

# REVISIÓN

## Detergencia. Sus principales mecanismos

Por Carlos Gómez Herrera

Profesor de Investigación (CSIC) jubilado y Académico Numerario de la Real Academia Sevillana de Ciencias  
Chile, 5 (Heliópolis) – 41012 Sevilla

### RESUMEN

#### Detergencia. Sus principales mecanismos

Los avances en investigación, tecnología y aplicaciones de las operaciones deterativas aumentan rápidamente. Estos siguen provocando, como durante las últimas décadas, repercusiones en muy diversos campos (domésticos, industriales, sanitarios, energéticos, medioambientales, legislativos). Para controlar en lo posible estas repercusiones, resulta necesario valorar los conocimientos actuales sobre los mecanismos de la detergencia.

Este artículo de información comienza revisando los elementos esenciales de las operaciones deterativas (sustrato, suciedad, baño). A continuación discute varios factores químico-físicos clave para la eficacia en el lavado de artículos textiles. Estos factores son: a) eliminación de suciedades oleosas líquidas (por «rolling-up», o por microemulsificación); b) separación de partículas sólidas (por interacciones interfaciales y electrostáticas); c) efectos de antirredeposición (por solubilización, emulsificación o suspensión); d) influencia de la dureza del agua; y e) condiciones físicas del lavado (temperatura, agitación, tiempo). El artículo termina estableciendo la necesidad de mantener una estrecha colaboración entre expertos de diferentes campos para optimizar las operaciones deterativas, así como las repercusiones de las mismas.

*PALABRAS-CLAVE: Detergencia – Dispersión – Efecto electrostático – Efecto interfacial – Información (artículo) – Mecanismo – Microemulsión.*

### SUMMARY

#### Detergency. Its main mechanisms

Advances on research, technology and applications for detergent processes increase rapidly. They keep provoking, as during last decades, repercussions on several fields (domestic, industrial, sanitary, energetic, environmental, legislative). To control as much as possible these repercussions, it is necessary to assess the actual knowledge about detergency mechanisms.

This informative article starts by reviewing the essential elements for detergent processes (substrate, soil, cleaning bath). Subsequently several physico-chemical key factors for effectiveness of the textile washing are discussed. These factors are: a) removal of liquid oily soils (by rolling-up, or by spontaneous microemulsification); b) separation of solid particles (by interfacial or electrostatic interactions); c) antiredeposition effects (by solubilization, emulsification or suspension); d) water hardness influence; e) washing physical conditions (temperature, agitation, time). The article ends by establishing the necessity for maintaining close collaboration among experts on different fields to optimize both detergent processes and their repercussions.

*KEY-WORDS: Detergency – Dispersion – Electrostatic effect – Information (paper) – Interfacial effect – Mechanism – Microemulsion.*

### 1. INTRODUCCIÓN

La Norma Internacional EN-ISO 862 «Surface active agents. Vocabulary» (ISO, 1993) define la detergencia como «Proceso por el cual las suciedades se separan de su sustrato, pasando al estado de disolución o de dispersión. En su sentido corriente, la detergencia tiene por objeto la limpieza de las superficies. Ella es el resultado del desarrollo de varios procesos químico-físicos».

Esta norma define la suciedad como «Depósito indeseado, en la superficie y/o en el interior de un sustrato, que altera ciertas características de aspecto o de tacto de las superficies limpias».

En la figura 1 se presenta un esquema resumido de un proceso deterativo, en el cual aparecen sus etapas básicas, junto con los principales factores que intervienen en el desarrollo del mismo.

La detergencia es sin lugar a dudas la aplicación más extendida de los tensioactivos o agentes de superficie, existiendo una amplísima bibliografía sobre aspectos tanto teóricos como prácticos de la misma (García Domínguez, 1986) (Kissa, 1972) (Falbe, 1987) (Baldwin, 1987) (Karsa, 1987) (Karsa, 1990) (Hoffmeister, 1991) (Kud, 1991) (Broze, 1994).

A pesar de las muy numerosas investigaciones realizadas hasta la fecha, todavía no están bien definidos todos los procesos mecánicos y químico-físicos cuyo conjunto constituye cada uno de los tipos de operaciones de lavado o de limpieza actualmente en uso, ni se conocen todos los efectos de los factores que intervienen en las mismas.

La eficacia de un proceso deterativo depende de las características del complejo «sustrato-suciedad» (sustrato sucio), de la composición química y de las propiedades físicas del medio que se utiliza para disgregar este complejo, de las condiciones operatorias y del objetivo buscado al aplicar el proceso. Como consecuencia de la complejidad de estos procesos, quedan todavía muchos problemas por resolver.

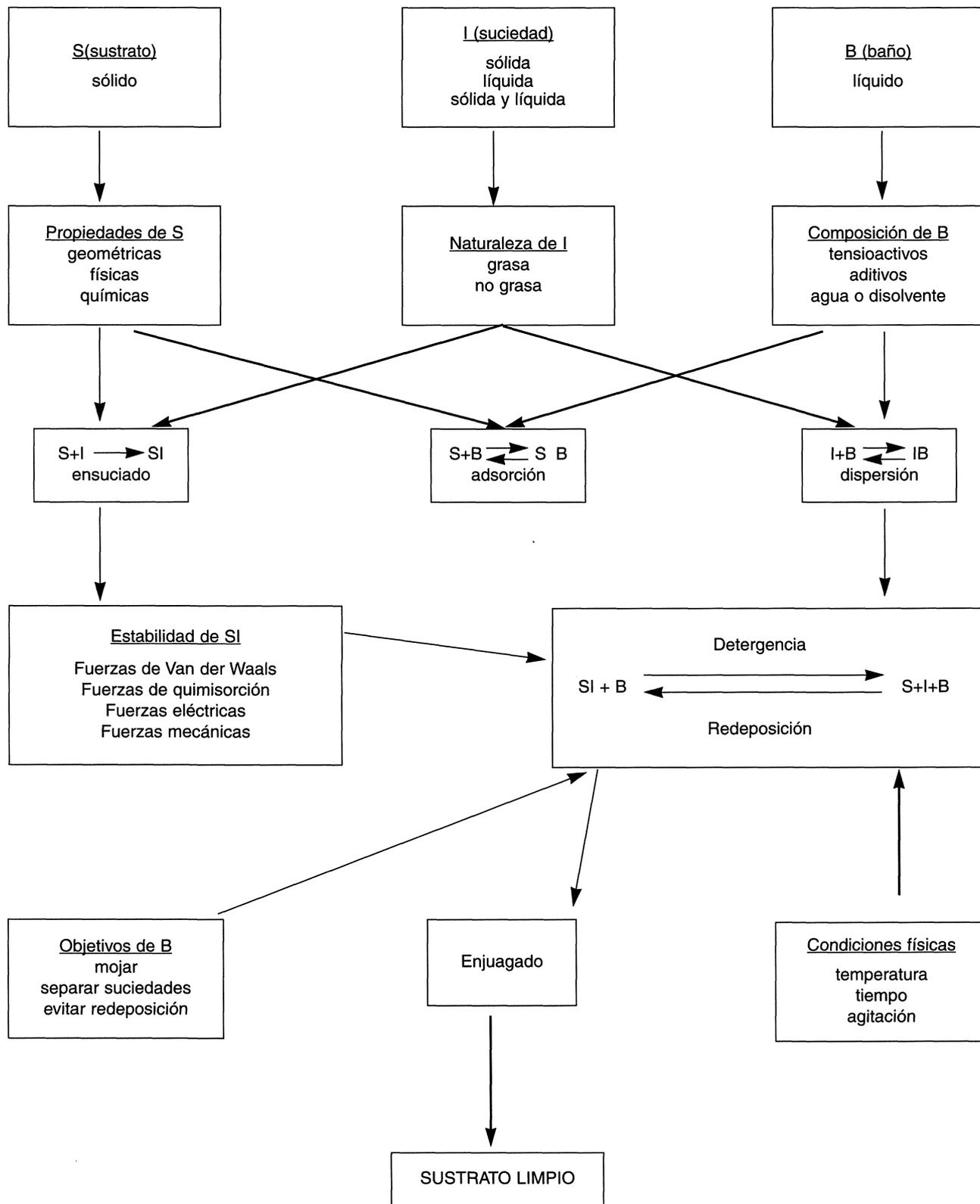


Figura 1

Algunos investigadores especializados en problemas de química-física interfacial opinan que debe considerarse utópica la pretensión de elaborar una teoría general de la detergencia. Lo más seguro es considerar como específico cada tipo de problema detergente, estudiando separadamente las optimizaciones técnica, sanitaria, energética, económica y ecológica de cada uno de ellos.

En el presente artículo se dedica atención preferente a las operaciones detergentes destinadas al lavado doméstico de artículos textiles (Morton, 1983) (Breen, 1984) (Prato, 1984).

## 2. ELEMENTOS ESENCIALES DE LA DETERGENCIA

Tres son los elementos esenciales que intervienen en cualquier proceso detergente:

1.º El material sólido que ha de limpiarse, al cual se designa como *sustrato*.

2.º Las materias extrañas unidas al sustrato que han de eliminarse durante el proceso detergente, es decir, la *suciedad*.

3.º El medio que se utiliza para separar la suciedad del sustrato. Casi siempre este medio, llamado *baño de lavado* o simplemente *baño*, está formado por una o varias fases líquidas, a las cuales se incorpora, en ciertos casos, un sólido finamente dividido.

### 2.1. Sustratos

Existen muchos tipos de sustratos cuya limpieza presenta interés práctico. Entre ellos se encuentran los siguientes:

a) Los tejidos fisiológicos de humanos y animales, especialmente los epidérmicos y dérmicos. Los problemas de su limpieza presentan una elevada especificidad. En este tipo de sustrato pueden incluirse los tejidos vegetales, sobre todo los de productos destinados a la alimentación.

b) Las fibras textiles naturales y sintéticas, así como los muy diversos tipos de artículos fabricados con las mismas. Estos artículos pueden considerarse como sustratos típicos, pues presentan todos los problemas básicos de la detergencia, al estar formados por entramados de fibras blandas, porosos y de geometría compleja, con capacidad de reaccionar químicamente (Bowers, 1969) (Obendorf, 1982) (Obendorf, 1987).

c) Las superficies metálicas, que presentan un comportamiento muy específico, debido a la formación de dobles capas eléctricas, así como a su capacidad para reaccionar con grupos aniónicos y complejantes.

d) Las superficies de materias cuyos componentes esenciales son silicatos, tales como vajillas y suelos. Al ser impermeables al baño, los mecanismos deter-

gentes requeridos para su limpieza son fundamentalmente interfaciales.

e) Las superficies de los plásticos. El tipo de polimerización, la hidrofobicidad y la presencia de electricidad estática comunican a sus problemas de detergencia características muy particulares.

f) Las superficies de los componentes de artificios electrónicos, de cuyo grado de limpieza antes de su acoplamiento, así como durante su funcionamiento y conservación, depende fundamentalmente su fiabilidad.

g) Las superficies rocosas de los yacimientos petrolíferos. La «recuperación asistida de los crudos» es un problema de extraordinaria importancia en la actualidad.

h) Un sustrato líquido que resulta indispensable limpiar lo antes posible es la superficie del mar cuando sobre la misma se ha extendido petróleo, como consecuencia de un accidente en un buque petrolero («mareas negras»).

En todos los tipos de sustratos se producen, durante la operación detergente, cambios químico-físicos cualitativa y cuantitativamente muy distintos de unos casos a otros, que pueden afectar significativamente el desarrollo y la eficacia de la misma.

### 2.2. Suciedades

Las suciedades generalmente están formadas por una o varias fases, sólidas pulverizadas y líquidas, frecuentemente mezcladas, inertes o reactivas frente al baño de lavado. Están retenidas sobre la superficie del sustrato por fuerzas de naturaleza y magnitud muy variables, siempre superiores a las gravitatorias e inerciales.

El comportamiento de una suciedad sólida pulverulenta depende mucho del tamaño de sus partículas, el cual suele ser muy variable. El comportamiento de una suciedad líquida viene condicionado por la forma, continua o discontinua, en que esta se encuentra retenida por el sustrato.

Sobre los artículos textiles generalmente hay tres tipos de suciedades:

a) Sólidas (grasas animales y minerales, polvos de la calle y de la casa, arcillas, hollín, restos de epidermis, polen).

b) Líquidas oleosas (aceites vegetales, acilglicérols, ácidos grasos libres, hidrocarburos, etc., procedentes de la piel, los cabellos, los productos de tocador, los alimentos, las cocinas, los lubricantes, etc.),

c) Manchas (zumos vegetales, colorantes, productos azucarados, etc.) eliminables por oxidación, solubles en medios acuosos, o fácilmente dispersables en los mismos.

En ciertos casos (industria textil, metalurgia, cosmética) suele presentarse la ventaja de que las suciedades a eliminar son conocidas y controlables, lo cual

facilita mucho su posterior eliminación durante la operación detergente.

### 2.3. Baños de lavado

En la mayoría de los casos, los baños de lavado son disoluciones acuosas de un detergente. A veces llevan también productos en emulsión o en suspensión más o menos estabilizadas.

Las sustancias presentes en el agua, a partir de la cual se preparan los baños de lavado y de enjuagado, presentan una gran influencia, habiendo casos en que pueden anular casi por completo la eficacia de un determinado tensioactivo, como sucede al emplear jabones con aguas duras. El pH del agua también puede afectar la eficacia de un proceso detergente.

La norma EN-ISO 862 antes citada define un detergente como «Producto especialmente formulado para la limpieza mediante un proceso que desarrolla fenómenos de detergencia. Un detergente contiene tensioactivos como componentes esenciales y generalmente componentes complementarios».

Los ingredientes más usados en las formulaciones detergentes comercializadas con destino al lavado doméstico de artículos textiles, designadas en los documentos oficiales de la Unión Europea como «*detergentes para ropa*» (Comisión de las Comunidades Europeas, 1995), son los siguientes:

a) Ingredientes esenciales (materia activa), formados generalmente por tensioactivos aniónicos (jabones, alquilbencenosulfonatos de cadena lineal, alfa-olefin-sulfonatos, dialquilsulfosuccinatos, sales de ésteres metílicos de ácidos grasos alfa-sulfonados, alquilsulfatos, alquil-éter-sulfatos, etc.) y tensioactivos no iónicos (alcoholes etoxilados) (Hollis, 1995) (Nauta, 1996).

b) Coadyuvantes («builders») que exaltan o mantienen la eficacia detergente de los tensioactivos. Su misión principal es reducir la dureza del agua. Entre los más usados se encuentran sales sódicas de aniones polivalentes (tripolifosfatos, pirofosfatos, citrato, carbonato, silicatos, polímeros con grupos carboxilatos, etc.) También se usan con gran frecuencia zeolitas en suspensión que eliminan la dureza cálcica del agua por intercambio de cationes (Hodgetts, 1996) (Jäger, 1996).

Además algunos coadyuvantes facilitan y mantienen la alcalinidad del baño, neutralizan las suciedades ácidas, actúan como tampones del pH, emulsionan suciedades oleosas y contribuyen a evitar la deposición de suciedades (Galante, 1981).

c) Auxiliares de lavado («laundry aids»), que contribuyen a la eficacia del proceso detergente y desempeñan funciones especiales. Entre los más utilizados se encuentran perboratos, controladores de espuma, enzimas, agentes de antirredeposición, perfumes, etc.

La «edad» del baño, es decir, el tiempo transcurrido entre su preparación y su empleo, puede modificar significativamente su forma de actuación; pues son varios los factores dependientes de esta «edad» que

suelen ejercer efectos desfavorables sobre la eficacia detergente de un baño, tales como la hidrólisis de los tensioactivos que son sales de una base fuerte y un ácido débil, la floculación de materias coloidales dispersas, etc.

Los baños no acuosos tienen gran importancia en las operaciones detergentes de las industrias metalúrgicas y, sobre todo, en la llamada «limpieza en seco», cuyos disolventes más usados son fracciones de la destilación del petróleo, hidrocarburos halogenados, alcoholes, etc.

## 3. MECANISMOS DETERGENTES PARA ARTÍCULOS TEXTILES

Son numerosos los artículos de puesta al día sobre la química física de la detergencia. Una revisión de lo conocido hasta el final de los años 40 fue publicada por Gómez Herrera en 1950, revisión que fue actualizada por el mismo autor en 1962 (Gómez Herrera, 1962). Posteriormente este tema ha sido puesto al día por diversos autores (Fort, 1966) (Jakobi, 1987) (Rosen, 1989). También han sido publicados tres libros dedicados al estudio de diversos aspectos de la detergencia (Cutler, 1972; 1975 y 1987).

### 3.1. Consideraciones generales

La dificultad de elaborar un mecanismo general unificado para todos los procesos detergentes domésticos que se aplican sobre artículos textiles radica en la gran variabilidad de los complejos «sustrato-suciedad» que han de tratarse en estos procesos (Webb, 1987). A esta variabilidad deben añadirse las que introducen en las operaciones de lavado la composición del baño y las diferentes formas de realizar estas operaciones.

Como resultado de lo anteriormente expuesto, es necesario admitir que no existe un único mecanismo para la detergencia de artículos textiles, sino un número elevado de diferentes mecanismos, dependientes de las características del sustrato, de la suciedad y del baño, así como también de las interacciones existentes entre ellos (Morton, 1983) (Ruffo, 1995).

A continuación se analiza preferentemente la bibliografía dedicada al estudio de los mecanismos detergentes que tienen por objeto el lavado doméstico de artículos textiles.

### 3.2. Procesos que intervienen en una operación detergente

En toda operación detergente hay que considerar un proceso fundamental, así como dos procesos secundarios cuya intervención puede resultar decisiva en muchos casos.

### 3.2.1. *Proceso fundamental*

Su esquema ideal es el siguiente:

Complejo «sustrato-suciedad» + Baño →  
→ Sustrato + Suciedad + Baño

En la práctica doméstica, este proceso suele desarrollarse totalmente. En los ensayos de laboratorio, la fijación de la suciedad sobre el tejido estándar se hace de forma que resulte imposible la obtención de una eficacia detergente del 100%.

Como se ha indicado antes, el proceso fundamental es generalmente muy complicado, a causa de las numerosas interacciones que se establecen entre los factores que en el mismo intervienen.

A este proceso se opone el conocido como *redepositación*, durante el cual ciertos componentes de la suciedad que ya se encontraban separados del sustrato y dispersos en el baño, vuelven a depositarse sobre aquel (Breen, 1984) (Prato, 1984).

Una redepositación no es, en el exacto sentido químico-físico del término, el proceso inverso de una detergencia, según se deduce fácilmente de las consideraciones siguientes:

a) La suciedad que se redeposita tiene un comportamiento y, a veces, una composición muy distintos de los de la suciedad inicial. Es decir, la redepositación difiere muy acusadamente del ensuciado natural o artificial.

b) La cinética de la detergencia depende de los procesos competitivos de retención sobre la superficie del sustrato, que tienen lugar entre los componentes de la suciedad y los componentes del baño. La cinética de la redepositación es completamente distinta.

Ambos procesos opuestos, detergencia y redepositación tienen velocidades características, de cuyos valores, así como del momento en que se dé por terminada la operación de lavado, dependerá la eficacia del tratamiento con el baño.

### 3.2.2. *Procesos secundarios*

Son dos, los cuales pueden influir mucho sobre la eficacia del baño. Sus esquemas son los siguientes:

- (1) Suciedad + Baño → Complejo «suciedad-baño»
- (2) Sustrato + Baño → Complejo «sustrato-baño»

Las características del complejo «suciedad-baño» pueden tener gran importancia cuando este complejo actúa como una nueva suciedad con tendencia a redepositarse. Si este complejo queda adecuadamente estabilizado por el resto del baño, el sustrato puede quedar completamente limpio.

La presencia de un complejo «sustrato-baño» puede alterar la marcha del proceso fundamental en los casos en que la superficie del sustrato adsorba algún componente activo del baño reduciendo demasiado su concentración, así como cuando se produzca una reacción química entre el sustrato y alguno de los

componentes del baño. Estos efectos suelen ser mucho más importantes de lo que, en principio, cabe suponer.

### 3.2.3. *Enjuagado o aclarado*

Las operaciones de lavado terminan casi siempre por uno o varios enjuagados. Durante los mismos, un nuevo tipo de baño, generalmente agua o disoluciones acuosas, se pone en contacto con el sustrato. El enjuagado tiene por misión eliminar del sustrato los componentes del baño de lavado que hayan quedado retenidos, así como los que forman la suciedad redepositada. El enjuagado debe cuidarse al máximo, pues las sustancias que permanecen en contacto con la superficie del sustrato después de su secado pueden influir mucho sobre las futuras etapas de ensuciado y lavado («wash and wear»).

## 4. MISIONES DEL BAÑO DE LAVADO

La eficacia de un baño de lavado será óptima cuando los componentes del mismo eliminen la retención de la suciedad por anulación de todas las fuerzas que la causan, con consumos mínimos de energías mecánica y térmica, de productos químicos y de tiempo, sin alterar las características que tenía la superficie del sustrato antes de ser ensuciado (Kud, 1991).

Según muchos autores, las tres misiones fundamentales de un baño detergente son las siguientes:

- a) Mojar adecuadamente las superficies de sustrato y suciedad.
- b) Separar la suciedad del sustrato, anulando las fuerzas de enlace entre ambos mediante la acción del baño; y
- c) Mantener la suciedad en el baño (disuelta, emulsionada, solubilizada en micelas, suspendida, etc.) de forma que se impida su redepositación sobre el sustrato.

En la figura 2 se presenta un esquema de estas misiones del baño. La molécula o el anión tensioactivo vienen representados por los pequeños rectángulos alargados terminados en un círculo.

## 5. MOJADO

El mojado, con sus tres variantes de adhesión, extensión e inmersión, resulta indispensable para conseguir que la materia activa del baño llegue hasta las superficies del sustrato y de la suciedad. A causa del carácter hidrófobo de estas superficies, su tensión interfacial frente al agua suele ser muy alta. Esto, junto con la rugosidad de la superficie de algunos sustratos y con el entramado de las fibras en los artículos textiles, entorpece mucho el contacto directo del baño con las porciones de suciedad situadas en el interior del sustrato.

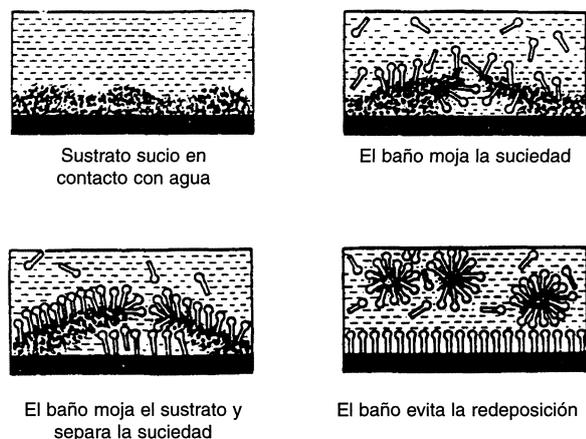


Figura 2

Suele afirmarse por ciertos expertos en detergencia que «si un baño no moja, no lava».

## 6. SEPARACIÓN DE LA SUCIEDAD RETENIDA POR EL SUSTRATO

La retención de los componentes de la suciedad sobre el sustrato se debe a la resultante de una serie de fuerzas de diversos tipos. Entre las más importantes se encuentran:

- fuerzas de adsorción física (atractivas de Van der Waals) que sólo son significativas a distancias pequeñas;
- fuerzas electrostáticas;
- fuerzas de quimisorción;
- fuerzas mecánicas de yuxtaposición y de enredado, por ejemplo, las que aparecen en artículos textiles por macrooclusión entre los hilos, o por microoclusión en las irregularidades de las fibras.

En el presente texto sólo se consideran los mecanismos en los cuales el efecto de los tensioactivos desempeña el papel preponderante. Se prescinde de las separaciones de suciedad por efectos exclusivamente mecánicos, por decoloración de manchas mediante oxígeno desprendido en el baño, y por los métodos químicos o enzimáticos, que es necesario aplicar cuando las suciedades están quimisorbidas sobre el sustrato mediante enlaces covalentes (Broze, 1994).

Para que los tensioactivos separen las suciedades retenidas, por adsorción física o por fuerzas electrostáticas, sobre las superficies de los sustratos, se requiere generalmente la adsorción previa de estos componentes del baño sobre las superficies del sustrato y de la suciedad (Schwuger, 1982). Esta adsorción cambia las tensiones interfaciales y/o los potenciales eléctricos en las interfaces «sustrato-baño» y

«suciedad-baño», de forma que se facilita el proceso detergente.

Las suciedades que pueden separarse de los sustratos gracias a la presencia de tensioactivos en el baño suelen clasificarse en tres tipos principales. Estos tipos, determinados por las características de las suciedades de las cuales dependen los mecanismos de separación, son los siguientes:

a) Suciedades oleosas líquidas, tales como sebo humano (grasas de la piel), ácidos grasos, aceites vegetales y minerales, alcoholes grasos y los componentes líquidos de productos cosméticos. Estas suciedades se separan generalmente por el mecanismo conocido como «rolling-up». Recientemente se está considerando también la separación de la suciedad oleosa líquida por formación de una microemulsión bicontinua en su interfaz con el baño.

b) Suciedades sólidas formadas por materias oleosas (grasas y ceras) que pueden licuarse por acción del calor o de aditivos (Pereda, 1986). Estas suciedades ya licuadas se separan generalmente por un mecanismo de «rolling-up».

c) Suciedades formadas por partículas de materias inorgánicas (carbón, óxidos de hierro, arcillas, etc.) que no pueden licuarse. Estas suciedades suelen separarse por efectos de mojado y de adsorción, así como mediante el establecimiento de potenciales eléctricos de repulsión sobre las superficies del sustrato y de la suciedad.

### 6.1. Separación de suciedades oleosas líquidas por un mecanismo de «rolling-up»

Como caso típico simplificado de este mecanismo, debido a efectos interfaciales, que se presenta generalmente en los baños acuosos (Rosen, 1989), se describe el siguiente:

Un sustrato formado por una superficie sólida perfectamente plana y horizontal, de un material hidrófobo, sobre el cual el baño no ejerce efecto químico alguno, ni penetra en su interior, soporta una gota de una suciedad oleosa sésil cuya forma corresponde a la de la figura 3. El sistema está cubierto por un medio acuoso sin agitar, cuya altura supera ampliamente la altura de la gota. Se suponen nulos los efectos del empuje de Arquímedes.

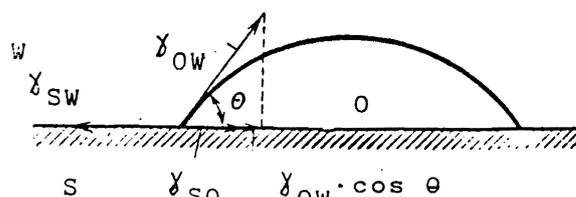


Figura 3

Las notaciones y subíndices serán «S» para el sustrato, «O» para la suciedad y «W» para el medio acuoso.

Se admite que entre las tensiones interfaciales se cumple la condición

$$\gamma_{SO} < \gamma_{SW} < (\gamma_{SO} + \gamma_{OW})$$

En estas condiciones, se alcanza el equilibrio de fuerzas cuando en el esquema de una sección del sistema que pasa por el eje de la gota se cumple la expresión

$$\gamma_{SW} = \gamma_{SO} + \gamma_{OW} \cos \theta$$

donde « $\theta$ » es el ángulo de contacto referido a la suciedad en la línea circular común a las tres fases.

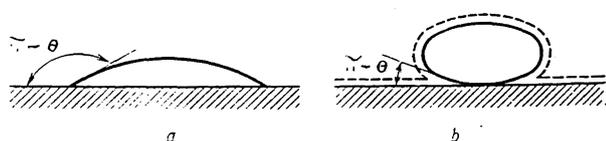


Figura 4

Si el medio acuoso «W» no contiene tensioactivos, el valor del ángulo « $\theta$ » es próximo a cero, pues el valor de « $\gamma_{SO}$ » es pequeño con respecto a los valores de « $\gamma_{SW}$ » y de « $\gamma_{OW}$ » como consecuencia de la gran afinidad existente entre la suciedad y el sustrato hidrófobo. En el esquema a de la figura 4 se representa esta situación inicial.

Si se incorpora una pequeña cantidad de un tensioactivo soluble en agua e insoluble en la fase oleosa, el valor del ángulo agudo de contacto aumenta, pues « $\gamma_{SO}$ » no varía, mientras que « $\gamma_{SW}$ » ha disminuido como consecuencia de la adsorción del tensioactivo sobre la superficie hidrófoba del sustrato.

Si se sigue elevando la concentración del tensioactivo, el valor de « $\theta$ » sigue aumentando, para alcanzar los 90° cuando se hayan igualado « $\gamma_{SO}$ » y « $\gamma_{SW}$ ». Cuando « $\gamma_{SW}$ » se hace inferior a « $\gamma_{SO}$ » el ángulo « $\theta$ » pasa a ser obtuso.

En el esquema b de la figura 4 se presenta la situación final, estando marcada con línea de trazos la zona interfacial con el tensioactivo adsorbido.

La entrada de esta zona interfacial, en forma de cuña, entre sustrato y suciedad, «arrollando» esta última, se conoce en inglés como «rolling-up» (Schwartz, 1972).

Interesa destacar que, para iniciarse el «rolling-up», la suciedad oleosa líquida no debe recubrir por completo, en forma de película continua, la superficie del sustrato.

Los fenómenos de histéresis en el ángulo de contacto, la viscosidad de las fases líquidas, la rugosidad de la superficie del sustrato y otros factores afectan considerablemente el desarrollo del mecanismo del «rolling-up» (Chibowski, 1996).

Entre el trabajo de adhesión de la suciedad líquida sobre el sustrato « $W_{ad}$ » y el ángulo « $\theta$ » existe la relación

$$W_{ad} = \gamma_{OW} (\cos \theta + 1)$$

Si, en el estado de equilibrio final, « $\theta$ » alcanza los 180°, « $W_{ad}$ » se hará nulo y, por consiguiente, el baño desplazará espontáneamente la suciedad oleosa de la superficie del sustrato (véase esquema superior de la figura 5). Si « $\theta$ » es menor de 180° y mayor de 90°, toda la suciedad no se desplaza espontáneamente, pero puede separarse del sustrato mediante corrientes hidrodinámicas provocadas por la agitación mecánica del baño.

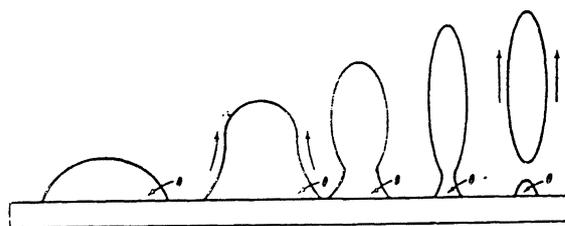
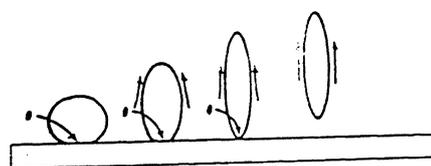


Figura 4

Si, en el equilibrio final, « $\theta$ » es menor de 90°, las corrientes hidrodinámicas que tienden al arrastre de la gota sécil en dirección perpendicular al plano del sustrato pueden disminuir el área de la interfase entre sustrato y suciedad, pero no alterar el valor del ángulo de contacto (véase esquema inferior de la figura 5).

Cuando la gota está ya muy alargada, se va formando un «cuello» en su parte cercana al sustrato. Según la ley de Laplace, la presión hacia fuera de la fase oleosa en la parte cóncava del «cuello» es menor que la presión del baño en sentido contrario. El proceso de arrastre de la fase oleosa termina con la rotura del «cuello» de la gota, quedando una porción de suciedad retenida sobre el sustrato, sin que puedan arrastrarla las corrientes hidráulicas del baño.

Se necesita aplicar fricción u otros mecanismos, por ejemplo, la solubilización en el interior de micelas, para conseguir la separación de dicha suciedad (Schwartz, 1971).

Muchos investigadores de los mecanismos que separan la suciedad oleosa de la superficie del sustrato, tanto en artículos textiles como en superficies duras (metálicas, vítreas, cerámicas, etc.), han encontrado que la reducción de « $\gamma_{OW}$ » (Dillan, 1979 y 1984)

(Matson, 1980) (Aronson, 1983) y/o el aumento de « $\theta$ » presentan una buena correlación con el incremento en la eficacia detergente. A veces, un valor bajo de « $\gamma_{ow}$ » puede atribuirse a la formación de una microemulsión.

Carroll (1993) considera la influencia que ejercen las características polares/apolares, tanto del sustrato como de la suciedad oleosa, sobre los cambios en el valor del ángulo de contacto producidos por la incorporación del tensioactivo al baño. A concentraciones inferiores a la crítica para la formación de micelas (CMC), estos cambios disminuyen con el descenso en las polaridades de sustrato y suciedad. A concentraciones próximas a la CMC, estos cambios son elevados.

Con sustratos y suciedades muy polares, el comportamiento resulta más complejo. Si el tensioactivo es algo soluble en las dos fases líquidas, pueden aparecer efectos dinámicos poco previsibles, a causa de diferencias en las cinéticas de difusión y adsorción.

Un estudio sobre las variaciones de energía libre que se producen durante el desprendimiento total o parcial, desde la superficie del sustrato, de las gotas de suciedad oleosa, cuando se somete a una agitación hidrodinámica el sistema «sustrato-suciedad» en equilibrio con la disolución acuosa del tensioactivo, ha sido efectuado por Carroll (1993).

## 6.2. Separación de suciedades oleosas líquidas por formación de una microemulsión bicontinua

Ciertos sistemas constituidos por una fase acuosa (W), una oleosa líquida (O) y una mezcla de uno o varios tensioactivos y cotensioactivos (S), en determinadas condiciones de estructuras químicas, concentraciones y temperatura, forman microemulsiones termodinámicamente estables (Bourrel, 1988) (Friberg, 1991) (Evans, 1994).

La figura 6 contiene esquemas de las secciones de los tres tipos de microemulsión actualmente admitidos: A) sección de un nanoglóbulo de microemulsión «O/W»; B) sección de una microemulsión bicontinua con las láminas de tensioactivo separando las fases «O» y «W»; y C) sección de un nanoglóbulo de microemulsión «W/O».

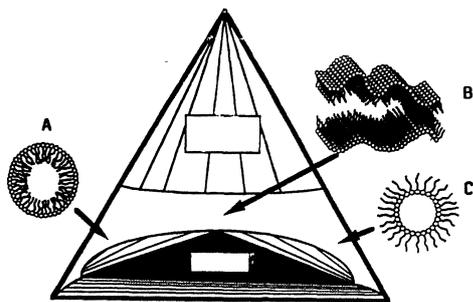


Figura 7

En las microemulsiones bicontinuas, con estructura «en esponja», las fases «W» y «O» se encuentran en forma de porciones de fases continuas con *geometría* irregular y cambiante, separadas por una película interfacial muy extensa. Las microemulsiones bicontinuas se consideran como estados intermedios de la transformación, sin discontinuidades en sus propiedades, de una microemulsión «W/O» en una «O/W», o viceversa.

La figura 7, observada de izquierda a derecha, puede tomarse como representativa de la transformación de nanoglóbulos de fase acuosa (B), dispersos en la fase oleosa (A) y rodeados por la interfase (C), en nanoglóbulos de fase oleosa (A) dispersos en la fase acuosa y rodeados por la interfase (C) con su curvatura invertida. La zona central de la figura corresponde a la microemulsión bicontinua.

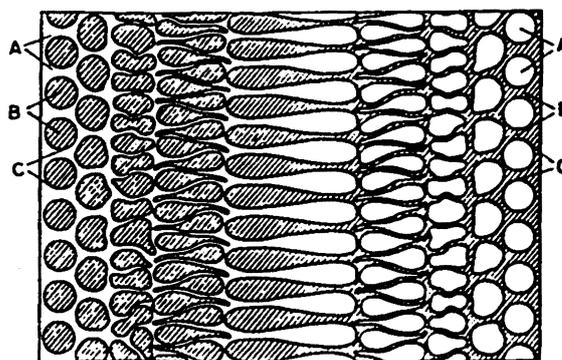


Figura 7

El conjunto de la figura 6 corresponde a un diagrama de fases típico a temperatura constante, donde aparecen una región trifásica y tres bifásicas, situadas todas ellas en la parte inferior del diagrama, una región correspondiente a fases mesomorfas (cristales líquidos), situada en la zona más cercana al vértice del tensioactivo; y una región correspondiente a las transiciones sin discontinuidades entre los tipos de microemulsiones, situada en posición intermedia.

Cuando los tensioactivos son no iónicos, la transición de una microemulsión «O/W» a una «W/O», pasando por una microemulsión bicontinua, se obtiene por un aumento de la temperatura. Si se trata de tensioactivos aniónicos con dos cadenas lipófilas, o de mezclas adecuadas de tensioactivo y cotensioactivo, esta transición se consigue por un aumento en la salinidad de la fase acuosa.

La tensión interfacial de la película de tensioactivo que rodea los nanoglóbulos «O/W» va reduciéndose a medida que se produce la transición, pues se va haciendo menor la curvatura positiva (es decir, hacia la fase «O») espontánea de equilibrio termodinámico de la película. Cuando dicha curvatura es muy baja por

estar casi equilibradas las propiedades hidrófilas y lipófilas del tensioactivo en la película, la tensión interfacial es prácticamente cero, formándose espontáneamente la microemulsión bicontinua. Si la transición continúa, la curvatura de equilibrio estable se hace negativa (hacia la fase «W») y creciente, comienza la formación de gotas «W/O», y la tensión interfacial aumenta (Binks, 1993).

En la figura 8 aparece un esquema idealizado de los conductos interconectados de la fase acuosa existentes en una microemulsión bicontinua cuyo tensioactivo lleva dos cadenas lipófilas.

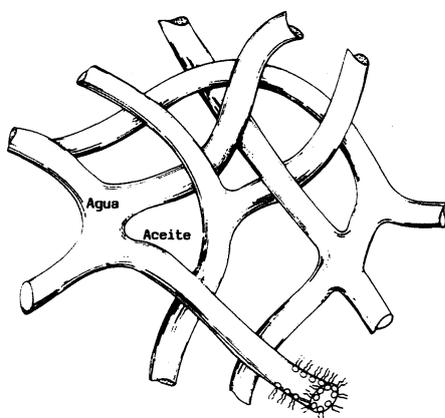


Figura 8

Si durante una operación deterativa, en las inmediaciones de la suciedad oleosa en contacto con el baño acuoso, se reúnen las condiciones adecuadas para que se forme una microemulsión bicontinua con una tensión interfacial prácticamente nula frente a la suciedad y al baño, puede provocarse la separación espontánea entre el sustrato y la suciedad, pasando luego esta última a ser solubilizada o emulsionada en el baño de lavado (Lachaise, 1996).

Durante los últimos años se ha investigado mucho sobre la influencia de la temperatura en la separación de suciedades oleosas por tensioactivos no iónicos etoxilados (Dillan, 1979 y 1984) (Raney, 1990) (Kahlweit, 1990) (Solans, 1992) (Lindgren, 1995) (Azemar, 1996).

Los resultados demuestran que el máximo de eficacia deterativa se obtiene cuando la temperatura del baño se encuentra próxima a la «PIT» (temperatura de inversión de fase), es decir, cuando puede formarse una microemulsión bicontinua.

En ciertos casos, una mesofase laminar puede ejercer el papel de la microemulsión bicontinua como fase intermedia para la separación espontánea de la suciedad.

Cuando las suciedades son hidrocarburos, la temperatura óptima para el proceso deterativo está cercana a la PIT. Para tensioactivos no iónicos comerciales o sus mezclas con tensioactivos aniónicos, en el caso

práctico muy frecuente de operaciones deterativas con una relación «tensioactivo/suciedad» elevada, la temperatura más adecuada es aquella para la cual la composición de las películas interfaciales en la microemulsión bicontinua coincide con la composición de la mezcla de tensioactivos en el baño de lavado inicial.

Cuando las suciedades son mezclas de hidrocarburos con alcoholes o ácidos grasos de cadena larga, se obtiene una buena separación de las mismas a temperaturas superiores a la PIT del sistema, e inferiores al punto de enturbiamiento del tensioactivo. En este caso, para relaciones «tensioactivo/suciedad» elevadas, la temperatura óptima se determina como en el caso anterior, pero con la condición adicional de que el exceso de fase oleosa en equilibrio con la microemulsión tenga la misma composición que la suciedad inicial. La fase intermedia es una mesofase laminar, que comienza a formarse, como figuras mielínicas, un cierto tiempo después del contacto inicial entre la suciedad y el baño de lavado.

A causa de su mayor volumen molecular, las suciedades formadas por triacilglicérol de cadena larga se separan más difícilmente que las formadas por hidrocarburos (Friebert, 1991). La mejor solución para separar los triacilglicérol parece ser el establecimiento de condiciones de lavado que originen, como fase intermedia, una mesofase D, formada por una mezcla de triacilglicérol e hidrocarburos.

Esta mesofase D, equiparable a una microemulsión bicontinua, puede formarse si la fase oleosa está constituida por una mezcla adecuada de triacilglicérol e hidrocarburos. La formación de fase D puede conseguirse incorporando al baño de lavado una mezcla de hidrocarburos con diversas longitudes de cadena, con objeto de que las películas de tensioactivos presenten un empaquetado bastante desordenado en la zona de sus cadenas lipófilas (Miller, 1993).

### 6.3. Separación de suciedades sólidas licuables

Las suciedades formadas por grasas y ceras pueden eliminarse mediante un proceso de «rolling-up» efectuando la operación deterativa a una temperatura superior a la de licuación de las mismas (Cox, 1987).

También puede conseguirse la licuación de ciertas suciedades sólidas, a temperaturas inferiores a la de su licuación, mediante la penetración en las mismas de componentes del baño (tensioactivos, coadyuvantes, agua, codisolventes orgánicos) que las fluidifiquen adecuadamente. Esta penetración puede ser un proceso clave para su posterior eliminación (Pereda, 1986) (Cox, 1986).

### 6.4. Separación de suciedades sólidas no licuables

La separación de las partículas de suciedades sólidas no licuables mediante la acción del baño de lava-

do puede conseguirse por diversos mecanismos, entre los que se encuentran los siguientes:

6.4.1. *Mojado* del sustrato y de las partículas de suciedad por el baño. La adhesión de las partículas sólidas pequeñas sobre un artículo textil puede reducirse considerablemente por inmersión en agua, la cual interacciona tanto con el sustrato como con las partículas de suciedad. La presencia del agua provoca la formación de dobles capas eléctricas en las interfaces sólido-líquido. Casi siempre estas dobles capas comunican cargas del mismo signo a las superficies del sustrato y de las partículas de suciedad, provocando la repulsión mutua. Esta repulsión, al oponerse a las fuerzas atractivas de Van der Waals inicialmente existentes, conduce a un descenso en las fuerzas de adhesión resultantes.

Por otra parte, el agua puede provocar en un sustrato textil fibroso efectos de hidratación e hinchamiento que incrementan la distancia que separa la suciedad del sustrato.

La tendencia del baño de lavado (B) a esparcirse sobre las superficies de las partículas de suciedad (P) y el sustrato (S) que están en contacto con el aire, viene cuantificada por los respectivos coeficientes de esparcimiento, definidos por

$$E_{SB/P} = \gamma_{PA} - \gamma_{PB} - \gamma_{AB}$$

y

$$E_{SB/S} = \gamma_{SA} - \gamma_{SB} - \gamma_{AB}$$

donde los subíndices «PA», «SA» y «AB» corresponden respectivamente a las interfaces «partícula de suciedad/aire», «sustrato/aire» y «baño/aire».

Si un coeficiente de esparcimiento es positivo, el mojado se produce espontáneamente. Si aquel es negativo, se necesita aplicar trabajo mecánico para conseguir que la superficie se moje totalmente.

La adsorción del tensioactivo en la interfase «aire/baño», o sobre las superficies de la suciedad o del sustrato (con las cabezas hidrófilas orientadas hacia el baño), puede reducir los valores « $\gamma_{AB}$ », « $\gamma_{PB}$ » o « $\gamma_{SB}$ », respectivamente, favoreciendo los mojados del sustrato, de la suciedad, o de ambos simultáneamente.

Dado que las superficies de la partícula de suciedad sólida y del sustrato son frecuentemente hidrófobas, es decir, que los valores de « $\gamma_{PA}$ » y « $\gamma_{SA}$ » son bajos, resulta necesario aplicar trabajo mecánico en muchos casos para conseguir que el baño moje completamente dichas superficies. Por esta razón un proceso de lavado siempre debe incluir la aplicación de algún trabajo mecánico.

6.4.2. *Adsorción* del tensioactivo y de otros componentes del baño (por ejemplo, iones inorgánicos) en las interfaces «sustrato/baño» y «partícula de suciedad/baño». Esta adsorción provoca una reducción en el trabajo requerido para separar la partícula del sustrato como se deduce al tener en cuenta que el trabajo de adhesión viene dado por la fórmula

$$W_{ad} = \gamma_{SB} + \gamma_{PB} - \gamma_{SP}$$

Las características de la adhesión de una partícula a un sustrato de tamaño extraordinariamente superior (por ejemplo, sólidos pulverulentos retenidos sobre un artículo textil), así como su posterior separación por acción de un baño de lavado, han sido estudiadas por Carroll (1993). Considera preferentemente la clásica teoría DLVO, analizando también las interacciones entre una superficie sólida y las primeras capas de una fase líquida adsorbida, revisadas recientemente por Derjaguin y su escuela, y conocidas como «disjoining pressure» (Derjaguin, 1989).

La adsorción del tensioactivo reduce los valores de « $\gamma_{SB}$ » y de « $\gamma_{PB}$ », con el consiguiente descenso del trabajo requerido para separar del sustrato la partícula de suciedad.

La fuerte adsorción de los tensioactivos aniónicos y no iónicos sobre las superficies de sustrato y suciedad suele presentar buena correlación con la eficacia detergente.

6.4.3. *Incremento de los potenciales eléctricos negativos* existentes en las capas Stern de las superficies de sustrato y suciedad provocados por la adsorción de aniones contenidos en el baño de lavado. Probablemente, este es uno de los mecanismos más efectivos para separar del sustrato textil las partículas de suciedad.

Como ejemplo típico de separación, por efectos electrostáticos, de una partícula sólida de suciedad retenida sobre un sustrato puede citarse el siguiente caso:

En la figura 9 se presenta el diagrama de la curva de variación de la energía potencial del enlace entre una partícula de suciedad y un sustrato con la distancia que los separa.

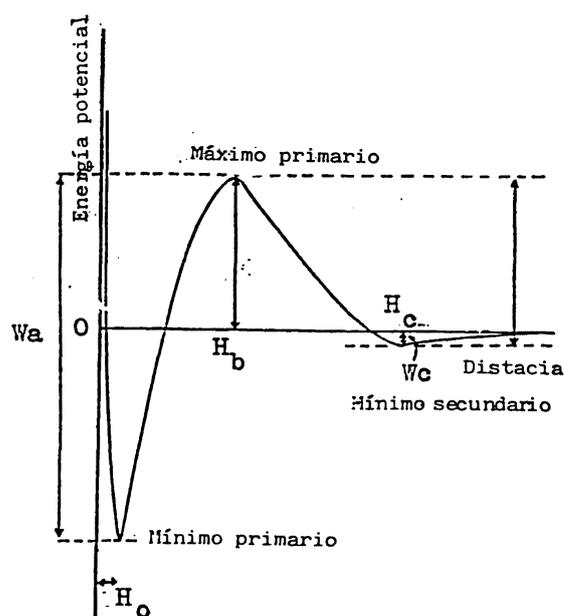


Figura 9

Se toma como energía potencial cero la correspondiente a una distancia infinita, donde son nulas las fuerzas de interacción. En los puntos de pendiente negativa, las fuerzas son de repulsión; en los de pendiente positiva, son atractivas.

Esta curva es la resultante de otras dos: la de las energías potenciales debidas a las fuerzas atractivas de Van der Waals, situada en la región negativa del diagrama, y la de las energías potenciales negativas debidas a las fuerzas repulsivas de carácter electrostático, situada en la región positiva del mismo. Los valores de ambas fuerzas disminuyen monótonamente al aumentar la distancia.

La partícula de suciedad retenida por el sustrato se encuentra en equilibrio estable cuando está separada del mismo por la distancia «Ho», correspondiente al mínimo de energía potencial primario. Para separarla se requiere comunicar una energía superior a la «barrera de potencial para la detergencia» «Wa», es decir, mayor que la necesaria para alcanzar el máximo primario situado a la distancia «Hb». Para distancias entre «Hb» y «Hc», la fuerza resultante es repulsiva, aumentándose espontáneamente la distancia entre la partícula de suciedad y el sustrato.

Al situarse a la distancia «Hc», correspondiente al mínimo secundario, se alcanza un nuevo estado de equilibrio estable. Al ser muy pequeña la energía potencial «Wc», el desplazamiento hacia distancias mayores queda asegurado por las agitaciones mecánica y térmica existentes en el baño.

Uno de los efectos más importantes de la adsorción de los aniones tensioactivos del baño de lavado sobre las interfaces de sustrato y suciedad es el incremento en sus potenciales negativos. En la figura 10 se observa como la nueva barrera de potencial para la detergencia «E'b» es menor que la suma «Ed + Eb» correspondiente a una barrera en ausencia de adsorción de aniones.

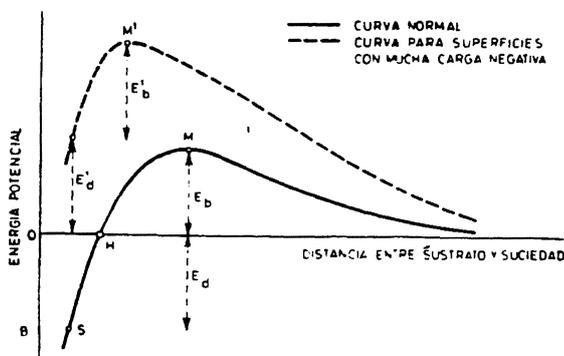


Figura 10

La adsorción de los tensioactivos no iónicos sobre sustrato y suciedad no incrementa significativamente el potencial eléctrico en las capas Stern. Por el contra-

rio, los tensioactivos no iónicos suelen ser muy eficaces para producir barreras estéricas que eviten la redeposición de las partículas.

6.4.4. Otro mecanismo detergente recientemente estudiado es el ejercido por los alquilbencenosulfonatos de cadena lineal (LAS) comerciales, con agua dura y en presencia de ciertos alcoholes etoxilados. El LAS forma una suspensión de partículas insolubles que solubilizan los aceites minerales (Smith, 1985). Esta suspensión presenta mayor eficacia detergente que el LAS por sí solo en agua de la misma dureza.

## 7. DISPERSIÓN DE LA SUCIEDAD EN EL BAÑO Y PREVENCIÓN DE LA REDEPOSICIÓN

Son diversos los mecanismos que, dependientes de la naturaleza de la suciedad, la mantienen dispersa en el baño de lavado y evitan su redeposición sobre el sustrato textil.

### 7.1. Dispersión de suciedades oleosas líquidas

Los mecanismos que actualmente se consideran como más eficaces y frecuentes para esta dispersión son la solubilización en micelas y el emulsionamiento (Miller, 1993).

#### 7.1.1. Solubilización

La capacidad para solubilizar suciedades oleosas depende de la estructura química del tensioactivo, de su concentración en el baño y de la temperatura (Broze, 1995) (Dickinson, 1995).

El mantenimiento de las suciedades oleosas dispersas en el interior del baño de lavado solamente resulta significativo a concentraciones de tensioactivos superiores a la crítica para la formación de micelas (CMC), tanto para los tensioactivos no iónicos como para los aniónicos con baja CMC. Esta dispersión sólo alcanza su máximo para concentraciones que sean varias veces superiores a la CMC. Se estima que la solubilización es el factor principal en la dispersión estable de las suciedades oleosas en el interior del baño (Huibers, 1996).

La concentración de los tensioactivos aniónicos que suele emplearse en la práctica no resulta ser muy superior a su CMC, por lo que la solubilización es casi siempre insuficiente para dispersar toda la suciedad oleosa. En este caso, la suciedad no solubilizada puede quedar dispersa en el baño en forma de una emulsión.

Los resultados de estudios sistemáticos, efectuados por Miller y Raney (1993) aplicando suciedades de diversos tipos, han demostrado que la solubilización directa de la suciedad oleosa en las micelas es

mucho más lenta que la producida cuando se forma una fase intermedia (microemulsión o mesofase laminar) durante el lavado.

### 7.1.2. Emulsiónamiento

Para conseguir un emulsiónamiento efectivo es indispensable la existencia de una baja tensión interfacial entre las gotículas de suciedad oleosa y el baño. La adsorción del tensioactivo, al reducir la tensión en la interfaz «suciedad-baño», desempeña un importante papel en el emulsiónamiento. Por ejemplo, cuando se añade un coadyuvante alcalino a un baño que contiene un tensioactivo no iónico etoxilado, y la suciedad está formada por un aceite mineral con un 5% de ácido oleico, la emulsificación es el principal factor en el proceso detergente (Dillan, 1979). También ejerce un papel importante cuando se trata de suciedades sólidas licuables (Cox, 1987).

La capacidad de un baño de lavado para emulsificar la suciedad oleosa resulta insuficiente para impedir totalmente la redeposición de la suciedad (Schwartz, 1972). Cuando la gotícula emulsionada entra en contacto con el sustrato, una parte de la misma se adhiere sobre el mismo y tiende a establecer el ángulo de contacto de equilibrio. Interesa indicar que la adhesión no se produce cuando este ángulo vale  $180^\circ$ , es decir, si se presenta un «rolling-up» óptimo.

En general, puede establecerse que, a diferencia de la solubilización, el emulsiónamiento no suele conducir a un sustrato totalmente libre de suciedad.

## 7.2. Dispersión de las partículas de suciedad sólida

El mecanismo más eficaz para mantener suspendidas en el baño las partículas de suciedades sólidas y prevenir su redeposición sobre el sustrato es la formación de barreras eléctricas y estéricas.

La presencia de carga eléctrica negativa en la superficie de las partículas suspendidas aumenta la «barrera de potencial para la redeposición». Según se observa en la figura 10, en ausencia de adsorción de aniones, la barrera para la redeposición «Eb» es menor que la barrera para la detergencia «Ed + Eb»; mientras que, con aniones adsorbidos, la barrera de potencial para la redeposición «E'd + E'b» es mayor que la correspondiente barrera para la detergencia «E'b».

La adsorción, sobre las partículas ya separadas del sustrato, de aniones tensioactivos e inorgánicos procedentes del baño incrementa los potenciales eléctricos en la capa Stern. Por consiguiente, aumenta las fuerzas repulsivas y previene la formación de aglomerados.

La adsorción de tensioactivos no iónicos etoxilados, con sus cadenas etéreas de moléculas de óxido de etileno orientadas hacia el baño, también evita la

aglomeración de partículas sólidas, puesto que reduce las fuerzas atractivas de Van der Waals. Esta adsorción también puede formar barreras estéricas que impiden las aproximaciones y contactos entre partículas.

La adsorción de otros componentes del baño, sobre el sustrato y/o las partículas de suciedad, también puede formar barreras eléctricas y estéricas que impidan el acercamiento de las partículas al sustrato, inhibiendo de este modo la redeposición. Con frecuencia se añaden al baño ingredientes especiales para este objeto, por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica (Trost, 1963). Generalmente los agentes de antirredeposición son materias poliméricas que, adsorbidas sobre el sustrato o las partículas de suciedad, forman barreras estéricas de elevada eficacia.

La simple dispersión de las partículas de suciedad en el baño resulta con frecuencia insuficiente para conseguir una eficacia detergente satisfactoria. No se puede establecer una correlación entre esta eficacia y el poder dispersante del baño. Existen tensioactivos que son buenos dispersantes y muy poco detergentes, y viceversa.

## 8. EFECTOS DE LA DUREZA DEL AGUA

La presencia en el baño de lavado y/o en la suciedad de cationes metálicos polivalentes, sobre todo cálcicos y magnésicos, siempre perjudica la eficacia detergente por las razones siguientes:

a) La adsorción de cationes metálicos polivalentes sobre las superficies de sustrato y suciedad cargadas negativamente reduce sus potenciales eléctricos, dificultando la separación de la suciedad y facilitando su redeposición. El efecto perjudicial sobre la eficacia de los tensioactivos aniónicos atribuido a esta adsorción también se ha presentado en estudios sobre detergencia de sistemas con sólo tensioactivos no iónicos (Porter, 1964).

b) Los cationes metálicos polivalentes pueden actuar como enlaces entre las superficies cargadas negativamente de sustrato y suciedad facilitando la redeposición (DeJong, 1966). También pueden actuar como enlaces entre los grupos polares de los aniones tensioactivos y las superficies con carga negativa de sustrato y suciedad, causando la adsorción de los primeros con sus grupos polares orientados hacia las segundas y con sus cadenas lipófilas orientadas hacia el baño. Este tipo de adsorción aumenta la tensión en las interfases del baño con el sustrato y la suciedad, incrementando el trabajo de adhesión y dificultando el mojado y el «rolling up» de la suciedad oleosa.

c) La adsorción de los cationes metálicos polivalentes sobre las partículas de suciedad dispersas en el baño puede reducir sus potenciales eléctricos negativos y, por consiguiente, provocar floculación y redeposición de las mismas.

d) A elevadas concentraciones de cationes metálicos polivalentes, las sales correspondientes, tanto de los tensioactivos aniónicos como de otros aniones inorgánicos presentes en el baño (fosfatos, silicatos, carbonatos), pueden precipitar sobre el sustrato. En algunos casos, estas sales llegan a enmascarar la presencia de la suciedad sobre el sustrato, o a producir otros efectos desfavorables (Vance, 1979) (Brysson, 1971).

La incorporación al baño de lavado de coadyuvantes o de agentes dispersantes de jabones calcáreos elimina o reduce los efectos desfavorables de los cationes metálicos polivalentes, mediante efectos secuestrantes o precipitantes (Bistline, 1995). Estos productos también producen desfloculación y suspensión de las partículas de suciedad.

## 9. CANTIDADES Y CONCENTRACIONES DE TENSIOSACTIVOS

Para optimizar un proceso deteritivo en medio acuoso, se requiere que la formulación deteritiva esté en cantidad suficiente y a concentración adecuada para que al final del proceso la superficie del sustrato se encuentre mojada por el baño, así como que la suciedad dispersada en este último tenga debidamente estabilizadas la suspensión de sus partículas sólidas, la emulsión de sus gotas oleosas y las micelas con los componentes de la suciedad solubilizados en su interior (Raney, 1986).

Por consiguiente, la relación ponderal entre sustrato sucio, formulación deteritiva y agua dependerá de las características químicas, físicas e interfaciales del baño, de la suciedad y del sustrato, así como del grado de ensuciado.

La concentración inicial de los tensioactivos debe ser suficientemente alta para garantizar la solubilización y/o emulsión de las suciedades oleosas. En general cabe admitir que, al terminar un proceso óptimo de lavado, la concentración de monómeros de los tensioactivos aniónicos en el baño debe ser próxima a su CMC.

En la mayoría de las aplicaciones domésticas de los detergentes, se utilizan cantidades y concentraciones muy superiores a las necesarias, sin tener en cuenta que estos excesos nunca contribuyen a garantizar la obtención de un resultado óptimo.

## 10. CONDICIONES FÍSICAS DEL PROCESO DETERATIVO

Estas condiciones tienen gran importancia, pues influyen en las propiedades deterivas del baño, en la estabilidad del complejo «sustrato-suciedad», en el hinchado de las fibras, etc. Como más importantes

pueden considerarse la temperatura, la agitación mecánica y la duración del proceso.

### 10.1. Temperatura

Operar a temperaturas relativamente elevadas ofrece ciertas ventajas. Entre ellas están la fusión de las suciedades oleosas que son sólidas a temperatura ambiente, el descenso de viscosidad en el baño de lavado y en las suciedades líquidas o licuadas, el efecto favorable de la agitación térmica sobre la distribución por todo el baño de las porciones de suciedad solubilizadas, emulsionadas o suspendidas, etc. (Morris, 1982).

En la figura 11 se presenta la curva de un análisis térmico diferencial del sebo humano. Este sebo comienza a fundir casi a 0°C; se transforma en una suciedad semisólida a temperatura ambiente; presenta un 80% de fase líquida a 37°C y termina de fundir a unos 40°C. Por consiguiente, para conseguir que esta suciedad, muy abundante en la ropa que ha estado en contacto directo con la piel humana, se separe por un mecanismo de «rolling up», el baño de lavado debe calentarse por encima de unos 50°C.

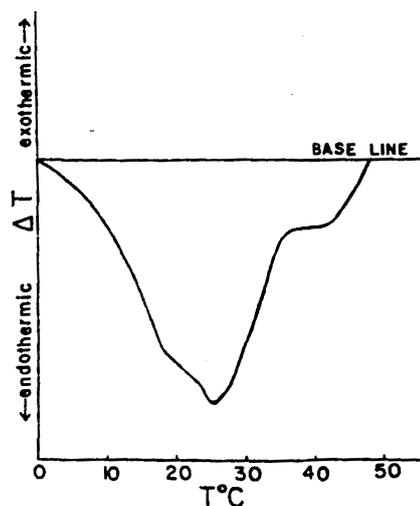


Figura 11

### 10.2. Agitación mecánica

Suelen ser muy raros los casos en que la simple inmersión del sustrato sucio en el baño provoque la separación completa de la suciedad. Generalmente, el proceso deteritivo exige agitación mecánica para alejar de la superficie del sustrato las porciones de suciedad solubilizadas, emulsionadas y suspendidas.

Las partículas de mayor tamaño de las suciedades sólidas se separan más fácilmente de los sustratos que las pequeñas por los motivos siguientes:

a) En las partículas pequeñas, la relación entre el área de verdadero contacto «Ao» de la partícula con el sustrato y el área total «A» es alta. Cualquier fuerza no inercial que tienda a separar la partícula es proporcional a «A - Ao», mientras que la fuerza de retención es proporcional a «Ao» (Schwartz, 1972).

b) La influencia de las acciones mecánicas se manifiesta tanto más cuanto mayor sea el tamaño de las partículas sólidas de suciedad retenidas sobre el sustrato. En efecto: siempre hay un gradiente de velocidad del baño en las inmediaciones de la superficie del sustrato, dado que la capa límite de aquel, en contacto directo con esta, no se desplaza. La partícula grande de suciedad recibe el efecto de porciones del baño que tienen mayor energía cinética que las porciones inmediatas a la partícula pequeña (véase figura 12). Con dimensiones inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$ , las partículas de suciedad no pueden eliminarse totalmente de un material textil fibroso (Lange, 1967).

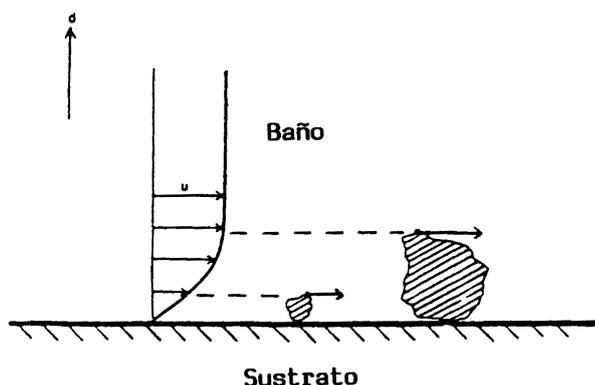


Figura 12

Otro efecto importante de la agitación es disgregar las gotas grandes de suciedades oleosas en gotitas de tamaño muy pequeño para que su emulsión en el baño resulte suficientemente adecuada y se evite por completo su redeposición sobre el sustrato.

### 10.3. Duración del proceso deterativo

La duración óptima de una operación de lavado depende de la concentración del detergente, de la temperatura, de la agitación mecánica y, sobre todo, de las características químicas y físicas de las superficies del sustrato y de la suciedad.

En la figura 13 se presentan gráficas de las variaciones con el tiempo tanto del grado de adsorción del detergente sobre el sustrato sucio, como del porcentaje de suciedad ya separado. Durante los primeros momentos del contacto entre el baño y el complejo «sustrato-suciedad», solamente se producen fenómenos de adsorción. Esta alcanza un valor máximo y luego comienza a disminuir hasta quedar muy reducida.

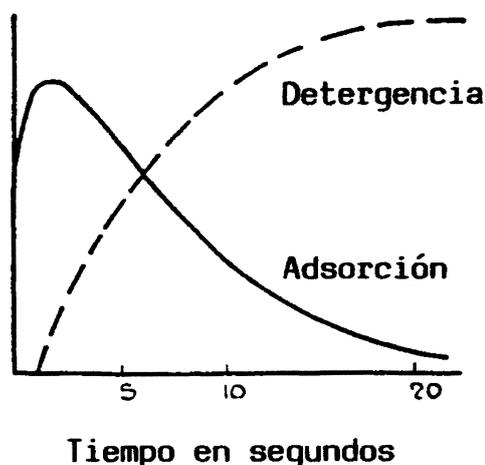


Figura 13

Cuando la adsorción se encuentra próxima a su valor máximo, se inicia la separación de la suciedad. La velocidad de esta separación va disminuyendo con el transcurso del tiempo, alcanzándose un máximo para la eficacia deterativa, que se conserva estacionario posteriormente.

Mantener el proceso deterativo un tiempo superior al requerido para alcanzar el máximo de eficacia estacionario no supone ventaja alguna; pues la redeposición aumenta con el transcurso del tiempo, alcanzando un máximo estacionario algo después de que la detergencia haya llegado al suyo.

Por otra parte, con el tiempo aumenta el grado de hidrólisis de algunos tensioactivos aniónicos, lo cual afecta desfavorablemente su eficacia. Además, un contacto prolongado entre la superficie del sustrato y algunos de los componentes del baño suele perjudicar la calidad de la misma.

Tampoco resulta conveniente un proceso deterativo de muy corta duración, pues la separación de suciedad no llega a ser completa, la adsorción de los componentes del baño sobre la superficie del sustrato puede resultar más elevada de lo conveniente para un buen enjuagado o aclarado, la separación selectiva de algunos componentes de la suciedad puede dejar al sustrato ensuciado de otra forma, etc.

Finalmente, el intervalo de tiempo que transcurra entre el final del lavado y el comienzo del enjuagado, así como la duración de este último, son factores muy a tener en cuenta. Es importante considerar que, después de llegarse al máximo en la separación de las materias retenidas por el sustrato, el tiempo de contacto entre los componentes de las fases líquidas (tanto de lavado como de enjuagado) y la superficie del sustrato debe ser siempre el menor posible.

## 11. RELACIONES ENTRE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DEL TENSOACTIVO Y SU CONTRIBUCIÓN A LA EFICACIA DETERSIVA

Resulta una tarea muy complicada establecer correlaciones entre la estructura química de un tensioactivo y su eficacia deterativa, a causa de las numerosas variables que intervienen, entre las cuales destacan las siguientes:

- Las grandes diferencias entre los diversos complejos «sustrato-suciedad» que se someten a operaciones deterativas,
- la concentración del tensioactivo en el baño,
- la naturaleza y la concentración de los otros ingredientes del baño,
- la temperatura durante la operación deterativa,
- la dureza del agua utilizada, y
- los diferentes mecanismos por los cuales la suciedad se separa del sustrato.

La experiencia demuestra que la correlación entre la eficacia deterativa y una de estas variables sólo es válida cuando los valores especificados de las otras variables se mantienen fijos y debidamente controlados (Perenich, 1988).

## 12. CONSIDERACIONES FINALES

La evolución constante de las formulaciones deterativas comercializadas, motivada por las implicaciones sociales, ecológicas, energéticas y económicas derivadas de su empleo, obligan a una intensificación continua de los estudios sobre los mecanismos de la detergencia y a buscar nuevos métodos de lavado y limpieza. El lavado de ropa, que hasta los años cincuenta era un penoso trabajo manual en todo el mundo, puede transformarse más o menos pronto en un proceso de microemulsión espontáneo. Cada vez se hace más indispensable seguir incrementando la colaboración entre investigadores especialistas en muy diversas ramas de la ciencia y los expertos de las industrias fabricantes y utilizadoras de las formulaciones deterativas.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aronson, M. P. et al. (1983). —«Behavior of surfactant mixtures in model oily-soil detergency studies»—. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **60**, 1333-1339.
- Azemar, N. (1996). —«The Role of Microemulsions in Detergency Processes». En Solans, C., Kunieda, H. (ed) —«Industrial Applications of Microemulsions».— Dekker, New York.
- Baldwin, A. R. (ed) (1987). —«Proceedings of the Second World Conference on Detergents».— *Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, IL.
- Binks, B. P. (1993). —«Surfactant Monolayers at Oil-Water Interfaces».— *Chem Ind.* 19 July 1993, 537-541.
- Bistline, R. G. (1995). —«Anionic and Related Lime Soap Dispersants».— En Stache, H.W. (ed). —«Anionic Surfactants. Organic Chemistry», 631— Dekker, New York.
- Bowers, C., Chantery, G. (1969). —«Factors Controlling the Soiling of White Polyester Cotton Fabrics, Part I: Laboratory Studies».— *Textile Res. J.* **39**, 1-11.
- Bourrel, M; Schechter, R. S. (1988). —«Microemulsions and Related Systems».— Dekker, New York.
- Breen, N. et al (1984). —«Residual Oily Soil Distribution on Polyester/Cotton Fabric after Laundering with Selected Detergents at Various Wash Temperatures».— *Textile Res. J.* **54**, 198-204.
- Broze, G. (1994). —«Mechanisms of Soil Removal».— En Lange, K. R.— «Detergents and Cleaners. A Handbook for Formulators», 29— Hanser/Gardner Pub., Cincinnati.
- Broze, G. (1995). —«Solubilization and Detergency».— En Christian, S. D., Scamehorn, J. F. (ed). —«Solubilization in Surfactant Aggregates», 493-Dekker, New York.
- Carroll, B. J. (1993). —«Physical Aspects of Detergency».— *Colloid Surf. A., Physicochem. Eng. Aspects*, **74**, 131-167.
- Chibowski, E. et al. (1996). —«Is Contact Angle Hysteresis Due to a Film Present behind the Drop? —En Chattopadhyay, A. K., Mittal, K. L. (ed) —«Surfactants in Solution».—, 105-Dekker, New York.
- Comisión de las Comunidades Europeas (1995). —«Decisión de 25 de julio por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria a los detergentes para ropa».— *UNE*, n.º 91, 9-14.
- Cox, M. F. (1986). —«Surfactants for hard surface cleaning: mechanisms of soil solid removal».— *J. Am. Oil Chem. Soc.* **63**, 559-565.
- Cox, M. F. et al (1987). —«Surface chemical processes for removal of solid sebum soil».— *J. Am. Oil Chem. Soc.* **64**, 273.
- Cutler, W. G., Davis, R. C. (ed) (1972). —«Detergency, Theory and Test Methods».— Part I—Dekker, New York.
- Cutler, W. G., Davis, R. C. (ed) (1975). —«Detergency. Theory and Test Methods».— Part II—Dekker, New York.
- Cutler, W. G., Kissa, E. (ed) (1987). —«Detergency. Theory and Technology».— Dekker, New York.
- Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. (1989). —«The current state of theory of long-range surface forces».— *Colloid Surfaces*, **41**, 223-237.
- Dickinson, E., McClements, D. J. (1995). —«Advances in Food Colloids».— Blackie Academic Professional, Glasgow.
- Dillan, K. W. et al. (1979). —«Oily soil removal from polyester substrate by aqueous non-ionic surfactants».— *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56**, 59-63.
- Dillan, W. K. (1984). —«Factors affecting oil/water interfacial tension in detergent systems: nonionic surfactants and nonpolar oils».— *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61**, 1278-1284.
- EN-ISO (International Organization for Standardization) (1993). —International Standard 862 «Surface Active Agents—Vocabulary».
- Evans, D. F., Wennerström, H. (1994). —«The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet».— VCH Pub., New York.
- Falbe, J. (ed) (1987). —«Surfactants in Consumer Products».— Springer-Verlag, New York.
- Fort, T. et al. (1966). —«Studies of Soiling and Detergency, Part II: Detergency Experiments with Model Fatty Soils».— *Textile Res. J.* **36**, 99-112.
- Friberg, S. E., Kayali, I. (1991). —«Surfactant Association Structures, Microemulsions, and Emulsions in Foods. An

- Overview».- En El-Nokaly, M., Cornell, D.G. (ed)- «Microemulsions and Emulsions in Foods», 7-Am. Chem. Soc., Washington.
- Galante, D., Dillan, K. (1981). -«Heavy-Duty Laundry Detergents».- J. Am. Oil Chem. Soc. **58**, 356A-362A.
- García Domínguez, J.J. (1986). -«Tensioactivos y Detergencia».- AID y ADTA, Barcelona.
- Gómez Herrera, C. (1950). -«Física y Química de la Detergencia».- Rev. Cienc. Aplic. **4**, 148-161.
- Gómez Herrera, C. (1962). -«Los mecanismos físico-químicos de la detergencia».- Grasas Aceites **13**, 28-37.
- Hosgetts, R. W. et al. (1996). -Improving the Detergency of Household Cleaning Products through the Use of Polymers Based on Polysaccharide».- En Asociación Española de Productores de Sustancias para Aplicaciones Tensioactivas (ed)- «Proceedings of 4th World Surfactants Congress, Vol. 2», 39-Roy. Chem. Soc. London.
- Hollis, G. L. (1995). -«Surfactants Europa».- Roy. Soc. Chem., Cambridge.
- Hoffmeister, J. et al. (1991). -«Modern Specialty Detergents for the 1990's».- Riv. Ital. Sost. Grasse **68**, 117-124.
- Huibers, P. D. T. et al. (1996). -«Pressure-Jump Studies on Micellar Relaxation Time and its Effect on Various Technological Processes».- En Chattopadhyay, A. K., Mittal, K. L. (ed)- «Surfactants in Solution», 501-Dekker, New York.
- Jäger, H. U., Huff, J. (1996). -«Soil release Wirkung von Tensiden und Polymeren in modernen Waschmitteln».- En Asociación Española de Productores de Sustancias para Aplicaciones Tensioactivas (ed)- «Proceedings of 4th World Surfactants Congress, Vol. 2», 27-Roy. Chem. Soc. London.
- Jakobi, G., Löhr, A. (1987). -«Detergents and Textile Washing. Principles and Practice».- VCH, Weinheim.
- Joubran, R., Parris, N., Dudley, R., Cooke, P. (1995). -«Quantitative Analysis of Oil Removal from Cotton Fabrics Through the *in situ* Formation of Microemulsions by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance».- J. Am. Oil Chem. Soc., **72** 799-803.
- Kahlweit, M. et al. (1990). -«Microemulsions: A Qualitative Thermodynamic Approach».- J. Phys. Chem., **94**, 3881.
- Karsa, D. R. (ed) (1987). -«Industrial Applications of Surfactants. I».- Royal Society of Chemistry, London.
- Karsa, D. R., (ed) (1990). -«Industrial Applications of Surfactants. II».- Royal Society of Chemistry, London.
- Kissa, E. (1972). -«Evaluation of Detergency».- En Cutler, W.G., Davis, R.C. (ed). -«Detergency, Theory and Test Methods», Part I, 1-Dekker, New York.
- Kissa, E. (1972). -«Kinetics and Mechanisms of Soiling and Detergency».- En Cutler, W. G., Davis, R. C. (ed). -«Detergency, Theory and Test Methods», Part I, 193-Dekker, New York.
- Kissa, E. (1972). -«Soil Release».- En Cutler, W.G., Davis, R.C. (ed). -«Detergency, Theory and Test Methods», Part I. 333-Dekker, New York.
- Kud, A. (1991a). -«Quantifying Washing Efficiency in Terms of Detergency and Anti-redeposition. Theoretical Basis».- Tenside Surf. Det. **28**, 497-505.
- Kud, A. (1991 b). -«Quantifying Washing Efficiency in Terms of Detergency and Anti-redeposition. Practical Exemples».- Tenside Surf. Det. **28**, 506-510.
- Lachaise, J. et al. (1996). -«Systems Containing Mixtures of Extended Surfactants and Conventional Nonionics: Phase Behavior and Solubilization in Microemulsions».- En Asociación Española de Productores de Sustancias para Aplicaciones Tensioactivas (ed)- «Proceedings of 4th World Surfactants Congress, Vol. 2», 226- Roy. Chem. Soc. London.
- Lindgren, A. et al. (1995). -«Modelling of Detergency Performance for Some Technical Nonionic Surfactants».- Tenside Surf. Det., **32**, 300-309.
- Miller, C. A., Raney, K. H. (1993). -«Solubilization-Emulsification Mechanisms of Detergency».- Colloid Surf. A., Physicochem. Eng. Aspects, **74**, 169-215.
- Morris, M., Prato, H. (1982). -«The Effect of Wash Temperature on Removal of Particulate and Oily Soil from Fabrics of Varing Fiber Content».- Textile Res. J. **52**, 280-286.
- Morton, G. P., Thomas, L. B. (1983). -«Interaction of Fiber, Finish and Wash Conditions in Laundering Cotton-Containing Fabrics».- Textile Res. J. **53**, 165-166.
- Nauta, T. B., Van Brederode, H. (1996). -«Functions of Surfactants».- En Asociación Española de Productores de Sustancias para Aplicaciones Tensioactivas (ed)- «Proceedings of 4th World Surfactants Congress, Vol. 2», 122- Roy. Chem. Soc. London.
- Obendorf, S., Klemash, N. (1982). -«Electron Microscopical Analysis of Oily Soil Penetration Into Cotton and Polyester/Cotton Fabrics».- Textile Res. J. **52**, 434-442.
- Obendorf, S., Webb, J. (1987). -«Detergency Study: Distribution of Natural Soils on Shirt Collars».- Textile Res. J. **57**, 557-563.
- Perenich, T. A., Moore, M. A. (1988). -«Fabric Soil Removal: Study of Interactive Effects on Soil Removal and Whiteness Retention of Temperature, Detergent, Water Hardness and Bleach» -Soap/Cosm./Chem. Specialties, for August 1988, 40, 42, 44, 46, 48 y 52.
- Pereda, J., Riego Martín, M.ª B., Gómez Herrera, C. (1986). -«Eficacia deterativa de alcoholes polietoxilados a 30°C. Efectos de su balance hidrófilo-lipófilo y de la incorporación de un fluidificante de suciedades oleosas».- Jorn. Com. Esp. Deterg. **17**, 517-534.
- Prato, H. H., Morris, M. A. (1984). -«Soil Remaining on Fabric after Laundering as Evaluated by Response Surface Mehodology».- Textile Res. J. **54**, 637-643.
- Raney, K. H., Benton, H. L. (1990). -«The Effects of Polar Soil Components on the Phase Inversion Temperature and Optimum Detergency Conditions».- J. Am. Oil Chem. Soc. **76**, 722-729.
- Raney, K. H. et al. (1996). -«Nonionic Surfactant Properties at Conditions Relevant to Energy-Efficient Detergency Processes».- En Asociación Española de Productores de Sustancias para Aplicaciones Tensioactivas (ed)- «Proceedings of 4th World Surfactants Congress, Vol. 2», 50- Roy. Chem. Soc. London.
- Rosen, M. J. (1989). -«Surfactants and Interfacial Phenomena» Second Edition- Wiley, New York.
- Rubingh, D. N., Jones, T. (1982). -«Mechanism of Detergency in Systems Containing Cationic and Nonionic Surfactants».- Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **21**, 176-182.
- Ruffo, C., Freddi, G. (1995). -«Effeti primari e secondari sulle fibre sottoposte a lavaggio».- Riv. Ital. Sost. Grasse, **72**, 415-420.
- Schwuger, M. J. (1982). -«Effects of Adsorption on Detergency Phenomena».- J. Am. Oil Chem. Soc. **59**, 258-264 y 265-272.
- Smith, D. L. et al. (1985). -«Interactions between Linear Alkylbenzene Sulfonates and Water Hardness Ions. III. Solubilization and Performance Characteristics of Ca (LAS)<sub>2</sub>».- J. Am. Oil Chem. Soc. **62**, 1399-1402.

- Solans, C., Azemar, N. (1992). –«Detergency and the HLB Temperature».– En Friberg, S. E., Lindman, B. (ed)– «Organized Solutions. Surfactants in Science and Technology», 273-Dekker, New York.
- Webb, J. J., Obendorf, S. K. (1987). –«Detergency Study: Comparison of the Distribution of Natural Residual Soils after Laundering with a Variety of Detergent Products».– Textile Res. J. **57**, 640-646.

Recibido: Mayo 1996  
Aceptado: Julio 1996