

CUADERNO FIRP S331-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

DETERGENCIA

Fenómenos y Mecanismos

Jean-Louis Salager

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Mérida-Venezuela
Versión # 1 (1988)

DETERGENCIA FENOMENOS Y MECANISMOS

Contenido

1. PROBLEMA GENERAL DE LA DETERGENCIA	1
2. REMOCION DE SUCIO ORGANICO LIQUIDO	3
3. REMOCION DE SUCIO SOLIDO (PARTICULAS)	8
4. SUSPENSION DEL SUCIO	13
5. ASPECTOS MECANICOS	15
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

1. PROBLEMA GENERAL DE LA DETERGENCIA

1.1. Definiciones

En términos generales un **detergente** es un producto que posee un poder limpiador de una superficie. Los detergentes, tanto en polvo como líquidos, de uso doméstico o industrial, son formulaciones complejas en las cuales un surfactante (o una mezcla de surfactantes) juega un papel determinante en la combinación de efectos que se desean: mojabilidad, descenso de la tensión interfacial, adsorción en las interfases líquido-líquido y sólido-líquido, solubilización y emulsión.

La **detergencia** se refiere al proceso de limpieza de una superficie sólida o de una estructura fibrosa mediante un baño líquido, en el cual la acción limpiadora del solvente está considerablemente aumentada por procesos físico-químicos atribuible al surfactante y demás componentes del detergente.

Se denomina generalmente “**sucio**” los materiales indeseables que llegan a acumularse en la superficie de un sólido o en la trama fibrosa de un textil. Existen esencialmente dos tipos de sucio. El primero es de carácter grasoso y puede considerarse como aceite o grasa, y proviene de origen animal, vegetal o industrial. El segundo tipo es el sucio sólido en forma de partículas solubles o no en agua.

Se denomina generalmente “**mancha**” un depósito de material extraño localizado en un sitio, a menudo de color diferente al sustrato, que puede tener un carácter de sucio líquido o sólido, o adherir al sustrato mediante enlaces químicos (colorantes, óxidos).

En muchos casos, particularmente en lo que trata de los sucios domésticos, se observa una combinación de los diferentes tipos: grasoso, sólidos solubles, partículas insolubles.

1.2. Sucios grasosos

Las glándulas sebáceas de la piel secretan una sustancia del mismo nombre cuyo papel es lubricar el sistema piloso, mantener la flexibilidad de la piel y retardar la penetración de las sustancias extrañas en la dermis. Las secreciones sebáceas están en general en forma emulsionada con el sudor.

Las secreciones sebáceas representan el mayor sucio presente en la ropa y debe removerse completamente porque de una parte ayudan al atrapamiento de partículas sólidas y por otra parte producen un tono amarillento al oxidarse al aire. Estas secreciones contienen hidrocarburos, (principalmente escualeno), triglicéridos, ácidos grasos, ésteres grasos y cantidades menores de otras sustancias como el colesterol. La Tabla 1 indica la composición típica de los lípidos de las secreciones sebáceas.

El escualeno es un hidrocarburo acíclico insaturado que contiene seis unidades de isopreno. Su nombre deriva de la palabra "escualo" porque se encuentra en el aceite de hígado de tiburón. El escualeno está producido en las glándulas sebáceas y es un precursor de varios triterpenos cíclicos y de los esteroides relacionados.

Los aceites y grasas presentes en los sucios de loza o de cocina son en su mayoría triglicéridos de origen animal o vegetal (véase Cuaderno 300A). Los sucios grasosos industriales son, según la naturaleza de la industria, hidrocarburos, triglicéridos, o polímeros.

Tabla 1. Composición típica de las secreciones sebáceas

Sustancias	porcentaje
Triglicéridos	40 %
Mono/diglicéridos	5%
Acidos grasos	25%
Esteres grasos	15%
Escualeno	10%
Colesterol	2%
Otros	3%

1.3. Sucios sólidos hidrosolubles

La secreción de sudor es el proceso termoregulador del cuerpo humano y varía considerablemente según el tipo de actividad física. Las glándulas secretan un tipo de sudor particular a nivel de los poros sebáceos pilosos cuyo papel principal es el de emulsionar las secreciones sebáceas y facilitar su acción lubricante.

Globalmente el sudor contiene típicamente 1% de sólidos disueltos o suspendidos en solución coloidal. La mitad de estos sólidos son sales inorgánicas, principalmente cloruro de sodio (50%), iones calcio, magnesio, hierro, potasio, yodo y azufre. El material orgánico contiene úrea (50%), proteínas, carbohidratos, amoníaco y aminoácidos.

Los sucios industriales sólidos hidrosolubles varían considerablemente con la naturaleza de la industria.

1.4. Sucios de partículas sólidas

Las partículas sólidas presentes en la ropa sucia pueden ser de origen orgánico (finas escamas de piel, proteínas, residuos vegetales o animales) o inorgánica (arcillas, partículas de humo, carbón, óxidos, cenizas).

Las partículas orgánicas pueden adherirse sobre un sustrato orgánico (fibra) por enlaces de tipo químico, mientras que las partículas inorgánicas coloidales presentan a menudo una geometría muy compleja que favorece un atrapamiento físico, particularmente sobre un sustrato grasoso. A menudo intervienen también fuerzas electrostáticas de atracción.

La deposición de partículas de sucio en ambientes industriales está favorecida por la presencia de superficies porosas o rugosas (corrosión) o de películas grasosas.

En ciertos casos el sucio puede formar una costra sólida (escama) depositada por insolubilización (carbonato de calcio), condensación (calamina), o reacción química (calcinación). En estos casos la acción detergente debe acompañarse por un proceso mecánico de abrasión o de un proceso químico de disolución.

1.5. Sustratos

Los sustratos pueden clasificarse según su naturaleza química (superficie de alta o baja energía) que determina sus características eléctricas (doble capa) y su mojabilidad, pero también según su estructura geométrica (poros, fibras, área específica) que influye sobre ciertos aspectos físicos del proceso de remoción del sucio (agitación).

1.6. Retención del sucio

Los sucios líquidos, especialmente los aceitosos, pueden estar retenidos por fuerzas capilares, mientras que los sucios sólidos pueden estar retenidos por simples razones geométricas. Para completar los fenómenos físicos que originan la retención se debe también citar las fuerzas electrostáticas, aunque no tienen en general mucha importancia en un medio acuoso.

La retención tanto de los líquidos como de los sólidos se debe principalmente a las fuerzas de adhesión de Van der Waals tanto de tipo polar como apolar. Tales fuerzas tienen mayor intensidad cuando las estructuras del sustrato y del sucio coinciden; por lo tanto los sucios apolares (hidrocarburos, aceites) se adhieren más en los sustratos hidrofóbicos (poliéster, polietileno) que en los sustratos hidrofílicos (algodón, vidrio) y vice versa para los sucios polares (ácidos grasos, arcillas).

Finalmente ciertos sucios polares pueden producir manchas de difícil remoción sobre sustratos polares, mediante una adhesión por puente hidrógeno.

2. REMOCION DE SUCIO ORGANICO LIQUIDO

La remoción de sucio orgánico líquido de un sustrato involucra varios mecanismos que actúan en forma separada o concurrente: cambio de mojabilidad, solubilización, emulsión. A continuación se empieza por repasar los conceptos elementales acerca de la mojabilidad.

2.1. Mojabilidad de una superficie (*Repaso*)

Cuando una gota de líquido W (agua) se coloca sobre un sustrato sólido S (fibra, etc...) en el aire A, la gota se expande hasta tanto el contacto trifásico SWA presente un equilibrio entre los diferentes fuerzas de tensión (véase Fig. 1).

El balance vectorial de las fuerzas de tensión

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{13} = 0$$

se escribe según la llamada ecuación de Neumann, en proyección sobre la normal a la interfase SW. El ángulo de contacto θ se mide dentro de la fase condensada W.

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SW} + \gamma_{WA} \cos \theta \quad 0 < \theta < 180^\circ$$

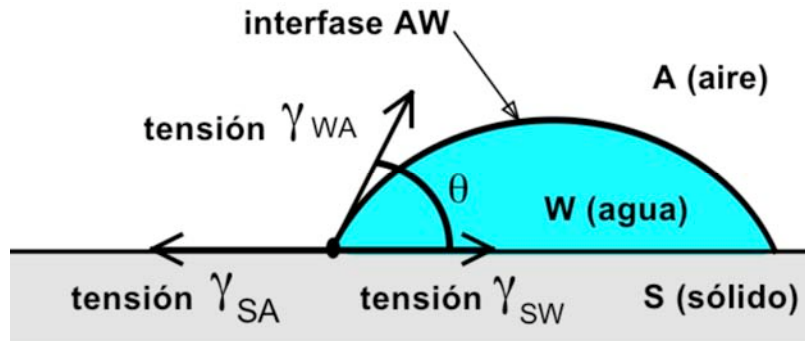


Figura 1. Tensiones involucradas en un equilibrio trifásico sobre un plano.
Sustrato (S), agua (W), aceite (O)

La fuerza de tensión entre W y A representa la tensión superficial, mientras que los términos para las interfases que involucran el sólido son las energías libres interfaciales, las cuales no pueden medirse directamente.

Cuando menor el ángulo θ , mayor la mojabilidad del sólido S por el líquido W. Si θ tiende a cero la gota se extiende completamente, lo que ocurre cuando:

$$|\gamma_{SA}| \geq |\gamma_{WA}| + |\gamma_{SW}|$$

Tal condición de extensión puede satisfacerse eventualmente al disminuir la tensión interfacial entre W y A, lo cual produce siempre un aumento de la mojabilidad (descenso de θ) ya que:

$$\cos \theta = (\gamma_{SA} - \gamma_{SW}) / \gamma_{WA}$$

En el otro caso extremo el ángulo de contacto θ llega a ser igual a 180° , y la gota es entonces tangente a la superficie, es decir que no la moja.

Al despegar un área unitaria de la interfase SW, es decir al separar S de W, se forman dos nuevas interfases de área unitaria entre S y A de una parte, y W y A de otra parte. Cada una de las energías involucradas corresponde al producto de la tensión por el área. El trabajo de adhesión se define como la diferencia entre las energías después y antes de la separación de un área unitaria (Ecuación de Dupré):

$$W_{SW} = \gamma_{SA} + \gamma_{WA} - \gamma_{SW}$$

Combinando con la ecuación de Neumann, se obtiene la llamada ecuación de Young.

$$W_{SW} = \gamma_{WA} (1 + \cos \theta)$$

2.2. Mecanismo de "cambio de mojabilidad"

En un caso típico de lavado el sustrato (S) está recubierto parcialmente por un sucio orgánico líquido de tipo grasoso (O), y el conjunto baña en una fase acuosa (W). En tales circunstancias se encuentra una analogía formal con el caso anterior (véase Figura 2).

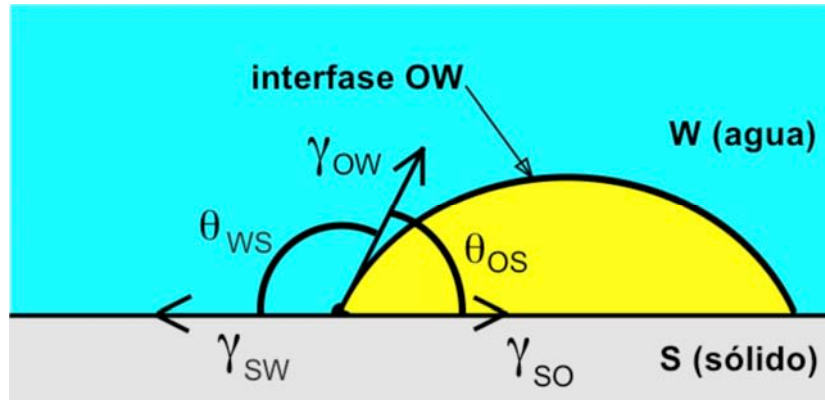


Figura 2. Angulos de contacto en un equilibrio trifásico sobre un plano.
Sustrato (S), agua (W), aceite (O)

En el caso de la Figura 2, el ángulo de contacto θ corresponde al ángulo de contacto entre O y S y se llama en forma general θ_{OS} . De igual forma se podría definir el ángulo de contacto entre W y S como el ángulo suplementario $\theta_{WS} = 180^\circ - \theta_{OS}$. En el caso de la figura $\theta_{OS} < 90^\circ$ y el sustrato es preferiblemente mojado por la fase orgánica.

La ecuación de Neumann puede escribirse de dos formas:

$$\cos \theta_{OS} = (\gamma_{SW} - \gamma_{SO}) / \gamma_{OW}$$

$$\cos \theta_{WS} = (\gamma_{SO} - \gamma_{SW}) / \gamma_{OW}$$

Al introducir un surfactante en la fase acuosa pueden producirse varios cambios. La mayoría de los detergentes utilizados son muy poco solubles en la fase orgánica y por lo tanto la tensión γ_{OS} no está afectada. Por el contrario el surfactante se adsorbe en las interfases SW y OW y reduce ambas tensiones interfaciales. En consecuencia $\cos \theta_{WS}$ tiende a aumentar, es decir que el ángulo θ_{WS} disminuye o que la mojabilidad al agua aumenta.

Esta situación llamada **cambio de mojabilidad** produce como efecto un encogimiento de la gota sobre si-misma, denominado "rolling-up" en ingles (véase Fig. 3).

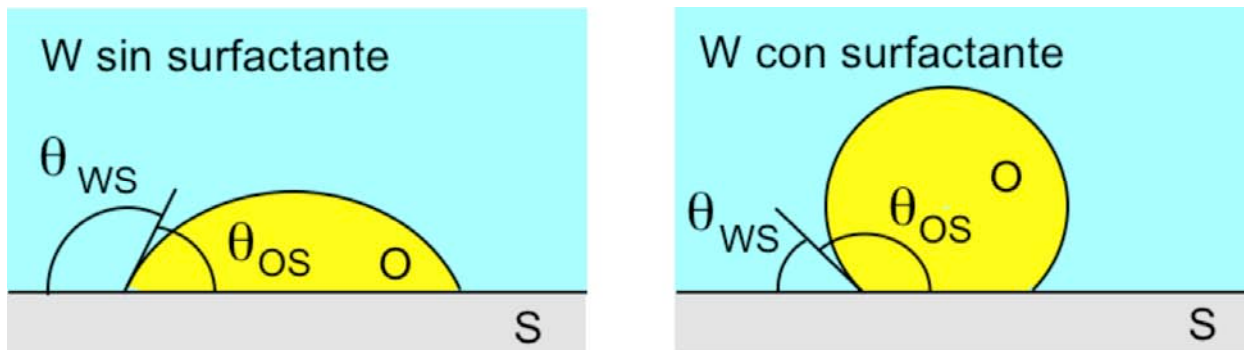


Figura 3. Encogimiento de una gota de sucio orgánico (O) por aumento de la mojabilidad del sustrato (S) por la fase acuosa (W) mediante adición de surfactante.

Cuando la mojabilidad del sustrato por la solución acuosa de surfactante es casi completa (θ_{WS} casi 0°) la gota de sucio orgánico puede desprenderse fácilmente del sustrato bien sea por la fuerza de Arquímedes, bien sea por las fuerzas de cizallamiento producidas por la agitación mecánica del líquido W. Al desprenderse la gota, puede desprenderse completamente (*snap off* en inglés), romperse en varias gotas, y eventualmente dejar un residuo de sucio sobre el sustrato.

La eficiencia del mecanismo de cambio de mojabilidad puede discutirse con las ecuaciones de Dupré y de Young, en función de la afinidad relativa del sucio orgánico por el sustrato, y de la disminución de tensión entre la fase orgánica y la fase acuosa.

$$W_{SO} = (1 + \cos \theta_{OS}) \gamma_{WO}$$

$$W_{SO} = \gamma_{WO} + \gamma_{SW} - \gamma_{OS}$$

El trabajo de adhesión W_{SO} es una medida relativa de la afinidad de la fase orgánica para el sustrato respecto a la afinidad de la fase acuosa para el sustrato W_{SO} disminuye cuando la polaridad del sustrato aumenta como por ejemplo en la serie: polietileno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, poliamida. Para una misma solución detergente, una disminución de W_{SO} resulta en una disminución de $\cos \theta_{OS}$ es decir en un aumento de θ_{OS} o en un aumento de la mojabilidad al agua. De igual forma, la ecuación de Dupré indica que una disminución de W_{SO} resulta en una disminución de γ_{SW} y un aumento de γ_{SO} .

Para un sustrato dado, la introducción de un surfactante reduce a la vez ambos términos $\cos \theta_{OS}$ y γ_{WO} , lo que resulta en una disminución de W_{SO} .

El cambio de mojabilidad es probablemente el principal mecanismo de remoción de sucio orgánico líquido de un sustrato, pero existen otros.

2.3. Solubilización

En solución acuosa las moléculas de surfactantes forman agregados llamados **micelas** (véase Cuaderno S201A). Las micelas pueden **solubilizar** moléculas orgánicas de varias formas (véase Fig. 4). Las sustancias de tipo hidrocarburos, y en general las sustancias netamente apolares, están solubilizadas en el interior o corazón de las micelas, el cual está constituido por las partes lipofílicas de las moléculas de surfactante.

En cuanto a las moléculas orgánicas con cierto carácter polar (ácidos, alcoholes) se solubilizan en la superficie de la micela mediante un proceso conocido como **comichelización**.

Si tal solubilización fuera el mecanismo principal de la detergencia, se debería observar un aumento del poder detergente con el número de micelas, y por otra parte no ocurriría detergencia alguna a concentración de surfactante inferior a la concentración micelar crítica (CMC). Sin embargo no es así. En efecto se observa que el poder detergente aumenta con la concentración del surfactante hasta que este alcance la CMC; encima de la CMC el poder detergente es en general independiente de la concentración del surfactante. Tal observación indica que la acción detergente se debe a las moléculas no micelizadas del surfactante, es decir a la actividad interfacial (adsorción y cambio de mojabilidad del sustrato, disminución de la tensión) y no a la presencia de micela.

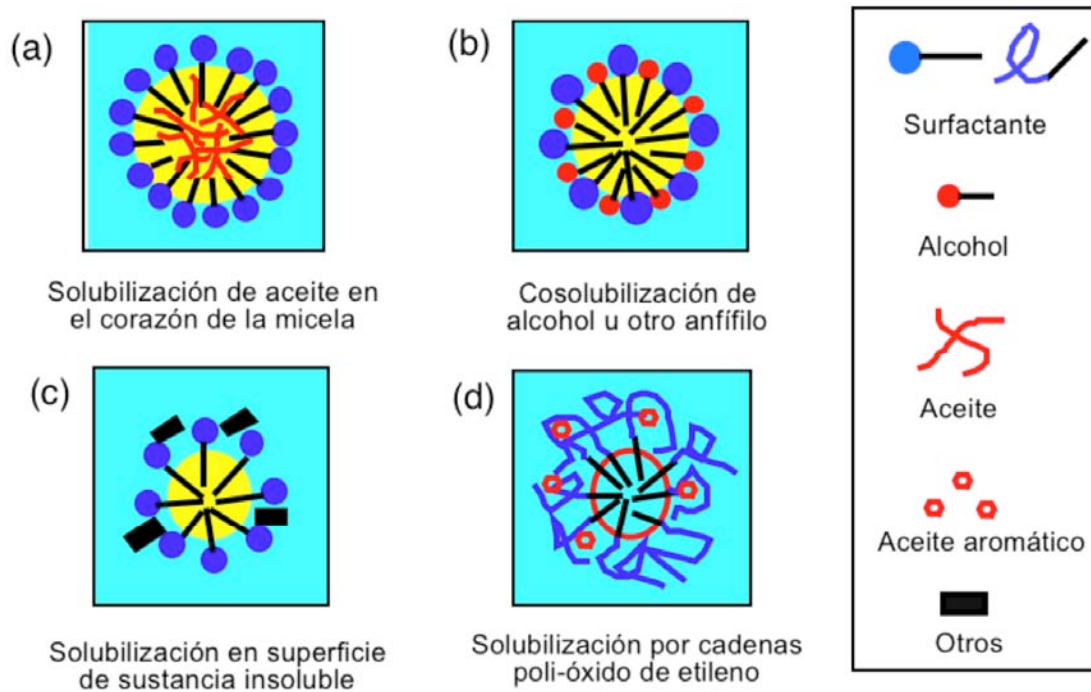


Figura 4. Varios tipos de solubilización micelar en agua
 (a) de sustancia apolar, hidrocarburo, aceite...
 (b) comichelización de un anfífilo, alcohol, amina ...
 (c) de un sólido insoluble en ambas fases, talco, arcilla...
 (d) de sustancias polares en cadenas poli-óxido de etileno

Por lo tanto el mecanismo de solubilización es probablemente poco importante en general. Sin embargo existe una excepción, que corresponde a la formación de cristales líquidos o mesofases. En estas circunstancias, el tamaño de las micelas puede crecer descomunadamente (hasta 0,1 μm) y se pueden formar geles o cristales líquidos, los cuales incorporan una considerable cantidad de fase acuosa y de fase orgánica. Un caso extremo de tales mesofases son las microemulsiones.

La formación de tales estructuras está favorecida por todos los factores que tienden a producir un aumento del tamaño micelar (o una disminución de la CMC) tales como electrolitos,

acercamiento al punto de turbidez para los surfactantes no iónicos, etc... Tales mesófases se producen siempre y cuando las afinidades del surfactante para las fases orgánica y acuosa están cerca del equilibrio, es decir cerca de la formulación óptima. Sin embargo eso no es la situación normal de uso de los detergentes comerciales, los cuales son el general netamente hidrofílicos.

2.4. Emulsión espontánea

En ciertos casos se ha observado que se pueden formar gotas de fase acuosa en el interior de las gotas de fase orgánica. Esto implica una transferencia de masa por difusión a través de la fase orgánica, lo que puede resultar en un fenómeno de emulsión espontánea.

Eso puede producirse también cuando el agente surfactante se forma in-situ en la interfase por reacción de una fase acuosa alcalina con ácidos grasos libres de la fase orgánica.

Tal mecanismo no parece sin embargo tener una importancia sino en algunos casos particulares.

3. REMOCION DE SUCIO SOLIDO (PARTICULAS)

El mecanismo de remoción de partículas de sucio sólido de un sustrato difiere completamente de aquel visto para el sucio líquido. La retención de las partículas de sucio proviene de la combinación de las fuerzas de atracción de Van der Waals y de las fuerzas eléctricas de repulsión; este problema está íntimamente relacionado con aquel de la floculación y de la coagulación de coloides hidrofóbicos, eventualmente con correcciones para tener en cuenta la hidratación de los sustratos celulósicos hidrofílicos o de partículas hidrofílicas como arcillas o sílice.

3.1. Bases de la teoría de DLVO

La teoría de floculación y coagulación de los coloides hidrofóbicos fue desarrollados por varios investigadores, específicamente Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek, de donde su nombre DLVO. Se basa sobre una expresión de la energía potencial en función de la distancia entre superficies, en la cual se combinan las fuerzas atractivas de London — Van der Waals y las fuerzas repulsivas de carácter electrostático.

La energía potencial total de interacción V se escribe como la suma de las energías potencial de atracción V_A y de repulsión V_R .

Típicamente V_A es inversamente proporcional a la distancia d entre las superficies sólidas (sustrato-partícula) y es negativo.

$$V_A = - A/d$$

Donde A es la llamada constante de Hamaker, que debe corregirse si el medio dispersante es un líquido. La energía potencial de repulsión depende de la dimensión y de la forma de las partículas, del potencial de la superficie (zeta), de la fuerza iónica y de la constante dieléctrica del medio dispersante. Para el caso de una doble capa eléctrica espesa, decrece exponencialmente con la distancia d .

$$V_R = B e^{-kd}$$

Estas expresiones son aproximadas o válidas sólo en caso particulares, pero son suficientes para la siguiente discusión. La suma V tiene uno de los aspectos típicos ilustrados en la figura 5. La distancia d se toma como cero a la mínima distancia permitida por las fuerzas de repulsión estéricas de Born (que varían de manera inversamente proporcional a la decima segunda potencia de d y que pueden resultar en una cierta deformación).

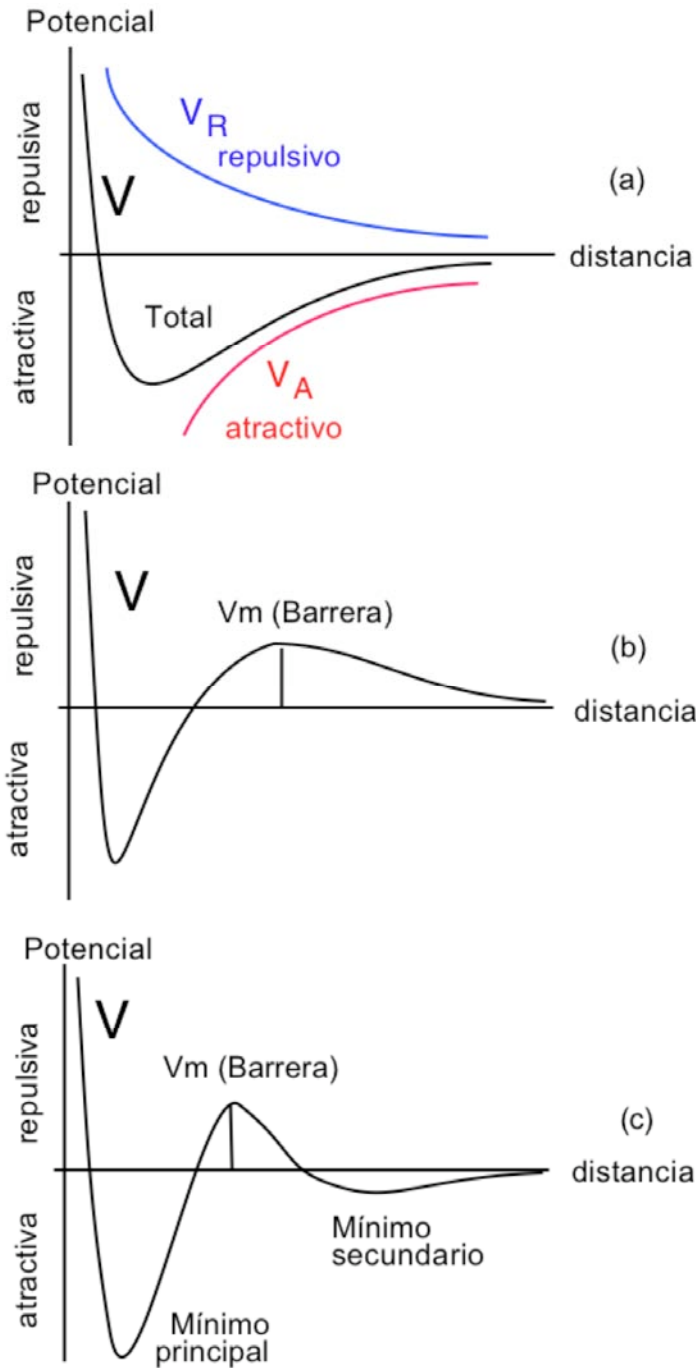


Figura 5. Varios casos de energía potencial al acercarse dos partículas.
 V_R : energía potencial de repulsión (eléctrica); V_A energía potencial de atracción (Van der Waals).
 V energía potencial total en función de la distancia "d".

En el caso (a) la energía potencial V decrece continuamente cuando d disminuye, y la coagulación o adhesión es espontánea.

En el caso (b), que es el más común, existe un máximo de energía potencial llamado barrera energética V_m que debe vencerse antes de llegar a la zona donde V decrece cuando d disminuye.

El caso (c) ocurre cuando el tamaño de la partícula es mucho mayor que el espesor de la doble capa eléctrica ($1/\kappa$). En este caso existe un mínimo secundario de energía potencial que corresponde al fenómeno llamado de floculación para diferenciarlo de la coagulación o adhesión. Puesto que este mínimo tiene un valor negativo en general pequeño y que corresponde a un valor relativamente grande de la distancia sustrato-partícula, no corresponde a un estado muy estable. Las partículas floculadas pueden en general deflocularse fácilmente mediante agitación mecánica del fluido. Es el caso de partículas grandes (varios micras), particularmente de forma plana.

Cuando la concentración de electrolito en la fase dispersante aumenta, la doble capa se comprime, la posición del máximo de V en la fig. 5 (b) se desplaza para valores menores de d , la altura de la barrera disminuye, y finalmente se obtiene el tipo (a).

Una disminución del potencial de superficie tiende a producir el mismo tipo de transición pero con poco desplazamiento de la distancia a la cual se produce el máximo.

3.2. Efecto del surfactante

La presencia de surfactante puede modificar el potencial de superficie por adsorción, modificar el valor de la constante de Hamaker, y afectar la fuerza iónica del líquido dispersante (surfactante iónico) y como consecuencia el espesor de la doble capa eléctrica. Puesto que los surfactantes se usan en general a muy baja concentración, sólo el primer efecto puede ser significativo.

Por ejemplo, la adición de un surfactante catiónico en un sistema en el cual ambos sustrato y partículas poseen una carga superficial negativa, tiende a disminuir el potencial superficial por adsorción, hasta llegar al punto de carga cero en el cual el potencial zeta se anula. En este punto se observa un máximo de coagulación. Si la adsorción de surfactante catiónico aumenta, el potencial superficial se torna positivo y aparece de nuevo una barrera energética. Al aumentar la concentración de surfactante catiónico más allá del punto de carga cero se observa por lo tanto una menor coagulación. Sin embargo esta tendencia está limitada por el aumento correspondiente de la fuerza iónica de la fase dispersante (surfactante fónico) que tiende a reducir el espesor de la doble capa eléctrica y por lo tanto producir el efecto inverso.

Otros efectos observados no pueden explicarse por la teoría DLVO. La adsorción del surfactante sobre el sustrato puede modificar el ángulo de contacto entre la solución y el sustrato o las partículas, lo que pueda favorecer la floculación o la flotación. Por otra parte ciertos tipos de surfactantes de alto peso molecular pueden, al adsorberse, añadir una barrera de repulsión de tipo estérico que impide la coagulación aún en ausencia de repulsión electrostática. Tal tipo de fenómeno se discutirá más adelante en la sección sobre redeposición.

3.3. Modelo energético de remoción de partículas

Se puede ilustrar las diferentes etapas involucradas en la remoción de una partícula sólida de un sustrato, mediante el modelo simple de una partícula con superficie plana unitaria adherida al sustrato (véase Figura 6). Los términos energéticos correspondientes aparecen en la Figura 7.

En el estado inicial (a) la partícula adhiere a la superficie del sustrato y su energía potencial $V(a)$ está dominada por el término de atracción de Van der Waals.

En la primera etapa (a - b), una fina capa de fase dispersante (cuyo espesor se nota "e") penetra entre el sustrato y la partícula, resultando en el estado (b). El espesor "e" corresponde a una capa de solvatación o de adsorción de sustancia surfactante. En vista de la existencia de la distancia "e", se forman las dobles capas eléctricas y existen ambos términos V_A y V_R .

Luego en la segunda etapa (b - c) la partícula se aleja de la superficie a distancia suficientemente grande para que las fuerzas de atracción de Van der Waals sean esencialmente nulas

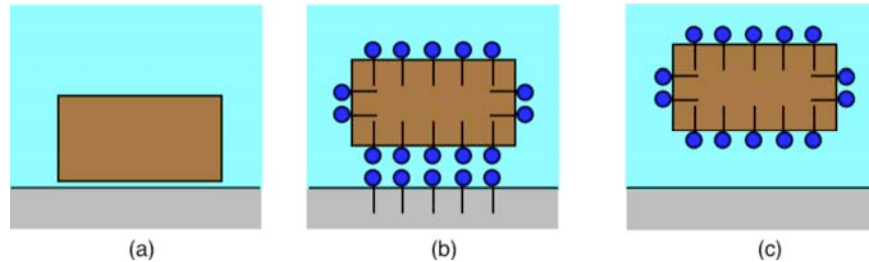


Figura 6. Mecanismos de remoción de una partícula

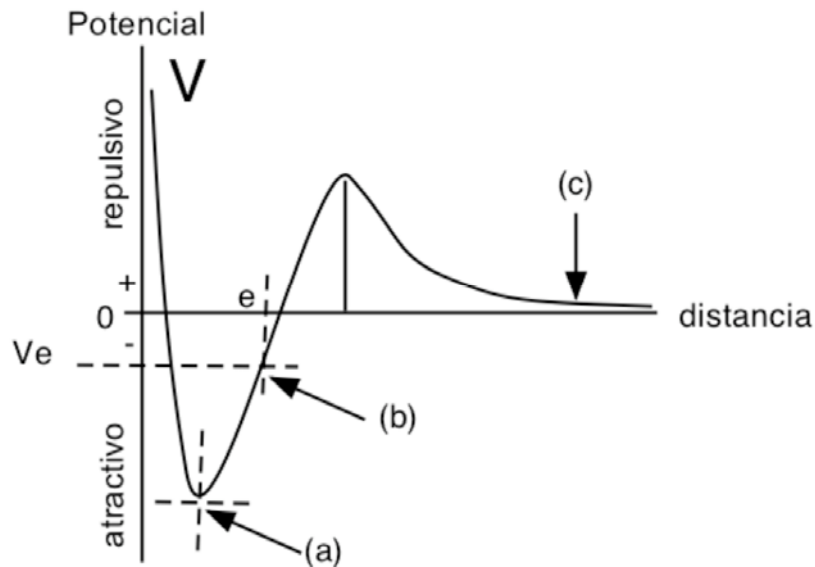


Figura 7. Términos de energía potencial involucrados en la remoción de una partícula de un sustrato

Para realizar un balance energético es conveniente dividir la primera etapa en dos partes. La primera corresponde al alejamiento de P y S de la distancia "e" pero sin penetración de la capa de fase dispersante entre S y P. En esta parte se debe realizar un cierto trabajo W contra las fuerzas de atracción. En la segunda parte, el líquido penetra entre S y P y moja las dos superficies (de área unitaria). En esta parte se recupera las energías superficiales $J_P(e)$ y $J_S(e)$. El trabajo a realizar es por lo tanto:

$$W_1 - J_P(e) - J_S(e)$$

En la segunda etapa el trabajo a realizar corresponde a la diferencia de energía potencial entre d infinito ($V = 0$) y $d = e$ ($V = V_e$ negativo). El trabajo total a realizar para despegar la partícula es por lo tanto igual a:

$$W_1 - J_p(e) - J_s(e) - V(e)$$

En la práctica no se conocen las energías superficiales en las condiciones $d = e$, sino en las condiciones d infinito. Para eliminar estos parámetros se puede imaginar otro proceso con iguales condiciones iniciales y finales. La primera etapa es la misma. En la segunda etapa se supone que primero se remueve la fina capa de líquido dispersante de espesor "e", gastando un trabajo:

$$J_p(e) + J_s(e)$$

Luego se alejan P y S a gran distancia (infinita) realizando un trabajo W_2 contra las fuerzas de atracción; finalmente se deja el líquido mojar las superficies de P y S, recuperando las energías superficiales J_p y J_s . En el trabajo total según este esquema se eliminan las energías superficiales en las condiciones $d = "e"$, obteniéndose:

$$W_1 + W_2 - J_p - J_s$$

La energía superficial J_p corresponde a la diferencia entre la energía de un área unitaria de P en el vacío (energía de cohesión γ_{pp}) y la energía de γ_{pw} la interfase mojada (f). Igualmente para J_s :

$$J_p = \gamma_{pp} - \gamma_{pw}$$

$$J_s = \gamma_{ss} - \gamma_{sw}$$

Por lo tanto el trabajo a realizar para remover una partícula P de un sustrato S es, para un área de contacto unitaria:

$$W - W_C + \gamma_{pw} + \gamma_{sw}$$

Donde W es el trabajo a realizar contra las fuerzas de atracción de Van der Waals y W_C es la suma de las energías superficiales de cohesión PP y SS. Esta relación indica claramente que la presencia de un surfactante adsorbido reduce el trabajo de remoción por disminución de las energías interfaciales γ_{pw} y γ_{sw} .

3.4. Otros efectos

Las secciones anteriores indican que la presencia de un surfactante favorece la remoción de partículas por disminución de las energías superficiales. Sin embargo, la adsorción de surfactantes puede también reducir el potencial zeta y por lo tanto inhibir la remoción; por eso no se usan surfactantes iónicos de carga opuesta a la de los sólidos involucrados.

Otros efectos importantes son los efectos estéricos de los surfactantes poliméricos que tienden a favorecer la dispersión de partículas al introducir términos de repulsión no-eléctrica.

Finalmente se debe notar que tanto en la remoción del sucio líquido por cambio de mojabilidad como en la remoción de partículas sólidas adheridas, se debe suministrar una cierta energía mecánica para vencer las fuerzas de adhesión. Es el papel de la agitación en las máquinas de lavar u otros dispositivos de limpieza. Cuando más pequeño el tamaño de la gota o de la partícula a remover, mayor debe ser la agitación para que la sustancia a remover este sometida a un cizallamiento suficiente.

4. SUSPENSION DEL SUCIO

4.1. Deposición y Redeposición del sucio

Una vez removido el sucio en forma de gotas o de partículas, es de primera importancia que la suspensión del sucio en la fase acuosa sea estable, es decir que el sucio no vuelva a adherirse sobre el mismo (redepósito) u otro (deposición) sustrato presente en el sistema.

La redeposición es el fenómeno inverso de la remoción y está regido por los mecanismos inversos. Durante el lavado con una solución detergente, las condiciones son en general tales que la remoción excede considerablemente la redeposición (cambio de mojabilidad, aumento de fuerzas repulsivas sucio-sustrato); además la agitación del líquido evita la acción de la gravedad también sobre el sucio, el cual podría sedimentarse; sin embargo la agitación favorece el contacto sucio dispersado – sustrato.

La deposición o redeposición del sucio ocurre en general cuando se produce una inestabilidad o un cambio repentino en el líquido dispersante. Tales situaciones pueden producirse cuando la solución detergente se satura de sucio, cuando precipitan nuevos sucios como jabones de calcio, o bien cuando se diluye considerablemente la solución como por ejemplo en la operación de enjuague. En tales circunstancias el líquido puede perder su capacidad dispersante y como consecuencia el sucio puede depositarse o redepositarse.

4.2. Factores involucrados

Numerosos factores pueden influenciar el equilibrio entre remoción y redeposición del sucio: el propio surfactante, los mejoradores o secuestradores de iones polivalentes en caso de agua dura, el tipo de sustrato, el tipo de sucio, la agitación del sistema, y la presencia de agentes llamados de anti-redeposición.

Para decidir de la importancia y del efecto de cada uno, se realizan ensayos de lavado de textiles con una solución detergente cargada de un sucio en forma de partículas o de emulsión, y se mide la deposición de sucio, bien sea por balance (lo que queda en el líquido), bien sea por medición de la reflectancia del textil (blancura). Los resultados dependen notablemente de las condiciones (dureza del agua, tipo de sustrato, tipo de sucio) y pueden solamente enunciarse algunas reglas generales, las cuales pueden sufrir excepciones.

- Los jabones de ácidos grasos producen soluciones con mejor poder suspensor que los detergentes sintéticos.
- Los iones divalentes reducen considerablemente el poder suspensor, particularmente de los surfactantes aniónicos (los jabones pueden precipitarse en forma de sal de calcio de muy difícil remoción).
- La naturaleza del sustrato y del sucio es determinante

- Los jabones de bajo peso molecular (C12) son menos eficientes, en particular en caliente, que los jabones de alto peso molecular (C16-18)
- La presencia de agentes secuestrantes de cationes divalentes mejora el poder suspensor.
- La presencia de agentes de antiredeposición puede aumentar notablemente el poder suspensos.
- La agitación evita la floculación de las partículas de sucio entre si o la coalescencia de gotas de sucio, y reduce la redeposición.

De la lista anterior se puede deducir que cada caso es un caso particular que debe optimizarse. Si bien es cierto que existen múltiples formulaciones detergentes para usos particulares, en la mayoría de los casos una solución de detergente debe ser efectiva en circunstancias muy variadas. Un detergente para lavar ropa debe: ser efectivo con fibras hidrofílicas como algodón o hidrofóbicas como poliacrilonitrilo o polietileno tereftalato; por otra parte debe poder remover y suspender sucios hidrofébicos como grasas o partículas hidrofílicas de arcillas. Obviamente no hay solución general a este problema, lo que explica la gran variedad de formulaciones en cuanto a surfactantes, secuestrantes y aditivos.

4.3. Agentes de antiredeposición

Los surfactantes sintéticos del tipo alquilbenceno sulfonatos (ABS) que se desarrollaron después de la segunda guerra mundial presentaban un poder suspensor netamente inferior al de los jabones. Se hizo por lo tanto necesario añadir a las formulaciones sintéticas un agente que favorezca la suspensión del sucio.

El primero y todavía muy utilizado agente de antideposición fue la carboximetilcelulosa ó CMC (véase Figura 6) la cual es uno de las poliéteres de celulosa, único con carácter iónico.

El tipo, la cantidad y la uniformidad de los grupos sustituyentes tiene una gran importancia sobre el desempeño del poliéter de celulosa como agente de antiredeposición. Por ejemplo la carboximetil celulosa hidrofílica (numerosos grupos carboximetilos) es un polielectrolito que se adsorbe sobre las fibras de algodón mediante puentes hidrógenos, y evita la deposición de los sucios cargados negativamente por repulsión electrostática. Sin embargo la misma sustancia tiene poco efecto sobre fibras sintéticas hidrofóbicas. Para esas un poliéter del tipo hidroxietilcelulosa produce mejores resultados. Ciertas otras sustancias poliméricas como el polivinil alcohol o la polivinil pirolidona se usan también.

La acción de la carboximetilcelulosa (CMC) ha sido estudiada en detalles con sustratos celulósicos (algodón) y sucios cargados negativamente. Aparentemente se produce una adsorción de la CMC sobre ambos sustrato y sucio; por otra parte la CMC adsorbida puede hidratarse, lo que produce una capa protectora sobre la fibra y/o sobre el sucio. En tales condiciones existen fuerzas de repulsión eléctrica y fuerzas de repulsión estérica suficientes para evitar la adhesión.

Todavía no existe un agente de antiredeposición perfectamente satisfactorio para sustratos hidrófobos y sucios hidrófobos. En la actualidad se evita el problema mediante una operación de lavado en medio apolar (lavaseco) o un tratamiento de mercerización de la fibra hidrófoba.

5. ASPECTOS MECÁNICOS

La agitación mecánica del líquido dispersante tiene varios papeles. De una parte mantiene el líquido homogéneo a la escala del sistema, es decir asegura la misma concentración de detergente y de sucio en todas partes y evita fenómenos de sedimentación.

Por otra parte tiene un papel indispensable a nivel de la capa límite ya que produce el cizallamiento necesario para remover, disolver o solubilizar el sucio retenido, y emulsionarlo o desflocularlo según el caso.

En la mayoría de los casos se usa una agitación que produce turbulencia, lo cual favorece la transferencia de masa y la suspensión del sucio. En cierto tipo de aplicaciones como máquinas lava-plateos, se usa un chorro turbulento lo que resulta en general en un movimiento rápido del líquido paralelo a la superficie a limpiar. El efecto global de mezcla está asegurado por un reciclo del líquido detergente en el transcurso del cual se filtran las partículas de sucio.

Para aplicaciones especiales en los cuales es necesario una agitación considerable dentro de poros u otras ubicaciones que no se pueden normalmente alcanzar por la simple turbulencia externa, se usan generadores de energía ultrasónica. La energía ultrasónica corresponde a vibraciones mecánicas de alta frecuencia (20.000-200.000 Hz) producidas por excitación piezoeléctrica o electrostrictiva de un cristal refractario (titanato de bario, zirconato de plomo), o por excitación magnetostrictiva de un cristal de níquel o de ferrita.

Las ondas ultrasónicas de presión alcanzan en la amplitud de su fase negativa una presión debajo de la tensión de vapor del agua. En estas condiciones se producen burbujas de vapor, es decir el fenómeno conocido como cavitación. Al aumentar de nuevo la presión, la burbuja de vapor implode violentamente. En ausencia de gas disuelto esta implosión genera ondas de choque de muy alta presión, capaces de producir cizallamientos intensos a la escala microscópica. La energía ultrasónica es particularmente útil para remover sucios que han formado depósitos compactos o escamas. Sin embargo su aplicación es todavía reducida a otros casos particulares, de una parte debido al costo elevado de los equipos de gran tamaño y de otra parte por la contaminación acústica que produce.

REFERENCIAS (actualizadas a 2000)

Ho Tan Tai Louis, *Formulating Detergents and Personal Care Products — A complete guide to product development*. American Oil Chemists' Society Press (2000)

Kuo-Yann Lai, Ed., *Liquid Detergents*. Surfactant Science Series N° 67. Marcel Dekker (1997)

Showell Michael S., Ed., *Powered Detergents*. Surfactant Science Series N° 71. Marcel Dekker (1998)

Broze Guy, Ed., *Handbook of Detergents — Part A: Properties*. Surfactant Science Series N° 82. Marcel Dekker (1999)

Texto: DETERGENCIA: Fenómenos y mecanismos
Autor: Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP S331A
Re-edición de la Versión #1 (1988)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.

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

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