

DETERGENTES Y JABONES

1. El proceso de detergencia

La detergencia podría definirse como la "acción de limpiar la superficie de un material sucio en un baño líquido en el que se disuelven uno o varios solutos –detergentes– que ayudan a la limpieza". Muchos procesos ampliamente distintos contribuyen a la limpieza, y su importancia relativa depende mucho de la naturaleza del sustrato, la naturaleza de la suciedad a ser eliminada y las condiciones de la limpieza (concentración de detergente, temperatura y grado de agitación). Los sistemas más importantes de detergencia emplean agua como solvente.

Cualquier sistema de detergente efectivo debe realizar dos funciones: debe desprender la suciedad de la superficie a limpiar y debe dispersar o disolver la suciedad en el líquido de lavado, de tal modo que el sustrato limpio pueda separarse del líquido de lavado sin que la suciedad se deposite sobre él. La clave de ambos requisitos radica en la naturaleza de las interfases entre el sustrato, la suciedad y el líquido de lavado. Un sistema detergente completamente formulado funciona modificando las propiedades de estas interfases, cambiando así la energía de las interacciones entre la suciedad y el sustrato. Por lo general, la sal de un ácido carboxílico es más soluble en agua que el propio ácido. Cuando la parte hidrocarbonada del ácido es muy grande en comparación con el grupo carboxilato, la parte iónica de la molécula interacciona favorablemente con el agua y tiende a disolverse, pero el resto de la cadena no. Las cadenas hidrocarbonadas de moléculas vecinas se atraen mutuamente por fuerzas de Van der Waals más de lo que lo están por las moléculas polares del agua. De hecho son hidrofóbicas, o repelentes de agua, en su comportamiento. La sal de un ácido de cadena larga, pues, tiene dos regiones: una cabeza hidrofílica, el grupo carboxilato soluble en agua, y una cola hidrofóbica, la parte de cadena hidrocarbonada que es repelida por las moléculas del agua y atraída en cambio por las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas vecinas.

La estructura de estos compuestos provoca una orientación particular de sus moléculas en la superficie del agua: las cabezas están en el agua y las cadenas hidrocarbonadas sobresalen hacia el aire. La concentración de moléculas en la superficie del agua provoca que su tensión superficial disminuya. Los compuestos que presentan este comportamiento se llaman compuestos tensoactivos o surfactantes o surfactivos. Los jabones son un tipo de compuestos tensoactivos. Todos los buenos surfactantes tienen estructuras con una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica. Los ácidos con doce o más átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada de la molécula presentan un comportamiento tensoactivo.

Cuando se alcanza una concentración crítica de surfactante, la capa superficial se rompe en unidades más pequeñas, en agrupaciones de iones llamadas micelas. Las micelas son partículas en las que la parte hidrofóbica de la molécula, repelida por el agua, se sitúa en el interior mientras que las cabezas hidrofílicas, cargadas negativamente, se colocan en el exterior de la micela e interaccionan con las moléculas de agua y los iones positivos del medio. La apariencia opalescente de una disolución de jabón, que es coloidal, es una evidencia de que las partículas presentes son mayores que unas simples moléculas individuales. Las partículas en una solución coloidal son suficientemente grandes para que la luz se disperse en vez de transmitirse, como en el caso de las verdaderas soluciones cuyo aspecto es perfectamente transparente.

La grasa se parece en su composición química a las cadenas hidrocarbonadas de la micela. Si se frota una mancha de grasa con una solución jabonosa, se provoca que la grasa se rompa en partículas suficientemente pequeñas para ser englobadas dentro de las micelas. Las partículas pasan a la solución gracias a la porción hidrocarbonada del jabón, que se mantiene en suspensión por la interacción de la superficie iónica de las micelas con el agua que las rodea. Se dice entonces que la grasa se ha emulsionado, o sea que está suspendida en un medio en el que normalmente no es soluble.

Así pues, los jabones suelen ser sales de ácidos carboxílicos de cadena larga. Los jabones ordinarios presentan desventajas en las aguas que se denominan "duras". Las aguas duras contienen iones calcio y magnesio disueltos, de forma que cuando se usa jabón en dichas aguas, las sales cálcicas y magnésicas de los ácidos carboxílicos del jabón precipitan. Este precipitado es la espuma que puede verse a veces en la superficie del agua y que causa un anillo de precipitado alrededor de la bañera. Como es lógico, se han desarrollado varios surfactantes cuyas sales cálcicas y magnésicas son más solubles. Uno de éstos, obtenido a partir de aceites vegetales, es el dodecilsulfato de sodio, la sal sódica del éster del 1-dodecanol con ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico y no un ácido carboxílico proporciona en este caso la parte iónica de la molécula.

2. Jabones y productos derivados

Los jabones, derivados de los aceites y grasas naturales, son los surfactivos clásicos. El jabón se ha utilizado al menos desde los tiempos bíblicos y, aunque su uso ha declinado desde la II Guerra Mundial, se emplea aún para hacer la mayoría de las pastillas de tocador del mundo y, en los países subdesarrollados, las barras de jabón duro son aún los productos más importantes empleados para el lavado de la ropa. También una proporción sustancial del polvo de lavado de ropa empleado en la Gran Bretaña está basada en el jabón.

Los aceites y grasas naturales son mezclas de triglicéridos, es decir, glicerina esterificada con ácidos grasos. Los jabones son las sales de estos ácidos grasos y se producen por saponificación de los triglicéridos con álcalis, normalmente, hidróxido sódico.

Las materias primas más importantes para fabricar jabón son el sebo y el aceite de coco. Se emplean también otros materiales como el aceite de palma y aceite de palmiste. Si es preciso, los aceites pueden tratarse antes de la saponificación, por ejemplo, decolorarse con tierra de batán para eliminar impurezas coloreadas o, en el caso de aceites con un elevado contenido en triglicéridos no saturados, hidrogenarse parcialmente para mejorar el color y la estabilidad.

2.1 Saponificación

Un proceso satisfactorio de fabricación de jabón no debe sólo saponificar los glicéridos, sino también producir el jabón con un contenido bajo de agua, separar las impurezas coloreadas y separar la glicerina subproducto de tal forma que pueda recuperarse convenientemente.

El método clásico, elaborado durante muchos años y todavía en uso para producir una cantidad significativa del jabón del mundo, entraña el tratamiento de grasa con hidróxido sódico en calderas abiertas equipadas de calefacción a vapor y con dispositivos para la separación de fases.

Hay numerosas variantes de este tipo de proceso, todas ellas consumen mucho tiempo, a causa del gran número de operaciones secuenciales y de los largos tiempos de decantación requeridos. Se ha desarrollado un conjunto de procesos continuos más rápidos, que en muchos casos han desplazado al método de la caldera. Algunos se asemejan en fundamento al método de la caldera, y comprenden la saponificación alcalina y la separación de fases mediante sal. Otros utilizan un procedimiento completamente distinto, a saber la hidrólisis a alta temperatura (sobre 250 °C) y alta presión ($4-5 \times 10^6$ N/m²) de las grasas con agua en reactores tubulares en contracorriente, separación de los ácidos grasos brutos resultantes de la solución acuosa de glicerina, purificación de los ácidos grasos por destilación y neutralización de los ácidos grasos purificados con hidróxido sódico u otro álcali.

2.2 Preparación de productos determinados con jabón

Jabón de tocador:

El jabón neto procedente de la saponificación contiene sobre el 30% de agua. El contenido en agua se reduce

al 12%. Después se añaden aditivos menores como por ejemplo: perfumes, agentes conservantes como ácido etilendiamino-tetracético, blanqueantes como TiO_2 , o colorantes, y en algunos casos germicidas. Se mezcla todo de manera que quede homogéneo. Los jabones de tocador contienen normalmente de 20–50% de jabón de aceite de coco y 50–80% de jabón de sebo, y pueden contener también hasta el 10% de ácido graso no neutralizado. El jabón de aceite de coco, más caro, es necesario para dar un producto con buena espuma y propiedades de disolución satisfactorias. Recientemente se han desarrollado pastillas de tocador basadas en surfactivos sintéticos, con sales solubles en calcio y magnesio y se utilizan en una extensión significativa en algunas áreas del mundo.

Jabones en polvo para lavado de ropa:

Las formulaciones típicas constan de jabón sódico, perborato sódico, silicato sódico y pequeñas cantidades de reforzadores de espuma, carboximetilcelulosa sódica, agentes fluorescentes de blanqueado, perfumes y agua. Pueden también estar presentes carbonato sódico y/o fosfatos sódicos. Estos productos dominaron una vez el mercado del lavado de ropa, pero ahora han sido desplazados casi por completo en la mayoría de los mercados del mundo por productos basados en alquilbencenosulfonatos. Una notable excepción ocurre en Gran Bretaña, donde los jabones en polvo todavía tienen una importante proporción del mercado del lavado de ropa.

Otros usos de los jabones:

Los jabones han sido desplazados por los surfactivos sintéticos en muchas aplicaciones, aunque todavía se emplean, por ejemplo, en acabado textil, polimerización en emulsión, cosmética, pulimentos y pinturas de emulsión.

2.3 Algunos problemas asociados con los productos con jabón

Aunque los productos basados en el jabón son altamente satisfactorios en muchos aspectos, presentan un conjunto de desventajas, de las cuales la más familiar es el cortado indeseable que se produce cuando se utilizan con aguas duras.

La disponibilidad y, en consecuencia, el precio de los aceites y grasas naturales varía de forma no previsible, en muchos casos los suministros no pueden aumentarse con facilidad.

La distribución de longitudes de cadena de los ácidos grasos naturales disponibles al formulador de productos detergentes es bastante limitada. La mayoría de los aceites y grasas tienen distribuciones de longitud de cadena con un máximo de a C_{12} o $\text{C}_{16}/18$ y si una operación particular de detergencia requiere, por ejemplo, una distribución C_{14} – C_{16} , tal jabón sencillamente no podría producirse económicamente a partir de materias primas naturales.

Las reservas de grasas y aceites en Estados Unidos son inadecuadas para proporcionar las materias primas de las cantidades de jabón que serían precisas. Si el jabón se empleara para sustituir la producción anual de 2.6 billones de kilogramos de detergente, haría falta alrededor de 1 billón de toneladas de sebo. El uso de cantidades tan elevadas de sebo haría entrar en competencia a los fabricantes de jabón por esta sustancia, que ahora se dirige hacia las reservas alimenticias mundiales.

Las prestaciones de jabón en los millones de máquinas lavadoras diseñadas en Estados Unidos son marcadamente inferiores que las de los detergentes. Dichas máquinas fueron específicamente ideadas para utilizar detergentes. El jabón es totalmente inadecuado para los lavavajillas automáticos.

Todas estas y otras razones han contribuido a que declinen los productos del jabón. El empleo de surfactivos sintéticos basados en materias primas petroquímicas económicas y fácilmente disponibles, y más efectivos que los jabones en muchas aplicaciones, ha crecido a un ritmo considerable desde la II Guerra Mundial.

3. Surfactivos sintéticos

Los surfactivos se clasifican normalmente de acuerdo con la carga que lleva su grupo de cabeza en surfactivos aniónicos, por ejemplo, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$, surfactivos no iónicos, por ejemplo, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$ y surfactivos catiónicos, por ejemplo, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-]$.

3.1 Surfactivos aniónicos

Son los más importantes; en 1969 la producción mundial fue próxima a un millón de toneladas. Los materiales de mayor importancia industrial contienen cadenas de hidrocarburos saturados unidos directa o indirectamente a grupos sulfonato o sulfato, las mayores aplicaciones están en el lavado doméstico de ropa y en los productos de fregado de platos.

Alquilbencenosulfonatos de cadena ramificada (ABS), biológicamente duros:

Los primeros surfactivos aniónicos sintéticos que se explotaron comercialmente en gran escala se basaron en alquilbencenos. El dodecilbencenosulfonato sódico es un buen surfactivo con excelentes propiedades de formación de espuma y como se deriva de materias primas económicas y fácilmente disponibles, llenó aparentemente todos los requisitos técnicos y económicos de un surfactivo sintético. Como su sal cálcica es mucho más soluble que el jabón cálcico requiere un desendurecedor para ser efectivo cuando se utiliza para el lavado de ropa en agua dura. Introducidos después de la II Guerra Mundial reemplazan a los polvos para el lavado de ropa, basados en jabón al final de la década de 1950. Sin embargo, estos materiales son biológicamente duros, es decir, se degradan biológicamente con bastante lentitud debido al grupo alquilo altamente ramificado, basado en propileno tetrámero. Esto quiere decir que una proporción significativa de ABS sódico que va a los desagües domésticos sobrevive al tratamiento de aguas residuales y se descarga a los ríos y lagos. Con ello se originan espumas desagradables durante el tratamiento de aguas residuales y en los ríos. Estas espumas fueron no sólo indeseables desde el punto de vista estético, sino que interfirieron en el tratamiento de aguas residuales de forma severa y también inhibieron la captación normal del oxígeno de las aguas naturales. En consecuencia, estos surfactivos biológicamente duros tenían que ser eliminados en áreas densamente pobladas.

Alquilbencenosulfonatos de cadena lineal (LAS), biológicamente suaves:

Éstos se biodegradan mucho más rápidamente, es decir, son biológicamente "suaves". En el principio de la década de 1960 se desarrolló y comercializó un conjunto de rutas para los alquilbencenos de cadena recta; los materiales duros basados en propileno tetrámero han sido ya reemplazados por alquilbencenosulfonatos suaves en la mayoría de los principales mercados mundiales. Éstos de cadena recta son surfactivos sintéticos, económicos, eficientes y con mucho los de mayor éxito hasta la fecha.

Las propiedades de los alquilbencenosulfonatos sódicos de cadena recta dependen de la longitud de cadena del grupo alquilo y de la posición del anillo bencénico en la cadena alquílica. En particular, las propiedades de los 2-fenilalcanosulfonatos son significativamente diferentes de las de los isómeros con el anillo bencénico cerca del centro de la cadena, por ejemplo, estos últimos son mejores espumantes. La extensión de las isomerizaciones puede ser manipulada variando las condiciones de reacción. Los alquilbencenos con bajos contenidos en el 2-fenil-isómero son generalmente considerados mejores; un conjunto de empresas ha desarrollado sus métodos particulares para controlar las isomerizaciones, así como para minimizar el contenido en el 2-fenil-isómero.

Sulfonación:

Comercialmente los alquilbencenos se sulfonan con óleum o con trióxido de azufre gaseoso. Ambos reactivos dan rendimientos muy altos, predominantemente de para-monosulfato.

La sulfonación con trióxido de azufre evita el exceso de ácido sulfúrico y se ha vuelto en la actualidad el método preferido. La reacción del SO_3 con los alquilbencenos es extremadamente rápida y altamente exotérmica. Se produce un ácido sulfónico de alta calidad virtualmente libre de ácido sulfúrico. El ácido sulfónico se neutraliza normalmente con solución acuosa de NaOH .

Otros surfactivos aniónicos sintéticos:

a) Sulfonatos de olefinas: Al principio de la década de 1960 empezaron a aparecer cantidades comerciales de olefinas terminales de cadena larga de buena calidad. Dos rutas se usan para su fabricación: cracking de ceras parafínicas (origina olefinas económicas de buena calidad que contienen dienos e impurezas nafténicas) y telomerización de etileno con catalizadores de trietilaluminio (da olefinas de muy buena calidad, que resultan bastante más caras que los materiales de cracking de ceras). La mezcla compleja de sulfonatos producidos a partir de estas rutas, denominada sulfonato de α -olefinas, es biodegradable con rapidez y es un excelente surfactivo.

b) Alquilsulfatos: Estos se encuentran entre los primeros surfactivos sintéticos empleados en productos detergentes y se prepararon originalmente sulfatando alcoholes de cadena larga producidos por hidrogenación de ésteres de ácidos grasos. Los alquilsulfatos primarios son bastante más caros que los alquilbencenosulfonatos. Los alquilétersulfatos son utilizados como líquido para fregado de platos. Los alquilsulfatos secundarios se utilizan industrialmente y en algunos productos detergentes líquidos domésticos.

Sulfonatos de alcanos:

Las parafinas lineales pueden convertirse en surfactivos de fórmula general $\text{RR}'\text{CHSO}_3\text{Na}$ por reacción con dióxido de azufre y oxígeno, se trata de una reacción de sulfoxidación. Los alcanosulfonatos secundarios son fácilmente biodegradables y efectúan bien un conjunto de aplicaciones de detergencia.

La adición de sulfito de hidrógeno y sodio a olefinas terminales origina alcanosulfatos sódicos primarios. Las sales sódicas de estos sulfonatos terminales son sólo poco solubles en agua, lo que limita su empleo; con todo puede utilizarse en conjunción con otros surfactivos.

3.2 Surfactivos no iónicos

Los surfactivos no iónicos están compuestos de un grupo de alquilo largo hidrófobo conectado a un grupo neutro altamente polar. El grupo polar debe ser suficientemente hidrófilo para llevar al grupo hidrófobo a solución acuosa. Ejemplo: n -dodecil- β -glucósido. Otros están compuestos por una cadena de polioxietileno, una cadena larga de hidrocarburo y un grupo de enlace $-\text{O}-$ o $-\text{COO}-$.

Los surfactivos iónicos son líquidos o sólidos cerosos y sus propiedades difieren en algunos aspectos importantes de las de los surfactivos con carga. Se adsorben con mayor facilidad en las interfases y se agregan con mayor facilidad en micelas.

- Los primeros surfactivos no iónicos de amplia utilización fueron los alquilfenoles etoxilados. Son biológicamente duros y están siendo ahora reemplazados por materiales biológicamente más blandos.
- Alcoholes etoxilados: Los alcoholes primarios de cadena larga han sido empleados como materias primas para este tipo de surfactivos no iónicos.

Los alcoholes y alquilfenoles etoxilados son los surfactivos no iónicos más importantes. Se emplean en detergentes domésticos y en numerosas aplicaciones industriales, como procesos textiles, fabricación de papel, tratamientos de caucho y fabricación de pinturas de emulsión.

- Ácidos grasos etoxilados: estos surfactivos no iónicos han sido empleados en una variedad de aplicaciones

domésticas e industriales, aunque no han logrado la importancia de los alcoholes y alquilfenoles etoxilados.

- Aminas etoxiladas: se utilizan mayormente en aplicaciones en las que están protonados y funcionan como surfactivos catiónicos.

3.3 Surfactivos catiónicos

Están compuestos por un grupo alquilo hidrófobo unido a un grupo hidrófilo cargado positivamente. Todos los materiales de esta clase de importancia industrial están basados en compuestos de amonio cuaternario o en aminas.

Como las bases de cadena larga llevan una carga positiva y la mayoría de las superficies están cargadas negativamente en contacto con soluciones acuosas, estos surfactivos son sustantivos para un gran conjunto de materiales. Su adsorción tiende a anular las repulsiones eléctricas que ayudan a la detergencia y, por ello, los surfactivos catiónicos no pueden normalmente emplearse con fines de limpieza. Sin embargo, la sustantividad, que produce una película protectora superficial y en algunos casos su acción bacteriostática y bactericida, hace a los surfactivos catiónicos valiosos para un conjunto de aplicaciones especiales. Las más importantes son: ablandamiento de los tejidos, modificación de la superficie de minerales, flotación de minerales, emulsiones de asfalto, en la industria del petróleo como inhibidores de corrosión y como bacteriostatos/ bactericidas.

4. Aplicación de los detergentes

En la actualidad son pocos los procesos industriales que no utilizan detergentes en alguno o varios de sus procesos.

Industria textil:

Los utiliza ampliamente en lavado, blanqueo, tintes, aprestos cueros,...

Industria agrícola:

Empleo como humectantes, que forman parte de la descomposición de insecticidas, herbicidas, germicidas,...

Industria de la construcción:

Hace uso de los detergentes para mejorar la resistencia y humectabilidad del cemento y hormigón, aumentar la manejabilidad de polvos decorativos en cerámicas, aumento de la fluidez del hormigón, agentes espumantes para la fabricación de materiales aislantes, adición a arcillas para crear estructuras porosas en la fabricación de refractarios,...

Industria minera:

Se usan como preventivos del polvo durante la excavación, carga y transporte de carbón y minerales,...

Industria metalúrgica:

Realiza con los detergentes sintéticos la limpieza de los metales: desengrasado, enjuagado, etc.

Industria del transporte:

Lava el material móvil, accesorios de ferrocarriles, automóviles, cisternas para transporte de aceites, depósitos de lubricantes, etc.

Industria química:

Los emplea como dispersantes, emulsificantes, mectantes, fabricación de colorantes, lacas, pigmentos, productos fitosanitarios, lavado de equipo, edificios, envases, etc.

Industria naval:

Exige grandes cantidades en el baldeo y lavado de embarcaciones, limpieza de depósitos y medio de lucha en los accidentes de derrame de crudos de petróleo.

El consumo doméstico de detergentes sintéticos aumenta cada día con el uso cada vez más extendido de máquinas automáticas para lavado de ropas, menaje y vajillas, se emplea en gran escala en hospitales, sanatorios, hoteles, cuarteles, etc.

5. Contaminación de las aguas

a causa de los detergentes domésticos

Mientras el lavado doméstico se realizaba fundamentalmente a base de jabón, no causaba una contaminación sensible en las aguas. El exceso de jabón se precipitaba en forma de sales cálcicas de los ácidos grasos arrastrando consigo la parte de la suciedad no soluble y formando emulsiones. Posteriormente han cambiado de forma radical las características exigidas a los detergentes domésticos. Esto se debe que las fibras sintéticas deben ser lavadas en condiciones totalmente distintas y, especialmente al cambio prácticamente total del lavado a mano a las cómodas lavadoras de tambor, que requieren nuevas funciones y efectos en los detergentes.

Al introducirse los detergentes sintéticos se produjo primeramente una situación gravemente amenazadora: las sustancias activas utilizadas no se degradaban biológicamente con la suficiente rapidez. Se acumulaban en los ríos y formaban en muchos lugares capas de espuma de varios metros de altura, que no sólo impedían la navegación, sino que afectaban grandemente a los procesos de autolimpieza de las aguas. El origen de la espuma se debía a los surfactantes de los detergentes. Se había supuesto que las bacterias ambientales descompondrían rápidamente estos surfactantes en compuesto más simples, como en el caso de los jabones; se suponía que los surfactantes eran biodegradables. Resultó que éste no era el caso. La ley del 1.12.1962 prohibió en la RFA el uso de sustancias detergentes activos (tensoactivos) que según un procedimiento de prueba prescrito no se hubiera degradado en un 80% en 24 horas. La industria de los detergentes hubo de pasarse rápidamente a los detergentes "biológicamente inocuos" sin que ello incidiera en el efecto limpiador ni en los precios. Se alteró químicamente la estructura molecular de los surfactantes y haciéndolos más vulnerables a las bacterias. La alteración supuso la sustitución de las cadenas ramificadas por cadenas lineales. Sin embargo, desde otras perspectivas han resultado efectos perjudiciales en las aguas, especialmente en los lagos.

Por tanto, vemos que el empleo masivo de detergentes en múltiples actividades humanas engendra un particular tipo de contaminación motivo de innumerables perjuicios a la calidad de las aguas y al funcionamiento de las estaciones de tratamiento, tanto de aguas blancas como de aguas residuales.

5.1 Efectos de los detergentes

Los efectos de los detergentes son:

- **Formación de espumas:** La formación de espumas tiene lugar con débiles contenidos de detergentes, formación más abundante en presencia de sales de calcio y más aún cuando existen proteínas en el medio. Además de los efectos físicos representan una gran alteración de la estética y la posibilidad de vehicular

bacterias patógenas (microbacterias) y concentrar virus (hepatitis y polio).

- Inhiben o ralentizan la oxidación: Un contenido de 30 mg/l de detergentes inhibe totalmente la actividad de bacterias celulolíticas.
- Alteran la transferencia y la disolución del oxígeno: La presencia de una capa superficial protectora que dificulta la renovación del oxígeno disuelto en la interfase aire-agua y, en consecuencia, ralentizan la autodepuración de las corrientes de agua.
- Perturban la sedimentación primaria: Parece que los detergentes obran de distinta manera según el grosor de las partículas en suspensión. Chavane ha demostrado que la presencia de agentes tensoactivos aumenta la velocidad de caída de las partículas superiores a 25 micras. También es preciso señalar que ciertas sales minerales que forman parte de los detergentes pueden ejercer una posible acción sobre la sedimentación.
- Disminuyen el rendimiento de los procesos de tratamiento biológico más en lodos activados que en biofiltros: Concentraciones del orden de 30 p.p.m. pueden provocar perturbaciones.
- Acción más o menos marcada sobre la flora nitrificante: Los detergentes aniónicos del tipo ABS y alquilarylfulfonatos a la dosis de 6–12 mg/l tienen una acción marcada sobre la flora nitrificante dosis 50–60 mg/l provocan una inhibición total de estos fermentos. Detergentes aniónicos en dosis de 120 mg/l impiden el desarrollo de algas.
- Alteran la permeabilidad de los suelos y, en consecuencia, facilitan la penetración de microorganismos en las aguas subterráneas: Los detergentes facilitan el desplazamiento de bacilocoliformes.
- Alteran el olor y el sabor de las aguas de consumo público: Se necesitan grandes cantidades de detergentes para comunicar olor desagradable al agua (olor a pescado), del orden de 50 mg/l. El umbral del sabor es frecuente situarlo en 40 mg/l. Algunos individuos detectan el sabor en concentraciones de 16 mg/l.
- Posibilidad de ejercer efectos tóxicos: El ABS puede ser consumido en concentraciones mucho mayores que las presentes en las aguas de bebida sin producir a largo plazo efectos fisiológicos. Ratas mantenidas durante dos años con 2000, 1000 y 200 p.p.m. en la dieta no han presentado alteraciones en el crecimiento, cuadro hemático, peso, examen microscópico, tejidos, etc. Para el dodecil, las concentraciones Tlm 24 horas es de 4 p.p.m.; Tlm 48 horas, de 3,5 p.p.m., y Tlm 96 horas es de 3,5 p.p.m. para los peces.

5.2 Los fosfatos

El contenido principal de las investigaciones y esfuerzos de los organismos encargados de la protección del medio ambiente lo constituye el fosfato, mientras que los restantes contaminantes son menos tenidos en cuenta. El principal estructurador empleado en los detergentes es el $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Esta sustancia no acarrea problemas ambientales, ya que el ion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ experimenta una lenta reacción de hidrólisis en el ambiente hasta convertirse en ortofosfatos, los cuales carecen de toda toxicidad. Los estructuradores con polifosfatos son motivo de honda preocupación ya que tanto ellos como los productos resultantes de su hidrólisis contienen obviamente fósforo, que se halla implicado en el proceso de eutroficación.

Las características y funciones de los polifosfatos en el proceso de lavado son los siguientes:

- El efecto de formación de complejos sobre los elementos creadores de dureza, por el cual se evita el depósito de cal sobre las partes metálicas de la máquina de lavar así como sobre la ropa lavada.
- La formación de compuestos análogos con los restos de hierro y cobre de la lejía de lavado, con lo cual se evitan reacciones de descomposición, con el perborato utilizado como blanqueador que podrían dañar las fibras de la ropa.
- El trifosfato no sólo ejerce una acción detergente, sino que también aumenta la acción detergente de los tensoactivos.
- Por su capacidad de fijar la suciedad, que aumenta con la presencia de la metilcarboxicelulosa, se evita que la suciedad arrancada de los lugares más sucios se reparta luego equitativamente otra vez en la ropa dándole a ésta un color gris.
- No son tóxicos para la vida acuática ni son nocivos para la salud de las personas.
- Se descomponen satisfactoriamente mediante hidrólisis en las plantas depuradoras y en las aguas superficiales. Después de degradarse ya no se comportan como agentes secuestrantes.

- No interfieren con otros procedimientos de tratamientos de residuos
- Pueden eliminarse con efectividad de las aguas residuales en las centrales depuradoras.
- Su estructura química y sus reacciones ya se conocen muy bien, y han sido investigadas y documentadas durante muchos años.
- Precio relativamente bajo.

A estas características ventajosas de los polifosfatos hay que contraponer como inconveniente su actuación eutrófica sobre las aguas en las que desembocan los desagües, especialmente las de los lagos.

Un lago de aguas claras debe esta claridad a la falta de algas y de otras plantas acuáticas que no encuentran las condiciones de vida adecuadas a causa de la falta de fosfatos y nitratos que le son vitales. Cuando se llevan mediante desagües y aguas filtradas estos elementos al agua de los lagos, aparece rápidamente un incremento excesivo (eutrofia) de algas que conduce al ensuciamiento de los lagos. Es especialmente temida en aquellos lagos adecuados para el baño, el alga llamada "oscillatoria rubescens", que da al agua un colorido marrón rojizo poco atractivo. Existe, por lo tanto, una preocupación, por motivos turísticos, para mantener alejados los desagües domésticos, que contienen, debido al uso de detergentes habituales, grandes cantidades de fosfatos, de los lagos. El problema de la eutrofia no es tan importante en las aguas corrientes.

En las zonas montañosas con desniveles adecuados la solución más sencilla es el uso de una canalización en anillo en la que se recolectan todos los desagües de las comunidades del entorno y se llevan fuera del lago, en general a la salida del lago después de su purificación mecánica, y también biológica, en caso de necesidad. Una canalización en anillo, de este tipo, se utilizó por primera vez en el año 1962 alrededor del Zellersee en Salzburgo y esta medida se ha impuesto posteriormente también en muchos otros lagos utilizados para bañarse.

En aquellos lugares en los que no es posible una canalización en anillo por motivos orográficos es necesario purificar las aguas de desagüe de las comunidades del litoral, de fosfatos y nitratos antes de llevarlas al lago. Para esto no es suficiente la limpieza biológica normal, puesto que con ella tan sólo se elimina una parte de los fosfatos en fase de cieno. Para completar su separación es preciso utilizar precipitantes, especialmente sales de hierro y aluminio, generalmente añadiendo lechada de cal, durante o después de la etapa de limpieza biológica.

5.3 Formulaciones de detergentes sin fosfatos

Los fabricantes de detergentes han empleado dos métodos en un intento de reducir o eliminar por completo el contenido en fosfatos de los mismos: 1) sustitución de los estructuradores con fosfatos por sustancias con propiedades similares, y 2) empleo de surfactantes que funcionen sin estructuradores de tipo secuestrante.

Como sustituto de los polifosfatos se han tenido especialmente en cuenta dos sustancias: el nitrilo del ácido triacético (NTA) y el ácido cítrico. Ambas sustancias tienen algo de perjudicial y en primer lugar su carácter químico orgánico, que les hace actuar a su vez como contaminante del agua. El silicato de sodio (vidrio soluble) no tiene este inconveniente, pero no presenta alguna de las ventajas de los polifosfatos.

El nitrilo del ácido triacético presenta excelentes características para la formación de compuestos pero tiene una acción detergente muy limitada. Su biodegradabilidad es cambiante y no segura; y requiere siempre para ello oxígeno, liberando productos con contenido de nitrógeno que pueden alimentar a las plantas (compuestos de amonio y nitratos) y que a su vez aumentan la eutrofia. Además existen inconvenientes toxicológicos debido a la formación de compuestos con iones metálicos venenosos. También se discute su compatibilidad con el perborato blanqueador.

Fig. 3 Nitrilo del ácido triacético (NTA)

El citrato de sodio tiene buenas características para la formación de complejos, pero sin embargo no tiene acción detergente. Como sustancia fácilmente biodegradable representa una buena carga en la economía del oxígeno del desagüe.

La utilización del nitrilo del ácido triacético (NTA) como sustituto parcial del fosfato se inició a principios de los años setenta. El 18 de diciembre de 1970 se detuvo, a petición del inspector general de sanidad de los Estados Unidos, mientras se efectuaban estudios más completos sobre la sustancia. La petición del jefe de sanidad se basaba en un informe del National Institute of Environmental Health Science (NIEHS); según este informe, un compuesto de NTA y cadmio administrado a ratones, ya fuera por vía oral o por inyección, se sospechaba que fuera teratógeno (causante de anormalidades fetales).

Antes de su uso, extensas pruebas de seguridad humana y ambiental indicaron que a los niveles contemplados el NTA era inocuo. Normalmente, el NTA se degrada en los sistemas de depuración de residuos y en el ambiente. En estado degradado pierde su capacidad para combinarse con metales. Sin embargo, no lo hace en condiciones anaerobias, como las que pueden encontrarse en algunas fosas sépticas. Ello hizo pensar en la posibilidad de que el NTA sin degradar pudiera combinarse con los metales pesados que se sabe existen en el agua.

Esta situación indica el gran cuidado que debe tenerse al asegurar que las alternativas al fosfato no presentan riesgos iguales o superiores para el ambiente. Una gran preocupación relativa a los sustituyentes del fosfato es que su química y comportamiento en el ambiente no se conocerán, durante largos períodos de tiempo, por lo que deberán obtenerse, con cuidadosas observaciones y experiencias.

Las investigaciones realizadas con el NTA desde que se interrumpió su empleo, indican que tiene muy pocas probabilidades de presentar riesgos para el hombre o el ambiente a los niveles máximos propuestos en los detergentes. La proscripción del NTA en los Estados Unidos continúa aún cuando su uso haya sido aprobado en algunos países extranjeros. Quizá la amplia publicidad dada a los hallazgos iniciales haya creado actitudes en la mente de los consumidores que impidan la aceptación popular del NTA como componente de los detergentes, independientemente de lo que diga la ciencia.

Basándonos en las informaciones de los consumidores, los fabricantes de detergentes son de la opinión de que, si se rebaja el contenido en fosfatos de sus productos sin un sustituyente apropiado, la mayoría de personas simplemente usarán más detergente con el fin de conseguir resultados que les satisfagan. El resultado neto sería más o menos la misma cantidad de fosfatos en las aguas residuales, pero a un coste superior para los consumidores.

La búsqueda de combinaciones útiles de surfactantes y estructuradores de tipo no secuestrante ha tenido un éxito moderado, y algunos detergentes carentes de fosfatos ha aparecido en el mercado. Se han fabricado detergentes carentes de fósforo, y en algunos estados y ciudades de los Estados Unidos se ha prohibido o restringido la utilización de detergentes fosforados. Los surfactantes se combinan con estructuradores que aumentan sustancialmente la alcalinidad, y que precipitan los iones del agua dura en lugar de secuestrarlos. Típicamente, los estructuradores usados son carbonatos y silicatos.

Estos estructuradores presentan algunas desventajas. La formación de los residuos de calcio y magnesio es una de ellas. Estos sólidos pueden depositarse en los artículos que se han de lavar, con el resultado de que la colada parece "áspera". Los estructuradores secuestrantes mantienen en solución a los metales en forma de iones grandes y evitan este problema. Los estructuradores precipitantes confieren una alcalinidad mucho mayor al agua para lavar que los fosfatos. Los detergentes con estos últimos producen un pH comprendido entre 9 y 10.5 en el agua para lavar. Los detergentes sin fosfatos hacen que por lo general el agua tenga un pH comprendido entre 10.5 y 11. Una solución con un pH de 11 y más se aproxima al valor en que la corrosión de la piel, graves irritaciones oculares y la toxicidad por ingestión llegan a constituir un problema. A unos valores del pH tan elevados las soluciones aparentemente forman geles con los tejidos proteicos y son muy

difíciles de eliminar antes de que se originen daños graves.

A fines de 1971, el Council on Environmental Quality y la EPA efectuaron una declaración relacionada con el problema que rodea a los estructuradores de los detergentes. Su conclusión, basada en estudios sobre beneficios y desventajas relativos de los diversos estructuradores, fue que desde el punto de vista sanitario los fosfatos eran los estructuradores más seguros para los detergentes. Esta conclusión se obtuvo a pesar de las pruebas que indican una contribución de los fosfatos a la eutroficación cultural. Como parte de esta declaración, también se anunció un programa de reducción de fosfatos en zonas difíciles, mediante tratamientos apropiados de las aguas residuales.

5.4 Efectos sobre el ambiente de la eliminación de fosfatos

Los que están en contra de la eliminación de los fosfatos de los detergentes consideran que la eliminación no solucionaría el problema de la eutroficación ya que en el fondo existe una fuente de fósforo considerable. También consideran que no vale la pena arriesgarse a la introducción de nuevos problemas en forma de un sucedáneo de los fosfatos. Los que están a favor de la eliminación de los fosfatos consideran que el almacén de fósforo contenido en el fango acabará por agotarse. ¿Por qué no empezar a gastarlo inmediatamente? Ambas partes están de acuerdo en que el mejor plan a largo plazo es la depuración de todas las aguas residuales, así como la eliminación de los nutrientes vegetales excesivos.

6. Efectos de los detergentes sobre la vida acuática

Ejemplos de catástrofes

6.1 Presencia de los detergentes en el mar

Detergentes en el mar frente a la desembocadura de un río costero:

Ejemplo: el río Lez, que atraviesa Montpellier y desemboca en el Golfo de León.

Resulta una gran heterogeneidad en la distribución de los detergentes en el mar, según que la corriente los lleve al este o al oeste. Concentraciones del orden de 100 a 500 g/l han sido halladas a más de 2 km de la desembocadura del río. Además, un fenómeno interesante es el observado durante períodos de calma, durante los cuales se observa una banda paralela a la costa, entre los 300 y 600 m de la misma, en el seno de la cual las concentraciones varían entre 30 y 100 g/l, son superiores a las observaciones a un lado y al otro.

Cossa (1973) ha proporcionado algunos datos relativos a casos similares a casos similares: los de los estuarios del Sena y del Loira.

Tabla I

Presencia en alta mar de los detergentes aniónicos de los ríos Sena y Loira

(según Cossa, 1973)

Cantidades expresadas en g/l

		S e		n a		
		Boya 20			Boya 10	
Nivel	Superficie	Prof.Media	Fondo	Superficie	Prof.Media	Fondo
Media	35,6	21,7	23,7	23,9	17,6	18,1

Máxima	109	43	60,55	55	41	50,5
Mínima	8	0	3,5	8	0	0

		L o i		r a		
		Boya 12			Boya 1 bis	
Nivel	Superficie	Prof.Media	Fondo	Superficie	Prof.Media	Fondo
Media	19,7	11,8	11,4	13,6	8,9	7,1
Máxima	70	56	85	70	44	47
Mínima	0	0	0	0	0	0

Detergentes en la desembocadura al mar de un sistema de alcantarillas de una gran ciudad litoral:

Ejemplo; colector de alcantarillas de la ciudad de Marsella. El colector desemboca en una rada aislada a lo largo de una costa deshabitada, a 8 km de la aglomeración, a nivel del mar; 500 000 m³ de aguas usadas son vertidas diariamente.

1.Detergentes aniónicos en las aguas:

Se hallan en los trabajos de Arnoux y Caruelle (1973) un considerable número de datos. Resumiendo:

- En un punto determinado, la cantidad de detergente hallada en el mar varía en unas proporciones que pueden ser de 1 a 10 según la hora del día; esta variación disminuye a medida que nos alejamos de la alcantarilla.
- Análoga variación, más o menos, existe en función de los días de la semana.
- Los vientos dominantes desempeñan una importante función sobre la dispersión en la superficie. En períodos de calma, se realiza con gran uniformidad la distribución de las concentraciones que se ordenan con bandas paralelas a la costa; valores todavía grandes (comprendidos entre 50 y 75 g/l) se vuelven a encontrar a más de 3 km de la desembocadura de las alcantarillas, mientras que a menos de 1 km no se encuentran mucho más de 200 g/l. A causa del viento del este, las capas de las aguas usadas son fuertemente desviadas hacia el oeste en forma de una estrecha banda, de aproximadamente 1 km de altura, pegada a la costa; las concentraciones oscilan entre más de 500 g/l en las proximidades de la desembocadura y cerca de 50 g/l a más de 6 km; se comprueba también una brusca transición entre las aguas cargadas con detergentes y las poco cargadas. Cuando hay viento del noroeste, se aprecia, por el contrario, una acumulación al este de la alcantarilla en una restringida superficie que apenas excede de 1 km².

La figura 1 (pág. 17) proporciona una buena visión sintetizada de la distribución de los detergentes en la zona de Cortiou, integrando los aspectos hidrodinámicos del problema.

2.Detergentes aniónicos en los sedimentos:

Arnoux y Auclair han investigado los detergentes aniónicos presentes en las aguas de imbibición de los sedimentos del mismo sector (Auclair–Dessmon,1973). Se notará que las cantidades encontradas en la vertical del punto de muestreo son superiores a las que habían sido detectadas en las aguas superficiales. Se hallan concentraciones de detergente de 200 g/l en un radio de 2 a 3 km alrededor de Cortiou. La dispersión de los detergentes se debe a unos mecanismos complejos (arrastre por corriente de fondosedimentación).

Ver figura 2 (pág. 17).

Distribución de los detergentes aniónicos en zonas marinas extensas:

- Polución por detergentes en el Alto Adriático:

Majori en 1968 demostró la ubicuidad de la presencia de detergentes en las aguas del Alto Adriático. Contenidos superiores a 200 g/l (e incluso 800 g/l) fueron constatados en la bahía de Trieste, en el extremo noreste, a lo largo de la costa entre Chioggia y la embocadura del Tagliamento, al sur del Po.

2.Detergentes aniónicos en los sedimentos del Golfo de León.

Se encuentran a distancias de la costa superiores a 50 km concentraciones en detergentes que exceden los 100–200 g/l. En ninguna parte se han detectado concentraciones inferiores a 34 g/l.

6.2 Acción de los tensoactivos sobre los organismos marinos

Agentes tensoactivos y vida marina:

Acción de los detergentes en ocasión del tratamiento de las capas del petróleo:

O'Sullivan y Richardson (1967) han descrito de manera particularmente atrayente la acción de los detergentes.

Mientras que un pequeño número de organismos (lapas) eran los únicos afectados por el petróleo crudo, el tratamiento con tensoactivos ha provocado catástrofes repetidas e inmediatas: un pequeño número de invertebrados marinos (en general, los bígamos) subsistía; los demás y también los peces, habían sido encontrados muertos, como máximo, algunas horas después del tratamiento. La decoloración era un signo particularmente claro del desastre. Posteriormente, la recolonización fue muy lenta, con un desarrollo en particular de Enteromorpha, una clorofícea frecuente en las zonas portuarias. La ausencia de gasterópodos herbívoros debía favorecer su desarrollo. Por supuesto, los daños fueron sensiblemente diferentes según los lugares, y especialmente cuando las rocas no

habían sido directamente tratadas. Diferencias muy marcadas fueron constatadas entre los diversos microhábits: debajo de las piedras, fisuras de las rocas, cubetas, etc. Los animales susceptibles de aislarse del medio, al menos durante cierto tiempo, como las bellotas de mar y los mejillones, en ocasiones pudieron resistir mejor. Los datos obtenidos en el caso de las playas arenosas son menos evidentes; teniendo en cuenta el elevado grado de retención de la mezcla aceite–detergente en las arenas.

Toxicidad de los agentes tensoactivos:

- Acción a corto plazo de los detergentes:

Es bastante difícil determinar la toxicidad relativa de los productos unos respecto a los otros. Basta una ligera variación en la composición química del producto ensayado o de la elección de las especies de experimentación para obtener resultados muy diferentes. La siguiente tabla nos proporciona la ilustración, al mismo tiempo que algunos ejemplos, de dicha acción a corto plazo. Ver tabla III (pág 18).

En general, se admite que:

- Entre los detergentes aniónicos, los derivados del alcohol láurico son menos tóxicos que los compuestos a base de alquilarilos.
- La diversidad de los detergentes no iónicos determina una gran variedad en el aspecto toxicológico. Los menos tóxicos son los ésteres oxietilénicos, los ácidos oleicos y los condensados mixtos de óxido de propileno y óxido de etileno. Éteres y aminas grasas son tóxicas y a unas concentraciones susceptibles de encontrarse en el medio natural.

Se admite que las algas y ciertos animales como los poliquetos son muy sensibles, mientras que los moluscos lo son poco. Los crustáceos son muy tolerantes frente a los detergentes, lo cual es cierto para determinados isótopos del género *Sphaeroma*, pero lo es menos para individuos del género *Idothea*; en cuanto a los anfípodos, parecen muy sensibles. Los moluscos lamelibranquios son bastante resistentes a corto plazo.

Perkins (1968) ha obtenido interesantes resultados con una original metodología: los animales son colocados en soluciones muy concentradas (75% de agua de mar, 25% de detergente) durante 30 segundos, 5, 15 o 30 minutos, lavados durante una hora y observados durante 5 días. Se obtienen mortalidades del 90 al 100% en los crustáceos *Balanus balanoides*, *B. crenatus*, *Eupagurus bernhardus* y *Carcinus moenas*, en los equinodermos *Asterias rubens* y *Psmmechinus miliaris*, y en los moluscos *Buccinum undatum* y *Mytilus edulis*, mientras que otros moluscos son muy resistentes: *Littorina littorea*, *L. Sexatilis* y *Nucella lapillus* (0 al 10% de mortalidad).

- Acción a largo plazo de los detergentes (efectos subletales):

Han sido estudiados numerosos fenómenos: la tasa de crecimiento, el desarrollo larvario y las reacciones fisiológicas. Todos los agentes tensoactivos se han mostrado como peligrosos, incluso a débiles concentraciones. Soudan (1972) estudiando la actividad de las valvas de las ostras puestas en contacto con antipetróleos, demostraron que los detergentes aniónicos y los éteres de poliglicol reducían sensiblemente dicha actividad.

El comportamiento de los animales es alterado por los detergentes: acción de enterrarse en bivalvos tales como *Gammarus olivii* y el camarón *Crangon crangon*. En el medio natural, esto puede tener consecuencias desastrosas, impidiéndoles emplear el reflejo de enterrarse en presencia de sus depredadores, y también la captura de su alimento.

Perkins (1968), después de haber efectuado una entalladura en el borde de la concha de *Littorina littorea* y sumergir a los individuos durante 5 minutos en una solución al 25% de detergente, ha observado, después de 14 días, el cierre de la entalladura, pero una disminución del 50%, en relación con los testigos, del crecimiento de la concha. Este crecimiento es considerablemente reducido cuando los animales permanecen en contacto durante 24 horas con soluciones cuyo contenido en detergentes oscila entre 7.5 y 3000 p.p.m.

Ha sido realizada toda una serie de trabajos concernientes a la acción sobre la secuencia del desarrollo en dos especies de poliquetos (*Scolecipis fuliginosa* y *Capitella capitata*) de algunos detergentes. Dichos detergentes aniónicos y no iónicos han demostrado poseer efectos perturbadores más o menos acentuados, según su naturaleza química. Los hechos generales observados se resumen así:

- Cuando la concentración aumenta, la duración de las distintas fases del ciclo aumenta, y se observa una reducción concomitante en la abundancia de huevos, trocóforas, metatrocóferas y fases juveniles.
- Los estados más sensibles son: la maduración del tejido del ovario y de los ovocitos y la metamorfosis, en el momento del paso de la vida larvaria pelágica a la vida bentónica.
- Experiencias realizadas sobre varias generaciones evidencian la posibilidad de adaptación al producto y un persistente retardo en el crecimiento cuando las concentraciones aumentan; es preciso, de todas formas, apuntar que esta adaptación está limitada finalmente por los efectos letales y subletales del detergente.
- A elevadas concentraciones (100 mg/l), se ha podido observar gran número (13%) de larvas anormales (bipartición del abdomen) de *Capitella capitata* criadas en un detergente considerado como muy poco tóxico (éster de polietilén-glicol y ácido graso); tal anomalía ha sido señalada también en la misma especie puesta en presencia de una sal de cobre.

En el mismo orden de cosas, señalaría las observaciones de Kaim-Malka (1974) en *Idothea baltica basteri*, isópodo que sometido al mismo detergente ha manifestado un alto porcentaje de anomalías (reducción

progresiva en cada fase larvaria, de las antenas y "pérdida" de branquias).

- Modalidades de acción de los agentes tensoactivos.

Manwell y Baker (1967) han demostrado que los detergentes son unos potentes agentes bioquímicos; los sistemas lipoproteínicos son alterados, la hemoglobina del lenguado puede convertirse en insoluble y las amilasas y esterasas son activadas. Dichos autores señalan la destrucción de enzimas en las paredes de los lisosomas. Suponen que la acción de los detergentes sobre el sistema lipoproteínico se manifiesta en tres etapas: ruptura de los enlaces macromoleculares, por lo cual se facilita la solubilización de determinadas proteínas, extracción de los lípidos de los complejos lipoproteínicos debido a la gran afinidad entre los agentes tensoactivos y los lípidos, y acción directa sobre las proteínas.

7. Chemical & Engineering News. Enero 97/98.

American Chemical Society (ACS).

- *FMC* lanzó un número de nuevos productos en 1996. Absorpta Plus (polvos de sosa) posee un gran volumen y una gran superficie de absorción –absorbe 3 veces más que un típico producto de polvos de sosa–. El producto es utilizado tanto en lavanderías y lavavajillas automáticos como en industrias de limpieza. En Octubre del 96, *FMC* comercializó un altamente absorbente sodiotripoli–fosfato que podía ser utilizado junto a la Absorpta Plus para incrementar el proceso y eficacia del empaquetamiento. Respecto a polímeros, *FMC* introdujo una línea para varios servicios industriales de limpieza con aplicaciones para controlar depósitos de carbonato cálcico. Otro polímero es comercializado en 1997 para combatir incrustaciones.
- *Rhône–Poulenc* trabaja con surfactantes etoxilados y con polímeros anti–incrustantes que previenen el crecimiento del cristal de carbonato cálcico. Las condiciones son bajas temperaturas.
- *Solvay Interlox* lanzan un producto basado en peróxido de hidrógeno. Se nota un crecimiento de este producto, sobre todo en sudamérica.
- *Richard Wardell*, manager de textiles y detergentes de la industria *Degussa*, comenta que "la industria ha desarrollado una tecnología activadora complementaria que puede realzar el funcionamiento del detergente a bajas temperaturas. Se estabiliza tan bien como la fórmula del peróxido y es efectivo a alta alcalinidad. *Degussa* ha desarrollado polímeros bio–degradables antiredeposición, que reduce las incrustaciones en las fibras.
- *Procter & Gamble* en 1996 trajo un 20% más de polvos detergentes con fórmula compacta, Ultra2. Posee un enzima llamado *carezyme* que ataca fibras dañadas que forman pelotas en la superficie de la prenda de vestir, creando un aspecto gris y sucio. También posee un inhibidor de transferencia del tinte. Al mismo tiempo la industria corta los precios de los productos líquidos un 6,5%. La empresa aumenta el uso de glucosamidas en lavavajillas y productos de lavadoras.
- *Dow Corning*, manager del marketing de detergentes en norteamérica. La susodicha crea un agente de silicona antiespuma. *Dow* reemplaza los alquil–bencenosulfonatos lineales por *alkylated*, sales difeniloxidodisodio sulfonados, que son solubles y estables en ácidos fuertes y soluciones alcalinas.
- *Bayer* trabajan con el ácido poliaspártico que es biodegradable, buen dispersante, ablandador y agente separador para detergentes.

Los fosfatos son acusados de eutroficación de lagos. A pesar de esto, no existe una restricción federal en el uso de fosfatos en detergentes de lavadoras en E.E.U.U. Pero hay restricciones locales que han creado

prohibiciones efectivas nacionales del uso de fosfatos en detergentes.

De todas formas hay varios países sin dicha restricción como Australia, Tailandia y China.

En el año 1997 ha habido una demanda de detergentes líquidos impresionante debido a que los líquidos son mejores que los polvos a la hora de disolverse en agua fría. Antes se utilizaban más los polvos pero ha habido un crecimiento rápido del uso de los líquidos de manera que actualmente se consume un 50% aproximadamente de cada uno.

- *Witco* es el primero promocionando surfactantes especiales basados en sulfonatos de naftaleno ya que conservan la formulación de separar en fases. Los consumidores prefieren líquidos ya que convenientemente es más soluble y no deja residuos.
- *Amway* ha querido mantener la competitividad de los líquidos con los polvos. Para ello ha añadido un ácido orgánico suave a los polvos creando un efecto ligeramente efervescente. Así se conserva el agua blanda y altas efectividades. Debido a que los detergentes de *Amway* están basados en surfactantes no iónicos se produce muy poca espuma, lo que es favorable para el medio ambiente.

Nuevas lavadoras buscan nuevas fórmulas

En 1996 *Frigidaire de Dublín*, Ohio introdujo su lavadora de gran capacidad, baja energía y gran carga de ropa. El nuevo modelo utiliza un 43% menos de agua y los costes son de 90\$ por año. *Frigidaire* tiene un acuerdo con *Lever Brothers*, New York City de manera que tiene que incluir un tambor de detergente *Wisk* con cada lavadora –se trata de un detergente poco espumante–.

En el medio ambiente la espuma puede ser un gran problema. La nueva fórmula limpiará mejor la ropa en la nueva lavadora y limitará las espumas. La fórmula puede ser utilizada en todas las máquinas de lavar y los que la utilizan se sorprenderán al ver que no hay espuma. Los ingredientes básicos no son significativamente diferentes. A pesar de todo, los productores de materia cruda ven el incremento de la demanda de determinados ingredientes en las fórmulas de bajo contenido espumante. Otro lema sería

"Puedes usar un detergente normal, pero usa menos"

Medio ambiente y surfactantes

Los surfactantes alquilfenolestoxilatos como el octil, nonil y dodecilfenol-etoxilato son usados para aplicaciones industriales como pinturas, herbicidas e insecticidas. Sobre 79 millones de libras en el 93 de productos de nonilfenoletoxilato fueron gastados en productos de limpieza doméstico, sobre todo en líquidos de lavadora. Existen restricciones en algunos países europeos debido a la toxicidad que concierne. El nonilfenoletoxilato podría convertirse en un objetivo para prevenir efectos extrogénicos. En 1996 dos grupos de investigación separados, uno en la Universidad de Brunel (Inglaterra) y otro en el Medical College of Wisconsin (Milwaukee), encontraron productos en los surfactantes que causaban efectos estrogénicos en la trucha macho irisada. El pez expuesto rápidamente forma huevos, lo cual no es normalmente formado por ellos. Este efecto se está estudiando en el sistema hormonal y endocrino humano.

9. Bibliografía

- *"QUÍMICA ORGÁNICA. Un método mecanicista"* Parte 5. Los productos industriales. Año 1979. **JM TEDDER/ A. NECHVATAL/ A.H.JUBB.**
- *"QUÍMICA AMBIENTAL: Contaminación del aire y del agua"* Año 1981.

H.STEPHEN STOKER/ SPENCER L. SEAGER.

- *"LA POLUCIÓN DE LAS AGUAS MARINAS"* Año 1981. **G. BELLAN.**
- *"LOS RESIDUOS TÓXICOS Y PELIGROSOS"* Año 1982. **MOPU.**
- *"LA QUÍMICA Y LA PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE"* Año 1981. **WOLFGANG LEITHE.**
- *"BIOLOGÍA DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUA DULCE"* Año 1984. **C.F.MASON.**
- *"CHEMISTRY & ENGINEERING NEWS"* Años 1997–1998. **CENEAR.**
- *"QUÍMICA ORGÁNICA"* Año 1997. **Seyhan Ege.**

41

24

Moléculas

de

benceno

Grupo

sulfonato

Fig. 1.1 Alquilbencenosulfonatos de cadena ramificada (ABS), biológicamente duros.

Fig. 1.2 Alquilbencenosulfonatos de cadena lineal (LAS), biológicamente suaves.

Moléculas

de

benceno

Grupo

sulfonato

