugación pero presenta más problemas por la corrosividad.

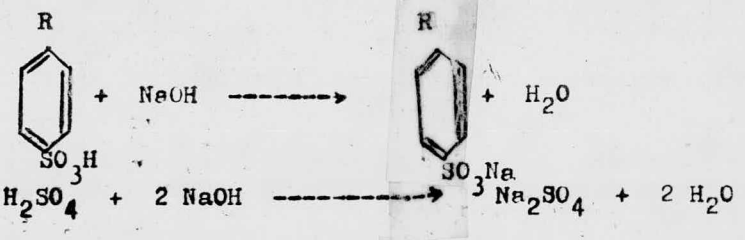
El ácido sulfúrico se extrae por la parte inferior - - del tanque de decantación y se almacena. La mezcla ácida concentrada se extrae por la parte superior del tanque y pasa al sistema de neutralización.

c) Neutralización:

La mezcla ácida concentrada en el sistema de neutralización reacciona con una solución de sosa cáustica al 40%, produciéndose la sal dodecilbencen sulfonato de sodio y agua; se - le agrega cierta cantidad de agua para darle la humedad adecuada a las necesidades del proceso.

El pH, humedad y temperatura del producto neutralizado deben ser controlados cuidadosamente

Generalmente para la neutralización se utilizan dos - - tipos de materias, el carbonato de sodio y la sosa cáustica. En nuestro caso la reacción se lleva a cabo con una solución de - sosa al 40% según como se indica:



siendo una reacción altamente exotérmica.

La mezcla neutralizada es almacenada en un tanque - con recirculación con el objeto de tenerla homogeneizada y almacenada para posteriormente usarla en la operación de mezclado. Durante este almacenamiento la mezcla se aerea y una medida de esta aereación es la densidad de la mezcla, factor del cual se debe tener mucho cuidado por los problemas que se presentan en el bombeo, mezclado y en el secado.

d) Mezclado:

Esta operación se lleva a cabo en un tanque mezclador con agitación en donde se prepara la mezcla detergente, que consta de los siguientes materiales: mezcla neutralizada, fosfato de sodio, silicato de sodio, sulfato de sodio, pequeños ingredientes y agua.

La operación de mezclado es la única intermitente, lográndose que todo el proceso sea contínuo por medio de un tanque de almacenamiento. De la uniformidad y el control que se tenga - en la preparación de la mezcla final dependen las características finales del producto y un buen control en la operación de - - secado. Del contenido de humedad y de la agitación que hayan - - tenido tanto la mezcla neutralizada como la mezcla final (que - pueden causar variaciones en el contenido de aire), depende el - control de la densidad del producto final; también debe tenerse bastante cuidado en la adición de cada uno de los materiales - - para tener un buen mezclado de éstos y así obtener una mezcla - lo más uniforme posible. Cualquier falla en lo antes citado - - repercutirá en una operación errática con reducción de rapidez, fluctuaciones de densidad, excesivas cantidades de desechos y - mal control.

Dos características de la mezcla detergente son muy importantes: la atomizabilidad y la inflabilidad, las cuales - están estrechamente relacionadas.

Atomizabilidad es la facilidad conque la mezcla se - desintegra en pequeñas gotitas en la salida de una boquilla y - está grandemente determinada por la viscosidad y la tensión superficial de la mezcla; cualquier cambio que reduzca la viscosidad o la tensión superficial, mejora la atomizabilidad.

Inflabilidad es la tendencia de las gotas atomizadas a aumentar su volumen durante el secado y está determinada por el contenido de humedad y aire de la mezcla.

e) Secado:

A la operación de secado se le considera la final del proceso; aquí es donde la mezcla detergente, se convierte en - gránulo por medio de un secado por rociado. El equipo donde se lleva a cabo esta operación es un cilindro de 20 m de altura y 5 m de diámetro al cual se le llama torre, dentro de la cual, - en la parte superior se encuentran instaladas las boquillas, a través de las cuales se pulveriza la mezcla detergente. La - - mezcla es alimentada a las boquillas por medio de una bomba de alta presión, la cual tiene una presión de trabajo entre 20-90 kg/cm^2.

El secado se realiza con aire caliente a contraco - - rriente el cual es proporcionado por un horno y un ventilador - de tiro forzado que provee la cantidad necesaria de aire; se - tiene además un mezclador para reunir el aire del horno y aire frío, y obtener una mezcla de aire con la temperatura adecuada para efectuar el secado. El horno es un cilindro de fierro, - - forrado interiormente con tabique refractario.

Factores tan importantes como la temperatura del combustible y un aprovisionamiento adecuado de aire, proporcionan una buena combustión, ya que una mala combustión se refleja - - inmediatamente en el producto. Por ejemplo, si la combustión -

produce humo el polvo resulta sucio, con puntos negros; otro - problema sería que no se llegara a la temperatura requerida de secado: el producto resultaría fuera de los límites de calidad, como la humedad y los problemas ocasionados por este motivo: - apelmazamiento pegajosidad, etc, que dificultará la operación de las máquinas empacadoras.

El control de la densidad del producto es un factor - muy importante, y este se puede lograr con un buen control de - todo el proceso, es decir, de todas las operaciones antes men - cionadas.

La densidad es una función casi directa de las condiciones de secado, como se había dicho anteriormente la partícula por secarse pasa por tres zonas, una de las cuales produce - el esponjamiento de la misma. Hay que considerar que a mayor - esponjabilidad menor densidad, pero hay que cuidar esta propiedad ya que si es excesiva puede ocasionar el rompimiento del - gránulo, aumentando la densidad y también la polvosidad.

La temperatura del aire a la salida de la torre nos - da una idea del aprovechamiento térmico del aire de secado, una temperatura relativamente baja del aire nos indica buen funcionamiento de la torre; en cambio una temperatura alta es muestra de que no se está aprovechando totalmente el calor contenido - por el aire.

Los gránulos obtenidos en la torre no son uniformes y son partículas con un amplio rango de tamaños. El tamaño de la partícula es el resultado combinado de atomización, inflabilidad, aglomeración y rompimiento.

La polvosidad es el resultado de la fragmentación de los gránulos por rompimiento de la partícula debido a gránulos sumamente inflados o frágiles, lo que causa un aumento en la - densidad. Estas variaciones de densidad ocasiona variaciones -

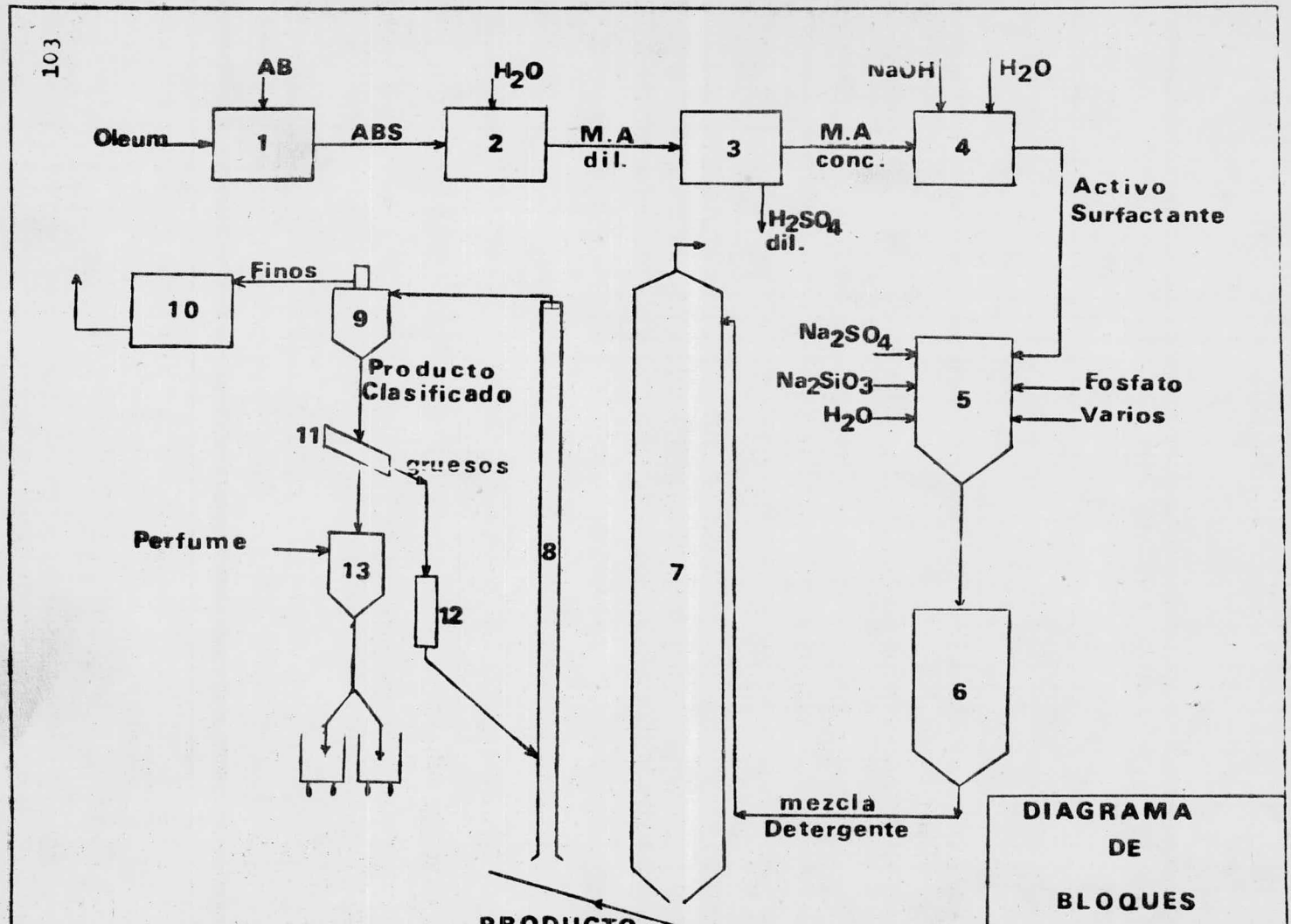
en el control de peso de las máquinas empacadoras.

SELECCION DE PRODUCTO.

Esta operación no tiene más objeto que disminuir la temperatura del producto, así como seleccionar y clasificar el tamaño de las partículas, para lo cual el equipo que se utiliza es un elevador neumático y unas cribas, además del equipo auxiliar como son los ciclones, caja de filtros de lona y ventiladores.

El polvo al salir por la parte inferior de la torre es recogido por una banda transportándolo hasta la entrada del elevador neumático, la primera clasificación se tiene al salir del elevador, el producto pasa por un ciclón en donde es separado el polvo fino que es retenido en la caja de filtros para no contaminar la atmósfera, el producto que sale por la parte inferior del ciclón es pasado a través de unas cribas, en donde se separan las partículas gruesas, las cuales van a caer a un molino y recirculadas nuevamente al elevador, el polvo de buen tamaño que pasa por las cribas se circula a la caja de perfume donde se le es adicionado éste por medio de boquillas, para que después sea almacenado en carros tolva para su reposo y adquiera una densidad y humedad estable y pueda ser empacado.

Al producto que está fuera de calidad, al de la limpieza de equipo, al que se recoge de la caja de los filtros, se le guarda en carros tolva para que después se le reprocese en la operación de mezclado.


AB
H_2O
NaOH
H_2O
Oleum
1
ABS
2
M.A
dil.
3
M.A
conc.
4
Activo
Surfactante
H_2SO_4
dil.
Finos
10
9
Producto
Clasificado
Na_2SO_4
Na_2SiO_3
H_2O
5
Fosfato
Varios
11
gruesos
Perfume
13
8
7
12
6
mezcla
Detergente
DIAGRAMA
DE
BLOQUES

SIGNIFICADO DE LOS NUMEROS DEL DIAGRAMA DE BLOQUES.

1.- Sistema de sulfonación.
2.- Sistema de dilución.
3.- Decantación.
4.- Sistema de neutralización.
5.- Batidora de mezclado.
6.- Tanque de almacenamiento.
7.- Torre de secado.
8.- Elevador neumático.
9.- Ciclón de producto.
10.- Caja de filtros.
11.- Criba.
12.- Molino.
13.- Perfumero.

6.- CONCLUSIONES

a) Los detergentes sintéticos por sus múltiples - - ventajas están sustituyendo a los jabones.

b) En México, el ingrediente activo en la mayoría - de los detergentes es el dodecilbencen sulfonato de sodio.

c) Un buen detergente debe contener las siguientes propiedades: abatir la tensión superficial, ser humectante, producir espuma, emulsionar y tener una detergencia eficaz.

d) Los vigorizantes en los detergentes tales como: sulfato de sodio, silicato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de sodio y otros, coadyuvan a una mejor eliminación de las impurezas.

e) La producción nacional de detergentes sintéticos hasta 1976 es autosuficiente para la demanda - - interna.

LISTA DE LAS BIBLIOTECAS CONSULTADAS EN LA CIUDAD DE MEXICO

1.- BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA
Ciudad Universitaria
México 20, D.F.

2.- BIBLIOTECA CENTRAL DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.
Ciudad Universitaria
México 20, D.F.

3.- BIBLIOTECA DEL INSTITUTO DE QUIMICA
Ciudad Universitaria
México 20, D.F.

4.- BIBLIOTECA NACIONAL DE MEXICO
Isabel La Católica y República de Uruguay
México 1, D.F.

5.- BIBLIOTECA MEXICO
Plaza de la Ciudadela No. 6
México 1, D.F.

6.- BIBLIOTECA IBEROAMERICANA
Luis González Obregón No. 18
México 1, D.F.

7.- BIBLIOTECA DE LA SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Av. Cuauhtémoc y Dr. Liceaga
México 7, D.F.

8.- BIBLIOTECA DE LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS. (ESIQIE). I.P.N.
Edificio No. 8 de la Unidad Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional
México 14, D.F.

9.- BIBLIOTECA DE LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA TEXTIL (ESIT). I.P.N.
Unidad Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional
México 14, D.F.

10.- BIBLIOTECA BENJAMIN FRANKLIN
Londres No. 16
México 6, D.F.

11.- BIBLIOTECA DE PETROLEOS MEXICANOS
Av. Marina Nacional No. 329 (Edif. "1810" 1er. piso)
México 17, D.F.

12.- BIBLIOTECA DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO (IMP)
Av. de los 100 metros
México 14, D.F.

13.- BIBLIOTECA DE LA SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL
Insurgentes Sur No. 552 1er. piso
México 11, D.F.

14.- BIBLIOTECA DEL CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES
Niños Héroes y Dr Navarro
México 7, D.F.

15.- BIBLIOTECA PARTICULAR DE COLGATE-PALMOLIVE, S.A. de C.V.
Presa la Angostura No. 225
México 10, D.F.

16.- BIBLIOTECA DEL INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES - - -
TECNOLOGICAS, A.C.
Czda Legaria No. 694
México 10, D.F.

17.- BIBLIOTECA DE LA DIRECCION GENERAL DE ESTADISTICA
Balderas y Morelos
México 1, D.F.

18.- BIBLIOTECA DEL CENTRO MEXICANO DE INFORMACION QUIMICA
(CEMIQ).
Calle Industria Militar No. 261
Lomas de Sotelo
México 10, D.F.

19.- QUIMICA HOESCHT DE MEXICO, S.A.
Tecoyotitla No. 412
México 20, D.F.

20.- NEOQUIM, S.A.
Monserrat No. 13
México 21, D.F.

B I B L I O G R A F I A

1.- THE ENCYCLOPEDIA OF CHEMISTRY
George L. Clark

2.- ORGANIC CHEMISTRY
Henry Rakoff y Norman C. Rose

3.- ORGANIC CHEMISTRY
Morrison and Boyd 3rd Edition

4.- INTRODUCCION A LA QUIMICA DE SUPERFICIES Y COLOIDES
Duncan J. Shaw

5.- SURFACE ACTIVE AGENTS AND DETERGENTS VOLUMEN II
Schwartz, Perry, Berch.

6.- INTRODUCCION AL BLANQUEO DE MATERIAS TEXTILES
Profr. José Cegarra Sánchez

7.- FUNDAMENTOS DE FISICOQUIMICA
Maron y Prutton

8.- PHYSICAL CHEMISTRY
Farrington Daniels y Robert A. Alberty

9.- PHYSICAL CHEMISTRY
Gilbert W. Castellan

10.- GUIA A LOS MERCADOS DE MEXICO
Marinka Olizar 1976

11.- ANUARIO DE LA INDUSTRIA QUIMICA
Editada por A.N.I.Q. 1976

12.- QUIMICA INDUSTRIAL
Riegel

13.- SCIENTIFIC ENCYCLOPEDIA
Van Nostrand's

14.- BLANQUEO DE FIBRAS TEXTILES TOMO II
Dr. Manuel Riquelme Sánchez

15.- BULLETIN OF THE ATOMIC SCIENTISTS
April 1965

16.- INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY
February 1956

17.- FABRICACION DE JABONES
Dr. Karl Braun

18.- ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA PARA SECAR DETERGENTES
Ing. José C. Pali

19.- DISEÑO DE UNA TORRE DE SECADO EN UNA PLANTA DE DETERGENTES
Ing. Gorki García S.

20.- HYDROCARBON PROCESSING
March 1975