

CUADERNO FIRP S332-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

DETERGENTES

Componentes, fabricación, fórmulas

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)

DETERGENTES

COMPONENTES, FABRICACION, FORMULAS

Contenido

1. COMPONENTES DE LAS FORMULACIONES DETERGENTES.....	1
2. PRODUCCION DE DETERGENTE EN POLVO	9
3. FORMULACIONES TIPICAS DE DETERGENTES.....	14
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS....	19

1. COMPONENTES de las FORMULACIONES DETERGENTES

Para lograr su papel limpiador, un detergente debe producir numerosos fenómenos, los cuales dependen en general del tipo de sustrato, del tipo de sucio y de las condiciones. Así se han diseñado fórmulas específicas capaces de actuar con eficiencia en casos particulares, y fórmulas generales con resultados más o menos satisfactorios en la mayoría de los casos.

En estas formulaciones entran un gran número de componentes cuyos papeles se complementan uno a otro, a menudo con un efecto de **sinergia**, es decir un resultado mejor que la suma de los efectos independientes de cada uno de los componentes.

A continuación se mencionan los diferentes tipos de componentes que se encuentran en formulaciones detergentes y el papel que juegan.

1.1. Surfactantes

Los surfactantes aniónicos (sulfonatos, ester-sulfatos, jabones) y noiónicos (alcoholes o fenoles etoxilados) actúan como agentes de mojabilidad del sustrato, rebajan la tensión interfacial, se adsorben y cambian el potencial superficial, emulsionan el sucio líquido, y dispersan las partículas sólidas.

En algunas aplicaciones especiales se usan las propiedades bactericidas de los surfactantes catiónicos, tales como en formulaciones desinfectantes, en los cuales están a menudo asociados con surfactantes noiónicos.

Los surfactantes anfóteros no se usan generalmente como surfactantes únicos en formulaciones detergentes por su alto costo, sino como aditivos dispersantes de jabones de calcio (*Lime soap dispersing agents* — LSDA — en inglés).

1.2. Agentes secuestrantes mejoradores (*Builders*)

Estos agentes tienen como propósito mejorar la acción limpiadora del surfactante mediante varios efectos. Su principal acción es **secuestrar** a los cationes divalentes del agua dura (calcio, magnesio) para evitar la interacción de estos iones con los surfactantes. La eliminación se hace en forma de solubilización (quelato), precipitación, o intercambio iónico.

Otra de las acciones de los mejoradores es mantener el pH de la solución detergente a un valor alcalino, neutralizar los ácidos grasos libres y formar jabones in-situ en la interfase. También aumentan el potencial (negativo) de superficie de los textiles y de los sucios y por tanto inhiben la redeposición.

Existen dos tipos de agentes mejoradores: los inorgánicos y los orgánicos. Los más utilizados en la actualidad son los agentes mejoradores inorgánicos solubles, principalmente fosfatos, y en menor grado silicatos y carbonatos de sodio, o insolubles como las zeolitas (aluminio-silicatos naturales o sintéticos):

- sodio tri(poli)fosfato $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (STP)
- sodio pirofosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- sodio silicato $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{SiO}_2$
- sodio carbonato Na_2CO_3
- sodio aluminosilicato SASIL ; Zeolita A $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_3\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2 - x \text{H}_2\text{O}$

Estas sustancias secuestran los cationes divalentes por **quelatación** (soluble) o **intercambio inónico** (insoluble). La figura 1 indica estos dos mecanismos.

La utilización extensiva de fosfatos en formulaciones detergentes ha producido un nuevo tipo de contaminación de aguas llamada **eutroficación**. Este fenómeno proviene del enriquecimiento excesivo de las aguas en fitonutrientes, el cual resulta en un crecimiento abundante de las algas y otras plantas, lo que agota el oxígeno disuelto y acaba con la fauna acuática. Este fenómeno, que había sido observado hace varias décadas cerca de la salida de aguas negras conteniendo materias orgánicas, se ha vuelto incontrolable en ciertos casos por la acción fertilizante adicional de los fosfatos proviniendo del uso extensivo de detergentes.

En los últimos 20 años se ha tratado de hallar un sustituto económico a los fosfatos. Sin embargo, ni los silicatos ni los carbonatos han dado resultados comparables. La tendencia actual es utilizar mezclas STP/SASIL en exceso sobre la dureza del agua, lo que permite una acción secuestrante incluso durante el enjuague.

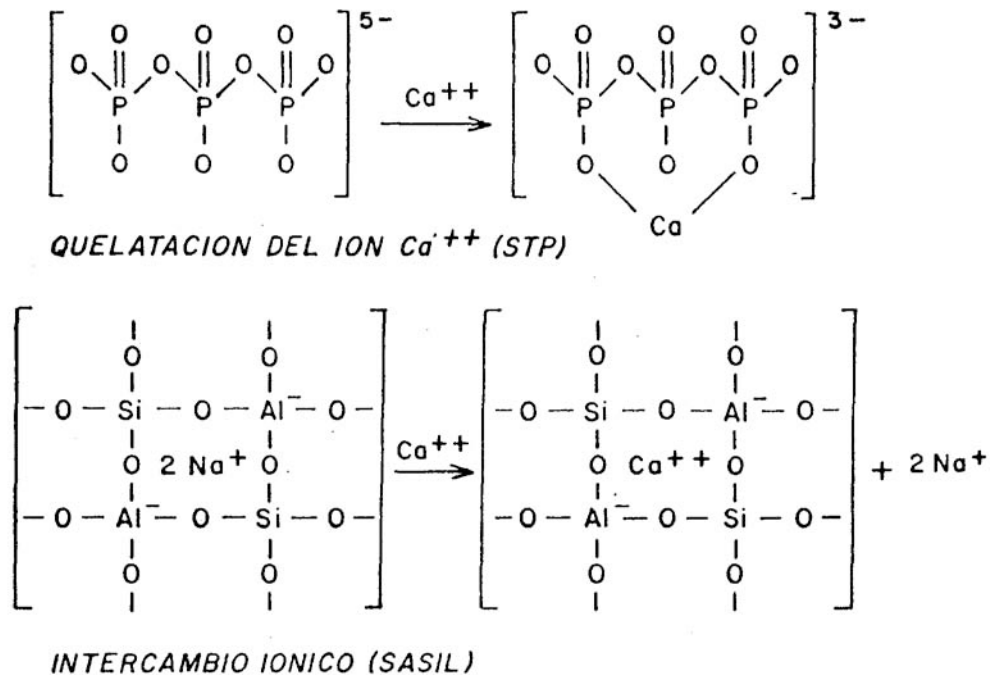
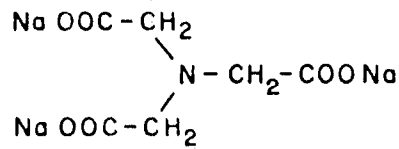
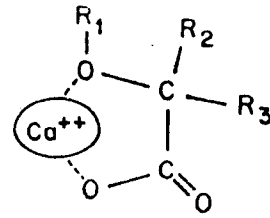


Figura 1. Acción secuestrante de dos mejoradores inorgánicos.
Sodio Tri(poli)Fosfato STP y Sodio Alimino Silicato SASIL (Zeolita)

Por otra parte se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar sustitutos orgánicos a los fosfatos (véase Figura 2). Secuestrantes eficientes como el etileno-diamina-tetracetato (EDTA) son demasiado costosos para su uso en detergentes corrientes. Se descubrió hace unos 20 años que el nitrilo-triacetato de sodio (NTA) podía ser un excelente sustituto de los fosfatos; desafortunadamente hay cierta controversia de que pueda ser cancerígeno y por lo tanto su producción ha sido considerablemente reducida.

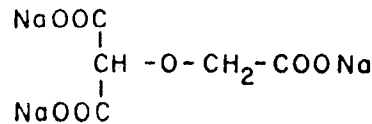
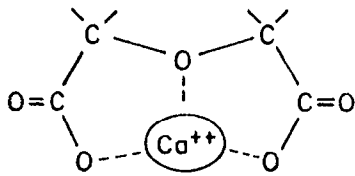


NTA Nitrilo Tri-Acetato de Na

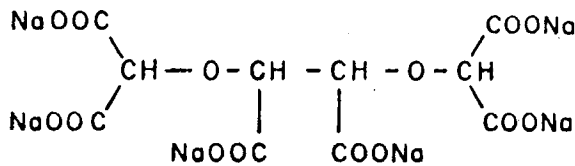


Estructura α eter carboxilato

Estructura Oxi-diacetato



2-Oxa-1,1,3-Propane Tricarboxilato de Na o CMT, Carboximetiltartronato



Carboximetil-Oxisuccinato CMOS

1,1,1-Tris (carboximetoximetil) etano TMETA

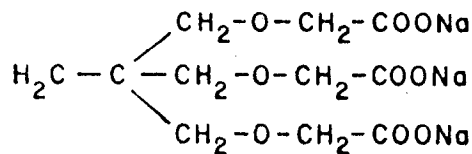


Figura 2. Agentes mejoradores secuestrantes orgánicos

La química orgánica puede proveer numerosas estructuras con capacidad secuestrante con heteroátomos S, N, P ó O. Sin embargo los tres primeros pueden provocar problemas de contaminación ambiental, por lo tanto queda sólo el último.

Se han encontrado varias estructuras de tipo alfa-eter-carboxilato (véase Figura 2) que mimetizan el desempeño de los fosfatos, particularmente el carboximetil-tartronato (CMT), el carboximetil-oxisuccinato (CMOS) y el tris-(carboximetoximetil)-etano (TMETA). Tales sustancias presentan un poder secuestrante del mismo orden que el STP y pueden biodegradarse rápidamente en lodo activado.

También se han propuesto polielectrolitos para tales efectos; poseen un poder secuestrante netamente mejor que el STP pero no son fácilmente biodegradables. La Tabla 1 indica algunas de las estructuras más comunes y su origen.

Tabla 1. Algunos policarboxilatos (X = -COONa)

Materia prima	Reacción	Policarboxilato
Acido acrílico	Polimerización	-CH ₂ -CHX-
Acido maléico	Polimerización	-CHX-CHX-
Almidón	Oxidación	-CHX-CH(CH ₂ OH)-O-CHX-O-
Acido algínico	Oxidación	-CHX-CHX-O-CHX-O-
Epoxisuccinato	Polimerización	-CHX-CH ₂ -O-

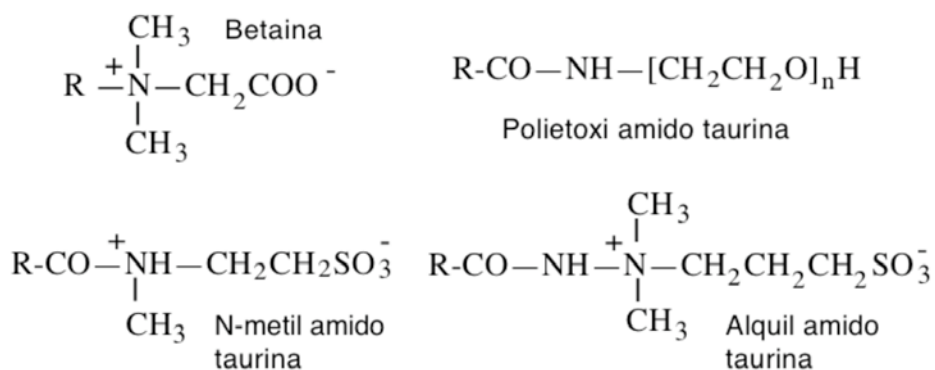
1.3. Agentes dispersantes de jabones de calcio (*LSDA*)

Muchas formulaciones detergentes líquidas y en polvo para máquina de lavar contienen sales alcalinas de ácidos grasos, es decir jabones cuyo papel es reducir la espuma. Los jabones en barra o en escamas contienen un alto porcentaje de tales productos. Los jabones tienen excelentes propiedades limpiadoras, son seguros y fácilmente biodegradables; sin embargo son muy sensibles a los cationes divalentes, especialmente el calcio con el cual producen sales insolubles en agua.

Los agentes dispersantes de jabones de calcio (*Lime soap dispersing agents o LSDA*) son surfactantes aniónicos o anfóteros que se comicelizan con los jabones para formar soluciones que no producen precipitado en agua dura. Entre los agentes dispersantes de jabones de calcio se encuentran los alfa-sulfo-esteres de ácido grasos que son de los productos menos costosos, aunque con eficiencia relativamente moderada. Otros compuestos del mismo tipo son los alquil-gliceril ester sulfonatos (AGES): R-CH(SO₃Na)-COO-CH₃ con R = C16-18

La gran mayoría de los agentes dispersantes de jabones de calcio con buena eficiencia son surfactantes anfóteros con un grupo amina o amida grasa. Las betainas, en las cuales el grupo aniónico es un carboxilato, son menos efectivas que las taurinas (grupo SO₃⁻) o los compuestos polietoxilados.

Se obtiene excepcionales propiedades dispersantes cuando se introduce un grupo amido-amina en un surfactante anfótero.



Típicamente estos surfactantes se usan en formulaciones a razón de un cuarto de la cantidad de jabón presente, independientemente de los demás componentes.

1.4. Agentes anti(re)deposición

Los agentes anti(re)deposición más utilizados son la carboximetil celulosa (CMC), y otros derivados no iónicos de la celulosa.

Se usan también comercialmente la polivinil pirrolidona, los polivinil alcoholes, y otros copolímeros entre moléculas de este tipo.

1.5. Agentes espumantes y no espumantes

La producción de espuma no tiene nada que ver con el poder detergente. Sin embargo el consumidor tiene siempre la impresión de que si no hay espuma no hay buena detergencia. Este malentendido está a menudo mantenido y acentuado por la publicidad de los propios fabricantes de detergentes. En consecuencia muchos productos para el lavado a mano producen una abundante espuma.

Debe notarse sin embargo que en ciertas aplicaciones como el lavado a máquina tanto de ropa como de loza, una producción notable de espuma es un inconveniente; para estas aplicaciones se han desarrollado las formulaciones baja-espuma.

Los agentes espumantes más utilizados son el lauril sulfato (aniónico), y los surfactantes no iónicos nitrogenados como óxido de aminas, alcohol amidas, aminas y amidas etoxiladas: También se usan compuestos complejos como alcanolamidas o monoglicéridos sulfatados.

En los detergentes de baja espuma se usan principalmente jabones, pero también sulfonatos de parafinas, copolímeros bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, polietoxi ésteres de ácidos grasos, glicoles acetilénicos etoxilados y ésteres de etilen glicol o de glicerol.

1.6. Agentes suavizadores

La necesidad de agentes suavizadores surgió del abandono de los jabones para los detergentes sintéticos. Después de un lavado con jabón quedaba siempre sobre las fibras un residuo de jabón de calcio precipitado que actuaba como suavizador. Después de un lavado con detergentes sintéticos del tipo alquilbenzeno sulfonatos formulados con secuestradores, el textil seco presenta una superficie cuyo contacto no es siempre agradable sobre la piel, especialmente si se trata de fibras naturales. Esta sensación de falta de suavidad proviene del hecho de que el textil es demasiado limpio, al igual del cabello después de un lavado con un champú muy detergente.

El residuo de surfactante sintético adsorbido tiende a aumentar la carga eléctrica estática de las fibras y la ausencia de sustancias con acción lubricante vuelve el textil relativamente rígido ya que las fibras no pueden deslizarse una sobre otra. El papel de los agentes suavizadores es contrarrestar estos fenómenos, los cuales se aplican también a los acondicionadores para cabello. De una parte se debe reducir la carga estática remanente y de otra parte se debe depositar una sustancia con acción lubricante.

Muchos surfactantes catiónicos producen estos efectos, pero son incompatibles con los surfactantes aniónicos utilizados en las formulaciones. Por lo tanto deben usarse en un baño separado, o en máquinas de lavar, durante el ciclo de enjuague. Los mejores suavizadores de este tipo son los alquil amonios cuaternarios y las sales de imidazolinio.

Sin embargo la introducción de un agente suavizador en el ciclo de enjuague complica la

operación de lavado, y la tendencia actual es introducir el suavizador en la formulación detergente. Se debe por lo tanto utilizar un surfactante con cierto carácter catiónico para que se adsorba en las fibras, pero compatible con los surfactantes aniónicos del tipo ABS o LAS. Se usan para este propósito varios surfactantes no iónicos que poseen un grupo nitrogenado, tales como las aminas etoxiladas, imidazolas etoxiladas, óxidos de aminas cuaternarias con uno o dos grupos hidroxietilos, y por otra parte algunos surfactantes anfóteros, particularmente los que contienen un grupo amido-amina (y que son también dispersantes de jabones de calcio).

1.7. Agentes blanqueadores

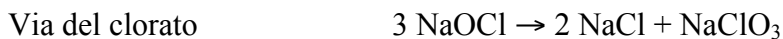
La **blancura** de los textiles lavados es quizás la propiedad más importante para el consumidor. Desde milenarios se sabe que el sol produce un efecto blanqueador, y hace más de 500 años que se empezó a usar sustancias naturales (leche agria, arcillas alcalinas) para blanquear los textiles. Sin embargo, es solamente al final del siglo XVIII que se inició la carrera de los agentes blanqueadores con el descubrimiento del cloro por Scheele y del hipoclorito de sodio por Berthollet. Un empresario parisino de nombre Javelle comercializó el descubrimiento de Berthollet (solución de potasa cáustica clorada) que se volvió desde entonces el "*eau de Javel*" (agua de Javel), llamada comúnmente, pero equivocadamente, lejía o cloro.

Hay actualmente en el mercado dos tipos de agentes blanqueadores para textiles, ambos con propiedades oxidantes: los hipohaluros, esencialmente el hipoclorito de sodio, y las sales inorgánicas peroxigenadas, principalmente el perborato de sodio.

Los agentes blanqueadores oxidantes deben ser intrínsecamente inestables para cumplir con su función, que consiste en oxidar, es decir en ganar electrones. De manera paradójica deben ser lo más estables posible cuando están almacenados solo o en la mezcla detergente, e inestables cuando están en el baño de lavado.

Las propiedades generales de los blanqueadores son las siguientes: 1) Un aumento de temperatura aumenta la velocidad de descomposición; 2) Ciertos metales pesados a nivel de traza catalizan la descomposición; 3) La actividad blanqueadora aumenta con la concentración pero no linealmente; 4) El pH tiene un efecto importante; un pH ácido acelera la descomposición del hipoclorito, mientras que se requiere un pH alcalino para acelerar la descomposición de las sales inorgánicas peroxigenadas.

El hipoclorito se descompone por dos vías, de las cuales solo la segunda produce el efecto oxidante de interés.



El hipoclorito es un agente blanqueador más activo, más agresivo que el perborato. Es particularmente eficiente al oxidar el sucio protéico, y en general todas las sustancias que contienen nitrógeno. Posee una acción blanqueadora aún a baja temperatura, y adicionalmente es un efectivo bactericida. Por su acción sobre las sustancias nitrogenadas no se puede conservar en forma de polvo o de líquido en formulaciones detergentes que contengan sales de amonio, aminas, amidas etc... es decir numerosos componentes generalmente utilizados. Por eso se prefiere usar como un ingrediente aparte, que se conserva en solución acuosa separada y se añade al baño detergente en el momento.

Las sales inorgánicas peroxigenadas que se utilizan como blanqueadores son las siguientes, principalmente la primera.

Perborato de sodio tetrahidrato	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Carbonato de sodio peroxihidrato	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
Peroximonosulfato de potasio	KHSO_5

Trabajan a pH alcalino; para lavado en frío se puede acelerar su descomposición con la adición de peróxidos orgánicos como el ácido peracético o perácidos más largos. El perborato y semejantes exhiben una acción blanqueadora menos agresiva que el hipoclorito, y son sólidos compatibles con la gran mayoría de los componentes de los detergentes en polvo.

1.8. Mejoradores ópticos fluorescentes

Ciertos colorantes orgánicos poliaromáticos pueden absorber la luz ultravioleta y reemitir una luz visible azulada mediante el proceso conocido como fluorescencia. A la luz del sol, añaden un tono azulado que compensa el tono amarillento del textil y mejora la blancura o la profundidad de los colores. Son los granitos azules de ciertos polvos de lavar. En alumbrado con luz exclusivamente ultra-violeta (luz negra) producen una fluorescencia muy notable.

La figura 3 indica la fórmula desarrollada de algunos de estos agentes fluorescentes. Según que están destinados a adsorberse sobre fibras hidrofílicas (algodón) o hidrófobas (poliester) poseen grupos polares más o menos importantes.

Se ha podido desarrollar hoy en día agentes fluorescentes solubles en agua que resisten al hipoclorito u otros blanqueadores. Dicha resistencia se debe a que los átomos de nitrógenos de tales sustancias están presentes en estructuras altamente aromáticas de tipo benzo-triazole o benzo-furano.

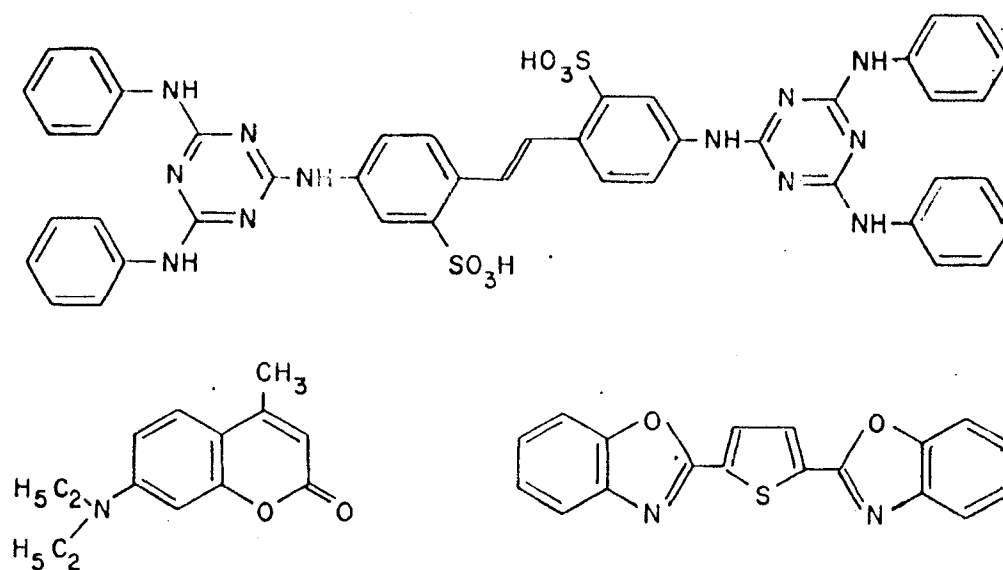


Figura 3. Algunos mejoradores ópticos fluorescentes

1.9. Enzimas

Los surfactantes con actividad biológica contienen **enzimas** tales como esperasa, savinasa o alcalasa. Estas enzimas son **proteasas** capaces de degradar rápidamente manchas de proteínas en un medio de pH alcalino y a temperatura de hasta 60°C. Su actividad permite la utilización de un medio detergente en frío, particularmente en detergentes líquido, para remojo a temperatura ambiente.

1.10. Perfumes

En detergentes de uso doméstico, particularmente para lavaplatos y desinfectantes, se incorporan perfumes, la mayoría de los cuales son terpenos, es decir sustancias cuyo esqueleto está compuesto de con 2, 3 ó más unidades del isopreno (2 metil-butadieno).

Hasta los años 60, el aceite de terebentina o trementina, que se obtiene de la resina del pino o como subproducto del pulpado de la madera, era una de las fuentes principales de materia prima para perfumes; contiene los monoterpenos bicíclicos alfa y beta-pinenos, los cuales se transforman fácilmente en una variedad de derivados oxigenados con fragancia particular. La esencia de citronela y la esencia de eucalipto contienen también varios terpenos odoríferos. Los más utilizados son los siguientes (véase Figura 4).

- Hidroxicitronelal (olor de lirio)
- Geraniol (olor de geranio)
- Citronelal (olor de limón)
- Citronelol (olor de rosa)
- Linalol (olor de lavanda)
- Mentol (olor de menta fuerte)

Desde hace unos veinte años se han encontrado métodos de síntesis a partir de materias primas petroleras tales como etileno, isobutileno e isopreno. Las vías sintéticas son en general menos costosas que las purificaciones y conversiones de los productos naturales, aunque produzcan sustancias más puras, lo que en el campo de los perfumes puede ser un inconveniente al resultar en fragancias que carecen de la sutileza de las naturales. Hoy en día los productos sintéticos han desplazado los productos naturales del mercado de gran consumo (detergentes y jabones ordinarios).

1.11. Otros componentes

Las formulaciones detergentes pueden contener también otras sustancias, dependiendo del uso final del producto.

Los **hidrotropos** son sustancias muy hidrofílicas destinadas a mejorar la solubilización del surfactante en formulaciones líquidas. Los hidrotropos no tienen en si-mismos propiedades surfactantes pero actúan como cosolubilizadores a alta concentración. Los más utilizados son los sulfonatos de tolueno, etil-benceno y xileno.

Ciertos **agentes anticorrosión** se añaden a las formulaciones detergentes para proteger las partes metálicas de los artefactos de lavar. En general se usa el silicato de sodio que posee además un papel secundario como mejorador.

Ciertas formulas **desinfectantes** contienen **bactericidas**, los cuales pueden ser surfactantes anfóteros que actúan también como dispersantes de jabones de calcio (véase sección 1.3), o catiónicos que además producen un efecto suavizador por sus propiedades antiestáticas. Los desinfectantes pueden también contener productos clorados bactericidas y sustancias con propiedades desodorantes.

Ciertos polvos para fregar y raspar contienen **abrasivos** como polvo de piedra pomez, talco o arcillas.

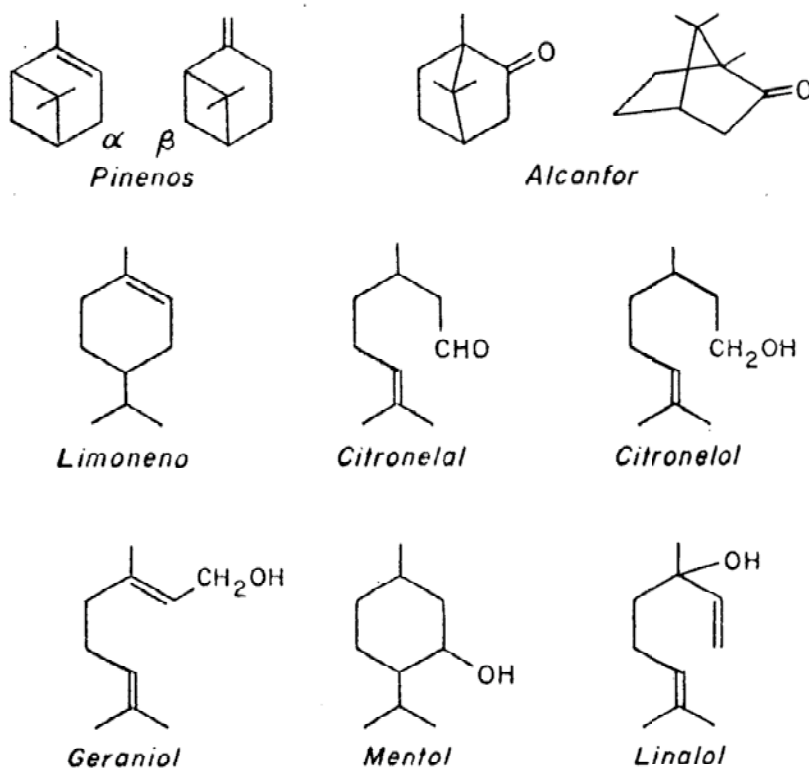


Figura 4. Algunos perfumes usados en detergentes y jabones, y sus precursores terpénicos

2. PRODUCCION DE DETERGENTES EN POLVO

Los detergentes en polvo contienen materiales disponibles en forma sólida (fosfatos, carbonato, silicato, sulfato...) y sustancias que o bien están en forma de pasta como los ABS o LAS neutralizados, o bien en forma de líquido viscoso (ABS no neutralizados, jabones, surfactantes no iónicos) o en solución (colorante, mejoradores ópticos, perfumes).

El problema de fabricación de los detergentes en polvo es mezclar íntimamente todos los ingredientes hasta obtener un sólido que contenga sólo 10% de agua.

El polvo detergente no debe contener polvillo, pero ser inmediatamente soluble en agua, además de poseer una baja densidad (300-500 Kg/m³) por razones comerciales relativas al tamaño del empaque. La presentación más clásica es la de partículas pequeñas (0,5 - 2 mm) y porosas.

Hoy en día existen tres métodos para llegar a tal tipo de producto. El primero consiste en mezclar todos los ingredientes en una suspensión pastosa (slurry) que contiene 30% de agua y

luego secar por atomización (*spray drying*) en una corriente de gases calientes. Es el método más utilizado ya que permite una perfecta homogeneización. Sin embargo el costo energético del secado y el hecho de que ciertas sustancias como los blanqueadores, las enzimas e incluso ciertos surfactantes, no son estables al calor, han impulsado el desarrollo de dos otros procesos: la neutralización en seco y el mezclado y aglomeración de sólidos. Sin embargo ninguno de estos dos últimos métodos ha logrado todavía suplantar el primero.

2.1. Secado por atomización (Spray drying)

La primera etapa del proceso es la fabricación de una suspensión pastosa (slurry) que contiene del orden de 30% de agua. La Figura 5 indica el esquema de un proceso de fabricación continua del slurry.

Los sólidos están descargados de sus tolvas de almacenamiento por un sistema de dosificación (peso) automática en una línea transportadora de tipo tornillo sin fin, la cual juega también el papel de premezclador.

En cuanto a la línea de ingredientes líquidos, es esencialmente semejante, con bombas dosificadoras a la salida de cada tanque.

Ambas corrientes entran en un mezclador, el cual es un dispersor de alta velocidad cuyo propósito es eliminar cualquier aglomerado y homogeneizar el slurry. El slurry pasa luego a un tanque de maduración en el cual "envejece" durante un tiempo de residencia del orden de 20 minutos. El envejecimiento permite la hidratación de ciertas sustancias, una mejor homogeneización y unas características reológicas estables.

Al salir del madurador, el slurry pasa a través de una bomba homogeneizadora y de un sistema de filtros. Luego se envía a un sistema de bombeo de alta presión (100 atm) que alimenta los atomizadores de la torre de secado.

En ciertos casos puede ser ventajoso manejar los ácidos sulfónicos y los ácidos grasos en lugar de los sulfonatos o de los jabones, los cuales son netamente más viscosos. En tales casos se neutralizan los ácidos a la entrada del mezclador con dos líneas de líquidos, una que contiene los ácidos orgánicos y la otra que contiene una solución acuosa de hidróxido de sodio. Existen numerosas variaciones según los requerimientos de bombeo, agitación y el desprendimiento del calor de reacción.

El slurry está bombeado a alta presión a través de orificios atomizadores de aproximadamente 3 mm de diámetro en la parte superior de la torre de secado (Véase Figura 6). Existe en general dos o más sistemas de atomización, cada uno con un dispositivo de inyección de vapor para su limpieza. Esto permite garantizar un funcionamiento continuo de la planta.

En el dispositivo a co-corriente de la Figura 6, los gases calientes (300°C) provenientes de un quemador de gasoleo entran por la parte superior de la torre. Es indispensable que las gotas de slurry no entren en contacto con las paredes, por eso la torre es en general ancha (3-10 m de diámetro). Como siempre existe una pequeña fracción de las gotas que adhieren a las paredes, la torre está provista con un sistema raspador para la limpieza.

El tiempo de contacto varía según los casos entre 10 y 30 segundos. La altura de la torre varía entre 15 y 30 m.

El dispositivo de la Figura 6 es a co-corriente descendiente. Puede usarse también este tipo de aparato a contracorriente, con la entrada de gases calientes en la parte baja y la salida en la parte alta.

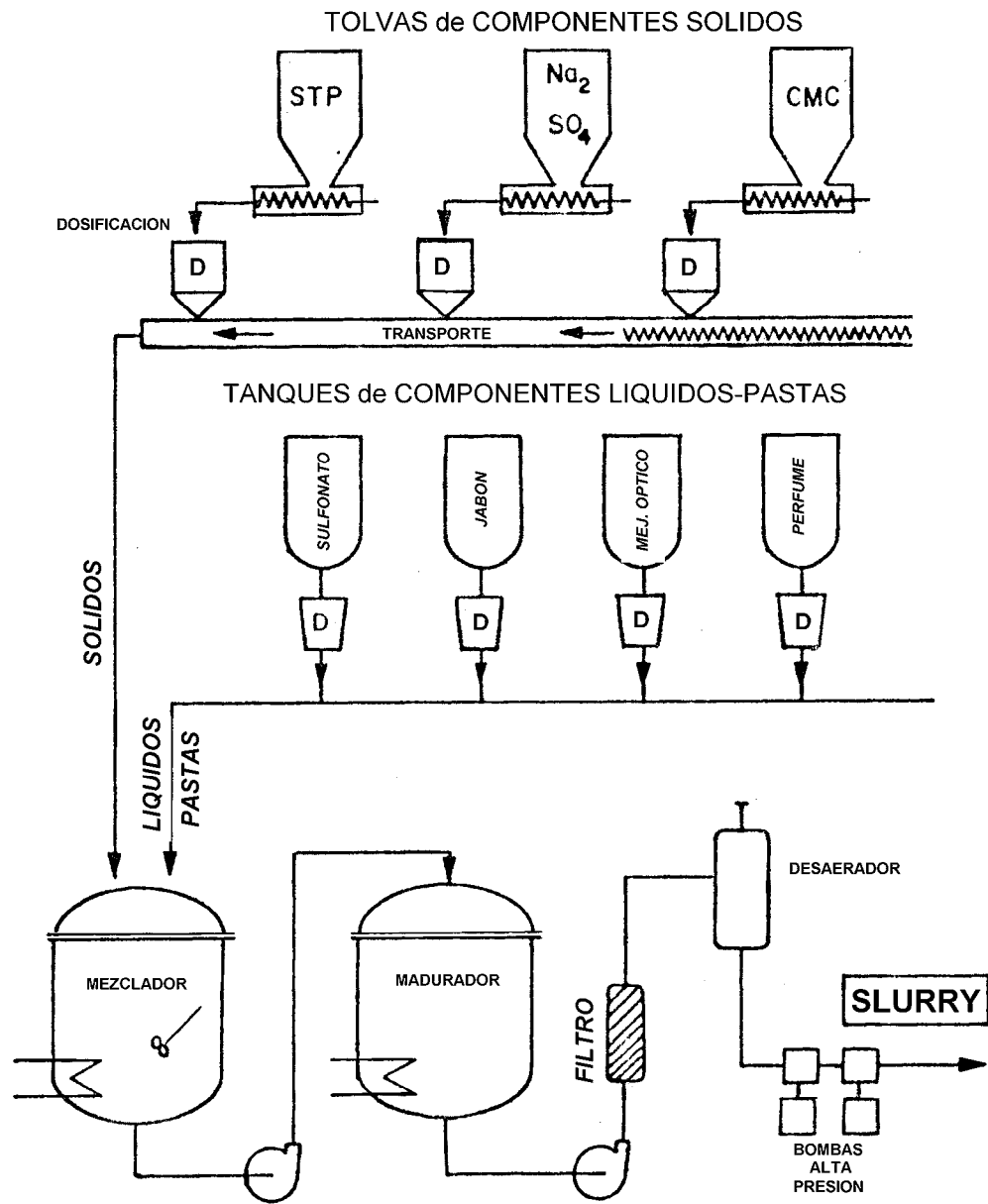


Figura 5. Esquema del proceso de fabricación del slurry en forma continua

El proceso en contracorriente requiere una torre menos alta pero tiene ciertas desventajas. De una parte, hay un mayor arrastre de partículas en los gases; y por otra parte la distribución de tiempo de residencia de las gotas es más amplia, lo que resulta en un porcentaje de partículas demasiadas secas. Por eso se prefiere en general el proceso a co-corriente descendente.

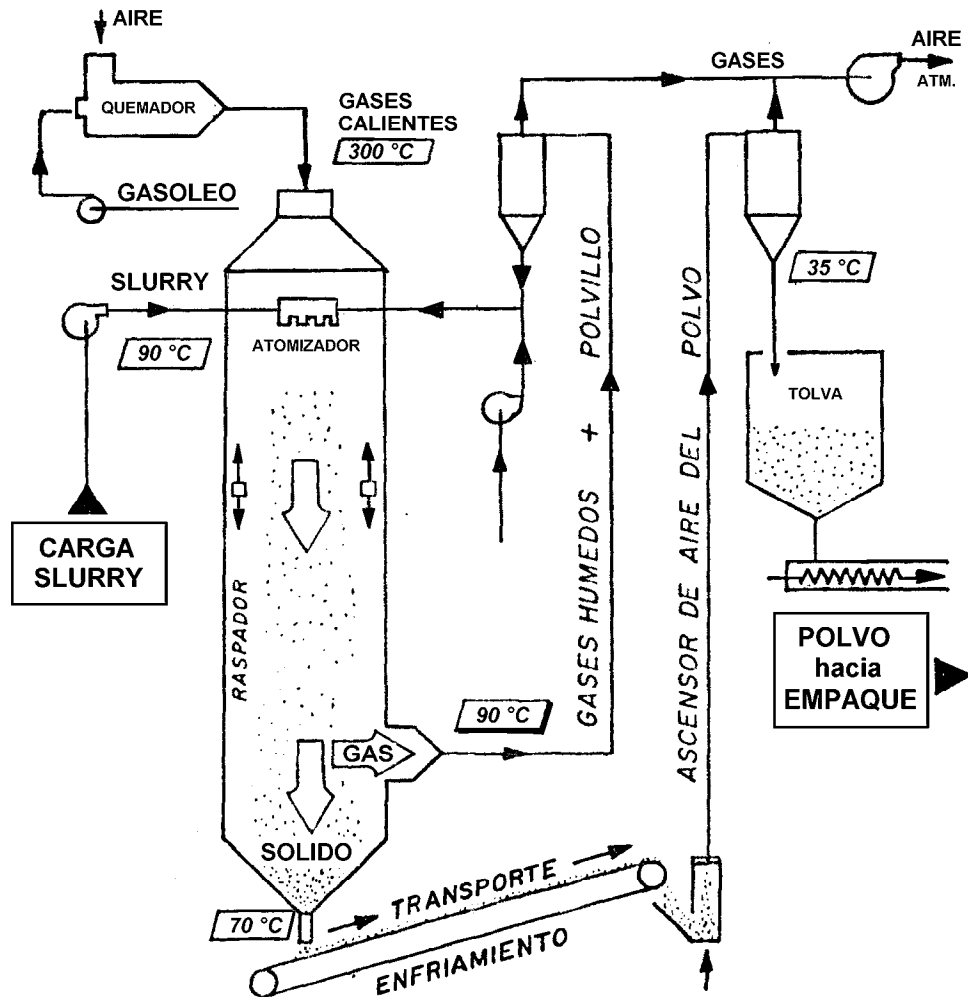


Figure 6. Proceso de secado por atomización

Si se considera el proceso de evaporación a la escala de una gota de slurry, se seca primero la parte externa, y luego existen dos fenómenos contrarios: la difusión del sólido externa hacia el centro, y el flujo (capilar) de agua del centro hacia el exterior. Como el segundo proceso es más rápido que el primero, el producto seco es en general una partícula porosa y a menudo de interior hueco, lo que explica la baja densidad del polvo obtenido.

En la parte cónica inferior de la torre se recolecta el polvo seco (10% de humedad), el cual se envía a una tolva de almacenamiento mediante un transporte por cinta y ascensor de aire, lo cual lo enfría.

Los gases que salen de la torre arrastran el polvillo fino, que es indeseable en el producto comercial. Este polvillo se separa en un sistema de ciclones y se vuelve a mezclar con el slurry en su etapa de preparación. En la Figura 6 se ha indicado un sistema de retorno al atomizador para esquematizar este reciclo.

No están mencionados en las Figura 5 y 6 los otros sistemas de control de polvillo, tanto en los dispositivos de manejo de los componentes sólidos como del producto final. Conviene notar sin embargo que son indispensables.

Los gases que se envían a la atmósfera pasan en general por un sistema de despojamiento para eliminar los eventuales contaminantes. Tales sistemas son del tipo columna de absorción gas-líquido. El líquido empleado es en general una solución de hidróxido de sodio (eliminación del SO₂ proveniente del gasoleo) y de cloruro de sodio (reducción de espuma). La solución saturada se recicla en el slurry.

Cuando el detergente debe contener sustancias sensibles a la temperatura como enzimas, perborato o sustancias orgánicas susceptibles de degradación térmica, se añaden estas después del secado por atomización. Esto requiere un mezclado de sólidos que puede resultar costoso desde el punto de vista energético.

2.2. Neutralización en seco

Los detergentes en polvo contienen en general alquilbenceno sulfonados o alcohol sulfatos, jabones, y surfactantes no-iónicos. La tendencia actual es aumentar la proporción de no-iónicos del tipo alcohol etoxilado. Tal tendencia lleva consigo ciertas dificultades en el proceso de secado por atomización, tales como polvo pegajoso y con cierta fragilidad mecánica, sin contar con los problemas de termodegradación de los surfactantes no-iónicos.

Se están desarrollando por lo tanto nuevos tipos de procesos de mezclado en frío. El proceso de neutralización en seco consiste en mezclar no-iónicos y/o ácidos alquil sulfónicos y ácidos grasos con una carga de mejoradores alcalinos sólidos. La neutralización de los ácidos se efectúa al contacto de los mejoradores en presencia de una pequeña cantidad (3%) de solución de hidróxido de sodio que actúa como iniciador. Típicamente no se requiere más de 10 minutos de mezclado para producir un polvo neutro y homogéneo.

Las formulaciones obtenidas por este proceso contienen en general un alto porcentaje de "relleno" de sulfato de sodio (20-40%).

El aparato de mezclado es de tipo rotatorio con cuchillas que pasan muy cerca de las paredes, con el fin de desintegrar los aglomerados.

Se obtiene con este proceso un polvo de alta densidad (600-900 Kg/m³), lo que corresponde también a la tendencia actual. Este proceso tiene la ventaja de que se pueden añadir sustancias sensibles a la temperatura, ya que al calor de neutralización del 10-20 en peso de ácido no es suficiente para producir una elevación de temperatura más allá de 40°C.

En ciertos casos se combinan los procesos de secado por atomización y neutralización seca. Tal combinación permite una gran flexibilidad en cuanto a la formulación y a la densidad del polvo detergente.

2.3. Aglomeración

Si se requiere un polvo de baja densidad, el proceso de neutralización en seco no es adecuado. Se utiliza más bien en un proceso de aglomeración, empleado ampliamente en la industria farmacéutica, para manufacturar un producto semi-seco con 16-20% de humedad.

En el proceso de aglomeración se mezcla una carga de mejoradores sólidos (carbonato, fosfato, sulfato), especialmente tratados por su poder adsorbente, en un mezclador rotatorio horizontal. Al rotar el aparato, el polvo cae en forma de cascada (como en un molino de bolas) y está expuesta a un líquido finamente dividido que contiene los ingredientes hidrosolubles. Se trata por lo tanto de una pulverización de líquido sobre un polvo suspendido en el espacio.

Tal tecnología permite mezclar los ingredientes sólidos y líquidos del detergente y

mantener una baja densidad. El tipo más común de mezclador es el aparato rotatorio horizontal de tipo zig-zag con pulverizador sobre el eje central. Tales aparatos permiten un funcionamiento continuo, a un costo energético más bajo que el secado por atomización. Permite también incorporar sustancias termosensibles. Sin embargo el producto obtenido tiene una densidad relativamente alta (500 Kg/m^3), y la tecnología es relativamente compleja.

3. FORMULACIONES TÍPICAS DE DETERGENTES

3.1 Diferentes tipos de formulaciones

La producción mundial de jabones, detergentes y otros agentes limpiadores está indicada en la Tabla 2, así como las producciones totales y el porcentaje de cada uno de los productos para los mercados de Norte América y Europa Occidental, los cuales representan cada uno un cuarto del total.

De estos datos se desprende que el uso de los jabones para lavado de ropa (barras, polvos, escamas) ha sido desplazado en Norte América y Europa Occidental por el uso de detergentes sintéticos tanto en formulaciones sólidas como líquidas. También se desprende que en estas regiones se hace un mayor uso de "otros agentes", los cuales comprenden productos de uso doméstico (remojo, blanqueadores, suavizadores), pero también productos de limpieza industrial.

Comparando el consumo de jabones de tocador, el bajo porcentaje relativo registrado en los datos respectivos de Norte América y Europa, indica que ha ocurrido un desplazamiento hacia otros productos especializados de cuidado personal que contienen sintéticos en formulaciones líquidas (cremas de afeitado, jabón líquido, champú, etc).

En cuanto a la formulación de los detergentes sólidos y líquidos, dependen en buena parte de los hábitos de lavado de cada país y de la utilización de artefactos como máquinas de lavar la ropa o la loza.

En lo que concierne al lavado de la ropa en máquina, los datos de la Tabla 3 muestran las diferencias notables entre las condiciones y fórmulas usadas en Europa Occidental y en los Estados Unidos. En Europa se lava a mayor temperatura con un líquido más concentrado en detergente, por lo tanto se debe reducir más la espuma (con jabones). También se usan más los blanqueadores (perborato) y los fosfatos, ya que la legislación no los limita. El caso de Venezuela se asemeja al de los EUA.

Según el uso del producto se necesitan varias características:

- Alta o baja espuma
- Moderada o alta mojabilidad
- Moderado o alto poder emulsionante
- Alta o moderada tolerancia a los cationes divalentes
- Alta o moderada alcalinidad
- Contenido variable de fosfatos
- Aditivos especiales: abrasivo, desinfectante etc...

Tabla 2. Producción de jabones, detergentes y agentes limpiadores (unidad 100 toneladas/año 1980)

	Mundo		Norte América		Europa Occidental	
Jabones	7000	30%	800	11%	600	9%
Tocador	2000	9%	500	7%	350	5%
Lavado	5000	21%	300	4%	250	4%
Detergentes Sint.	15000	64%	6000	82%	5500	83%
Sólido	10000	43%	3500	48%	3800	56%
Líquido	5000	21%	2500	34%	1700	27%
Otros Agentes	15000	6%	500	7%	500	8%
Total	23500	100%	7300	100%	6600	100%

Tabla 3. Formulaciones detergentes y condiciones de lavado

	Unidad	Europa	EUA
Aniónicos	%	5-15	15-20
Noiónicos	%	2-5	1-2
Jabón	%	5	1
STP	%	30-40	0-20
Silicato de sodio	%	5	10
Perborato de sodio	%	20-25	0-5
Concentración detergente	g/lt	4-6	2-3
Relación líquido/carga	p/p	7/1	20/1
Temperatura	°C	60-100	40-55

La clasificación usual se basa en el aspecto físico (barra, tableta, polvo, pasta, líquido), el requerimiento de desempeño (*light — heavy duty*) y el tipo de espuma (alta-baja). Se prefiere aquí clasificar los detergentes según el uso del producto, lo que permite visualizar los factores invariantes y las diferencias que se deben a las costumbres o a la filosofía de los diferentes productores.

- Detergentes para máquinas de lavar ropa y platos
- Detergentes para lavado a mano de ropa y platos
- Otros limpiadores de uso doméstico
- Limpiadores en industrias alimenticias y hospitales
- Otros limpiadores industriales

3.2. Detergentes para máquinas de lavar ropa y platos

Los detergentes para máquinas de lavar ropa son productos de uso general; tienen que ser buenos detergentes, en caliente o en frío, con todo tipo de sucio. Tienen que ser baratos, por eso se usan los ABS o LAS; tiene que tener baja espuma, por eso se añade una pequeña cantidad de jabón; tienen que trabajar en agua dura, por lo tanto contienen una fuerte cantidad de mejoradores secuestrantes STP u otros, y a menudo hidrótrofos y dispersantes de jabones de calcio.

La presencia de noiónicos de tipo alcohol etoxilado o alcohol etoxilado (2-3 EO) sulfatado mejora la mojabilidad y la detergencia; un pH alcalino mejora la remoción y la saponificación de grasas; la presencia de noiónicos nitrogenados o de anfóteros produce una acción suavizante.

Los demás aditivos: agente antiredeposición (CMC), blanqueadores, mejoradores ópticos, colorantes, perfumes y enzimas, depende esencialmente de la marca. Las Tablas 4 y 5 indican algunas formulaciones comerciales típicas de detergentes en polvo y líquidos para lavar ropa en máquina

Las formulaciones detergentes para lavar platos en máquina tienen que tener propiedades adaptadas al proceso: excelente mojabilidad con baja concentración de surfactante, muy baja espuma, alto poder de saponificación de los ácidos libres de aceites y grasos, es decir alta alcalinidad, y alto poder secuestrante. Para esto se usan fórmulas del tipo siguiente:

- 2% alquil fenol 8 EO ó copolímero PEO/PPO
- 30% STP o tampón citrato
- 45% Silicato de sodio + 10% carbonato de sodio
- 10% Borax
- 1% Desinfectante clorado ó catiónico

Tabla 4. Formulaciones de detergentes en polvo para máquinas de lavar ropa.
(No se mencionan los perfumes, ni los mejoradores ópticos, que con el agua forman el remanente)

	Alto fosfato	Bajo fosfato	Sin fosfato	Blanqueador
Surfactantes	14% LAS C12 3% Alcoh. 6 EO	13% LAS C12	20% Alc. 10 EO	20% LAS C12 5% Alc. Et
Reductor espuma	3% jabón C18	2% jabón C18		3% jabón
Mejoradores	45% STP	20% STP, 10% NTA 10% carbonato	25% Bicarbon 34% carbonato	40% STP
Alcali	10% silicato	10% silicato	10% silicato	10% silicato
Sales Inorg.	13% sulfato	20% sulfato		
Ag. Anti. Redp.	0.3% CMC	0.5% CMC	1% CMC	0.5% CMC
Otros				10% perborato

Tabla 5. Formulaciones de detergentes líquidos para lavar ropa.
(No se mencionan los perfumes ni los mejoradores ópticos, ni los colorantes)

	Suave	Agresivo	Ropa frágil
Surfactante	7% C10 fenol 10 EO 2% Alc. 5 EO 3% Acidos gras. C18	4% LAS C12 4% C12 Et. Amida	15% C13 Alc. 7 EO 5% LAS-TEA 1% jabón
Hidrótropo	2% Xileno sulf.	8% xileno sulf.	6% Tol. sulf.
Mejoradores	25% KTP	19% STP 7% Silicatos	20% STP 2% Anfóteros
Alcali	3% KOH	KOH para pH 12	pH 10 carbonato
Ant. redep.	2% PVA	0.5% CMC 0.3%	CMC
Agua	66%	50%	50%

3.3. Detergentes para lavado a mano de ropa o de loza

La diferencia con los anteriores es esencialmente la necesidad de un agente espumante, ya que el consumidor asocia el poder limpiador con la presencia de espuma. También tiene que ser poco agresivo para las manos. En inglés se llaman detergentes "*light duty*", o sea de acción moderada.

Todavía quedan algunas formulaciones sólidas en tabletas o en escamas, pero han sido prácticamente reemplazadas en todas partes del mundo por las formulaciones líquidas.

Las formulaciones típicas (véase Tabla 6) contienen en general ambos tipos de surfactantes (aniónico-noiónico), agentes espumantes como alcohol-étersulfato, óxido de amina o alquil amida, colorantes y perfumes, y a menudo agentes suavizantes para la ropa (anfóteros) o las manos (úrea).

Tabla 6. Formulaciones de detergentes líquidos para lavar a mano (ropa, platos)

	Polvo todo uso	Lavaplatos (liq)	Ropa fina (liq)
Surfactante	5% C12 LAS 4% C9 fenol 10 EO	23% C12 LAS 5% C12 eter sulfato 5% Coco amida	17% C12 LAS 10% fenol eter sulfato 6% C12 dietanolamida
Hidrótropo	2% xileno sulf.	5% xileno sulf.	
Mejoradores	20% STP 26% carbonato		20% C12 taurina
Alcali	5% silicato		
Sales Inorg	15% sulfato		
Agua	8%	60%	60%
Otros	15% borax	30% eta ol 1% latex	0.50% CMC 4% urea

Existen dos tipos de presentación: líquido transparente o líquido tipo loción con agentes de opacidad (polímeros de latex) o de apariencia cristalina (ésteres poco solubles de glicol como el etilenglicol diestearato EGDS).

3.4. Formulaciones especiales

Antes de un lavado en frío, es generalmente recomendado dejar remojar la ropa durante un tiempo de por lo menos media hora. Es en estas condiciones o cuando el ciclo de lavado es relativamente largo (20 min ó más) que los surfactantes con enzimas producen resultados excelentes, particularmente en la remoción de manchas de proteínas.

Tales surfactantes tienen esencialmente las mismas formulaciones que los detergentes en polvo de base LAS a pH 8-10, con un 0.5% de lodo de enzimas tales como alcalosa, savinosa, o esperosa. La estabilidad del material enzimático tiende a decrecer al aumentar el contenido de agua y el pH; por eso se usan en general en detergentes en polvo de pH relativamente bajo.

Después del lavado de ropa fina, toallas etc... se usa a menudo un **agente suavizador** mezclado con el último ciclo de enjuague. La cantidad de suavizador debe representar aproximadamente 0,1% del peso del textil. La mayoría de los compuestos utilizados son surfactantes catiónicos como alquil (C18) dimetil amonio cloruro, compuestos de amonio cuaternario con grupos amida o amina etoxilada, o amido imidazolinas. No se debe usar una concentración demasiado alta porque una excesiva adsorción de catiónicos podría producir un recubrimiento hidrófobo.

3.5. Otros limpiadores de uso doméstico

La limpieza de superficie sólidas resistentes (vidrio, cerámica, esmalte) se hace a menudo en ausencia de surfactante orgánico, siendo el mayor ingrediente el hidróxido de sodio (60%), junto con carbonato (15%), fosfatos (15%) y silicatos de sodio (10%). Tales formulaciones se venden en forma de pasta de tipo limpia-horno. Para limpiar vidrios planos se usa amoníaco con fosfato y una pequeña cantidad de surfactante orgánico con alto poder humectante.

Para pisos se usa en general una formulación que contiene 0,5 - 2% de un buen humectante, con 50 - 70% de silicato y 20 - 30% de fosfato. Con surfactantes no iónicos se puede añadir un agente catiónico que actúa como desinfectante, o un cierto porcentaje (2 - 3%) de esencia de pino que contiene ácido abiético.

Otro tipo de acondicionamiento permite incorporar en la fórmula un hidrocarburo (kerosen, cloroparafina) en forma de emulsión o bien solubilizado. En la mayoría de los casos se produce la emulsión al diluir el concentrado en agua.

Ciertos tipos de limpieza (posetas, ollas) requiere una acción mecánica vigorosa con un material abrasivo. Para tal uso se formulan polvos que contienen 40-60% de sustancia abrasiva como la bentonita o la piedra pomez, un agente desinfectante como un surfactante catiónico o un producto clorado, un 40% de fosfato (el cual puede ser clorado) y eventualmente un agente humectante de tipo no iónico.

3.6. Limpiadores para industrias alimenticias y hospitales

En plantas de industrias alimenticias y en hospitales, es indispensable mantener un nivel de limpieza extremadamente estricto ya que cualquier contaminación bacteriana puede propagarse

rápidamente con graves consecuencias. En la mayoría de los casos, la acción desinfectante puede llevarse a cabo con una formulación conteniendo un surfactante catiónico o hipoclorito de sodio, con un humectante noiónico.

El problema de la industria lechera es particular por el alto contenido de calcio de las sustancias tratadas, lo que impide el uso de surfactantes aniónicos. Se usan a menudo formulaciones noiónicas que contienen un alto porcentaje de ácido (fosfórico), el cual disuelve los depósitos de sales de calcio. En las formulaciones alcalinas se deben incorporar un alto porcentaje de secuestrantes (STP) e incluso sustancias costosas como el EDTA. Las industrias lechera y alimenticia usan también jabones pero no como agente limpiador sino como lubricante de partes móviles, en forma de grasas fibrosas de jabones de calcio o de otro metal pesado.

3.7. Limpiadores para otras industrias

Los recubrimientos poliméricos, baldosas plásticas, pinturas vinílicas o esmaltes pueden en general limpiarse fácilmente con detergentes para uso doméstico.

Para la limpieza de metales se usa a menudo un solvente orgánico (lava seco). Sin embargo existe también dos otros tipos de agentes limpiadores. De una parte aquellas formulaciones de base acuosa que pueden usarse en chorro a presión o bien en baño de limpieza electrolítica. De otra parte se usan a menudo formulaciones que contienen un alto porcentaje de solvente orgánico hidrocarbonado o clorado en forma de macro o microemulsión. Surfactantes como los sulfonatos de petróleo permiten fabricar tales formulaciones.

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: DETERGENTES: Componentes, fabricación, fórmulas
Autor: Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP S332A
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