

## **Trabajo Especial de Grado**

# **DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA TÉCNICA PARA LA EVALUACIÓN DEL ESPUMADO DE DETERGENTES A CONDICIONES DE LAVADO A MANO PARA LA POBLACIÓN PERUANA**

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar al Título de  
Ingeniero Químico por  
la Br. Esperante Camacho, Isabel Cristina

Caracas, Enero de 2005

## **Trabajo Especial de Grado**

# **DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA TÉCNICA PARA LA EVALUACIÓN DEL ESPUMADO DE DETERGENTES A CONDICIONES DE LAVADO A MANO PARA LA POBLACIÓN PERUANA**

**Tutor Académico:** Prof. Wadou Baré.

**Tutores Industriales:** Ing. Isabel Greaves.

Ing. Nabil Salman

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar al Título de  
Ingeniero Químico por  
la Br. Esperante Camacho, Isabel Cristina

Caracas, Enero de 2005

Esperante C., Isabel C.

**DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA TÉCNICA PARA LA  
EVALUACIÓN DEL ESPUMADO DE DETERGENTES A  
CONDICIONES DE LAVADO A MANO PARA LA  
POBLACIÓN PERUANA**

**Tutor Académico: Prof. Wadou Baré. Tutores Industriales: Ing. Isabel Greaves y el Ing. Nabil Salman. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 150 p.**

**Palabras Claves:** Surfactantes, espuma, cilindros giratorios, modelo predictivo, consumidores, tensión superficial, enjuagabilidad.

**Resumen.** Este proyecto ha sido desarrollado con el objetivo de hallar una metodología técnica para la evaluación del espumado de detergentes, bajo condiciones relevantes para los consumidores de Perú como lavado a mano y re-uso de la solución de lavado. Se realizó un análisis de los distintos métodos para la evaluación de espuma existentes en la industria y en la compañía Procter & Gamble, escogiéndose como mejor método el *Método de Cilindros Giratorios*. Una vez escogido el método a utilizar el proyecto se dividió en tres fases principales. La primera fase consistió en la evaluación de las variables de lavado a ajustar para relacionar el método técnico con la preferencia de los consumidores. Se evaluó el tiempo de agitación y el número de revoluciones, la cantidad y composición del sucio en la carga de lavado, y la cantidad y composición del relleno limpio de lavado a agregar. Una vez definidas las variables, el método fue llevado a cabo a través de un procedimiento de validación para asegurar la precisión, reproducibilidad y sensibilidad del mismo. Luego de ser validado, se pasó a la segunda fase donde se probaron tres formulaciones (Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio) y a partir de los resultados obtenidos se elaboró un modelo predictivo que relaciona lo hallado en los análisis técnicos con lo observado con panel de consumidoras para el nivel de

espuma en las distintas etapas del proceso de lavado. Luego de obtener el modelo predictivo se pasó a la tercera fase, donde se probaron distintas formulaciones tanto prototipos como las actuales de Perú, y se definió su aceptación en el mercado. El modelo predictivo permitió definir los niveles favorables y desfavorables de espuma durante el lavado, teniendo que para Perú, la rapidez y el nivel de la espuma durante la generación es uno de los parámetros de aceptación más importantes, mientras que durante el lavado y el re-uso el nivel óptimo de espuma se encuentra entre 2 y 5 cm. para mediciones en los cilindros giratorios. Utilizando el modelo predictivo se puede decir que de las nuevas formulaciones (LCP1, LCP2 y LCP3), LCP3 es la que posee el mejor perfil de espuma relacionándose de forma excelente con lo esperado por el consumidor. Productos actuales de Perú como Ariel ®, Ace ®, Bolívar y Opal, fueron probados obteniéndose que los productos P&G, Ace y Ariel, poseen un perfil de espuma que se ajusta al modelo pudiéndose decir que poseen la aceptación de la población peruana. Para comprobar los valores obtenidos con el método, se realizó el análisis de la Concentración Micelar Crítica, donde se observó que la CMC para Magia Blanca Previous es la menor, seguida de Sapolio y luego LCP+. Estos valores se corresponden perfectamente con los valores obtenidos durante la etapa de generación, cumpliendo con la hipótesis de que a menor CMC mayor es la capacidad espumante de una solución de surfactantes. Una vez culminada las fases principales del proyecto, se hicieron pruebas adicionales para evaluar la enjuagabilidad, donde se evaluó la fricción de las telas luego de enjuagar, así como la conductividad y la tensión superficial de las soluciones de enjuague. Los resultados de estas pruebas proporcionaron discriminación entre los productos evaluados más no poseen relación con los resultados hallados en el análisis de consumidores, por lo que estos métodos no fueron seleccionados para analizar el comportamiento del consumidor, más sí para evaluar técnicamente diferencias entre los productos.

Caracas, Enero de 2005.


Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Isabel C. Esperante C., titulado:

**“Diseño de una metodología técnica para la evaluación del espumado de detergentes a condiciones de lavado a mano para la población peruana”**


Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.




Prof. José Sorrentino  
Jurado



Profa. Aimee Ramos  
Jurado



Prof. Wadou Baré  
Tutor Académico



Ing. Nabil Salman  
Tutor Industrial



Facultad de Ingeniería

## ACTA MENCION HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de la Bachiller: Isabel Cristina Esperante Camacho CI: 16.247.017, cuyo título es "DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA TÉCNICA PARA LA EVALUACIÓN DEL ESPUMADO DE DETERGENTES EN CONDICIONES DE LAVADO A MANO PARA LA POBLACIÓN PERUANA", queremos dejar constancia del excelente nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: Veinte puntos (20). Así mismo, hemos decidido concederle Mención Honorífica como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, por el aporte significativo a la solución del problema planteado por la Empresa *Procter & Gamble* C.A., correlacionando el perfil de espumado y las propiedades fisicoquímicas tales como la concentración micelar crítica, tensión superficial, conductividad y enjuagabilidad del detergente con el nivel de aceptación del mismo por los consumidores. Además la mencionada bachiller demostró una gran habilidad ingenieril resolviendo un problema de la vida cotidiana mediante un adecuado rigor científico, el cual permitirá a la referida empresa predecir la respuesta del consumidor frente a un determinado producto, ahorrando de esta manera costos en el desarrollo del mismo.

Dado en Caracas, a los 21 días del mes de enero del año dos mil cinco.

Prof. Aimee Ramos  
Jurado Principal

Prof. José A. Sorrentino  
Jurado Principal

Prof. Wadou Bare  
Tutor Académico

Ing. Nabil Salman  
Tutor Industrial

*A mi Papá...*

*A mi Mamá...*

*A Dios...*

---

---

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi Papá, por ser mi ángel guardián y la fuerza divina tras todo lo que hago.

A mi Mamá, por ser mi apoyo en los momentos difíciles y las risas de mis días de alegría.

A mis hermanos, por compartir conmigo los pequeños y grandes eventos de nuestras vidas.

A Andrés Ignacio, por llenar mi vida de alegría y hacerme sentir orgullosa de “hacer experimentos”.

A José, gracias por hacer mis sueños realidad y dirigirme por el camino que me convertirá en una mejor persona.

A Isabel Greaves y Nabil Salman por su apoyo y su excelente direccionamiento durante el desarrollo de este proyecto.

A Wadou Baré, por guiarme en el transcurso de este proyecto y por ayudarme a vencer las sombras lejos de mi casa de estudios.

A mis compañeros del Departamento de Investigación de Detergentes de la compañía Procter & Gamble por su amistad, apoyo y colaboración. En especial a Angie, Richard, Carlita, Eli, Guillermo, Dennys Javier, Michelle y Adam, por los momentos de risas que juntos pasamos.

A Mely, por ser mi amiga y hermana y a todos mis amigos, por estar a mi lado incondicionalmente y hacerme reír de mis errores.

---

---



**ÍNDICE**

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
INTRODUCCIÓN	17
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
OBJETIVOS	22
<b>CAPITULO I: MARCO TEÓRICO</b>	24
<b>1.PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA DETERGENCIA</b>	25
1.1 PRINCIPIOS DE LA DETERGENCIA	25
1.2 FORMULACIÓN DE LOS DETERGENTES	26
1.2.1 SURFACTANTES	27
1.2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES	30
1.2.1.2 SURFACTANTES EN SOLUCIÓN ACUOSA	32
Concentración Micelar Crítica	32
Factores que afectan la Concentración Micelar Crítica	35
1.2.2 SECUESTRADORES DE DUREZA	39
1.2.3 BLANQUEADORES	42
1.2.4 ENZIMAS	43
1.2.5 POLÍMEROS	45
1.2.6 OTROS	45
1.3 PROCESO GENERAL PARA LA FABRICACIÓN DE DETERGENTES	46
1.3.1 Descripción de los procesos de elaboración de detergentes	46
1.3.2 Descripción del proceso de elaboración de detergentes en Procter & Gamble.	48

---

---

<b>2. TENSIÓN SUPERFICIAL/INTERFACIAL</b>	51
2.1 TENSIÓN SUPERFICIAL	51
2.2 MÉTODOS PARA LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL	52
2.2.1 Métodos aplicados sobre la medición de una fuerza	53
Método de la placa (Whilhelmy 1863)	53
Método del anillo (Du Nouy 1919)	55
Otros Métodos	57
2.2.2 Métodos basados en una medida de presión.	58
Ascenso Capilar	58
Método de presión de burbuja	59
2.2.3 Métodos Basados Sobre Una Deformación	60
Gota Giratoria (Spinning drop tensiometer)	60
Gota Colocada	61
Gota Pendiente	62
<b>3. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LAS ESPUMAS</b>	63
3.1 ESPUMAS	63
3.1.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ESPUMAS	64
3.1.2 EFECTO GIBBS-MARANGONI	66
3.1.3 MADURACIÓN DE LA ESPUMA	68
Drenaje del líquido y Succión Capilar	68
Difusión gaseosa intra-burbuja: Maduración de Ostwald	71
3.1.4 PERSISTENCIA DE LA ESPUMA	71
Doble Capa Eléctrica	72
Repulsiones	72
Energía de Interacción total: la Teoría de DLVO	73
3.1.5 MEDICIÓN DE ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD	74

---

---

---

---

3.1.5.1 Estabilidad por un Método Estático	74
3.1.5.2 Estabilidad por un Método Dinámico	76
3.1.5.3 Estabilidad por un Método Mixto	76
<b>CAPITULO II: MARCO EXPERIMENTAL</b>	<b>79</b>
<b>4. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS</b>	<b>80</b>
4.1 Divisor de Muestras: Pascall	80
4.2 Cilindros Giratorios.	81
4.3 Tensiómetro de Superficie: Fisher.	83
4.4 Conductímetro y pHmetro	84
4.5 Compression Tester (Medidor de Fricción)	84
4.6 Material de Laboratorio.	85
<b>5. METODOLOGÍA</b>	<b>86</b>
<b>6. PLAN DE EXPERIENCIAS</b>	<b>88</b>
6.1 PREPARACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE LAVADO EN PERÚ.	88
6.2 PRUEBA DE ESPUMADO EN LOS CILINDROS GIRATORIOS.	94
6.3 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL MÉTODO PARA RE-USO	95
6.4 DETERMINACIÓN DE LAS ETAPAS DEL LAVADO Y CANTIDAD DE CARGA EN CADA ETAPA	96
6.5 EVALUACIÓN DEL MÉTODO OPTIMIZADO	99
6.6 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DE LAS DIFERENTES SOLUCIONES DE DETERGENTE	100
6.7 PRUEBAS ADICIONALES: ESTUDIO DE ENJUAGABILIDAD	102
<b>CAPITULO III: 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>105</b>

---

---

<b>CAPITULO IV: 8.CONCLUSIONES</b>	139
<b>9.RECOMENDACIONES</b>	143
<b>10.BIBLIOGRAFÍA</b>	144
<b>11.CÁLCULOS TIPO</b>	146
<b>12. ANEXOS</b>	148

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1: Mecanismo general de lavado	26
Figura 2: Estructura de una molécula de surfactante	228
Figura 3: Esquema de la acción del surfactante sobre el sucio	30
Figura 4: Esquema estructural de una micela	32
Figura 5: Variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante	33
Figura 6: Esquema de la formación de micelas	35
Figura 7: Reacción involucrada en el proceso de secuestro de dureza	41
Figura 8: Esquema general del proceso de fabricación de detergentes	41
Figura 9: Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno del líquido y en la superficie libre.	49
Figura 10: línea de contacto trifásico	51
Figura 11: Método de la placa Wilhelmy	53
Figura 12: Dispositivo para medir la tensión superficial según el método del anillo (Du Nouy)	54
Figura 13: Representación del líquido colgado al anillo de Du Nouy.	55
Figura 14: Método de presión de burbuja máxima	56
Figura 15: Método de la Gota Giratoria	59
Figura 16: Gota Colocada	60
Figura 17: Gota pendiente	61
Figura 18: Estructura de una a) espuma mojada y b) una espuma seca.	62
Figura 19: Estructura de la espuma	65
Figura 20: Esquema descriptivo del Efecto Gibbs-Marangoni	66
Figura 21: Empuje de Arquímedes	68
Figura 22: Esquema del gradiente de presiones que promueve la succión capilar desde la película hasta el borde de Plateau.	69
Figura 23: Esquema del proceso de repulsión a) Electrostática y b) Estérica.	73
Figura 24: Equipo divisor de muestras: Pascall	81

Figura 25: Esquema del equipo de Cilindros Graduados	82
Figura 26: Tensiometro de Superficie Fisher Modelo 21	83
Figura 27: Manchas elaboradas para simular el comportamiento de sucio peruano	97
Figura 28: Altura de espuma en función del numero de revoluciones	108
Figura 29: Influencia del sucio artificial en el perfil de espumado de MB y LCP+.	109
Figura 30: Modelo experimental para el calculo del nivel de sucio en una carga de lavado.	111
Figura 31: Lavado con MB, LCP+ y Sapolio utilizando la relación de agua-carga de 8:1.	113
Figura 32: Lavado con MB, LCP+ y Sapolio utilizando la relación de agua-carga a la mitad.	114
Figura 33: Perfil de Espuma para MB, LCP y Sapolio bajo condiciones relevantes para el consumidor	115
Figura 34: Factores de aceptación de la espuma durante las etapas del proceso de lavado	118
Figura 35: Modelo predictivo para la evaluación de espuma en las diferentes etapas de lavado	119
Figura 36: Perfil de espuma para LCP1, LCP2 y LCP3 en comparación con el modelo predictivo de aceptación.	120
Figura 37: Perfil de Espumado de Opal y Ariel en comparación con el modelo predictivo	122
Figura 38: Perfil de Espumado de Bolívar y Ace en comparación con el modelo predictivo	123
Figura 39: Tensiones Superficiales y Concentraciones Micelares Críticas de Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio.	124
Figura 40: Tensiones Superficiales y Concentraciones Micelares Críticas de LCP1, LCP2 y LCP3	127

Figura 41: Perfil de espumado para Magia Blanca Previous a 2500, 5000 y 7500 ppm.	131
Figura 42: Grafico de Fricción de una tela con detergente y una tela con agua.	133
Figura 43: Representación del perfil de espuma para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio durante la etapa de enjuague.	134
Figura 44: Perfil de Conductividad de Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio	135
Figura 45: Tensión Superficial de los enjuagues para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio	137

### **INDICE DE TABLAS**

Tabla N°1: Principales compuestos de los agentes secuestradores	40
Tabla N°2: Análisis cuantitativo de preferencia de la espuma en Perú	106
Tabla N° 3: Conductividad y pH de la carga de sucio elaborada con sucio artificial y para la carga de sucio elaborada con las manchas sobre tela	111
Tabla N°4: Composición y cantidad de tela para una carga de lavado del método.	114
Tabla N°5: Valores obtenidos durante la evaluación de precisión del método.	129
Tabla N°6: Valores obtenidos durante la evaluación el método para reproducibilidad	130
Tabla N°7: Valores obtenidos durante la evaluación de sensibilidad del método	131
Tabla N°8: Coeficiente de fricción de las telas con agua y telas con detergente	133

**ÍNDICE DE SÍMBOLOS**

<b><math>\gamma</math>:</b>	Tensión superficial (dina/cm).
<b>F:</b>	Fuerza (dina).
<b>m:</b>	Masa (g).
<b>g:</b>	Aceleración de gravedad ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ).
<b>l:</b>	Longitud de la placa de Whilhelmy (cm).
<b>d:</b>	Espesor de la placa Whilhelmy (cm).
<b><math>\Delta P</math>:</b>	Diferencial de Presión entre una parte y otra de una interfase curva (dina/cm <sup>2</sup> ).
<b>H:</b>	Curvatura promedio de la interfase en el punto (cm <sup>-1</sup> ).
<b>R<sub>1</sub>:</b>	Curvatura 1 (cm).
<b>R<sub>2</sub>:</b>	Curvatura 2 (cm).
<b>R:</b>	Curvatura general (cm).
<b><math>\rho_c</math>:</b>	Densidad del líquido capilar (g/cm <sup>3</sup> ).
<b>h<sub>c</sub>:</b>	Altura alcanzada por el líquido capilar (cm).
<b>P<sub>max</sub>:</b>	Máximo de presión en el método de burbuja (dina/cm <sup>2</sup> ).
<b><math>\rho_b</math>:</b>	Densidad del líquido donde esta inmerso el capilar (g/cm <sup>3</sup> ).
<b>h<sub>b</sub>:</b>	Altura alcanzada en el capilar (cm).
<b><math>\Delta\rho</math>:</b>	Diferencial de Densidades (g/cm <sup>3</sup> ).
<b><math>\omega</math>:</b>	Trabajo aplicado (1/s).
<b>r:</b>	Radio alcanzado por la burbuja (cm).
<b>h<sub>g</sub>:</b>	Altura desde la superficie hasta el tope de la gota (cm).
<b>T:</b>	Calidad de la espuma (Adim.)
<b><math>\epsilon</math>:</b>	Elasticidad de Gibbs (dina/cm).
<b>A:</b>	Área superficial (cm <sup>2</sup> ).



- Γ:** Adsorción (moles de soluto/cm<sup>2</sup>).
- G:** Gramos por litro de reactivo a utilizar (g/l).
- J:** Partes por millón de reactivo (Ca<sup>+2</sup> o Mg<sup>+2</sup>) por grano (ppm/grano).
- K:** Partes de Reactivo (Ca<sup>+2</sup> o Mg<sup>+2</sup>) en la mezcla (Adim.).
- L:** Peso molecular del reactivo en forma de Cloruro (CaCl<sub>2</sub> o MgCl<sub>2</sub>) (g/mol).
- M:** Partes totales en solución (Adim.).
- N:** Peso Molecular del reactivo (Ca<sup>+2</sup> o Mg<sup>+2</sup>) (g/mol).
- D:** Cantidad de detergente a agregar (g).
- C:** Concentración deseada en la solución (ppm).
- V:** Volumen de agua a utilizar para la disolución (l).

## INTRODUCCIÓN

La espumabilidad de los detergentes es uno de los parámetros más importantes para los consumidores durante el proceso de lavado. La espuma es considerada erróneamente por los consumidores, como el agente efectivo que evidencia el desempeño de un detergente y lo diferencia de otro. Para la población peruana cuyo hábito de lavado consiste en lavar a mano, la espuma se convierte en un punto clave en la aceptación del detergente por los consumidores. Por esta razón la compañía Procter & Gamble, estudia y promueve el desarrollo de metodologías técnicas vía laboratorio para el estudio del desempeño de sus detergentes con respecto a su capacidad de espumado y en función de los hábitos de lavado de los consumidores del país en estudio, en este caso la población de Perú.

Actualmente existen varios métodos para la evaluación de la espuma de una solución espumante, como lo son: *Método de Ross-Miles*, *Método de Nioshka y Ross*, *Método de Bikerman*, *Método de Bikerman y Ross*, entre otros. Estos métodos se basan en medición de espuma a través del tiempo en diferentes situaciones de generación, sin duplicar o reproducir la experiencia del consumidor con la espuma bajo sus hábitos de lavado. Por esta razón, este proyecto se dirige al diseño y optimización de un método de laboratorio que pueda simular dicha experiencia, para así obtener de forma analítica una visión específica de la percepción del detergente por el consumidor.

Para llevar a cabo la obtención del método final, se deben realizar los análisis oportunos de los métodos existentes actualmente para su reaplicación y adaptación al propósito del proyecto. Estas pruebas serán realizadas en la compañía Procter & Gamble, mediante la utilización de sus

equipos para medición de espuma y de tensión superficial (tensiómetro de superficie). A partir de los resultados obtenidos con la realización de las pruebas, se podrán realizar los análisis correspondientes de acuerdo al perfil de espumabilidad de la solución y las recomendaciones adecuadas para futuras formulaciones aplicadas a países con hábitos similares.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En la búsqueda constante de satisfacer las necesidades del cliente, la empresa multinacional Procter & Gamble C.A, ha desarrollado nuevas tecnologías que permiten la interrelación entre el productor y el consumidor. El desarrollo de un nuevo producto debe cumplir con las expectativas del consumidor para así mejorar su calidad de vida.

Procter & Gamble posee una estructura de trabajo que promueve el mejoramiento continuo de sus operaciones logrando así optimizaciones del proceso, reducción de costos y aumento de la productividad. Los detergentes elaborados por P&G han venido experimentando este mejoramiento continuo, mediante la aplicación de una serie de cambios e innovaciones derivados de la búsqueda de nuevas tecnologías guiadas al beneficio del consumidor, como: cambios en el perfume, formulación aplicada a condiciones específicas, presentación del empaque, etc. Al momento de hacer la escogencia de un detergente, los consumidores son muy exigentes en la selección de uno u otro, por lo que todos los aspectos funcionales del detergente deben ser dirigidos a las necesidades del consumidor.

Actualmente, existen técnicas para la comprensión de las necesidades de los consumidores, basadas en pruebas de panel, donde mediante pruebas del producto y la utilización de cuestionarios normalizados, se puede saber qué aspectos del producto deben ser mejorados o modificados, como: capacidad de remoción de manchas, mantenimiento de blancura en la ropa, remoción de percudido, aroma del polvo, cantidad de espuma que se forma al lavar, etc.

Para Procter & Gamble C.A, uno de los mercados de gran importancia en Latinoamérica es el mercado peruano. En este país, el consumo de detergentes clase 3/4 (para consumidores de bajo poder adquisitivo) es significativo, así como el hábito de lavado a mano y el re-uso de la solución de lavado conforman el hábito del 85 % de la población, por lo que el estudio de sus necesidades se ha convertido en un parámetro importante para el desarrollo de soluciones.

Uno de los aspectos más importantes en el estudio con los consumidores de Perú, es la característica de la espuma formada en el detergente, evaluando sensorialmente la calidad de la espuma de acuerdo con: su estabilidad con el tiempo y su re-uso y la facilidad con la que ésta se enjuaga. Los resultados de estas pruebas dan una idea precisa de qué es lo que el consumidor peruano desea y cómo la empresa puede realizar los cambios necesarios para lograrlos.

En los estudios de panel más recientes en Perú, se observó que una de las nuevas iniciativas (nueva formulación) lanzadas no cumplió con el criterio de éxito propuesto en el momento de su concepción. Luego de estudiar el desempeño del detergente con las consumidoras, se llegó a la conclusión que el problema residía en el perfil de espumado del mismo durante las exigentes etapas de lavado de la población peruana. Para las consumidoras ésta nueva formulación cumplía con sus necesidades en términos de limpieza pero no en espumado, por lo que cambios en la misma se están produciendo para cumplir con su necesidad.

Actualmente, la empresa multinacional Procter & Gamble C.A. no posee métodos de estudio analíticos que le permitan imitar las condiciones del lavado a mano con el uso de detergentes granulares, por lo que el motivo de este proyecto radica en desarrollar una técnica vía laboratorio que

permita obtener los mismos resultados obtenidos vía panel de consumidores y así lograr pruebas analíticas que permitan reproducir los resultados en cualquier localidad de P&G en el mundo y que posea condiciones de lavado similares a las estudiadas.

## **OBJETIVOS**

A continuación se presentan los objetivos perseguidos con este Trabajo Especial de Grado:

### **Objetivo General:**

Diseñar y evaluar una metodología técnica de espumado para simular el comportamiento de lavado a mano durante todas sus etapas.

### **Objetivos Específicos:**

- Comprender cuáles son los elementos claves del espumado que el consumidor considera en el momento de evaluar un producto.
- Estudiar los diferentes métodos para pruebas con espumas existentes en la Procter & Gamble y a nivel industrial, como: cilindros giratorios, beakers con agitación, Método de Ross-Miles, Método de Bikerman, entre otros.
- Adaptar técnicas de medición empleadas en otras áreas de Procter & Gamble a las condiciones de lavado a mano con detergentes.
- Relacionar, mediante la determinación de la Concentración Micelar Crítica, los parámetros de la formulación que influyen en el proceso de formación de espuma.
- Proponer nuevos métodos técnicos para la realización de las pruebas de espumado.

- Establecer una relación entre los resultados obtenidos mediante el análisis técnico y los obtenidos por el panel de consumidores con el fin de hallar una correlación entre el nivel de espuma y la preferencia del consumidor.
- Seleccionar los métodos más efectivos en función de su reproducibilidad y relación con los resultados obtenidos en las pruebas con consumidores.
- Validar la metodología diseñada.



*Capítulo I*  
*Marco Teórico*

---

---

## MARCO TEÓRICO

### 1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA DETERGENCIA.

#### 1.1 PRINCIPIOS DE LA DETERGENCIA.

La detergencia está basada en la remoción de sucios indeseados de un sustrato (tela), asegurando que los materiales pertenecientes a los tejidos de estos sustratos, como por ejemplo, los colorantes, no sean removidos durante el proceso de lavado. La función de los detergentes es maximizar ésta acción y minimizar la redeposición del sucio<sup>1</sup>. La detergencia ocurre cuando el sustrato está inmerso en un medio líquido, y generalmente mediante la aplicación de fuerzas mecánicas.

El proceso de detergencia es un proceso complejo, pero puede ser resumido en seis bloques fundamentales:

- a) Hidratación del sucio: al ser almacenadas las piezas a lavar, el sucio pierde parte de su humedad natural, por lo que una hidratación previa es necesaria para la eficacia del proceso de detergencia.
- b) Utilización de fuerzas mecánicas y químicas para la remoción del sucio de los tejidos.
- c) Mediante la acción de los ingredientes del detergente, lograr la fragmentación del sucio en partículas pequeñas, componentes solubles en agua o dispersiones.
- d) Prevención de la redeposición de los fragmentos de sucio o trazas de tinta sobre la tela ya lavada.

- e) Con la finalidad de dar una mejor sensación y aspecto visual final, se realiza el blanqueo del sucio residual o redepositado en la tela.
- f) Con el objetivo de incrementar la satisfacción del consumidor, se utilizan agentes abrillantadores, perfumes, polímeros antirredepositantes de sucio y agentes acondicionadores de tejidos, que modifican las características finales de las fibras textiles.

Estos aspectos fundamentales del proceso de detergencia pueden ser representados gráficamente, por la figura 1.

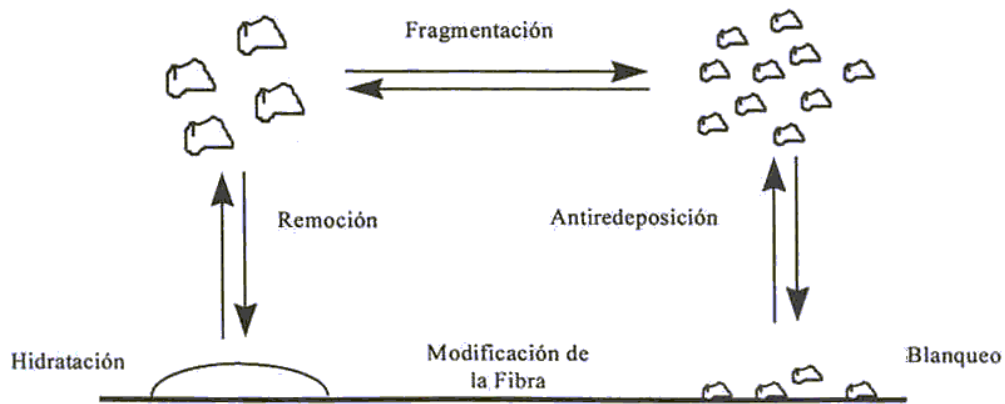


Figura 1: Mecanismo general de lavado

## 1.2 FORMULACIÓN DE LOS DETERGENTES.

Antes de la Primera Guerra Mundial los productos para lavar ropa consistían principalmente en jabones de ácidos grasos neutralizados con sodio o con potasio. Los primeros detergentes sintéticos de sulfonatos de alquil naftalenos de cadena corta se produjeron en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial, éstos se desarrollaron con el objetivo de compensar la deficiencia de grasa animal, la cual era utilizada como la

materia prima principal para los productos jabonosos. Los sulfonatos de alquil naftalenos de cadena larga empezaron a ser usados en 1930 y para 1945 se habían convertido en el componente surfactante principal de los detergentes sintéticos<sup>2</sup>.

Con la evolución de la industria y el desarrollo de nuevas tecnologías, la estructuración de los detergentes ha ido constituyéndose hasta formar siete bloques principales que interactúan entre sí para proporcionar el efecto requerido en el proceso de detergencia. Cada uno de estos bloques cumple funciones muy características y su proporción en el detergente determinará la eficacia del mismo en el proceso de lavado.

### **1.2.1 SURFACTANTES.**

Para una mejor comprensión del concepto y el funcionamiento de los surfactantes en el proceso de detergencia es necesario conocer los basamentos de una *sustancia anfifila*. Una *sustancia anfifila* posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista físico-químico como una dualidad polar-no polar. La molécula típica de un anfifilo posee dos partes fundamentales: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P, N, encontrados en grupos alcohol, sulfonato, fosfato, amina, etc. y un grupo apolar generalmente formado por un grupo alquil o alquilbenceno<sup>3</sup>.

El grupo polar posee gran afinidad con los solventes polares en particular el agua, por lo que es denominada comúnmente como parte *hidrófila*. Por el contrario, la parte apolar de la sustancia es denominada *parte hidrófoba*. La mejor orientación para estas moléculas desde el punto de vista energético, es en las superficies o en las interfases, ya que en esa

orientación cada parte de la molécula puede residir en el fluido con el cual posean mayor afinidad<sup>4</sup>.

Al establecerse en las superficies o interfases, estas sustancias poseen cierta actividad sobre las mismas (sobre la energía libre de Gibbs), por lo que son denominadas *agentes tensoactivos*. Este término es equivalente a “*surfactante*” solo si se supone que la actividad superficial o interfacial se traduce en un descenso de la tensión.

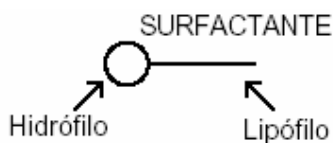


Figura 2: Estructura de una molécula de surfactante

Debido a su estructura química, los surfactantes tienden a concentrarse en la interfase sucio-tela-agua para promover la limpieza y en la interfase aire-agua para producir la espuma. Son los componentes más importantes de los productos detergentes modernos<sup>5</sup>.

La función más importante de los surfactantes, desde el punto de vista de su mecanismo de acción, es disminuir la tensión superficial. La disminución de la tensión superficial agua-aire es crítica para la formación de la espuma, la cual es asociada por el consumidor con una buena limpieza. Por otra parte, los surfactantes desempeñan una misión importante en la remoción de las manchas proteicas y de grasa, disolviéndolas (sucio orgánico líquido) o disminuyendo la fuerza de atracción entre el sucio y la tela (sucio en partículas sólidas).

Todas las propiedades y uso de los surfactantes se deben fundamentalmente a su capacidad de adsorberse a las interfases. La *adsorción* es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad.

En el fenómeno de adsorción se pueden distinguir dos casos en principio. En la mayoría de los procesos, es la interacción entre la parte hidrofóbica de una molécula de surfactante y la superficie del sólido, la cual resulta en la atracción de la molécula de surfactante hacia el sustrato sólido. La adsorción de moléculas de surfactante sobre componentes sucios y sobre la fibra, es la base de la remoción de pigmentos sucios desde fibras textiles durante el lavado<sup>6</sup>.

Esta adsorción altera las propiedades eléctricas, mecánicas y químicas de la interfase, y depende de la naturaleza del pigmento sólido y la fibra y también de la parte hidrofílica e hidrofóbica de la molécula de surfactante. La interacción entre las partículas de sólido y el sustrato uniforme, está basado en las fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas eléctricas de repulsión, con relaciones cuantitativas conocidas.

Con los surfactantes aniónicos la repulsión electrostática aumenta la detergencia. Los surfactantes aniónicos refuerzan el potencial negativo de algunos pigmentos y fibras, de ahí que facilitan la remoción de partículas. Por otra parte, con los surfactantes no-iónicos el mecanismo es menos claro puesto que las fuerzas de repulsión electrostática no pueden influenciar significativamente el proceso.

Un ejemplo desfavorable, es el lavado con surfactantes catiónicos, los cuales tienen un grupo hidrofílico cargado positivamente. En agua los sustratos textiles y pigmentos de sucio están cargados negativamente, y por tanto la adsorción de los surfactantes catiónicos conduce a una disminución de la carga negativa y también a una reversión de carga en el sucio y la fibra, aún a concentraciones de surfactantes relativamente bajas.

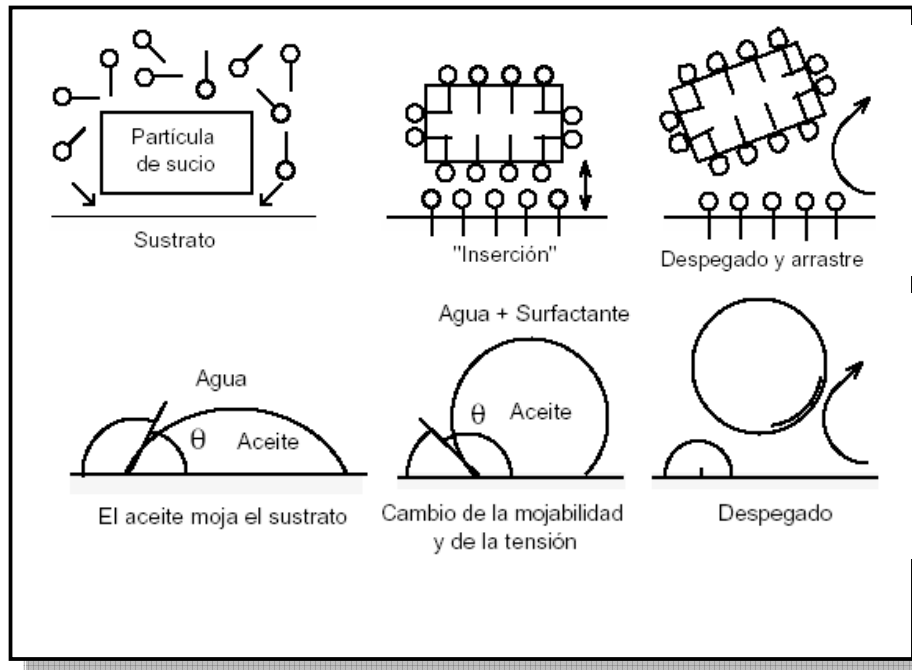


Figura 3: Esquema de la acción del surfactante sobre el sucio

### 1.2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES:

Los surfactantes son clasificados de acuerdo a la naturaleza del grupo polar (hidrofílico) de su molécula, en:

Surfactantes aniónicos: se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o una sal de amonio cuaternario<sup>3</sup>. A

este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquilbenceno sulfonados, los jabones, los agentes espumantes como el laurilsulfato, etc. Esta clase de surfactantes, se distinguen en la remoción de manchas grasosas y partículas sólidas, que luego de separarlas de las telas, las mantienen suspendidas en la solución acuosa. La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo.

Surfactantes no-iónicos: estos surfactantes no se disocian en solución acuosa, puesto que poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida<sup>3</sup>. Esta clasificación es particularmente efectiva en la remoción de sucio grasoso corporal mediante mecanismos de solubilización y emulsificación. Los surfactantes no-iónicos se encuentran en el segundo lugar en orden de importancia, con un poco menos del 40% del total de la producción mundial.

Surfactantes catiónicos: se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión. Contribuyen en la función de los surfactantes aniónicos, aumentando así su desempeño en la remoción de manchas. También son añadidos a los detergentes para proporcionar suavidad a las telas y disminuir su carga estática.

Otros surfactantes que se encuentran en la actualidad aunque de menos importancia son: los surfactantes anfotéricos y los surfactantes poliméricos. Los surfactantes anfotéricos pueden ser catiónicos o aniónicos dependiendo del pH de la solución<sup>1</sup>. A altos niveles de pH (medios básicos) se comportan como aniónicos y a bajos (medios ácidos) como catiónicos.



Los surfactantes poliméricos son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en bloques o injertos.

### 1.2.1.2 SURFACTANTES EN SOLUCIÓN ACUOSA

Para un desempeño efectivo en los detergentes en polvo, los surfactantes deben disolverse a un grado suficiente como para saturar rápidamente las interfases sucio-agua y tela-agua. En soluciones acuosas, las concentraciones diluidas de surfactantes actúan como electrolitos, pero a altas concentraciones el comportamiento es muy diferente. Esta diferencia de comportamiento viene dado por la formación de agregados coloidales organizados de un amplio número de moléculas denominados *micelas*, donde la parte hidrófoba de las moléculas de surfactante se orientan hacia el interior del agregado, dejando la parte hidrofílica de las mismas en contacto con el medio acuoso<sup>4</sup>.

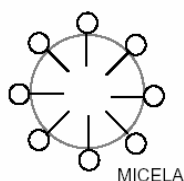


Figura 4: Esquema estructural de una micela

#### **Concentración Micelar Crítica:**

La Concentración Micelar Crítica es aquella a la cual se forman las micelas, y donde la tensión superficial aire-agua y la tensión interfacial sucio-agua alcanzan sus niveles mínimos. La concentración micelar crítica (CMC) es característica de cada surfactante<sup>4</sup> y su valor depende de la

intervención de diversos factores, como: la temperatura, las características químicas del surfactante, el medio físico-químico, etc.

En la siguiente figura 5 se esquematiza la variación de la tensión superficial en relación con la concentración del surfactante<sup>7</sup>.

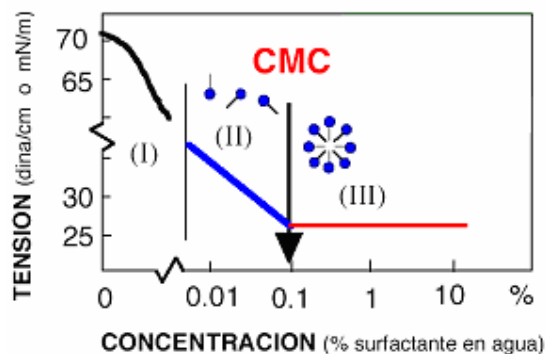


Figura 5: Variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante

Se observa a partir del valor que corresponde al agua pura (72 dinas/cm.), una disminución de la tensión superficial a medida que la concentración de surfactante en la solución aumenta. En esta zona (I) la mayoría de las moléculas de surfactante se adsorbe en la superficie agua-aire, lo que hace que la concentración superficial crezca rápidamente.

En la zona (II) la superficie está saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar.

A partir de una cierta concentración, la fase se satura de moléculas individuales, es ahí cuando se ve el cambio a la zona (III), en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta etapa, cualquier molécula suplementaria se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa, lo que conlleva a la formación de micelas.

Debido a que la transición en esta zona no es siempre muy nítida, se obtiene la CMC en forma general, extrapolando las tendencias observadas encima y debajo de la zona de cambio de variación. Conviene destacar dos propiedades fundamentales relacionadas con la CMC:

- a) *Encima de la CMC*, toda molécula de surfactante que se incorpora, se une dentro de las micelas, y la concentración de surfactantes monomérico queda prácticamente constante. Sin embargo cabe destacar, que el equilibrio monómero-micela es dinámico, ya que existe un continuo intercambio entre las moléculas de las micelas y la fase acuosa. La dimensión de las micelas (10-100 Å) y el número de moléculas por micela depende del tipo de surfactante y la naturaleza físico-química del medio. Un exceso de micelas no modifica la actividad superficial o interfacial, es decir, las tensiones superficiales e interfaciales de un surfactante puro no varían cuando la concentración de éste sobrepasa su CMC.
  
- b) *Debajo de la CMC*, en esta región las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante siguen un comportamiento ideal del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular<sup>7</sup>.



Figura 6: Esquema de la formación de micelas

En general, los surfactantes no iónicos alcanzan una concentración micelar crítica mucho más baja que los iónicos. La temperatura a la cual la solubilidad de un surfactante aniónico es igual a la concentración micelar crítica es conocida como el *punto de Krafft*. Ésta es la menor temperatura a la que se puede obtener un nivel de remoción de sucio efectivo con un sistema de surfactantes aniónicos particular<sup>8</sup>. Los surfactantes no-iónicos no poseen punto de Krafft, para éstos la solubilidad decrece con el aumento de la temperatura. Existe una temperatura de transición a la cual los surfactantes no-iónicos empiezan a perder sus propiedades tensoactivas, este punto es denominado *Punto turbio (Cloud Point)*<sup>4</sup>. Esta pérdida ocurre, ya que por encima de este punto una fase rica en surfactante compuesta de micelas de gran tamaño, se separa.

#### Factores que afectan la CMC

La existencia de la CMC como fenómeno bien definido implica que existe una competencia entre varios tipos de interacciones, las cuales pueden clasificarse en las que favorecen y las que se oponen a la micelización.

En cuanto a las interacciones que desfavorecen la formación de micelas, son de dos tipos. Primero las que favorecen la solubilización

monomolecular del surfactante en el agua, esencialmente por el efecto de solvatación del grupo polar. Cuando más polar este grupo, menor la tendencia en formar micelas y por lo tanto mayor la CMC .

El segundo efecto desfavorable a la formación de micelas corresponde a las interacciones de tipo electrostático que resultan en una repulsión entre las partes hidrofílicas de las moléculas de surfactantes asociadas en las micelas. Si las fuerzas de repulsión son demasiado grandes, las moléculas no pueden acercarse suficientemente para que se produzca la interacción hidrófoba entre grupos lipofílicos.

#### *Efecto de la estructura del surfactante*

Como lo indica el razonamiento anterior, la CMC de un surfactante depende a la vez de su grupo hidrofílico (tipo, tamaño, contra-ión) y de su grupo lipofílico (longitud, ramificación).

- *Lipófilo*: En medio acuoso, la CMC decrece cuando el número de átomos de carbono del lipófilo del surfactante aumenta. La ramificación del grupo lipofílico es un factor de primera importancia; en efecto se encontró que la CMC aumenta notablemente con la ramificación, lo que va a la par con el aumento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos con su ramificación.

- *Hidrófilo*: En lo que se refiere al grupo hidrofílico se debe destacar primero que la CMC de los surfactantes no-iónicos es en general mucho más baja que aquella de los iónicos conteniendo un grupo lipofílico equivalente. Eso se debe probablemente al hecho de que cada grupo óxido de etileno contiene dos metilenos, lo que reduce las tensiones electrostáticas. Estas y las observaciones precedentes corroboran que la CMC es una medida, probablemente cuantitativa, del nivel de afinidad

global de un surfactante para la fase acuosa.

Por otra parte el tipo de grupo hidrofílico y el contra-ión eventual, son ambos factores determinantes, en particular se notará que los surfactantes aniónicos de cationes divalentes tienen una CMC netamente más baja que aquellos de cationes monovalentes, probablemente por el hecho de que tienen una menor ionización.

#### *Efecto del ambiente físico-químico*

Puesto que los electrólitos y los alcoholes pueden modificar el poder solubilizante de una solución acuosa, no es por lo tanto extraño que tengan una influencia sobre la CMC de los surfactantes. En realidad este efecto es muy importante, por las características particulares de las micelas.

En efecto la presencia de solutos en la fase acuosa puede modificar tanto las interacciones favorables como las desfavorables a la micelización.

- *Electrolitos:* La adición de electrolitos tiende a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua, e incluso puede producir la precipitación en forma de fase sólida. En este sentido la adición de electrolito disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante.

Por otra parte la adición de electrolito produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas y por lo tanto resulta en un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas. Ambos tipos de efectos favorecen la formación de micelas y de manera general se puede decir que la presencia de electrolitos tiende a disminuir la CMC.

En los surfactantes aniónicos, la disminución de la CMC se debe esencialmente a la reducción de espesor de la doble capa eléctrica que rodea las micelas, lo que produce una disminución de las fuerzas de repulsión entre grupos hidrofílicos vecinos, y como consecuencia permite la aglomeración de moléculas de surfactante a concentraciones de surfactante más bajas.

Por otra parte, en los surfactantes catiónicos y no-iónicos, la disminución de la CMC se atribuye a una reducción de la solubilidad del grupo hidrofílico por desolvatación y por otra parte a un aumento de las interacciones entre el grupo lipofílico y la solución acuosa. La presencia de electrólito puede producir micelas no esféricas y hasta cilíndricas.

- *Alcoholes:* Por razones prácticas, los surfactantes se usan a menudo junto con un alcohol, sea por el papel físico de éste o bien por su influencia físico-química. Todos los alcoholes tienden a reducir la CMC. Sin embargo su influencia depende por una parte del tipo de alcohol (peso molecular, ramificación) y por otra parte de su concentración; es decir, que depende de sus características como co-surfactante.

Cuando se esta en presencia de un alcohol, se lleva a cabo la formación de micelas mixtas surfactante-alcohol, en las cuales la inserción de las moléculas de alcohol permite reducir las fuerzas repulsivas entre los grupos hidrofílicos cargados de las moléculas vecinas de surfactante, lo que resulta en un descenso de la energía de formación de las micelas, y por lo tanto una reducción de la CMC.

#### *Efecto de la temperatura*

Para surfactantes iónicos, la CMC en solución agua-alcohol primero decrece y luego vuelve a crecer con la temperatura. Para surfactantes no-iónicos se observa un fenómeno semejante, con el mínimo cerca de 50 ° C.

Un aumento de temperatura produce una reducción de hidratación del grupo hidrofílico. Este efecto es aquel que produce el punto de turbidez de los surfactantes no iónicos y por lo tanto tiende a favorecer la micelización, es decir producir micelas a menor concentración (la CMC disminuye).

Por otra parte un aumento de temperatura produce una desorganización creciente de las moléculas de agua que se encuentran cerca del grupo no polar, como consecuencia el desajuste agua grupo no polar decrece, o en otros términos la compatibilidad aumenta, lo que desfavorece la formación de las micelas (CMC aumenta).

### **1.2.2 SECUESTRADORES DE DUREZA.**

Los agentes secuestradores de dureza son componentes que en el detergente poseen la función de soportar y aumentar la acción limpiadora de los surfactantes y demás componentes. Estos agentes maximizan la detergencia a través de la suavización del agua, amortiguamiento del pH o proveyendo propiedades de dispersión de sucio<sup>5</sup>. Los secuestradores de dureza están compuestos principalmente de grupos químicos basados en silicio, carbono y fósforo. Ejemplos de éstos se muestran en la tabla 1.



Tabla 1: Principales compuestos de los agentes secuestradores

Átomo Central	Secuestrador de dureza
Si	$\begin{array}{ccc} \text{NaO} & \text{NaO} & \text{AlO} & \text{SiO} & \text{AlO} \\   &   &   &   &   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} & -\text{Si}-\text{O} & \text{O}-\text{Si}-\text{O} & -\text{Al}-\text{O} & -\text{Si}-\text{O} \\   &   &   &   &   \\ \text{NaO} & \text{NaO} & \text{AlO} & \text{SiO} & \text{AlO} \end{array}$ <p>Disilicato                      Zeolita</p>
C	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ <p>Carbonato</p> $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{ONa} \end{array}$ <p>Carboxilato</p>
P	$\begin{array}{ccccc} & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} \\ &    & &    & &    \\ \text{NaO} & \text{P} & -\text{O}- & \text{P} & -\text{O}- & \text{P} & \text{ONa} \\ &   & &   & &   &   \\ & \text{NaO} & & \text{ONa} & & \text{ONa} & \text{ONa} \end{array}$ <p>Trifosfato</p>

De acuerdo al grupo químico base, los secuestradores o “builders” se pueden clasificar en:

- Secuestradores: materiales solubles que forman complejos solubles con la dureza, entre éstos se destacan el tripolifosfato de sodio (STPP) y el citrato de sodio.
- Precipitadores: materiales solubles que forman complejos insolubles con la dureza, entre éstos se destacan los carbonatos.
- Secuestradores por intercambio iónico: Materiales insolubles que intercambian iones de sodio por iones de dureza, éste es el caso de las zeolitas (Alumino silicatos de sodio)<sup>9</sup>.

El uso de fosfatos en los detergentes se ha convertido en un tema de discusión a nivel mundial debido a su impacto ambiental, como es el caso de la eutrofización de las aguas residuales. En países donde este impacto ha sido importante, se empezó a emplear otros compuestos capaces de cumplir

las mismas funciones pero que a su vez aumentaban la complejidad de la formulación, este es el caso de los secuestradores de intercambio iónico como los son las zeolitas y/o silicatos, carbonatos para la eliminación del calcio y como agente alcalinizador<sup>10</sup>, ácido cítrico para la dispersión y polímeros de policarboxilato para la suspensión del sucio.

En general, cualquiera que sea su estructura química base y la forma de secuestro de los iones de dureza, los secuestradores o “builders” poseen funciones específicas durante el proceso de detergencia:

*Suavizantes del agua:* al enlazar los iones de dureza del agua corriente intercambiando iones de sodio, disminuyen la dureza del agua. Esto se puede observar en las siguientes reacciones:

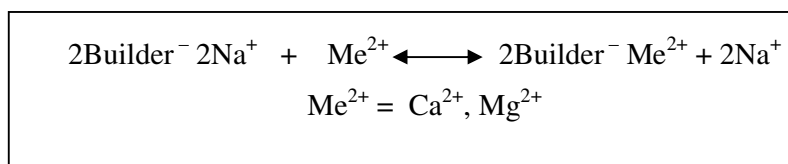


Figura 7: Reacción involucrada en el proceso de secuestro de dureza

La remoción de los iones Calcio y Magnesio es de suma importancia para asegurar el desempeño del detergente en el proceso de lavado. De no ser eliminadas, estas durezas implican inconvenientes en el proceso de lavado ya que:

- Obstaculizan el desempeño de los surfactantes aniónicos, disminuyendo su capacidad de remoción de sucio.
- Interactúan con sucios de ácidos grasos formando jabones de calcio y magnesio, los cuales son altamente insolubles y difíciles de extraer de las telas.

- Interactúan con sucios específicos como tierras para causar aglomerados, trayendo como consecuencia una remoción pobre del sucio y redeposición del mismo.
- Mantienen atrapados los sucios del tipo aniónico en las telas, a través de la formación de puentes iónicos.
- Se absorben sobre telas de algodón y precipitan como carbonatos, silicatos y sales de calcio de ácidos grasos, lo cual se traduce en un empobrecimiento en el mantenimiento de la blancura de las telas<sup>11</sup>.

*Actividad dispersante / Anti-redepositante:* otra función importante es mantener en suspensión las partículas de sucio que han sido removidas. El tripolifosfato, los silicatos y los polímeros policarboxilatos, poseen polianiones cuya repulsión con las partículas de sucio cargadas negativamente, promueve la suspensión del sucio en la solución.

*Fuente de alcalinidad / Capacidad de “buffer”:* mantienen un nivel de pH alcalino, que provoca la emulsión de las grasas y promueve la dispersión y solubilidad del material proteico en solución. El pH en un proceso de lavado debe estar entre 9,5 y 11, para así promover la remoción de sucio en las telas<sup>12</sup>.

### **1.2.3 BLANQUEADORES**

Los blanqueadores son agentes que actúan decolorizando el sustrato<sup>9</sup>. Existen dos formas mediante las cuales vuelven invisibles a los sustratos: por un lado, los blanqueadores oxidan las manchas evitando la absorción de la luz visible haciéndolas imperceptibles al ojo humano y por otro, descomponen las manchas en partes mas pequeñas haciendo que su

remoción se lleve a cabo con mayor facilidad. El blanqueador mas usado es el hipoclorito de sodio, sin embargo, en Europa Occidental se utiliza el perborato a altas temperaturas. El hipoclorito de sodio además de ser económico, posee un alto desempeño en la eliminación de los sucios de tipo proteicos y peptídicos, con algunas desventajas en la protección de las fibras, desteñimiento de colores, reducción de la actividad de perfumes y enzimas, además de no ser estable en estado sólido pudiendo perjudicar el desempeño del detergente<sup>5</sup>.

El rango óptimo de temperaturas para el eficiente desempeño de los blanqueadores, sobrepasa los 60 °C por lo que la acción de un activador es necesaria. Los activadores son moléculas que reaccionan con la especie blanqueadora (perhidroxilo) para formar el perácido<sup>11</sup>. Entre los activadores más conocidos y utilizados se puede destacar el *TAED* y el *NOBS*.

Otros agentes de blancura, asociados generalmente con los blanqueadores son los “Abrillantadores”. Estos agentes son materiales orgánicos complejos que absorben el componente ultravioleta de los rayos solares (340-370 nm) y la reemiten en forma de luz visible (420-460 nm). Esta emisión, neutraliza la tonalidad amarillenta de las fibras textiles percutidas dando la impresión de una mayor blancura en las telas.

#### **1.2.4 ENZIMAS**

Las enzimas son compuestos proteicos que funcionan como catalizadores orgánicos que aceleran las hidrólisis de sustratos enzimáticos específicos. La catálisis se debe a la existencia de sitios activos en la

superficie enzimática, los cuales permiten la formación de un complejo con el sustrato que es luego degradado a través de un mecanismo específico.

Las enzimas actúan sobre largas cadenas de sucio insolubles, rompiéndolas en partículas más pequeñas que luego serán removidas por el agua o la acción de otros agentes activos del detergente. Posteriormente, las enzimas se regeneran y pueden atacar a otras manchas<sup>13</sup>.

Bajo condiciones óptimas la tasa de conversión del complejo enzima-sustrato a productos hidrolizados es extremadamente elevada, por lo tanto, se requieren niveles muy bajos de enzimas para hidrolizar una alta cantidad de sustrato. Sin embargo, la velocidad de reacción se ve incrementada por la concentración de enzimas y por el aumento de la temperatura<sup>5</sup>.

Actualmente en la elaboración de los detergentes, se utilizan un rango variado de enzimas para atacar a las manchas más comunes y así promover su eliminación a través de la acción de los agentes activos del detergente. Entre las más importantes se pueden destacar la proteasa, la amilasa, la lipasa y la celulasa. La proteasa cataliza la hidrólisis de los enlaces peptídicos en los sucios proteicos y reduce la redeposición de las proteínas en las fibras. La amilasa actúa sobre manchas que contienen almidones. La lipasa, promueve la hidrólisis de los lípidos a sus correspondientes ácidos grasos y glicerol. Y por último, la celulasa mejora la remoción de los residuos de sucio corporal en las telas de algodón, además de restaurar algunas propiedades perdidas por las telas luego del proceso de lavado<sup>14</sup>.

### **1.2.5 POLÍMEROS**

En la formulación de los detergentes se pueden encontrar tres tipos de polímeros, cada uno de los cuales cumple una función específica durante el proceso de lavado, estos son: los polímeros removedores de sucio, anti-redepositantes e inhibidores de la transferencia de color.

*Polímeros removedores de sucio:* su función es depositarse en la tela durante el proceso de lavado, impartándole carácter hidrofílico. Su función es la de alterar la tensión superficial (coeficiente de adhesión) inherente entre el sucio y la tela, modificando así la superficie de la misma, logrando una disminución en el contacto entre el sucio y la tela para aumentar la remoción durante el proceso del lavado<sup>14</sup>.

*Polímeros anti-redepositantes:* estos compuestos ayudan a impedir la redeposición del sucio sobre la tela, una vez que ha sido retirado en el proceso de lavado. Esto ha de lograrse minimizando la tendencia de las partículas de sucio a formar agregados una vez que son removidas de la tela y así evitar la redeposición sobre ésta.

*Polímeros inhibidores de la transferencia de color:* el propósito de este ingrediente es el de interceptar y mantener en suspensión los tintes liberados por las telas para evitar su redeposición en otras piezas<sup>14</sup>.

### **1.2.6 OTROS**

En esta denominación se encuentran agrupados todos aquellos compuestos diseñados para otorgarle al producto final las características estéticas necesarias para su desempeño en el proceso de lavado y

comercialización. Entre los componentes mas importantes se encuentran el perfume, la base de relleno y las minúsculas partículas de colores (speckles).

### **1.3 PROCESO GENERAL PARA LA FABRICACIÓN DE DETERGENTES**

#### **1.3.1 Descripción de los procesos de elaboración de detergentes**

##### *Mezclado en seco*

Es la técnica de procesado más simple para la fabricación de detergentes en polvo. Por lo general, es una operación por carga en la que se emplean varios tipos de paletas mezcladoras. Los ingredientes líquidos de la formulación, tal como los surfactantes no iónicos, por lo general se rocían en el mezclador donde son adsorbidos por los componentes en polvo o granulados. Los demás líquidos reaccionan con ciertos ingredientes en polvo para formar una sal surfactante, tal como ocurre en la neutralización seca del ácido dodecibencensulfónico.

El mezclado en seco tiene como principal ventaja la baja inversión de capital que se necesita y la gran flexibilidad del proceso, ya que el mismo equipo puede emplearse para fabricar diversos productos. Sin embargo, la operación por carga no es adecuada para la producción de grandes volúmenes de detergente en polvo. El mezclado en seco depende casi en su totalidad de las propiedades de las materias primas para el control de la densidad y el tamaño de partícula del producto final. A pesar de esto, las propiedades estéticas no se comparan favorablemente respecto a los productos obtenidos con otras técnicas de fabricación.

Esta técnica se emplea principalmente para la fabricación de detergentes de uso industrial e institucional, mas no para productos destinados al usarse en el hogar.

#### *Secado por atomización*

Se diferencia de la técnica de mezclado en seco, por ser la de más empleo en la fabricación de detergentes en polvo para el hogar. Así mismo, este método es utilizado para generar grandes volúmenes de detergente con un balance de las características físicas, estéticas y de desempeño excelente.

Las materias primas sólidas y líquidas son medidas y añadidas a un tanque de mezclado por carga, en un orden específico de adición. La suspensión de detergente resultante, por lo general tiene un alto contenido de sólidos para minimizar la cantidad de humedad que debe ser evaporada en la siguiente operación de secado por rociamiento. La salida del mezclador alimenta a un tanque de almacenamiento agitado cuya salida a su vez alimenta la parte continua del proceso. La suspensión es transportada a un conjunto de atomizadores en la torre de rociamiento a través de una serie de mallas, turbinas y bombas tanto de transferencia como de alta presión. La mezcla es atomizada mediante boquillas formando gotas que entran en contacto con aire caliente en contra-corriente. Al entrar en contacto con el aire caliente, la superficie de las gotas se seca y el agua remanente en el interior se evapora a través de pequeños huecos que se forman a medida que las gotas descienden en la torre.

Los gránulos finales salen de la torre donde son enfriados y tratados con diversas técnicas para completar el procesamiento del producto final.



Entre esas técnicas se tiene la adición de materiales sensibles al calor por atomización o mezcla directa, tales como los perfumes, las enzimas, y ciertos componentes de los blanqueadores.

Entre las variables que determinan las propiedades físicas del detergente final se tienen la formulación, la composición de la alimentación y el nivel de sólidos, el tipo de atomizadores y la disposición de los mismos en la torre, la presión de la atomización, la temperatura del aire, entre otros. Los productos tienen tamaño de partícula y densidad uniforme, presentan una solubilidad de buena a excelente y cuando son procesados correctamente, tienen excelentes propiedades de flujo. Este método de procesado tiene el mayor requerimiento de energía respecto a las otras técnicas de producción de detergentes y es necesario un buen sistema colector de polvo debido a los grandes volúmenes de aire que pasan a través de la torre.

### **1.3.2 Descripción del proceso de elaboración de detergentes en Procter & Gamble.**

El esquema utilizado para la preparación de detergentes en la compañía es el de *Secado por atomización*. En grandes rasgos abarca seis etapas: Preparación de la pasta (Sulfonación y neutralización) y prepesados, operación por carga (tanque de agitación), sistema de bombeo, torre de atomización y secado, sistema de productos (separador gravimétrico, tambor rotatorio, agregados), empaque y almacenaje. Estas etapas se ilustran en la figura 8.

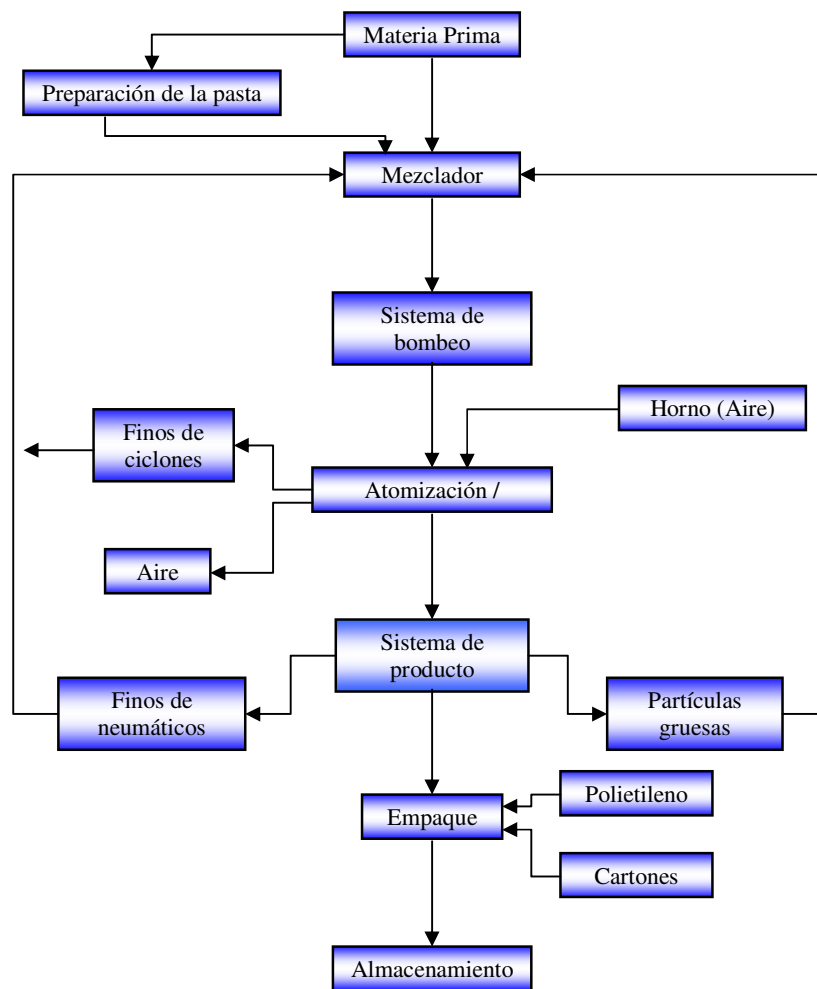


Figura 8: Esquema general del proceso de fabricación de detergentes

A nivel general, las materias primas utilizadas según las etapas del proceso de fabricación de detergente, se describen a continuación:

- Para la preparación de la pasta: alquilbenceno sulfónico (LAS), soda cáustica, agua.

- En el tanque de agitación (mezclador): silicato, sulfato, bentonita, fosfato, soda cáustica, colorantes, polímeros.
- En el sistema de productos: perfumes, enzimas, activadores de blanqueo, aglomerados y pintas.

## 2. TENSIÓN SUPERFICIAL/INTERFACIAL

### 2.1 TENSIÓN SUPERFICIAL

Las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de un líquido, son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas en el seno del líquido están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable, pero tienden a equilibrarse.

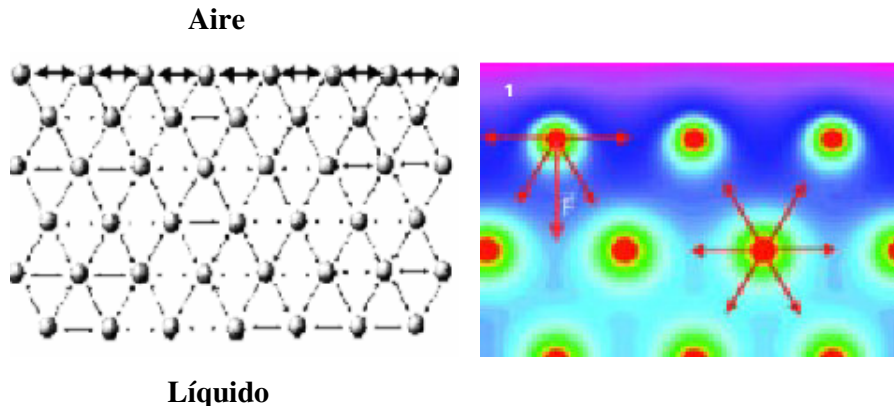


Figura 9: Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno del líquido y en la superficie libre.

Por el contrario, las moléculas que se encuentran en la superficie no están rodeadas completamente por otras moléculas de líquido, lo que crea entonces, un desequilibrio en las fuerzas, con un efecto neto hacia el interior del líquido<sup>15</sup>. Esta fuerza neta es normal a la superficie y es directamente proporcional a su área. Es decir, para una superficie mínima se cumple una energía mínima, por lo que se puede decir que la superficie de un líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de esas fuerzas de

contracción es lo que da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable<sup>16</sup>.

De acuerdo a los principios termodinámicos, la tensión superficial tiene unidades de energía por unidad de área, esto explica el hecho de que una expansión en la superficie requiera energía. Físicamente, la tensión superficial es vista como la sumatoria de las fuerzas de contracción que actúan de forma paralela a la superficie o interfase. Este último punto de vista, define a la tensión superficial o la tensión interfacial, como las fuerzas de contracción existentes en una superficie por unidad de área. El trabajo requerido para expandir una superficie en contra de sus fuerzas de contracción, es igual al aumento en la energía libre de Gibbs que acompaña a esta expansión<sup>4</sup>.

## **2.2 MÉTODOS PARA LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL**

En la química de superficies, se utilizan una variedad de diferentes métodos de medición que serán escogidos según la aplicación que se le quiera dar. Existen tres grandes clasificaciones de acuerdo al principio que aplican:

- i) Métodos basados sobre la medición de una fuerza.
- ii) Métodos basados sobre la medición de una presión.
- iii) Métodos basados sobre una propiedad geométrica.

### 2.2.1 Métodos aplicados sobre la medición de una fuerza:

Estos métodos son aplicados en el caso que existan tres fases: un fluido (gas o líquido), un líquido y un sólido. La tensión superficial o interfacial entre los dos fluidos se mide como una fuerza aplicada sobre una cierta longitud de la línea de contacto trifásico<sup>16</sup>. La figura 10 indica la situación típica; si las demás fuerzas se anulan por la reacción del soporte sólido, entonces la única fuerza neta será la proyección de la fuerza de tensión en la dirección de la medición.

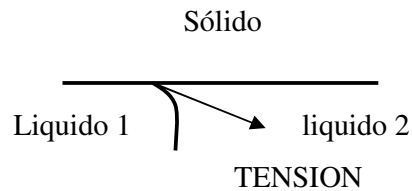


Figura 10: línea de contacto trifásico

Existen varios dispositivos basados sobre este mismo principio, de los cuales los más usados son la placa de Whilhelmy y el anillo de Du Nouy.

#### Método de la placa (Whilhelmy 1863)

En este método se mide la fuerza hacia abajo que sobre la placa ejerce la superficie o interfase a la cual se desea determinar la tensión cuando esta placa toca exactamente esta superficie o interfase. La fuerza ejercida es:

$$F = m \cdot g = 2(l + d) \gamma \quad (I)$$

Donde por la geometría de la placa se conoce que  $d \ll l$ , por lo que la ecuación se escribe ahora como:

$$\gamma = \frac{F}{2.l} \quad (\text{II})$$

Se utiliza en este método una placa de geometría perfectamente conocida suspendida verticalmente a una balanza de precisión. El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontal) con la superficie del líquido para que se moje. Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfase con la curva; se levanta la placa hasta que se produce el arranque<sup>16</sup>.

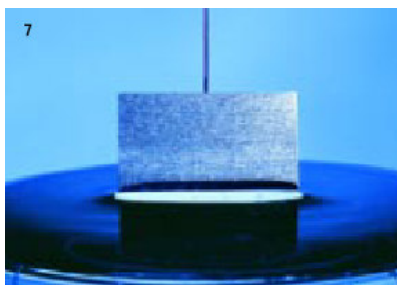


Figura 11: Método de la placa Wilhelmy

Usualmente la placa es de platino levemente rugoso, de tal forma que el ángulo de contacto sea lo más pequeño posible, y se pueda suponer igual a cero. La placa mide típicamente 29,9 mm de largo y 0,1 mm de espesor, en cuyo caso el perímetro completo es de 60 mm. La balanza es en general una balanza de torsión que el usuario manipula con una palanca. En ciertos modelos (automáticos) es un motor que asegura el levantamiento, y un sistema registrador monitorea la fuerza.

Este aparato es muy versátil, en particular para medir tensiones superficiales de soluciones acuosas, en el rango 70 dinas/cm (agua pura) - 30 dinas/cm (soluciones de detergentes); permite obtener fácilmente una reproducibilidad del orden del 2 %, lo que es suficiente para determinar la concentración micelar crítica de una solución de surfactante<sup>15</sup>.

#### Método del anillo (Du Nouy 1919)

En el método de Du Nouy, se reemplaza la placa rectangular suspendida verticalmente por un anillo suspendido horizontalmente, en forma perfectamente paralela con la superficie o interfase. El anillo tiene un radio  $R$ , y está hecho con un alambre de radio  $r$ , resultando en un perímetro total de  $L = 4 \pi R$ . Nótese que este perímetro es una aproximación, ya que no toma en cuenta la posición exacta de la línea de contacto trifásico respecto al anillo. En todo caso es válido si  $r \ll R$ .

Para medir la tensión superficial, se procede como en el caso del método de la placa. Primero se moja completamente el anillo y luego se procede a levantarlo hasta el arranque.



Figura 12: Dispositivo para medir la tensión superficial según el método del anillo (Du Nouy)



Sin embargo en este caso, la situación es levemente diferente, por dos razones:

1. Cualquiera que sea el ángulo de contacto, la dirección de aplicación de la fuerza de tensión varía a medida que se extrae el anillo del líquido. Existe una posición de la línea de contacto en la cual la fuerza de tensión resulta vertical. En esta posición la proyección vertical de la fuerza de tensión es máxima. El método experimental toma en cuenta esta característica, ya que se mide la fuerza máxima.
2. Una parte del líquido está colgando del anillo y por tanto produce un efecto hidrostático, el cual corresponde a la zona sombreada en la siguiente figura:

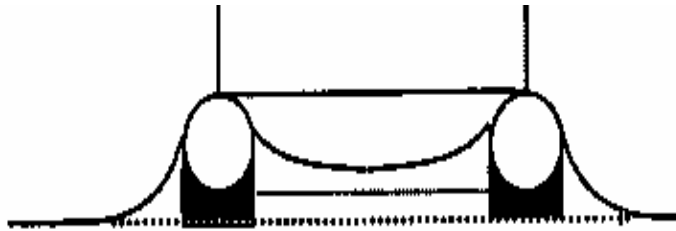


Figura 13: Representación del líquido colgado al anillo de Du Nouy.

En teoría se podría obtener un error de lectura inferior a 0,01 dinas / cm; en realidad el error es del orden de 0,1 dinas/cm, lo que es por lo general perfectamente tolerable.

Al medir la tensión superficial o interfacial de soluciones que contienen surfactantes se presenta un problema adicional, a saber el tiempo de equilibración. En efecto en este método, se modifica la superficie al arrancar el anillo, en particular en la zona donde se ejerce la fuerza de tensión, cosa que no ocurre en el método de la placa

En conclusión, el método del anillo de Du Nuoy tiene esencialmente las mismas características que el método de la placa. A dimensión externa igual, la longitud de contacto trifásico es mayor que la de la placa. Por otra parte es obviamente mejor que el método de la placa si no hay seguridad de que el ángulo de contacto sea cero<sup>16</sup>. Cuando se mide la tensión superficial de soluciones acuosas de surfactantes, se puede considerar que el platino está totalmente mojado por el agua, por tanto la desventaja del método del anillo de obviar el error sobre el ángulo de contacto desaparece. Por otra parte si el surfactante es de gran peso molecular o si se trata de una mezcla de equilibrio lento, el problema de creación de nueva área es una desventaja, por lo tanto el método de la placa dará en general una mejor información.

#### Otros Métodos

El método del estribo consiste en medir la fuerza de contacto trifásico de un segmento de alambre de platino ubicado horizontalmente. Es esencialmente la misma situación que el método de la placa, pero con la característica del método del anillo de prescindir del ángulo de contacto cero, puesto que se mide también la fuerza máxima. Como presenta una línea de contacto en general más corta, no tiene ninguna ventaja sobre el método del anillo.

Se ha propuesto también el método de la barra vertical de diámetro relativamente grande, la cual levanta un menisco al despegarse de la superficie. Este método es esencialmente la parte externa del método del anillo, y por lo tanto presenta los mismos inconvenientes, con la desventaja de una línea de contacto trifásico dos veces menor. Además es a veces difícil determinar el ángulo de contacto.

### **2.2.2 Métodos basados en una medida de presión.**

Todos los métodos descritos en esta sección se basan sobre la aplicación de la ecuación de la capilaridad de Laplace, la cual indica que existe una diferencia de presión de parte y otra de una interfase curva.

$$\Delta P = \gamma H \quad (\text{III})$$

La curvatura promedio se obtiene como el promedio entre las dos curvaturas principales  $R_1$  y  $R_2$  en el punto:

$$H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (\text{IV})$$

Si la interfase es esférica, lo que puede considerarse el caso si la gravedad no deforma la interfase (caso de un radio de curvatura pequeño), entonces:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{IV})$$

#### Ascenso Capilar

El líquido asciende dentro de un tubo de pequeño diámetro (capilar) hasta que la presión hidrostática debido a la columna de líquido se iguala a la tensión superficial relacionada al ángulo de contacto. Se puede deducir la tensión a partir del valor de la altura alcanzada por el líquido capilar, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_c \cdot g \cdot h_c = \frac{2 \cdot \gamma}{R} \quad (\text{V})$$

### Método de presión de burbuja

Una pequeña burbuja de gas se infla por el extremo de un capilar sumergido en un líquido. Mientras la burbuja crece, la presión dentro de ella crece, pero el radio de curvatura disminuye. El valor de presión máxima se logra cuando la burbuja es una semiesfera cuyo diámetro se iguala al diámetro del tubo capilar. Un mayor crecimiento de la burbuja en este punto induce la ruptura de la misma y un ascenso del líquido por el capilar.



Figura 14: Método de presión de burbuja máxima

Si el diámetro de la burbuja excede el valor del diámetro del tubo capilar, la burbuja crece y se despeg. Este máximo de presión puede describirse por la siguiente ecuación:

$$P_{maz} = \frac{2 \cdot \gamma}{R} + \rho_b \cdot g \cdot h_b \quad (\text{VI})$$

### **2.2.3 Métodos Basados Sobre Una Deformación**

Estos métodos se basan sobre el hecho de que en ciertas situaciones la tensión superficial o interfacial tiende a reducir el área interfacial, mientras que otras fuerzas (gravedad natural o artificial) tienden a aumentarla.

Para que las fuerzas de gravedad tengan un efecto notable, se requiere que el término de presión hidrostática  $\rho gh$  sea significativo, lo que implica que una de las variables  $h$  (dimensión) o  $g$  (gravedad artificial) sea grande.

#### Gota Giratoria (Spinning drop tensiometer)

Si se coloca una gota de fluido menos denso dentro de un tubo lleno de líquido más denso, y se hace girar el tubo sobre su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad natural, se tiene un sistema en el cual el vector de gravedad apunta del eje hacia la pared del tubo. En tal sistema, la fuerza de gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota, mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir el área interfacial de la gota, lo que resulta en un encogimiento.



Figura 15: Método de la Gota Giratoria

La tensión se expresa por:

$$\gamma = \frac{1}{4} \cdot \Delta\rho \cdot \omega^2 r^3 \quad (\text{VII})$$

Este método tiene la ventaja de no presentar un contacto sólido-líquido, lo cual elimina los problemas de ángulos de contacto. Se utiliza para medir tensiones ultra bajas hasta valores del orden de 0,0001 dina/cm.

### Gota Colocada

Consiste en deducir la tensión de la forma geométrica de una gota de fluido colocada sobre una superficie plana de un sólido estando todo el sistema sumergido en un fluido de menor densidad.



Figura 16: Gota Colocada

Si la gota es suficientemente aplastada ( $r \gg h$ ), entonces la curvatura es la extremidad superior o inferior es esencialmente cero, y la distancia  $h$  es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se puede deducir la tensión como una relación del tipo:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho \cdot g \cdot h_s^2 \quad (\text{VIII})$$

### Gota Pendiente

Una gota de líquido se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar, se determina la tensión de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad.

En este método se presentan problemas experimentales por estabilidad de la gota y la mojabilidad del tubo capilar. Cuando se deja colgar una gota de un gotero, se produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que tiende a encogerla.

Para calcular la tensión se miden las longitudes de los diámetros de la gota en el lugar del diámetro máximo y a la salida del tubo capilar. A partir de los valores obtenidos de diámetro, se utilizan los nomogramas de Andreas, Hauser y otros, para obtener la tensión.

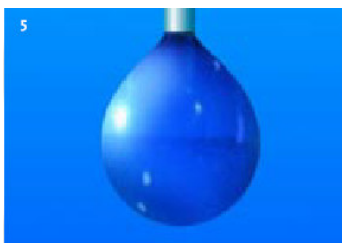


Figura 17: Gota pendiente

Este método se aplica para tensiones intermedias, ya que es poco preciso para tensiones muy altas (la gota es esencialmente esférica) y que por otra la gota tiende a descolgarse si la tensión es muy baja<sup>15</sup>.

### 3. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LAS ESPUMAS

#### 3.1 ESPUMAS

Si un gas y un líquido son mezclados en un recipiente mediante agitación, se observará que la fase gas se habrá convertido en un conjunto de burbujas dispersas en el líquido: una espuma se ha formado. Una *espuma* es una mezcla de gas-líquido, compuesta de una emulsión de gas en una solución acuosa de surfactante. Por otra parte, se puede clasificar a las espumas como una clase especial de dispersión coloidal, donde la fase gas está dispersa en la fase líquida<sup>4</sup>. La fase dispersa de la espuma es llamada usualmente *fase interna*, mientras que la fase continua es denominada *fase externa*.

El espumado es iniciado generalmente gracias a la introducción de un gas (usualmente aire) a una solución. Entre las formas de espumado más comunes, se pueden destacar:

- Cuando un gas es pasado a través de un líquido, como ocurre en una columna de destilación.
- Cuando se mezclan gas y líquido por introducción de gas a la solución, como cuando se prepara un baño de espuma.
- Cuando un gas es liberado de una solución por acción de un diferencial de presión, como cuando se abre una botella de refresco.
- Cuando se genera gas en una solución como consecuencia de una reacción química.



En todos estos casos se forman burbujas en el líquido y estas suben hasta la superficie a una velocidad que depende de su tamaño, de la viscosidad del líquido y de la diferencia de densidades entre el gas y el líquido. Al acumularse las burbujas sin romperse se forma una espuma.

Las burbujas formadas en estos proceso de espumado, necesitan un medio acorde para que persistan, ahí es cuando entra en juego la presencia de los *surfactantes*. Las moléculas de surfactantes se introducen entre las moléculas de agua, debilitando las interacciones intermoleculares existentes, haciendo que la tensión superficial del medio disminuya, promoviendo la formación de burbujas estables.

El comportamiento físico de las espumas depende de su composición, es decir, de las cantidades relativas del gas y liquido que la componen. La forma de caracterización más usada es la concentración volumétrica de gas en la espuma, conocida como calidad (T):

$$T = \frac{\text{volumen\_de\_gas}}{\text{volumen\_total\_de\_espuma}} \quad (\text{IX})$$

### **3.1.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ESPUMAS:**

Dependiendo de la calidad, las burbujas varían de forma. La forma es un factor importante en la clasificación de las espumas, más no un factor determinante, ya que la forma es una consecuencia de un aspecto todavía más importante: *la proporción de agua de la espuma*.

Cuando el contenido de líquido es alto, se tienen espumas húmedas las cuales contienen burbujas de forma esférica. Estas espumas poseen movilidad interna ya que el alto contenido de líquido reduce el contacto entre las burbujas, provocando un deslizamiento entre ellas. Una vez formada la espuma, la geometría de las burbujas es determinada por el volumen de la fase gaseosa. Cuando el volumen de gas en la espuma excede cierto valor crítico (calidad > 90%)<sup>17</sup> se tienen espumas secas donde las burbujas se empaquetan para formar poliedros.

De forma general, las espumas se dividen en espumas “mojadas” y “secas” dependiendo de la proporción de agua que éstas contengan. En las espumas mojadas, la proporción de agua es de aproximadamente del 10% al 20% y las burbujas que las conforman poseen una estructura esférica. Por otro lado en las espumas secas, el porcentaje de agua es menor al 10% y las burbujas adquieren en este caso una estructura poliédrica<sup>18</sup>.

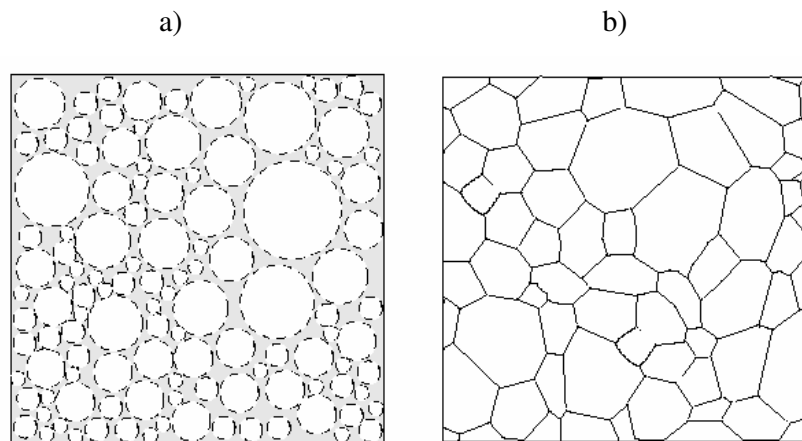


Figura 18: Estructura de una a) espuma mojada y b) una espuma seca.

Para conocer el principio de la transformación de las burbujas, se deben conocer primero los aspectos estructurales del ordenamiento de la

espuma. De forma general, la espuma está contenida entre dos estructuras fundamentales: en la parte inferior una masa de líquido y en la parte superior una fase gaseosa. En la espuma, la masa de gas contenida dentro de cada burbuja está separada de la siguiente, por una capa delgada de líquido que es denominada *lamella*. La unión de tres lamellas a un ángulo de  $120^\circ$ , es conocida como un *Borde de Plateau*.

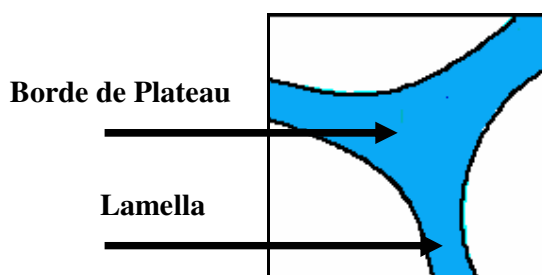


Figura 19: Estructura de la espuma

### 3.1.2 EFECTO GIBBS-MARANGONI

Durante la etapa inicial de formación de la espuma, es necesario que la película posea cierta elasticidad para así poder soportar deformaciones sin colapsar. Ahí es cuando entra en juego el *Efecto Gibbs-Marangoni*.

Las películas de líquido entre las burbujas, usualmente están sometidas a un esfuerzo de estiramiento complejo, en el que el área superficial gas-líquido aumenta rápidamente. La concentración de surfactante adsorbido tiende a disminuir en la zona estirada donde la película es más delgada que en las zonas vecinas, debido al aumento en el área superficial<sup>4</sup>. En consecuencia, la tensión superficial aumenta según la relación que permite calcular la elasticidad de *Gibbs*:

$$\varepsilon = 2 \frac{d\gamma}{d \ln A} = -2 \frac{d\gamma}{d \ln \Gamma} \quad (\text{X})$$

El coeficiente 2 indica que la película se encuentra limitada por dos superficies gas-líquido. La ecuación X indica que la tensión superficial disminuirá con la concentración de surfactante adsorbida<sup>17</sup>.

Durante el estiramiento de la película, se genera un gradiente de tensión desde la zona estirada (tensión más elevada, menor grosor) y las zonas adyacentes (tensión más baja). Esto produce un fenómeno denominado inestabilidad de *Marangoni*<sup>19</sup>, el cual produce la movilización del líquido desde la zona de menor tensión superficial (alta adsorción de surfactante) a la de mayor tensión superficial (baja adsorción de surfactante). Esta movilización, hace que el gradiente de tensión entre la zona estirada y las zonas adyacentes vaya disminuyendo y con éste el efecto “cicatrizante” de la solución; por otra parte, si la transferencia de masa es muy rápida, se eliminará el gradiente de tensión antes de que se transfiera suficiente líquido a la parte delgada de la película haciendo así que la película se debilite.

Resumiendo, se puede decir que el *Efecto Gibbs-Marangoni* es un proceso de restauración basado en el movimiento de surfactante a lo largo de la interfase, desde una región de baja tensión superficial a una de alta tensión superficial, además del flujo de líquido desde las películas delgadas (líquido entre las burbujas -lamellas-) hasta la zona debilitada por el estiramiento.

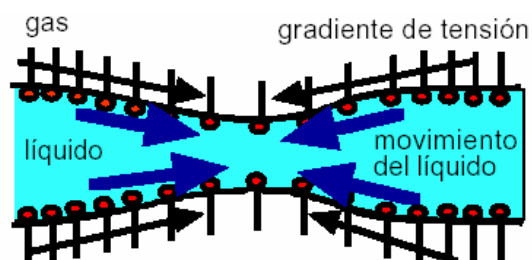


Figura 20: Esquema descriptivo del Efecto Gibbs-Marangoni

Se tiene entonces que el fenómeno de “elasticidad de película” trae asociados unos cuantos fenómenos interfaciales:

- Estiramiento y gradiente de tensión.
- Restauración de la adsorción por desplazamiento lateral.
- Restauración por adsorción de la película.
- Desplazamiento del equilibrio superficie-solución.

Los primeros requerimientos para la generación de espuma, son la disminución de la tensión superficial y la elasticidad de la superficie. Una mayor estabilidad tiende a producir burbujas mucho más estables<sup>20</sup>. Se debe tomar en cuenta, que si las fuerzas de restauración no son lo suficientemente rápidas, entonces una espuma persistente no podrá ser formada, debido al efecto avasallante de la fuerza de gravedad y las fuerzas capilares.

### 3.1.3 MADURACIÓN DE LA ESPUMA

La siguiente etapa del proceso de formación y persistencia de la espuma, es la de *maduración*, donde luego de haberse formado la espuma ésta sufre una degradación más o menos lenta debido a la acción de varios

mecanismos, como lo son: la segregación, el drenaje gravitacional y la succión capilar, y la difusión gaseosa intra-burbuja.

Durante la primera etapa de maduración, las burbujas que conforman la espuma son afectadas por la segregación gravitacional, cumpliendo con el principio de Arquímedes, que enuncia: “*Todo cuerpo sumergido en un fluido sufre un empuje hacia arriba con una fuerza igual al peso del fluido que se desplaza*”, lo que hace que el empuje de Arquímedes sea mas fuerte sobre las burbujas mas grandes, que sobre las pequeñas. Véase Figura 21.

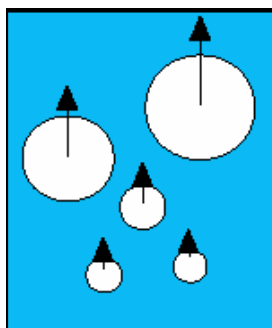


Figura 21: Empuje de Arquímedes

#### Drenaje del líquido y Succión Capilar

Otro aspecto importante en la etapa de maduración es el *drenaje del líquido*. La proporción de líquido presente en la espuma disminuye rápidamente debido al drenaje del líquido hacia abajo. La fuerza de gravedad es una de las causas de este fenómeno, haciendo que el líquido fluya desde la espuma hacia la solución líquida, debido a que su densidad es mayor que la densidad de la fase gaseosa<sup>21</sup>.

Por otra parte, otro factor importante que interviene en el fenómeno de drenaje es la *succión capilar*. Aunado a los efectos de la fuerza de

gravedad, existe una fuerza motriz entre los Bordos de Plateau y la lamella, que induce al drenaje de la película. Esta fuerza motriz, es un gradiente de presión que existe debido a la diferencia de curvatura entre sus partes.

Desde una perspectiva interna (desde el lado gas), la burbuja posee una fuerte concavidad, por lo que la presión externa en el Borde de Plateau ( $P_I$ ) es considerablemente mas pequeña que en el interior de la burbuja ( $P_o$ ). La curvatura presente en la zona de las lamellas, hace que la presión que existe en ellas se asemeje a la presión interna de la fase gas ( $P_o$ ). Este gradiente de presiones ( $P_o > P_I$ ), es la fuerza motriz que hace que se movilice el líquido desde la zona de mayor presión (lamellas  $P_o$ ) a la zona de menor presión (Borde de Plateau  $P_I$ )<sup>21</sup>.

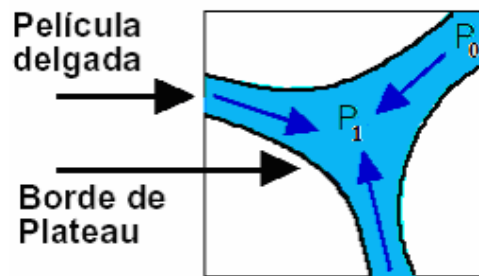


Figura 22: Esquema del gradiente de presiones que promueve la succión capilar desde la película hasta el borde de Plateau.

Con estos fenómenos se inicia el proceso de adelgazamiento de la espuma, lo cual conlleva al rompimiento de la película de líquido y por consiguiente el colapso de la misma.

### Difusión gaseosa intra-burbuja: Maduración de Ostwald

Existe otro fenómeno importante en la maduración de la espuma, denominado *Maduración de Ostwald*. Este fenómeno se basa en la pérdida de gas entre burbujas adyacentes por difusión, desde burbujas pequeñas a burbujas grandes provocando la coalescencia de la fase gaseosa<sup>22</sup>. De acuerdo a la Ley de Laplace, la presión interna de una burbuja es inversamente proporcional a la curvatura (radio) de la misma, por lo que entre las burbujas se genera un gradiente de presión que actúa como fuerza motriz, promoviendo la difusión del gas desde las zonas de mayor presión (burbujas mas pequeñas) a las de menor presión (burbujas grandes).

En este proceso, las pequeñas burbujas se desinflan lentamente en las grandes y desaparecen. El número de burbujas disminuye y las burbujas aumentan su tamaño poco a poco sin que sea necesario que las películas se rompan.

#### **3.1.4 PERSISTENCIA DE LA ESPUMA**

Una vez alcanzada la madurez de la espuma, entran en juego factores físico-químicos de suma importancia que influyen en la persistencia de la espuma con el tiempo. Dos efectos se oponen: por un lado, las fuerzas intermoleculares atractivas de van der Waals tienden a atraer a las burbujas vecinas y por lo tanto producir el drenaje de la película; estas fuerzas actúan a muy poca distancia, prácticamente al contacto<sup>23</sup>. Por el contrario, existen diversos fenómenos que producen un efecto repulsivo y se oponen al acercamiento de las burbujas y así al drenaje de las películas. Estos fenómenos se pueden dividir en:



### Doble capa eléctrica

Ya que las interfases en cada lado de la película delgada (lamella) son equivalentes, cualquier carga interfacial será mantenida igualmente en ambos lados de la película. Tener una interfase cargada, influenciara la distribución de los iones en el medio polar. Iones de carga opuesta (contraiones) son atraídos a la superficie, mientras aquellos de igual carga son repelidos, esto induce a la formación de una doble capa eléctrica<sup>4</sup>. La doble capa eléctrica está constituida por una superficie cargada y la neutralización de los iones, por exceso de contraiones cerca de la superficie.

La presencia de una doble capa eléctrica produce uno de los efectos electrocinéticos, llamados algunas veces electroviscosos, en el que el desplazamiento del líquido arrastra los contraiones que se encuentran en la capa difundida sin afectar los iones adsorbidos del surfactante (de signo contrario). Esto provoca una deslocalización de carga que induce a un potencial, llamado *potencial de flujo*, el cual ejerce una fuerza sobre los iones desplazados para regresarlos a su posición y en consecuencia en las moléculas de líquido asociadas a estos iones<sup>24</sup>. De acuerdo a esto, el líquido no se desplaza como lo prevén las leyes hidrodinámicas y todo pasa como si estuviese mas viscoso, de allí la denominación electroviscosidad.

### Repulsiones

Las repulsiones forman parte de los fenómenos estáticos que actúan sobre las superficies. Entre las burbujas y las películas de líquido, se puede hallar estabilización tan solo con la acción de las fuerzas de repulsión creadas cuando dos interfases cargadas se acercan y sus dobles capas

eléctricas se solapan. Entre las fuerzas de repulsión, la que actúa a mayor distancia es la repulsión electrostática debida al movimiento de las capas disponibles de las dobles capas eléctricas<sup>25</sup>.

Otro tipo de repulsión es la llamada repulsión estérica de la raíz “estereo”, que esta asociada con la idea de volumen de espacio. Este tipo de repulsión se produce entre las cadenas hidrófobas de los surfactantes no iónicos o entre las partes hidrófilas de polímeros adsorbidos.

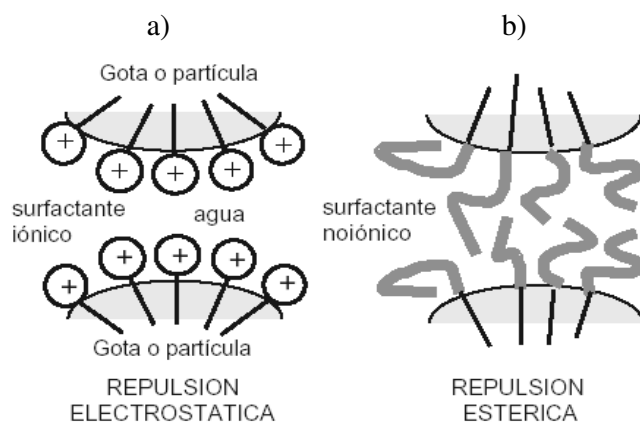


Figura 23: Esquema del proceso de repulsión a) Electrostática y b) Estérica.

### Energía de Interacción Total: La Teoría de DLVO

Hace medio siglo Derjaguin y Landau en Rusia, e independientemente Verwey y Overbeek en Holanda, desarrollaron una teoría cuantitativa para la interpretación de la estabilidad de los coloides liofílicos. La teoría de DLVO toma en cuenta los cambios energéticos que ocurren cuando dos especies cargadas se acercan, involucrando la estimación de las energías de atracción y repulsión, con respecto a la distancia, para luego sumarlas y obtener el total de las energías de

interacción<sup>4</sup>. En forma general, se puede afirmar, que esta teoría considera que cuando se acercan dos interfases, la fuerza resultante es la combinación de las fuerzas atractivas de Van der Waals y de la fuerza de repulsión eléctrica.

Lo importante es recordar que las diferentes fuerzas varían en forma muy diferente con la distancia entre las interfases. Por lo tanto es probable que cada fuerza tenga la oportunidad de dominar en cierta zona. Por ejemplo a distancia muy corta (esencialmente al contacto) es la fuerza repulsiva de compresibilidad que domina. A distancia muy larga es probablemente la fuerza atractiva de van der Waals que lo haga<sup>16</sup>.

En cuanto a la repulsión eléctrica, ésta es susceptible de dominar las demás fuerzas a distancia intermedia, pero debe quedar claro que su extensión depende de la concentración electrolítica y de la valencia de los iones presentes, por lo que varios casos son posibles.

### **3.1.5 MEDICIÓN DE ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD:**

La espumabilidad se refiere a la cantidad relativa de espuma que se obtiene en un proceso de formación estandarizado. También, se puede decir que la espumabilidad esta relacionada con la estabilidad de la espuma en los instantes iniciales donde el resultado es un compromiso entre la dispersión del gas en el líquido y la coalescencia de las burbujas.

Existen diversas formas de medir la espumabilidad de una solución; la mayoría de los métodos toman medida del volumen de la espuma inmediatamente después del proceso de formación. En algunos casos, se

mide el volumen de la espuma luego de haber transcurrido un tiempo, lo que es indicativo del decaimiento de la espuma (estabilidad).

### **3.1.5.1 Estabilidad por un Método Estático**

En este tipo de métodos se trata de formar cierta cantidad de espuma (no importa el medio de generación), y observar su decaimiento característico con el tiempo. Para realizar las mediciones de espuma en algunos casos realiza la generación de la misma en el mismo envase en el que se realizarán las mediciones, en otros casos se genera en otro envase y se traspasa. Este proceso puede variar el estado inicial de la espuma notablemente.

Dependiendo de cómo se realiza la medición del decaimiento de la espuma, los métodos estáticos se clasifican en tres grupos:

*a) Métodos para la medición de la variación de la espuma en función del tiempo:* El método más conocido es el Método de Ross-Miles. Este método se realiza dejando caer 200 ml de la solución de surfactante (solución espumante) desde una pipeta ubicada a 90 cm del nivel de 50 ml de la misma solución mantenida a una temperatura determinada en un cilindro graduado. Inmediatamente después de terminado el vaciado de la pipeta (etapa de formación) se empieza a medir la altura de la espuma y el nivel de líquido. La diferencia entre estos dos niveles da cuenta de la variación del volumen de la espuma, mientras que la variación del nivel de líquido indica condiciones de drenaje.

Como la espuma formada en este método es muy húmeda, se observa un abundante drenaje de líquido al principio, y por lo tanto hay que esperar un cierto tiempo para que la espuma propiamente dicha empiece a decaer.

*b) Método de variación de presión en un volumen cerrado:* este método es conocido comúnmente como el Método de Nioshka y Ross (1981), el cual se fundamenta en la Ley de Laplace, la cual predice que cuando menor el radio de una burbuja, mayor la presión interna (relativa a la presión del líquido). Por lo que una burbuja cuando se rompe en la superficie de la espuma, el gas que contenía se expande hacia la atmósfera. Si el volumen de gas ubicado encima de la burbuja se mantiene constante, la ruptura de burbujas que contienen gas a alta presión tendrá a aumentar la presión del gas ubicado encima de la espuma.

El aumento de presión está relacionado con el diámetro de las burbujas que se rompe y por tanto se puede estimar el área superficial de la espuma. En la práctica se utiliza un equipo que mide la presión diferencial entre el gas ubicado encima de la espuma y el gas ubicado en una celda de referencia situado en el mismo ambiente.

Este método requiere la toma de precauciones experimentales, ya que una variación de la temperatura (en apenas un grado) o una variación en la presión hidrostática con el drenaje y el colapso de la espuma, causan variaciones de presión del mismo orden que el diferencial de presión medido en el proceso. Por eso, éste método no es recomendado, ya que puede conducir a resultados erróneos.

c) *Medición del radio de las burbujas:* existen varios métodos aplicados para la medición del tamaño de las burbujas. El primer método es el método de observación microscópica directa que permite conocer el tamaño de las burbujas ubicadas contra la pared del recipiente transparente que contiene la espuma. Esto da una información tentativa del tamaño de las burbujas, pero no hay seguridad que el tamaño medido sea representativo de la muestra. El segundo método consiste en un método óptico basado sobre la reflexión de la luz, cuando un haz luminoso cae sobre la espuma, la proporción de luz reflejada depende del radio de las burbujas situadas en las primeras capas de la espuma. Por lo que el área superficial de la espuma se puede deducir a partir de la intensidad de luz reflejada

### **3.1.5.2 Estabilidad por un Método Dinámico.**

Bikerman propuso como medida de espumabilidad la duración media de las burbujas en la espuma, que se determinará introduciendo gas en un líquido hasta alcanzar una altura constante de la espuma. La razón entre la altura y el caudal de gas representa el tiempo en que un volumen determinado de gas persista en la espuma. El método dinámico de Bikerman consiste en alcanzar el equilibrio (dinámico) entre la formación y la ruptura de la espuma ubicada en una columna cilíndrica.

Para un caudal de gas constante, la generación de burbujas ocurre a velocidad constante. En cuanto al decaimiento, es más probable cuanto más vieja la burbuja, es decir, cuanto mayor su tiempo de residencia en la espuma, en otros términos cuanto mayor la altura.

### **3.1.5.3 Estabilidad por el Método Mixto**

En el método dinámico se obtiene una columna de espuma cuyas características van desde aquellos de una espuma recién formada hasta una espuma cerca del colapso. En estado de equilibrio dinámico, es el mejor punto inicial para medir el colapso. En el método mixto se empieza por hacer funcionar el aparato de Bikerman hasta tanto se obtiene el equilibrio dinámico. Luego se cierra la alimentación de gas y se mide la variación de altura de la espuma en función del tiempo como en el método de Ross-Miles. Como la altura de equilibrio dinámico depende del caudal de gas se pueden comparar las estabildades de sustancias de espumabilidad muy diferentes.

## *Capítulo II*

### *Marco Experimental*

---

---



#### **4. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS**

En esta sección se realizará una breve descripción de los equipos que se utilizaron para alcanzar los objetivos de este trabajo. Los equipos a utilizar para el desarrollo del proyecto son:

- Divisor de Muestras: Pascall.
- Cilindros Giratorios.
- Tensiómetro de superficie: Fisher.
- Conductómetro y pHmetro.

Los cuales son descritos a continuación.

##### **4.1 Divisor de Muestras: Pascall**

El Divisor de Muestras: Pascall es empleado para dividir cuantitativa y cualitativamente una muestra a granel. Este método aplica para preparar muestras homogéneas previo al análisis y conducción de pruebas técnicas de los detergentes en polvo y materias primas. La figura 24 presenta el equipo, que consta de las siguientes partes:

- Un embudo (A), con capacidad de 2,5 litros donde se introduce la porción global de la muestra que va a ser dividida.
- Cinco (5) recipientes de recolección (B), donde se depositará la muestra luego de ser dividida. Son unos envases plásticos removibles, unidos entre sí por asideros de metal.
- Una válvula de control de flujo (C), que funciona como un dispositivo para abrir/cerrar a la salida del embudo dosificador.
- Un tacómetro para medir las revoluciones del equipo.

- Una base giratoria donde se colocan los recipientes de recolección de muestra (D). Está conectado a un motor que le permite girar. En el centro posee un tubo que al final tiene un cono invertido el cual ayuda a distribuir la muestra en los recipientes.
- Una Aspiradora que debe ser utilizada para eliminar del equipo todo el exceso de polvo o derrames que ocurran durante su uso.



Figura 24: Equipo divisor de muestras: Pascall

#### **4.2 Cilindros Giratorios.**

El equipo de cilindros giratorios es donde se realizan las pruebas de espumado para la medición del perfil de espuma de los diferentes detergentes granulares. El equipo consta de:

- Ocho (8) cilindros de agitación (A). Los cilindros poseen 31 cm. de altura, un diámetro externo de 10,1 cm. y espesor de pared de 0,6 mm.

- Tablero de control (B). El tablero de control posee un (1) visor digital donde se establecen el número de revoluciones que proporcionará el equipo, además de indicar el número de vueltas dadas, posee un (1) interruptor On-Off donde se enciende o apaga el equipo respectivamente, una (1) luz indicadora de que el equipo ha sido encendido y un (1) botón de emergencia, que se debe activar en caso de cualquier desperfecto en el equipo durante el proceso de agitación.
- Un soporte metálico y tornillo de ajuste (C). Estas partes del equipo cumplen la función de sujetar a los cilindros durante el proceso de rotación, evitando así derrames del líquido contenido en ellos y posibles choques eléctricos.
- Cobertor de metal (D). Esta sección cumple la función de mantener a los cilindros en una especie de jaula, durante el proceso de agitación. Además, de desempeñar una función de seguridad, actúa como activador del equipo, es decir, una vez colocado el cobertor metálico, el visor digital se activa para poder iniciar la agitación.
- Motor (E). Es una de las partes más importantes del equipo ya que es el medio que proporciona la agitación de los cilindros.

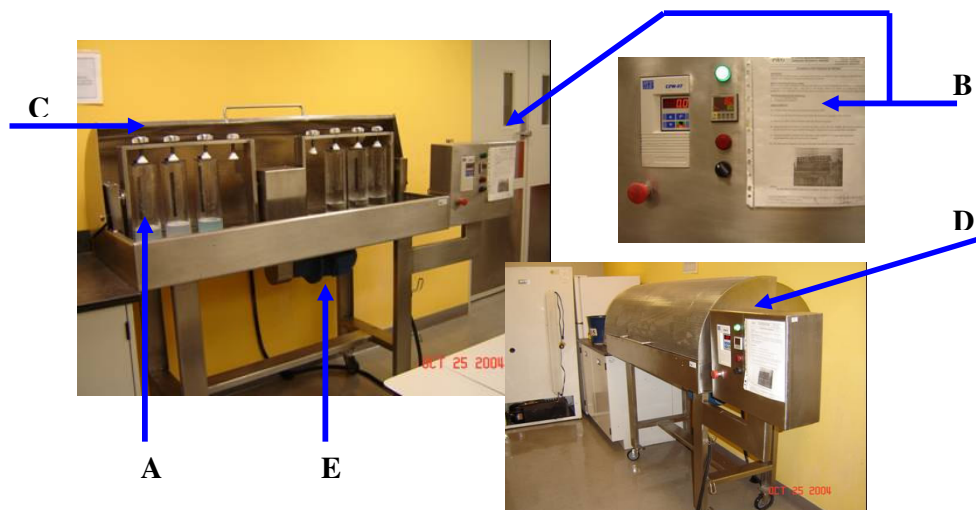


Figura 25: Esquema del Equipo de Cilindros Giratorios

#### **4.3 Tensiómetro de Superficie: Fisher.**

El Tensiómetro de Superficie: Fisher, Modelo 21, es utilizado para determinar la tensión aparente e interfacial de líquidos. El modelo 21 utiliza los principios de operación, originalmente desarrollados por Dr. Pierre Lecomte du Nouy para estudios de serum sanguíneo y otros fluidos biológicos. Esta basado esencialmente, en un balance de torsiones, y está especificado por la Sociedad Americana de Materiales de Prueba (ASTM: American Society of Testing Materials) en los métodos D-971 (tensión interfacial de aceite y agua) y D-1331 (tensión superficial e interfacial de detergentes).

El Tensiómetro de Superficie consta de un alambre de torsión (A) junto a una escala calibrada en dinas por centímetros (B), un anillo de platino-iridio previamente pesado (C), un soporte móvil (D) y un pequeño motor para la elevación semi-automática del soporte del anillo.

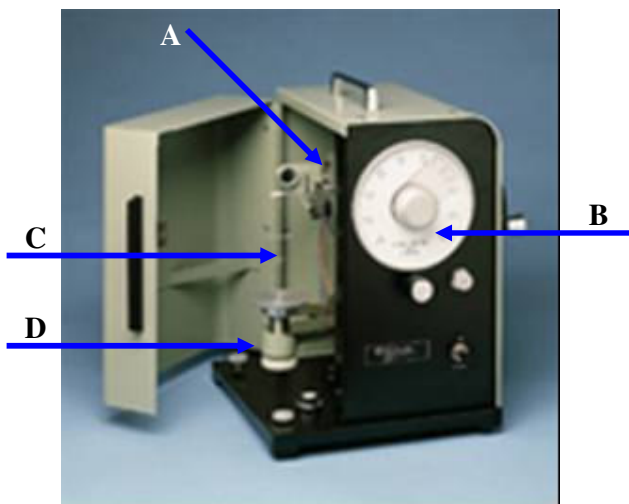


Figura 26: Tensiómetro de Superficie Fisher Modelo 21

#### **4.4 Conductímetro y pHmetro**

Para hallar la conductividad y el pH de soluciones, se utiliza un conductímetro portátil al igual que un pHmetro. Estos equipos funcionan gracias a electrodos que permiten la medición de los iones disueltos en soluciones acuosas. El pHmetro mide la cantidad de protones disueltos en la solución, mientras que el conductímetro mide la cantidad de iones disueltos en la solución. Estos equipos adicionales se utilizan para medir la cantidad de sucio en una carga, el cambio de alcalinidad gracias al detergente, etc. Ambos equipos constan de un visor digital donde se muestra el resultado obtenido y un electrodo que sirve como instrumento de medición de la solución en cuestión.

#### **4.5 Compression Tester (Medidor de Fricción)**

Para conocer la influencia de la sensación jabonosa en la ropa de los consumidores al final de su proceso de lavado, se realizaron pruebas para determinar el coeficiente de fricción de las telas. El equipo medidor de fricción se denomina EJA COMPRESSION TESTER, y consta de una placa de metal que sirve como base para apoyar la muestra y un patín de caucho en el cual se coloca una sección de la muestra. El equipo funciona haciendo deslizar el patín sobre la muestra, registrando la fricción existente entre la tela en el patín y la tela de la placa metálica. El registro de la carga que existe por cada milímetro de recorrido, es tabulado en el software del equipo, generando directamente el valor del coeficiente de fricción para la muestra en particular.

#### **4.6 Material de Laboratorio.**

Durante la realización de las pruebas de espumado y de concentración micelar Crítica, se utilizan una serie de materiales adicionales, que sirven de apoyo en cada una de las partes de experimento, como lo son: beakers, cilindros graduados, embudos, planchas de agitación y de calentamiento, pastillas magnéticas, balones aforados, etc.

## 5. METODOLOGÍA

A continuación se presenta la metodología a emplear para llevar a cabo la realización de este Trabajo Especial de Grado:

- Revisión bibliográfica acerca de las tecnologías utilizadas para la elaboración de los detergentes granulares y sus parámetros de formulación.
- Investigación y comprensión de las condiciones de vida y de lavado en Perú, a través del entendimiento de los consumidores y sus necesidades con respecto a la espuma.
- Investigación de métodos aplicados para la medición de espuma dentro de la compañía Procter & Gamble, además de otros métodos utilizados actualmente en la industria.
- Familiarización y entrenamiento en las técnicas y metodologías de trabajo utilizadas en la compañía para la elaboración de sus proyectos y pruebas experimentales de laboratorio.
- Familiarizarse y obtener el entrenamiento necesario en los equipos a utilizar para la medición de la espuma y la espumabilidad de la solución surfactante: Cilindros giratorios, Tensiómetro de Superficie (Fisher Surface Tensiomat), Dosificador de muestras (Pascal) y otros instrumentos de laboratorio.
- Realización de pruebas preliminares y/o exploratorias de espumado para garantizar que el método a escoger cumple con las necesidades y los objetivos del proyecto, además de garantizar su

reproducibilidad. Estas pruebas fueron diseñadas para ajustar los diferentes parámetros del método a las condiciones de lavado a mano de la población peruana. Las pruebas preliminares a realizar en esta etapa tienen como objetivo determinar: *la influencia de la adición de sucio en el colapso de la espuma, influencia de las revoluciones y tiempo de agitación en el perfil de espuma, determinación de las etapas de lavado (carga de sucio, relación entre carga de lavado y agua, y evaluación del método optimizado.* Estas pruebas se realizaron con la ayuda del equipo de Cilindros Giratorios.

- Pruebas de Espumado con el método optimizado para determinar el perfil de espuma de detergentes granulares bajo condiciones de re- uso en Perú, al igual que la implementación del método de espumado a nuevos prototipos de detergentes. Se realizarán cuatro repeticiones con cuatro replicas de cada detergente para así realizar los análisis estadísticos adecuados.
  
- Determinar la Concentración Micelar Crítica (CMC) de las soluciones de detergentes a utilizar mediante el tensiómetro de superficie Fisher y verificar cómo la formulación de cada uno de ellos influye en su capacidad de espumado.
  
- Análisis y validación de resultados. Establecimiento de tendencias.
  
- Realización de pruebas adicionales para determinar el perfil de emjugabilidad.
  
- Redacción y presentación de informe.



## **6. PLAN DE EXPERIENCIAS.**

Los pasos a seguir para la elaboración de este proyecto fueron:

### **6.1 PREPARACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE LAVADO EN PERÚ.**

Para cumplir con las características reales evidenciadas por estudio de consumidoras en Perú se deben llevar a cabo las siguientes actividades:

#### **➤ PREPARACIÓN DEL AGUA A LAS CONDICIONES PERUANAS.**

Antes de realizar el cambio de dureza a la dureza del agua específica de Perú, se debe medir la dureza del agua que será empleada para las pruebas.

#### *Medición de la dureza del agua que será empleada en las pruebas de lavado:*

Para realizar la medición de la dureza del agua se deberá utilizar el "kit" de reactivos "HACH" el cual consta de:

- Solución tituladora de dureza 3, 0.015M EDTA con gotero (Líquido transparente).
- Tubo de prueba que sirve para medir un volumen fijo de agua.
- Frasco de agitación.
- Cucharita de plástico.
- Reactivo de dureza UniVer III (Polvo morado).

*Procedimiento:*

a) Lavar con agua suave el tubo de prueba y el frasco de agitación antes de cualquier medida de dureza.

b) Llenar el tubo de prueba hasta el ras con el agua a la cual se le va a medir dureza.

c) Vaciar el agua en el frasco de agitación.

d) Adicionar una cucharadita de reactivo de dureza (con la cucharadita del "kit") en el frasco de agitación. Agitar hasta una completa disolución. Si el agua tiene 0 gpg de dureza el color de la solución será azul.

e) Usando el gotero, agregue solución tituladora al frasco de agitación de gota en gota. Contar cada gota que se agrega e ir agitando cada vez. Continuar con esta titulación hasta que la solución cambie de color rosa a azul claro.

f) La dureza total del agua en granos por galón como carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) es igual al número de gotas de la solución tituladora adicionadas hasta lograr el cambio de color.

Una vez determinada la dureza del agua base para el experimento, se procede a calcular la cantidad de concentrado de dureza a agregar a la solución para que así se obtenga la dureza requerida (16 gpg =granos por galón como carbonato de calcio). Este concentrado de dureza se elabora agregando las cantidades dispuestas de Magnesio y Calcio que generen la relación necesaria para el país en estudio; en el caso de Perú la relación Calcio-Magnesio es de 7 a 1. Para determinar las cantidades en gramos por litro necesarias de Magnesio y Calcio para hacer la solución de concentrado de dureza de Perú, se utiliza la siguiente ecuación:

$$G = \frac{(J) \cdot (3785 \text{ ml / gal}) \cdot (K) \cdot (L)}{(M) \cdot (N) \cdot (1000 \text{ _ ml / l})} \quad (\text{XI})$$

Una vez determinadas las cantidades a mezclar de Calcio y Magnesio se procede a realizar la mezcla de reactivos para el concentrado de dureza final.

Modo de hacer la dilución

Equipos/Materiales/ Reactivos: Vasos de Precipitado, matraz aforado, balanza, plancha de agitación, dos espátulas, embudo, sales de cloruro de calcio y cloruro de magnesio grado analítico.

a) Para preparar un litro de solución concentrada de dureza, utilice un vaso de precipitado de 1 litro de capacidad. Si va a preparar más de 1 litro utilice materiales con capacidad adecuada al volumen de solución concentrada a preparar.

b) Usando vasos de precipitados, pese las sales de calcio y magnesio en una balanza.

c) Añadir 300 ml de agua suave en un vaso de precipitado de 1 lt. Introducir un agitador magnético dentro del mismo y colocarlo sobre una plancha de agitación para agitar.

d) Utilizando las espátulas, añadir poco a poco las sales pesadas en el punto b). *Nota:* la disolución del cloruro de calcio es una reacción exotérmica, por lo que al observar un calentamiento brusco de la solución, dejar enfriar antes de seguir añadiendo dicha sal. Recomendación: Añadir primero la sal de magnesio.

e) Una vez añadidas las sales, agitar para su total disolución y dejar enfriarla hasta temperatura ambiente.

f) Utilizando un embudo, verter la solución a un balón aforado y añadir agua suave para su aforo. Colocar la tapa al balón y agitar manualmente para su homogeneización.

➤ **PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE DETERGENTES.**

Debido a que las muestras de detergentes a utilizar provienen de una muestra mayor, una previa homogeneización y división debe ser realizada. Este procedimiento se realiza en el equipo Pascall y garantiza que en las muestras menores de detergente a tomar, exista la correcta proporción de componentes de la formulación como: surfactantes, enzimas, secuestradores de dureza, etc. A continuación se describe el proceso para la utilización de este equipo (descrito en el capítulo de “Descripción de equipos”):

a) Coloque el equipo Pascall en una superficie limpia preferiblemente en una campana con extractor de polvos.

b) Asegurarse que el equipo está limpio y que todas las partes están disponibles: recipientes contenedores de muestras, asideros, cubierta.

c) Coloque en la base giratoria del equipo los recipientes de recolección de muestras limpios; haga que los mismos coincidan con la superficie hexagonal del eje de rotación, sujételos entre si con los asideros de metal.

d) Asegúrese de que los asideros que sostienen los envases de muestreo se encuentran suficientemente ajustados (para evitar que los envases se deslicen durante el muestreo y se produzcan derrames de las muestras). Para comprobar que esto se cumple, encienda el equipo y permita que rote, los envases deberían mantenerse firmes si están bien unidos, sino repetir la operación de ajuste.

- e) Asegúrese de que la válvula de control de flujo está cerrada, para esto colocar la palanca hacia el lado que dice cerrado.
- f) Coloque la muestra total dentro del recipiente del Pascall.
- g) Asegurarse que el equipo está conectado a una fuente de 110 voltios.
- h) Coloque el interruptor en la posición “ON”.
- i) Gire suavemente la palanca para abrir completamente la abertura, de modo que alcance un fluido uniforme. El producto debe fluir libremente dentro de los envases de muestreo.
- j) Cuando el producto no fluya fácilmente a través del orificio del cono ayudar el paso con una espátula, teniendo cuidado de no rayar el cono invertido.
- k) Apague el equipo y cierre la abertura cuando toda la muestra haya pasado a través del cono.
- l) Quite los asideros que unen los envases de muestreo del equipo.
- m) Devuelva al cono toda la muestra que ha sido recolectada en los envases de muestreo.
- n) Repetir dos veces más toda la operación anteriormente descrita desde el punto 3.
- o) Proceda a pesar el material del recipiente (el producto muestreado no debe tener más del 150% del peso requerido. Ejemplo: Si el peso requerido es de 100 g no debe haber más de 150 g en el envase recolector de muestra.
- p) Pese y guarde el producto en envases apropiadamente etiquetados. Cuando se va a realizar una prueba técnica se debe utilizar un contenedor por muestra a pesar, por eso no debe ser mayor al 150 % del peso requerido.
- q) Limpie cualquier derrame de producto usando una aspiradora y un paño húmedo para remover el polvo más fino.

r) Lave y seque los recipientes de muestreo y colóquelos nuevamente en el Pascall.

➤ **ELABORACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE DETERGENTE.**

La solución de detergente que se utilizó en las pruebas, fue acondicionada a las condiciones de concentración de detergente utilizadas en Perú, con el propósito de reproducir a cabalidad todas las variables involucradas en el proceso de formación de espuma. Para el caso de Perú, se utiliza en promedio una concentración de detergente de 7500 ppm. por carga de lavado, incluyendo los re-usos. Para ajustar la solución a dicho valor, se utilizó la siguiente ecuación:

$$D = \frac{C}{1000} \cdot V \quad (\text{XII})$$

Una vez determinada la cantidad de detergente a agregar, se procede al mezclado de la solución:

a) Se llena un beaker de 2 l. con agua hasta que el menisco del líquido toque la marca de 400 ml.

b) Se coloca el beaker sobre la plancha de agitación y se introduce la pastilla magnética.

c) Se enciende la agitación a un valor medio y luego que la rotación de la pastilla se haya estabilizado se procede a aumentar la velocidad del agitador.

d) Se adiciona la cantidad calculada de detergente (para 400 ml. son 3 g.).

e) Se mantiene la agitación de 10 a 15 min. o hasta que el detergente este completamente disuelto.

## **6.2 PRUEBA DE ESPUMADO EN LOS CILINDROS GIRATORIOS.**

Para la realización de las pruebas de espumado se utilizará el equipo de Cilindros Giratorios descrito en la sección de “Descripción de Equipos”, así como 1 cilindro graduado (500 ml) y un embudo. El proceso para las pruebas de espuma se describe a continuación:

a) La muestra acuosa de detergente previamente homogeneizada se trasvasa al cilindro graduado con la ayuda del embudo hasta que el menisco marque 300 ml.

b) El contenido del cilindro graduado es trasvasado (de nuevo con la ayuda del embudo) al cilindro correspondiente del equipo, evitando la generación de espuma por choque contra las paredes del cilindro.

c) El procedimiento descrito en los puntos a) y b) se repite hasta obtener la cantidad de replicas de la prueba que se desee.

d) Los cilindros son cerrados con sus respectivas tapas.

e) Luego, los cilindros son colocados en el equipo en sus bases respectivas, y ajustados con el tornillo de presión.

f) Se enciende el equipo en el interruptor de On-Off.

g) Se fijan el número de revoluciones deseadas en el visor digital del tablero.

h) Una vez establecido el número de revoluciones, se pulsa el interruptor de reset que dará inicio a la rotación.

i) Para la toma de medidas de espuma, una vez culminadas las revoluciones se utiliza una regla para tomar medida de la cantidad en centímetros de agua y de agua y espuma. A partir de estos valores se

obtiene la altura en centímetros de espuma. La lectura debe hacerse desde el fondo del cilindro hasta el menisco de la espuma.

j) Luego se resetea de nuevo el equipo para así lograr obtener el perfil de la espuma a través del tiempo y el número de revoluciones aplicadas.

Conociendo ahora el perfil de espumado para los detergentes se puede conocer el número de revoluciones adecuadas para lograr la mayor sensibilidad en el método. En este punto se utilizó la data generada para ajustar el número de revoluciones del equipo a las adecuadas para así simular el proceso de disolución de detergente, así como una buena discriminación entre los detergentes muestreados.

### **6.3 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL MÉTODO PARA RE-USO.**

Para determinar la factibilidad del método con respecto a la condición de re-uso, pruebas preliminares fueron realizadas para así obtener un perfil de espuma que simule las condiciones de Perú.

Primero, se realizó una mezcla de sucios artificiales (sucio orgánico artificial y sucio inorgánico artificial) para simular condiciones de sucio corporal y sucio del medio ambiente. La mezcla se realizó en la siguiente proporción:

- Sucio Orgánico Artificial: 20 gramos.
- Sucio Inorgánico Artificial: 1,3 gramos.

La mezcla se efectuó con agitación manual sobre una plancha de calentamiento, para garantizar que todo el sucio orgánico (el cual tiene



aparición de manteca) se derrita y se mezcla con el sucio inorgánico. Luego de obtener el sucio orgánico y el inorgánico mezclados, se procedió a la evaluación del sistema a condiciones de re-uso (adición de sucio).

A partir de la solución de sucio, se toman para cada adición 20 gotas, las cuales fueron añadidas en los cilindros a cada 40 revoluciones, en cada adición la altura de la espuma será medida. Con estos resultados, se obtuvo el perfil de espuma con re-uso, la cual evidencia el efecto del sucio en la altura de la espuma.

#### **6.4 DETERMINACIÓN DE LAS ETAPAS DEL LAVADO Y CANTIDAD DE CARGA EN CADA ETAPA.**

Para poder definir las etapas de lavado, se utilizó información estadística de la caracterización del sucio en una carga general de lavado. En estudios recientes realizados por Procter & Gamble, se ha determinado la siguiente proporción de sucio en la carga de lavado:

- Manchas por Hobbies o Estilo de Vida: 5%.
- Manchas producidas por el ambiente: 10%.
- Manchas procedentes de productos aplicados a la piel: 5%.
- Manchas accidentales: 10%.
- Manchas de sucio corporal: 70%

A partir de estos valores, se pueden asociar algunos valores para comodidad en la elaboración del sucio, por ejemplo las manchas por hobbies, ambiente, productos aplicados y accidentales, pueden agruparse en un mismo renglón y obtener así dos grupos fundamentales: 70% manchas de sucio corporal y 30% de manchas del día a día.

Una vez determinada la relación de sucio en la carga, es necesaria la elaboración de manchas para simular estas condiciones, tanto desde el punto de vista de la naturaleza de las manchas y su similitud con las condiciones peruanas, hasta el porcentaje de cada una de ellas que debe existir en la carga de lavado.

Se escogieron cuatro manchas diferentes que cumplen con los renglones definidos: 1 mancha de Aceite comestible usado, 1 mancha de arena, 1 mancha de sucio inorgánico artificial y 1 mancha de sucio orgánico artificial. Estas manchas fueron elaboradas en trozos de tela (Algodón 100%) con la ayuda de moldes especiales y la utilización de esponjas como medio de impregnación. A continuación se presentan las manchas elaboradas.

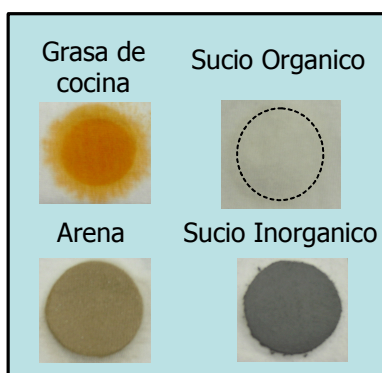


Figura 27: Manchas elaboradas para simular el comportamiento de sucio peruano

Para calcular el porcentaje de sucio de la carga, una vez elaboradas las manchas, se pesaron veinte (20) replicas aleatorias, tomando valores de la tela sin mancha y luego con mancha, donde la diferencia indicó la cantidad en gramos de sucio por tela.

Una vez realizado este pesaje, para cada mancha en cada replica, se procede a calcular la cantidad de telas necesarias para generar la

distribución porcentual necesaria (Ver anexo 12.1). Se obtuvo en ésta etapa que se necesitan: 1 mancha de Aceite comestible usado, 1 mancha de arena, 1 mancha de sucio inorgánico artificial y 1 ¼ manchas de sucio orgánico artificial. Con esta proporción definida se obtuvo la cantidad de sucio para la simulación de cada una de las cargas en el proceso de lavado (lavado y re-uso).

Una vez obtenida la proporción adecuada de manchas para simular el lavado y el re-uso se evaluaron directamente en el método ya optimizado, para simular la condición de sucio en las cargas de lavado.

Pruebas de conductividad y pH fueron realizadas a muestras con la mezcla de sucios artificiales y a las muestras con las manchas, llegando a la conclusión que las manchas son un mejor medio para simular la condición sumamente estresada que se halla en Perú.

Para definir el peso (gramos) que debe poseer la carga de lavado, se debe relacionar con los valores obtenidos por análisis de hábitos realizados previamente en Perú. Se conoce que en Latinoamérica una carga habitual de lavado esta constituida por:

- Ropa de Algodón: 70 %.
- Ropa de Poliéster: 15%.
- Ropa de Polialgodón: 15%.

A partir de estos valores y lo conocido por el análisis de hábitos de Perú, se halló una relación de agua-carga de lavado que reproduzca el comportamiento de la población peruana. Según valores obtenidos de análisis en Perú, la relación agua-carga es de 8:1, pero en el momento de utilizar esta relación en el proceso de lavado no se halló diferencias

significativas entre los detergentes por lo que fue necesario la disminución de esta cantidad a la mitad.

## **6.5 EVALUACIÓN DEL MÉTODO OPTIMIZADO.**

Luego de conocer el perfil de la espuma con adición de sucio y conocer la cantidad de sucio en las cargas de lavado, es necesario evaluar el método para conocer el perfil de espuma de los diferentes detergentes a probar. El procedimiento se debe llevar a cabo de la siguiente forma:

- a) Se procede con los pasos realizados en la parte 1 de este capítulo.
- b) Se preparan las manchas adecuadas al porcentaje que se debe hallar en la carga de lavado (70% manchas de sucio corporal y 30% manchas del día a día), además se preparan las cargas de relleno correspondientes para cada etapa de lavado (70% Algodón, 15% Polialgodón y 15% Poliéster).
- c) Se realiza el procedimiento de la parte 2 de este capítulo, fijándose así el número de revoluciones en 20 para simular la generación de espuma.
- d) Luego de las revoluciones fijadas, se introduce en los mismos la carga de lavado previamente identificada (manchas pesadas y relleno), y se fijan las revoluciones a 280 simulando el tiempo de lavado de las consumidoras en cada etapa de lavado. Se debe medir la altura de la espuma cada 80 revoluciones para así evidenciar cambios en el proceso. *Nota:* el equipo rota a 23 RPM, por lo que 280 revoluciones equivalen a 12 minutos de agitación.
- e) Al culminar las revoluciones, se retira la carga de los cilindros con la ayuda de una pinza, y se introduce la nueva carga para simular el proceso de re-uso de la solución de lavado.
- f) Se fija el equipo en 280 revoluciones (simulación de re-uso).

g) En cada adición, deben ser medidas tanto la altura del líquido en los cilindros como la altura del líquido más la espuma formada.

h) Luego de recopilados los datos, se graficaron utilizando la herramienta de Excel, donde un análisis estadístico fue realizado, para resaltar las diferencias entre varios productos durante las etapas del proceso de lavado.

## **6.6 CÁLCULO DE LA CONCENTRACION MICELAR CRÍTICA DE LAS DIFERENTES SOLUCIONES DE DETERGENTE.**

Una parte importante del proyecto para la obtención de tendencias y análisis de formulación es el cálculo de la Concentración Micelar Crítica (CMC) de las sustancias surfactantes a estudiar. Este proceso se realizó con un Tensiómetro de Superficie (Fisher Surface Tensiomat), previamente descrito en el capítulo N° 4. A continuación se encuentra el procedimiento experimental seguido para medir la tensión superficial:

a) Se deben realizar diluciones de la solución detergente-agua, con el propósito de cubrir con todo el espectro de puntos y así lograr determinar con certeza la concentración adecuada donde se encuentra la CMC. Las diluciones que realizadas fueron: 7500 ppm, 5000 ppm, 2500 ppm, 1000 ppm, 500 ppm, 400 ppm, 300 ppm, 200 ppm y 100 ppm.

b) La muestra debe ser colocada en un envase de vidrio cilíndrico con un diámetro de al menos 45 mm. Los residuos de muestras anteriores, se eliminan del envase utilizando éter o benceno, seguido por varios lavados con acetona y agua, luego el envase de vidrio es sumergido en una solución sulfocrómica. El envase luego debe ser enjuagado con agua de chorro y finalmente con agua destilada.

c) El anillo de platino-iridio debe ser limpiado primero con benceno para eliminar los hidrocarburos, luego debe sumergirse en acetona para eliminar el benceno por evaporación de la misma. Posteriormente, se debe

quemar el anillo en un mechero o con un yesquero con la llama azul para eliminar los hidrocarburos residuales.

d) Curar el envase de vidrio con una pequeña cantidad de muestra a ser estudiada.

e) Llenar el envase de vidrio hasta aproximadamente la mitad de su volumen.

f) Anexar el anillo al ganchillo al final del brazo de nivel del tensiómetro. En este momento el brazo debe estar sujeto.

g) Colocar el envase de vidrio con la muestra en el soporte destinado para ello y luego mover el soporte hasta debajo del anillo.

h) Subir el soporte con la muestra hasta que el anillo este sumergido en el liquido de prueba.

i) El anillo debería estar dentro del líquido cerca de la superficie de manera que el anillo este húmedo. Alrededor de 1/8" de inmersión se considera suficiente. Esto se logra moviendo el soporte con la muestra.

j) El brazo de torsión es ahora suspendido y el instrumento es ajustado a cero lectura. Se ajusta el botón en el lado derecho de la caja hasta que el índice y su imagen estén exactamente alineadas con la marca de referencia en el espejo. Ahora, mover el botón cercano al dial principal en el frente de la caja hasta que el vernier lea cero en la escala de externa del dial.

k) Encender el equipo para que suba el anillo automáticamente.

l) Leer la medida registrada.

m) Bajar el anillo, con la manivela, hasta el punto inicial y repetir la medición.

n) Colocar el anillo en el punto inicial y asegurarlo con el gancho.

o) Bajar el soporte y cambiar la muestra de la misma solución.

p) Repetir la medición dos veces,

q) Sacar un promedio de las cuatro lecturas.

## **6.7 PRUEBAS ADICIONALES: ESTUDIO DE ENJUAGABILIDAD**

Para evaluar la enjuagabilidad de los detergentes se realizaron cuatro pruebas. A continuación se presenta el procedimiento seguido para cada una de las pruebas:

### *Prueba de Fricción:*

Para analizar la sensación que queda en la ropa luego de realizar los enjuagues, se examinó la posibilidad de evaluar esta sensación a través de análisis del coeficiente de fricción de las telas en condiciones similares a las que existen al final de los enjuagues. A continuación se presenta el procedimiento desarrollado para la evaluación de esta propiedad.

- a) Se preparan dos trozos de tela (Algodón al 100%) de 10x10 cm.
- b) Se preparan dos trozos de tela (Algodón al 100%) de 13x20 cm.
- c) Se remoja uno de los trozos de tela de 10x10 cm. y uno de 13x20 cm. en una solución de agua con detergente a 7500 ppm, durante 10 minutos.
- d) Se remoja uno de los trozos de tela de 10x10 cm. y uno de 13x20 cm. en agua durante 10 minutos.
- e) Se escurren todos los trozos de tela durante 1 minuto.
- f) Se preparan los dos primeros trozos de tela en el equipo EJA COMPRESION TESTER (TWING ALBERT). El trozo de 13x20 cm. debe colocarse como base en el equipo y el trozo de 10x10 cm. se coloca sobre el patín de fricción.

g) Se enciende el equipo y se presiona gracias a la ayuda del software el encendido para que empiece a moverse a través de la tela de 13x20 cm.

h) Se repite el procedimiento con las telas restantes.

i) Se procede a tomar los datos y las graficas del equipo para analizarlas.

*Prueba de cilindros giratorios:*

Esta prueba se realizó para analizar si la cantidad de detergente en las telas luego de los enjuagues es suficiente como para producir un perfil de espumado. Se realizó en los cilindros giratorios con las telas obtenidas del método (carga y telas manchadas).

a) Se llenaron los cilindros con 300 ml de agua limpia.

b) Se colocaron las telas manchadas y carga de las pruebas anteriores.

c) Se giraron los cilindros durante 2,5 minutos (55 revoluciones).

d) Se midió la cantidad de espuma y agua en los cilindros con la ayuda de una regla.

*Prueba de conductividad:*

Como otra forma de evaluar la cantidad de detergente que hay en cada solución de enjuague durante todo este proceso, se utilizó la conductividad como forma de medir la cantidad de detergente presentes en cada una de las soluciones de enjuague. A continuación se presenta el procedimiento que se llevo a cabo.

a) Se preparó una solución de 200 ml de agua con detergente a 7500 ppm.



- b) Se cortaron 4 trozos de tela de algodón 100%, en cuadros de 10x 10 cm.
- c) Se prepararon 4 envases con 100 ml de agua limpia cada uno.
- d) Se sumergió uno de los trozos de tela en la solución de detergente durante 10 minutos.
- e) Luego se retira el trozo de tela y se deja escurrir por 10 segundos.
- f) Se traspasa ahora al envase de enjuague y se deja reposar por 2,5 minutos.
- g) Se retira el trozo de tela y se deja escurrir por 10 segundos.
- h) Se traspasa la tela al siguiente envase de enjuague.
- i) Se repiten los pasos f) y g) hasta culminar con todos los enjuagues.
- j) Se mide la conductividad de las soluciones de enjuague.
- k) Se introduce el electrodo y se deja reposar por 1 minuto.
- l) Se limpia el electrodo con agua desionizada y se procede a medir la conductividad del siguiente envase.
- m) El procedimiento debe ser repetido hasta realizar las 4 replicas de cada detergente a probar.

*Prueba de Tension Superficial:*

Para corroborar los resultados obtenidos anteriormente con el método de conductividad, se realizó la medición de la tensión superficial de las diferentes soluciones de enjuague obtenidas. Cada una de las soluciones fue medida en el Tensiómetro de Superficie Fisher 21, siguiendo el procedimiento descrito para el cálculo de la Concentración Micelar Crítica en la parte 6.6 de este capítulo.

## *Capítulo III*

# *Resultados y Discusión*



## 7. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las diferentes pruebas exploratorias y finalmente de la aplicación del método diseñado para la evaluación del perfil de espuma de diferentes detergentes.

Se conoce que el desarrollo de este proyecto radica en la situación encontrada en Perú, donde un cambio en la formulación del detergente generó descontento en la población y en su aceptación por el mismo. Esta situación se observó mediante un análisis cuantitativo para evaluar la preferencia del consumidor. El análisis consistió en la realización de pruebas con consumidoras, donde de una base de 300 participantes se evaluó qué opinaban de tres productos diferentes (Magia Blanca Previous, LCP + y la competencia Sapolio) sin conocer realmente cuál producto era cual (Prueba Ciega). Este tipo de prueba es extensa y se tocan atributos del detergente como: limpieza, apariencia, aroma, espuma, etc. conociendo así cuales son los atributos de un detergente que el consumidor prefiere o rechaza. A continuación se presentan los resultados obtenidos en Perú de esta prueba en cuanto a espuma:

Tabla N°2: Análisis cuantitativo de preferencia de la espuma en Perú

<b>Etapas del lavado</b>	<b>Sapolio (a)</b>	<b>Magia Blanca Previous (b)</b>	<b>LCP + (Low Cost Platform) (c)</b>
<b>Cantidad de espuma al Disolver</b>	78	<b>84ac</b>	76
<b>Cantidad de espuma al Restregar</b>	77	<b>82ac</b>	76
<b>Cantidad de espuma al Lavar</b>	76	<b>80c</b>	75
<b>Cantidad de espuma al Enjuagar</b>	78c	<b>77c</b>	70
<b>Evaluación General</b>	61	<b>64c</b>	57

En la Tabla N° 2 se puede observar las preferencias de las consumidoras en cuanto a espuma. Se nota que Magia Blanca Previous (antigua formulación de Magia Blanca) posee superioridad sobre Sapolio y LCP+ en las diferentes etapas de lavado donde la espuma cumple un papel importante. Las letras a y c al lado de los números están relacionadas con el producto sobre el cual se tenga una diferencia significativa al 90% de confiabilidad. Estos resultados no están en vía con lo que debía suceder ya que la nueva formulación de Magia Blanca (LCP+) debía mantener la misma calidad y cantidad de espuma que el Magia Blanca Previous en todas las etapas de lavado, para que de esta forma no hubiese ningún tipo de impacto en la preferencia del consumidor.

La compañía Procter & Gamble, hizo evaluaciones del perfil de espuma de esta nueva formulación (LCP+) antes de lanzarla al mercado, encontrando una diferencia no significativa entre los productos como para inferir un desempeño pobre en cuanto a espuma. El problema de los resultados de estas pruebas iniciales, es que no se hicieron simulando las características de Perú en cuanto a los hábitos de lavado, ya que se evaluaron en lavadoras a máquina y sin la aplicación del re-uso de la solución de lavado. Para satisfacer esta necesidad la elaboración de un nuevo método fue necesaria.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas preliminares que permitieron la optimización de un nuevo método para la evaluación de espuma.

### **7.1 Evaluación del perfil de espuma en relación con el número de revoluciones.**

Luego de preparar las soluciones de detergente a las condiciones requeridas para Perú (Dureza=16 gpg y Concentración=7500 ppm), se

procede a evaluar el perfil de espumado en función del número de revoluciones (Ver Capítulo II). A continuación se presentan los resultados obtenidos.

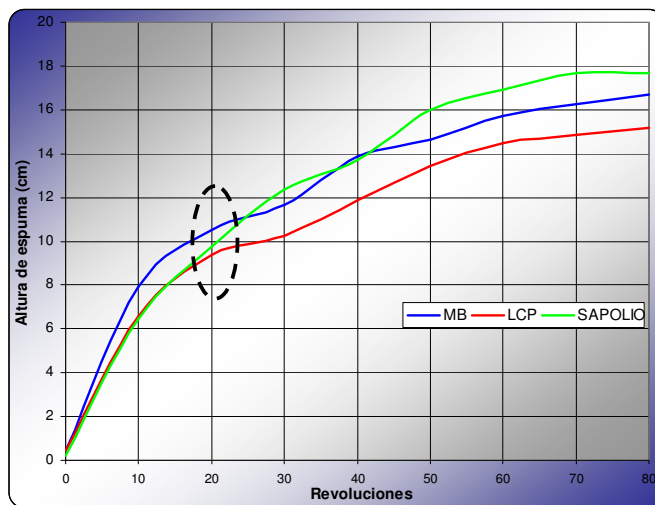


Figura 28: Altura de espuma en función del número de revoluciones

En la Figura 28 se observa el perfil de espumado de los tres detergentes muestreados, donde Sapolio (producto de la competencia) posee ventajas sobre los detergentes de P&G, a un nivel mayor de revoluciones. Se observa también, que desde las 10 a las 40 revoluciones Magia Blanca Previous y Sapolio poseen un perfil de espuma similar con una pequeña ventaja para Magia Blanca Previous en el momento de la disolución. Para los consumidores el momento de la disolución es de suma importancia y este proceso, para ellos, no debería tardar más de 20 o 30 segundos, por lo cual un producto que en ese punto posea un mayor nivel de espuma es concebido como mejor disuelto.

Para simular el comportamiento del consumidor y adaptarlo a las variables del método, se ha escogido un nivel de revoluciones para la etapa de disolución de 20, ya que en este punto se encuentra un nivel alto de discriminación entre los productos y semejanza en el tiempo que el consumidor obtiene esta diferenciación. Para 20 revoluciones se tiene un

tiempo de 55 segundos aproximadamente. *Nota:* no se tomaron 10 revoluciones (25 segundos) ya que a pesar de ajustarse al comportamiento del consumidor con respecto al tiempo, no se encuentra discriminación entre los productos, no ajustándose a lo encontrado mediante el análisis cuantitativo de preferencia.

## **7.2 Evaluación del nivel de sucio y carga en las etapas de lavado y re- uso.**

Para ajustarse al comportamiento del consumidor se deber replicar la condiciones de sucio y cantidad de carga de lavado. Para lograr la cantidad de sucio indicada se realizaron pruebas con Sucio Artificial y Manchas sobre telas.

### *Pruebas con Sucio Artificial:*

A continuación se presentan los resultados obtenidos en cuanto al perfil de espuma para Magia Blanca Previous y LCP+.

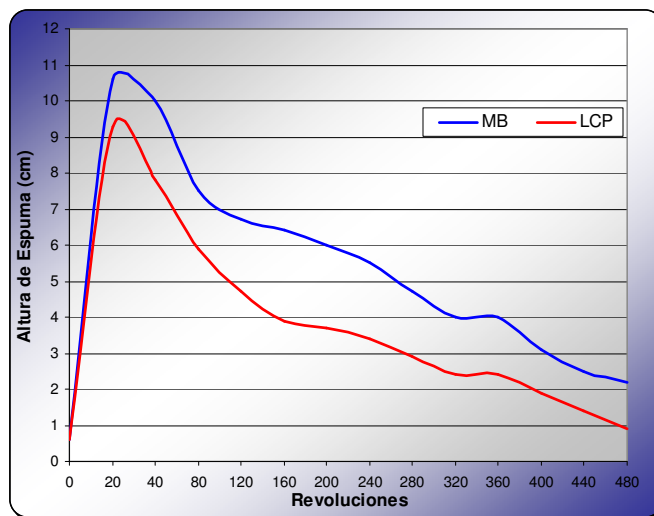


Figura 29: Influencia del sucio artificial en el perfil de espumado de MB y LCP+.

En la Figura 29 se tiene el perfil de espuma de los productos P&G con la adición de sucio artificial. El sucio del tipo graso cumple la función de inhabilitador, impidiendo o reduciendo su generación debido a su colocación en la interface reduciendo el equilibrio producido por la adsorción de monómeros de surfactante en la misma. El sucio del tipo mineral, reduce el nivel de generación de espuma debido a que atrapa a los monómeros libres de surfactante por sustitución del metal alcalino ( $\text{Na}^{+2}$ ) de los mismos, dejando así menor cantidad de monómeros libres para la adsorción en la interface, disminución de la tensión superficial y por ende en la generación de espuma.

*Pruebas con Manchas sobre telas:*

Luego de probar la adición de sucio artificial se decidió utilizar el sucio en manchas para así simular mejor el comportamiento del consumidor. Por lo que se elaboraron 4 manchas para cumplir con la composición típica de una carga de lavado. A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de conductividad para la escogencia del medio adecuado para la adición de sucio.

*Pruebas de Conductividad y pH:*

Para asegurar que tanto la composición como la cantidad de sucio en la carga sean correctos y acorde con las condiciones peruanas, se realizaron pruebas de conductividad y pH para determinar el nivel de sucio que se manejó. El nivel de sucio fue comparado con pruebas previas realizadas en la compañía Procter & Gamble donde mediante el conocimiento de la conductividad y del pH se puede conocer el nivel de sucio de una carga en términos de: muy fuerte, fuerte, normal y ligero.

De las pruebas realizadas anteriormente en a compañía Procter & Gamble para la caracterización del sucio se tiene la siguiente correlación:

$$\text{Nivel Estimado de Sucio} = 14.7 - 0.75 * (\text{pH} / \text{Conductividad}) \quad (\text{XIII})$$

Esta correlación fue generada gracias a la utilización de muestras de consumidores, de donde se pudo obtener un perfil de sucio de carga, como el que se observa a continuación:

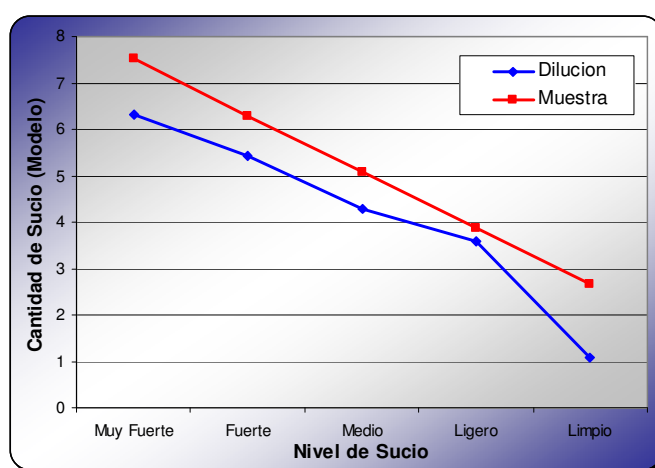


Figura 30: Modelo experimental para el calculo del nivel de sucio en una carga de lavado.

Se realizaron las pruebas de conductividad y pH para la carga de sucio elaborada con sucio artificial y para la carga de sucio elaborada con las manchas sobre tela. Al final se obtuvo:

Tabla N° 3: Conductividad y pH de la carga de sucio elaborada con sucio artificial y para la carga de sucio elaborada con las manchas sobre tela

Muestra	Sucio Artificial		Manchas sobre tela	
	Conductividad (mS/cm)	pH	Conductividad (mS/cm)	pH
1	0,792	7.75	0,879	8.15
2	0,794	7.76	0,882	8.21
3	0,793	7.75	0,888	8.32



Continuación Tabla N° 3: Conductividad y pH de la carga de sucio elaborada con sucio artificial y para la carga de sucio elaborada con las manchas sobre tela

<b>4</b>	0,790	7.77	0,885	8.27
<b>Promedio</b>	0,792	7.76	0,884	8.24
<u>Modelo de sucio estimado</u>	<b>7.36</b>		<b>7.71</b>	

De acuerdo con la Tabla N°3 y siguiendo el modelo experimental elaborado previamente en la compañía se puede decir que el sucio que se está utilizando en ambas pruebas esta acorde con lo conocido de Perú, donde se sabe que el clima árido y el tipo de trabajo de la población generalmente implica un sucio *muy fuerte* en las cargas de lavado promedio. La conductividad de una solución es directamente proporcional a la cantidad de electrolitos que haya en la misma, por lo que un nivel mayor de conductividad implica una mayor cantidad de sucio particulado en la solución de lavado.

Por otra parte, por motivos de comodidad se escogió como vía de sucio las manchas sobre tela, ya que simplifican el proceso de adición de sucio y simulan mejor el comportamiento del sucio en una carga de lavado, debido a la tasa de desorción del sucio de las fibras.

### **7.3 Definición de la cantidad y la composición de la carga promedio a utilizar:**

#### *Cantidad de Carga de lavado:*

Siguiendo en tono con la simulación de las condiciones actuales de lavado en Perú, otro aspecto importante es la cantidad de carga utilizada por litro de agua, ya que la escasez del agua en estas regiones es un factor de suma importancia en el proceso de lavado.

En Perú la relación agua-carga es de 8:1, por lo cual se debe ajustar este parámetro a la prueba. Una vez realizada la prueba con la cantidad prevista de carga (para 300 ml de solución se necesitan 37,5 gramos de carga), no se hallaba discriminación entre los productos debido al exceso de telas que rompía la espuma reduciendo las posibilidades de generación. En la siguiente figura se nota como la cantidad de carga hace imposible la diferenciación entre los detergentes.

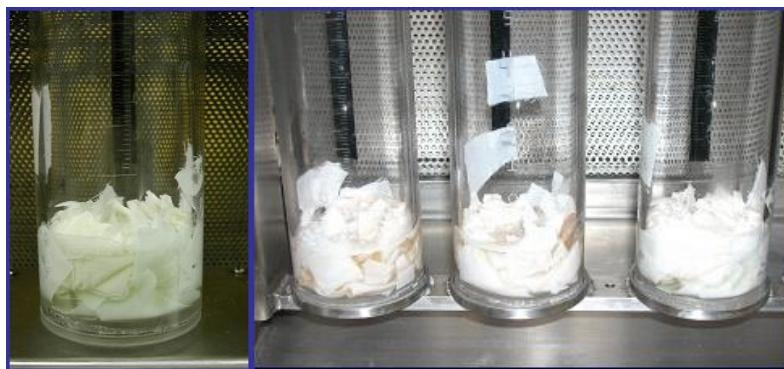


Figura 31: Lavado con MB, LCP+ y Sapolio utilizando la relación de agua-carga de 8:1.

Para motivos de la prueba se decidió escalar la cantidad de carga a la mitad y así dejar suficiente espacio libre para la formación de espuma, logrando diferenciación entre los niveles de los diferentes detergentes, en este caso Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio. A continuación se presenta la nueva cantidad de carga y como se observó el perfil de espuma en los cilindros del equipo.



Figura 32: Lavado con MB, LCP+ y Sapolio utilizando la relación de agua-carga a la mitad.

*Composición de la carga de lavado:*

Para asegurar que se esta siendo fiel al consumidor, es necesario que la cantidad de carga además de ser precisa posea la composición promedio de Latinoamerica, donde gracias a las modas y el comercio las diferencias de las telas entre un país y otro son cada vez más sutiles. Conociendo en promedio que la carga de ropa latinoamericana está compuesta por: 70% Algodón, 15% Polialgodón y 15% Poliéster, se puede definir la cantidad de cada una de las telas que nuestra carga debe poseer. A continuación se presenta la cantidad en gramos de telas que deben agregarse en el proceso de lavado y re-uso.

Tabla N°4: Composición y cantidad de tela para una carga de lavado del método.

<i>Tipo de Tela</i>	<i>Composición (%)</i>	<i>Cantidad (g)</i>
<b>Algodón</b>	70	12,3
<b>Polialgodón</b>	15	2,5
<b>Poliéster</b>	15	2,5

#### 7.4 Evaluación del método optimizado y correlación con análisis cuantitativo de preferencia.

##### Método Optimizado:

Una vez modificadas todas las variables necesarias para la evaluación de los detergentes, se procede a la aplicación del método ya optimizado, donde se obtuvo el siguiente perfil para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio.

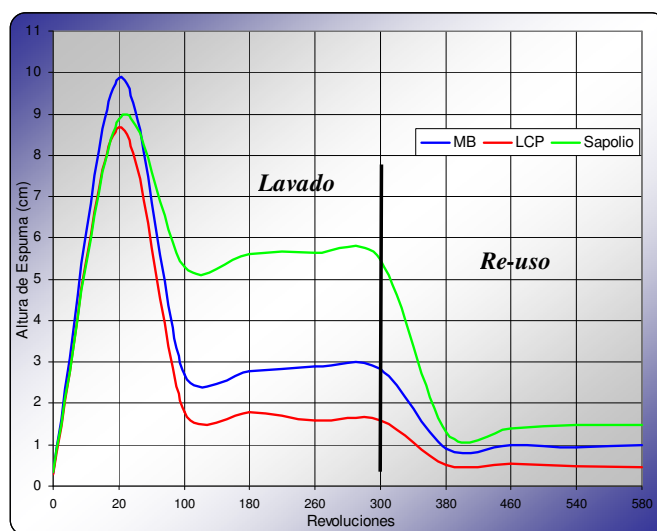


Figura 33: Perfil de Espuma para MB, LCP y Sapolio bajo condiciones relevantes para el consumidor

En la Figura 33 se observa el perfil de espuma encontrado para los principales detergentes de Perú. Se pueden ver en cada una de las etapas diferencias significativas entre los productos, debido a las diferencias encontradas en su formulación (Ver Anexo 12.2). A 20 revoluciones (etapa de generación) se observa que Magia Blanca Previous posee el perfil de espuma más alto de los tres detergentes, luego de 100 a 300 Revoluciones (etapa de lavado) se nota que Sapolio posee un perfil significativamente mayor que Magia Blanca Previous y LCP+, sin variaciones durante la etapa. Luego en la etapa de re-uso (300 a 580 revoluciones) se observa el mismo

comportamiento entre los detergentes observado durante la etapa de lavado, con un nivel de espuma mayor para Sapolio, seguido por Magia Blanca Previous y luego LCP+.

El comportamiento en el perfil de los detergentes puede ser explicado desde el punto de vista de formulación. En la etapa de generación (20 revoluciones) Magia Blanca Previous posee una altura de espuma significativamente mayor a los otros dos detergentes. Esta diferencia recae básicamente en el sistema de surfactantes que poseen estos detergentes, ya que Magia Blanca Previous posee un nivel alto de surfactante aniónico y menos de la mitad de la cantidad de surfactante noiónico que posee LCP y Sapolio, además posee una pequeña parte de surfactante catiónico a diferencia de los otros dos detergentes. Los surfactantes noiónicos se comportan como inhibidores de espuma provocando un efecto depresivo en la generación de la misma, a diferencia de los surfactantes catiónicos que ayudan a los surfactantes aniónicos en la formación de espuma al reducir las repulsiones entre las moléculas de surfactante aniónico, logrando así un mayor equilibrio en la interface agua:aire.

En este caso, Magia Blanca posee un perfil de espuma mayor durante la generación gracias a poseer el nivel más bajo de noiónico y el nivel más alto de catiónico (Ver Anexo 12.2). El surfactante noiónico lo que produce en LCP+ y Sapolio es una disminución del perfil de espuma durante la generación debido a desestabilizaciones en la interface agua:aire (al haber gran cantidad de moléculas de noiónico disminuye el efecto tensoactivo en la interface) y a la gran afinidad de este tipo de surfactantes con el medio acuoso, haciendo que al inicio de la formación de la espuma estas moléculas tiendan a desaguar hacia la solución madre promoviendo el drenaje del líquido de las lamellas.

Durante las etapas siguientes se observa que Sapolio posee un perfil mayor de espuma de casi 3 cm. por encima de Magia Blanca y de 5 cm. por encima de LCP+. Esta gran diferencia recae en la cantidad de surfactante aniónico que posee, ya que a pesar que durante la generación el efecto del aniónico fue solapado por el efecto del noionico, a medida que se logra disolver mejor el producto gracias a la agitación de los cilindros las moléculas de surfactante logran disminuir con mayor eficiencia la tensión superficial y con esta la cantidad de espuma aumenta.

Otro punto importante de la formulación, es la cantidad de secuestrador de dureza (Tripolisfosfato de Sodio), mayor en Sapolio que en los otros dos productos. El secuestrador de dureza ayuda a encapsular y eliminar los iones libres de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  que se encuentran en el agua, evitando así que las moléculas de surfactantes tiendan a tomar el papel de secuestradoras, perdiendo así eficacia tanto en el proceso de limpieza como en la formación de espuma. En LCP+ y Magia Blanca, existen menos moléculas libres de surfactante para la formación de espuma, reduciendo así su capacidad espumante.

En la Figura 33, también se puede observar una disminución del nivel de espuma entre el lavado y el re-uso, siendo ésta más dramática en el caso de Sapolio y menos estrepitosa para LCP+ y Magia Blanca Previous. Esta disminución se debe a la adición de sucio, el cual se establece entre las lamellas desestabilizando la interface agua:aire, y produciendo así ruptura de las burbujas. Además, el surfactante noiónico como se había mencionado antes, induce el drenaje del líquido de las lamellas hacia la solución, provocando la ruptura de las burbujas y con ello la disminución de la cantidad de espuma en la solución de lavado.

Correlación con análisis cuantitativo de preferencia:

Al principio del capítulo, se habla acerca del análisis cuantitativo de preferencia realizado con consumidores en Perú, donde se tiene preferencia absoluta en el atributo de espuma para Magia Blanca Previous (Ver Tabla N°2).

Para relacionar el enfoque técnico con el análisis cuantitativo de preferencia se debe conocer cuales son los parámetros de la espuma que el consumidor evalúa durante el proceso de lavado. Para los consumidores peruanos, la espuma es un factor de gran importancia en el proceso de lavado siendo ésta indicativa de limpieza y efectividad del detergente. A continuación se presentan los factores de importancia en cuanto a espuma, durante cada una de las etapas del lavado.

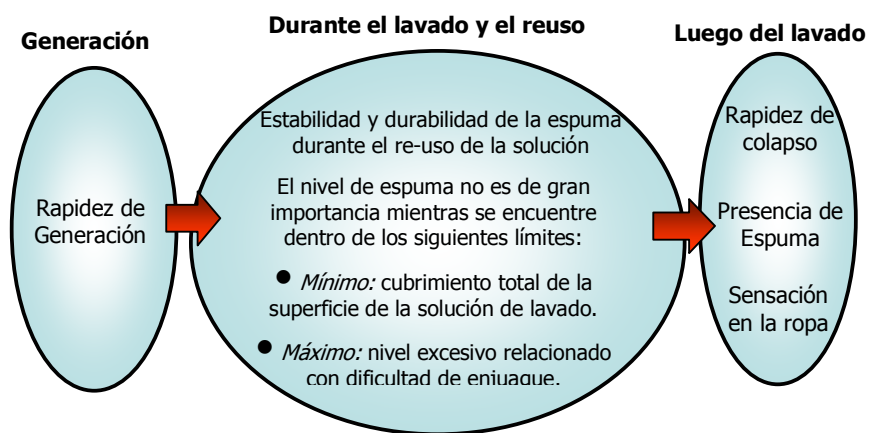


Figura 34: Factores de aceptación de la espuma durante las etapas del proceso de lavado

Conociendo lo que el consumidor espera de un detergente en cuanto a espuma, se pueden realizar las correlaciones necesarias entre los resultados técnicos y el análisis cuantitativo.

Siguiendo con los resultados obtenidos con el método optimizado y el análisis cuantitativo, se conoce que el perfil de espuma deseado es el

perfil obtenido para Magia Blanca Previous, donde una mayor cantidad de espuma durante la generación es indicativo de la eficiencia y capacidad espumante del detergente. En las etapas de lavado y re-uso, se observa que el nivel de espuma es importante y se encuentra limitado por dos bordes: un *mínimo*, suficiente espuma como para cubrir la solución de lavado y un *máximo*, donde una cantidad de espuma excesiva connota problemas en la etapa de enjuague.

Para tener una idea clara de lo que ocurre en la evaluación de detergentes granulares en Perú, se elaboró un modelo predictivo basado en la relación existente entre la aceptación de los consumidores por Magia Blanca Previous y el perfil de espuma obtenido para éste con el Método de Cilindros Giratorios, y con este modelo poder definir la cantidad de espuma deseada durante las etapas de lavado.

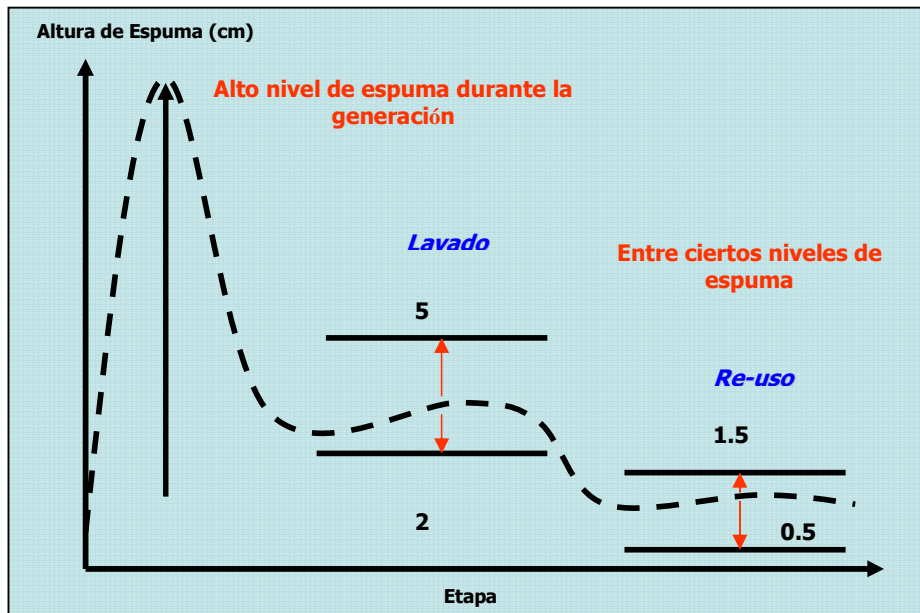


Figura 35: Modelo predictivo para la evaluación de espuma en las diferentes etapas de lavado

Obteniendo el modelo predictivo que servirá de guía para nuevas formulaciones, en la siguiente parte de este capítulo se estarán evaluando



tres nuevas formulaciones y cuatro productos que se encuentran actualmente en el mercado peruano para así comprobar su posicionamiento en el mercado.

### **7.5 Evaluación de nuevas formulaciones y productos del mercado peruano**

#### Nuevos prototipos:

Luego de los resultados obtenidos con la nueva formulación LCP+ en Perú, se elaboraron tres nuevos prototipos para a menor costo lograr los mismos beneficios obtenidos en la aceptación de los consumidores que los obtenidos con Magia Blanca Previous en análisis cuantitativos. Los tres nuevos prototipos llamados *LCP1*, *LCP2* y *LCP3*, fueron testeados con el método desarrollado y comparados con el modelo predictivo (perfil aproximado de Magia Blanca Previous). A continuación se presentan los resultados obtenidos.

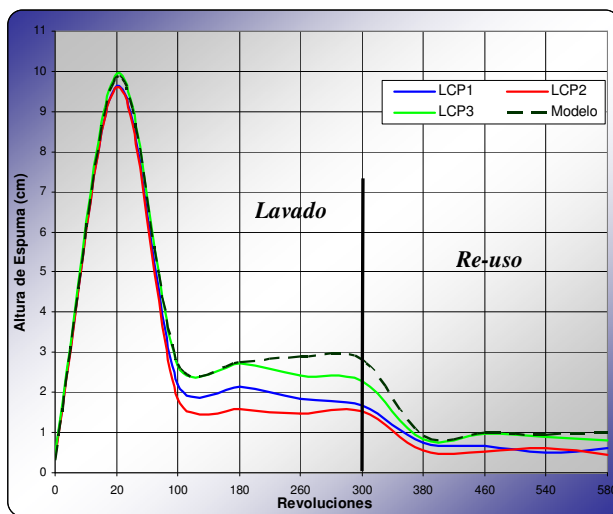


Figura 36: Perfil de espuma para LCP1, LCP2 y LCP3 en comparación con el modelo predictivo de aceptación.

En la Figura 36 se observa el perfil de espuma para LCP1, LCP2 y LCP3 y su comparación con el modelo predictivo de aceptación. Se puede notar en el gráfico que los tres prototipos poseen un perfil bastante similar con diferencias entre ellos de 1 a 2 cm., sobre todo en la etapa de lavado donde se observa la mayor discriminación entre los tres productos. El prototipo que más se acerca al modelo predictivo elaborado es *LCP3*, esto radica en la estructura de su formulación en la cual posee un alto nivel de surfactante aniónico (mayor que LCP1 y el LCP2) y el nivel mas bajo de surfactante no iónico que reduce sus posibilidades de drenaje a la solución madre promoviendo el colapso de la espuma (Ver Anexo 12.3). Otro factor de importancia que se debe observar, es que la presencia de surfactante catiónico en el perfil de espumado de Magia Blanca Previous (modelo predictivo) genera mayor estabilidad en la etapa de lavado debido a las interacciones existentes entre las moléculas de surfactante aniónico y catiónico. Cuando las moléculas de surfactante aniónico se distribuyen a lo largo de la interface agua-aire, existe una fuerte repulsión debido a la interacción de sus cabezas cargadas negativamente, el papel del surfactante catiónico en estos casos es distribuirse en la interface disminuyendo las repulsiones entre las moléculas de surfactante aniónico, logrando así un mejor empaquetamiento de las moléculas en la interface y por ende generando una mayor estabilidad de la espuma formada.

Al carecer de surfactante catiónico, el surfactante no iónico juega el papel del catiónico, tratando de disminuir las repulsiones entre las moléculas de surfactante aniónico, que solas producen una espuma descontrolada y con poca textura. La desventaja del surfactante no iónico es que al no poseer carga no disminuye las repulsiones tan exitosamente como lo hacen los surfactantes catiónicos (cargados positivamente), además debido a su estructura sumamente polar (cuando se habla de *Alcoholes Etoxilados*) poseen gran afinidad con otro medio polar de gran importancia, *el agua*, promoviendo así el drenaje hacia la solución madre debilitando la

estabilidad y el equilibrio de las moléculas de surfactante en la interface agua-aire.

*Formulaciones actuales de Perú:*

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de diferentes detergentes que se encuentran actualmente en el mercado peruano tanto de la compañía Procter & Gamble, como productos de la competencia. Los productos testeados fueron: Ariel, Ace, Opal y Bolívar.

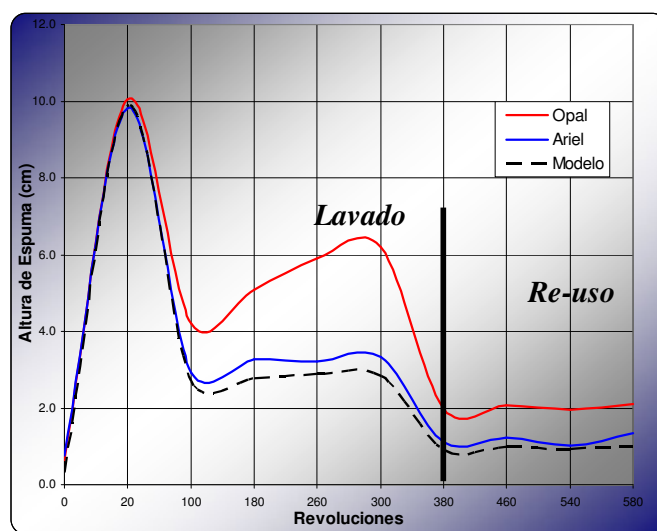


Figura 37: Perfil de Espumado de Opal y Ariel en comparación con el modelo predictivo

En la Figura 37 se observa que el producto de P&G *Ariel*®, posee un perfil similar al modelo predictivo realizado, a diferencia de el producto de la competencia *Opal*, que a pesar de poseer una excelente etapa de generación puede tener problemas en las etapas de lavado y re-uso debido al alto nivel de espuma que como se había discutido antes, los consumidores lo ven reflejado en problemas a la hora del enjuague. Esta gran semejanza con el modelo predictivo permite asegurar que *Ariel*® tendrá una buena aceptación en cuanto a espuma en el mercado peruano.

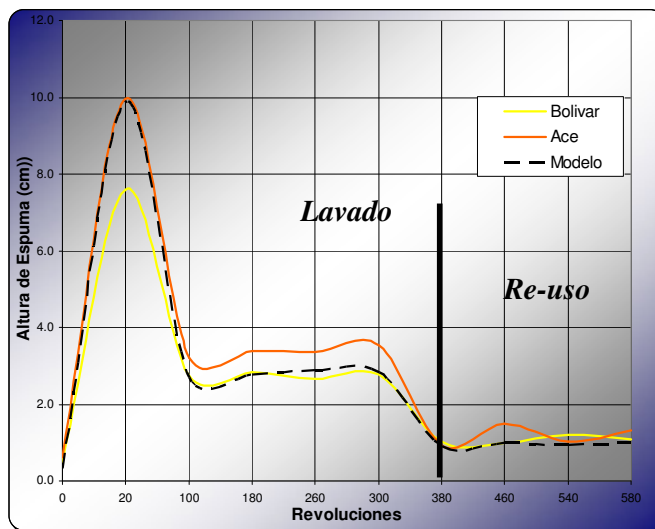


Figura 38: Perfil de Espumado de Bolívar y Ace en comparación con el modelo predictivo

En la Figura 38 se puede observar el perfil de espumado de Bolívar y Ace®, donde se puede observar que Ace® posee grandes ventajas sobre Bolívar en la etapa de generación donde se nota una diferencia en el perfil de espumado de aproximadamente 4 cm., indicando el pobre desempeño que tiene Bolívar en cuanto espuma en la etapa de generación. En las etapas de lavado y re-uso, Bolívar se ajusta de forma similar al perfil de espumado propuesto, a diferencia de Ace® cuyo perfil se encuentra por encima de este modelo por aproximadamente 1 cm. Esta pequeña diferencia entre el perfil de espumado de Ace® y el modelo predictivo, no es significativa debido a que como conocemos de nuestro modelo (Figura 35) el perfil de espuma de un detergente con aceptación en la población peruana, debe encontrarse entre un límite inferior y un límite superior de 2 a 5 cm. respectivamente durante la etapa de lavado.

La diferencia encontrada entre Bolívar y Ace® en sus perfiles, recae en la formulación y el sistema de surfactantes que estos poseen (Ver Anexo 12.4). Ace® posee un nivel más alto de surfactante aniónico que el que posee Bolívar, además de incluir en su formulación surfactante catiónico el cual como se discutió anteriormente ayuda a la formación de la espuma y su

estabilidad durante el proceso de lavado. Además de esta ventaja de Ace<sup>®</sup>, Bolívar posee surfactante no-iónico el cual posee un efecto depresivo en la formación de espuma sobre todo en la etapa de generación, lo que provoca esa gran diferenciación entre los productos durante esta etapa.

### 7.6 Evaluación de la Concentración Micelar Crítica

La Concentración Micelar Crítica es una medida que nos permite estimar la mínima concentración a la cual se hallará un nivel de espuma máximo. El valor de Concentración Micelar Crítica es definido para cada sistema de surfactantes. A continuación se presentan los valores obtenidos de Concentración Micelar para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio.

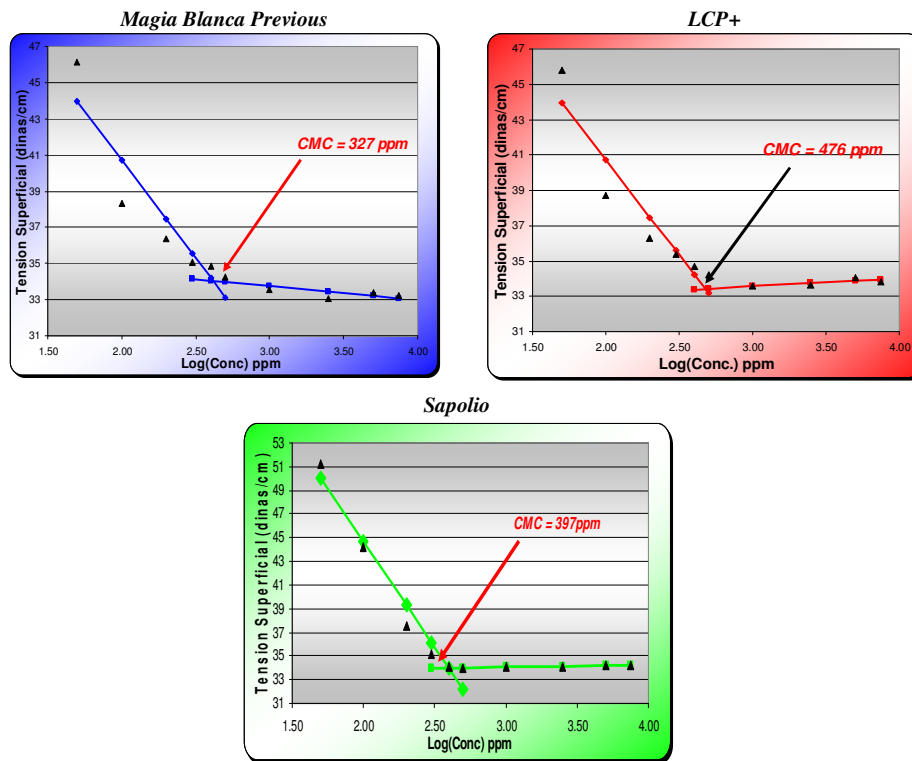


Figura 39: Tensiones Superficiales y Concentraciones Micelares Críticas de Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio.

En la Figura 39 se puede observar el perfil de tensiones superficiales de los principales detergentes muestreados, así como su Concentración Micelar Crítica (Ver Anexo 12.5). Se destaca en la Figura que Magia Blanca Previous posee el menor valor de Concentración Micelar Crítica, seguido de Sapolio y por último LCP+. La Concentración Micelar Crítica depende de la interrelación del sistema de surfactante de un detergente así como de la naturaleza de los demás componentes de la formulación del mismo.

La Concentración Micelar Crítica es la concentración a la cual empieza la formación de micelas en una solución acuosa de surfactante (solución de lavado). Una vez que las moléculas de surfactantes se han adsorbido en la interface agua-aire, empiezan a saturar la solución hasta formar las *micelas*. En la Figura 39 se puede observar que Magia Blanca Previous posee la CMC más baja de los tres detergentes, esto se debe a que el contenido de surfactante catiónico que posee, además de ayudar a la estabilización de las moléculas de surfactante en la interface, disminuye las repulsiones entre las cabezas cargadas negativamente (surfactante aniónico). Esta condición promueve la formación de micelas más rápidamente que si se trabajara con surfactante aniónico solamente.

En cuanto a Sapolio, se tiene que posee una CMC mayor a la de Magia Blanca Previous por 50 ppm. Este detergente posee un alto nivel de surfactante aniónico (mayor que Magia Blanca Previous) y un alto nivel de surfactante no-iónico, lo que hace que la Concentración Micelar Crítica disminuya. Los surfactantes no-iónicos cumplen la función de los catiónicos, al tratar de disminuir las repulsiones entre las moléculas aniónicas, pero no con la misma eficacia ya que no poseen cargas que contrarresten el efecto repulsivo. Otro factor de suma importancia con respecto a los surfactantes no-iónicos es su afinidad con el medio polar, ya que estas moléculas suelen tener un nivel de disolución alto en el medio

acuoso disminuyen las posibilidades de formación de micelas y con ello se produce un aumento en la Concentración Micelar Crítica.

En cuanto a LCP+, se tiene que con el nivel mas bajo de surfactante aniónico y un nivel alto de surfactante noiónico, la CMC de ese detergente aumenta, lo cual se puede traducir como un impedimento en la formación de micelas y por lo tanto en la generación de espuma.

Además de la influencia del sistema de surfactantes sobre la CMC, los demás compuestos del detergente pueden promover o impedir la formación de micelas. Los detergentes que posean mayor cantidad de electrolitos (Secuestradores de Dureza, Fosfatos, etc.) ayudan a la formación de micelas. En el caso de Magia Blanca Previous y Sapolio, los cuales poseen gran cantidad de electrolitos, se observa una CMC menor ya que los iones tienden a estructurarse en la vecindad de la superficie de las micelas produciendo un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas. Este efecto de pantalla favorece la formación de micelas y de manera general se puede decir que la presencia de electrolitos tiende a disminuir la Concentración Micelar Crítica.

En las Figuras 39 y 33 se puede observar que el comportamiento de la Concentración Micelar Crítica, parece estar inversamente relacionado con la rapidez de generación de espuma, donde a medida que disminuye el valor de la Concentración Micelar Crítica mayor es el nivel de espuma del detergente en la etapa de generación. A través de esto se puede inducir que un nivel menor en la Concentración Micelar Crítica, producirá un detergente con ventajas en la etapa de generación.

### 7.6.1 Concentración Micelar Crítica de nuevos prototipos

Para relacionar lo obtenido a través del método de Cilindros Giratorios con la estructura físico-química de los detergentes, se realizó el cálculo de la Concentración Micelar Crítica, a través de mediciones de tensión superficial. A continuación se presentan los resultados obtenidos para *LCP1*, *LCP2* y *LCP3*.

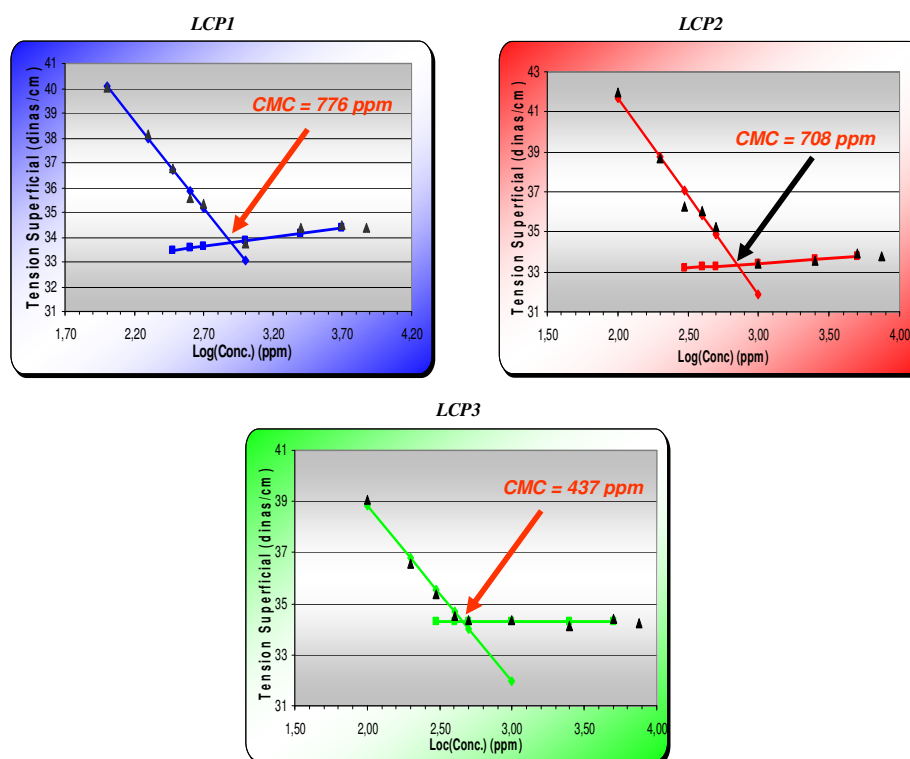


Figura 40: Tensiones Superficiales y Concentraciones Micelares Críticas de LCP1, LCP2 y LCP3

En la Figura 40, se observa el comportamiento de los nuevos prototipos en términos de la Concentración Micelar Crítica (Ver Anexo 12.5). *LCP3* es el prototipo que posee el menor valor de Concentración Micelar Crítica, esto se debe a que posee el nivel más alto de surfactante aniónico y el nivel más bajo de surfactante noiónico de los tres prototipos. Siendo consecuente con lo explicado anteriormente, al poseer el nivel más



alto de surfactante aniónico existen más posibilidades de formación de micelas, y al poseer el nivel más bajo de noiónico la disolución de estas moléculas en la solución madre es mínima, logrando así disminuir las repulsiones entre los grupos hidrofílicos cargados negativamente (surfactante aniónico), por ende promoviendo la formación de micelas.

Los resultados obtenidos se ven relacionados con los valores obtenidos a través del método de Cilindros Giratorios, donde *LCP3* posee un perfil mayor de espumado en la etapa de generación y *LCP2* y *LCP1* poseen un perfil de espuma mas bajo y similar entre ambos. Los valores obtenidos de Concentración Micelar Crítica para *LCP1* y *LCP2* son muy similares con diferencias de 68 ppm. Esta diferencia en estos dos prototipos no genera una diferencia medible entre los valores obtenidos en la etapa de generación, a diferencia de lo que pasaba anteriormente con Sapolio, cuya diferencia de 50 ppm con Magia Blanca Previous era notable en el perfil de espumado. Esta diferencia recae en que Sapolio y Magia Blanca Previous poseen formulaciones con niveles muy diferentes de Fosfatos y Secuestradores de dureza, a diferencia de *LCP1* y *LCP2* donde la base de la formulación permanece prácticamente idéntica, modificando solamente el sistema de surfactantes.

#### **7.7 Validación del Método diseñado:**

Para que el método desarrollado pueda ser aplicado en cualquier localidad Procter & Gamble del mundo, es necesario que esté validado en términos de precisión, reproducibilidad y sensibilidad, según las indicaciones del *Departamento de Aseguramiento de Calidad* de la compañía. La precisión del método se evalúa como cuan cercanos están los valores obtenidos durante la prueba para un mismo operador, la reproducibilidad se evalúa como cuan cercanos son los valores obtenidos para el método utilizando para su evaluación diferentes operarios en

diferentes días, y la sensibilidad se define en este caso, en cuan capaz es el método de diferenciar variaciones en la concentración de detergente. El método será evaluado con el detergente Magia Blanca Previous.

Se realizaron nueve pruebas de precisión obteniéndose en cada etapa nueve valores representativos. El criterio de éxito que se debe alcanzar en este caso fue definido para un error relativo (diferencias significativas relativas) del 15%, el cual se cumplió, por lo que se puede decir que el método está validado en cuanto a *precisión*. A continuación se observan los valores obtenidos para la parte de precisión.

Tabla N°5: Valores obtenidos durante la evaluación de precisión del método.

	<i>Generacion</i>	<i>Lavado</i>				<i>Reuso</i>			
	<i>20 Revs</i>	<i>100 Revs</i>	<i>180 Revs</i>	<i>260 Revs</i>	<i>300 Revs</i>	<i>380 Revs</i>	<i>460 Revs</i>	<i>540 Revs</i>	<i>580 Revs</i>
<b>Operador 1</b>	10,1	2,7	2,9	3,4	3	1,1	1	1	1
	10	2,9	2,8	2,9	2,9	0,9	1,1	1,2	1
	9,6	2,8	3	2,4	2,2	0,9	1	0,9	1,3
	10,1	2,6	3,4	3,3	2,7	0,8	1,1	1,1	1
	9,6	2,5	2,9	2,7	3	1	1,1	0,8	1
	10,3	2,6	2,7	2,9	2,4	0,8	0,9	0,9	0,9
	9,6	2,7	2,8	3	3	0,9	1,2	0,9	1
	9,6	2,8	2,7	2,5	3,4	0,9	0,9	1,1	1,2
	10,1	2,8	2,9	3	2,9	1	1,1	0,9	1
<b>Desv. Std</b>	0,285	0,127	0,212	0,332	0,357	0,097	0,101	0,130	0,124
<b>Mediana</b>	10	2,7	2,9	2,9	2,9	0,9	1,1	0,9	1
<b>Error Relativo (%)</b>	<b>2,8</b>	<b>4,7</b>	<b>7,3</b>	<b>11,4</b>	<b>12,3</b>	<b>10,8</b>	<b>9,2</b>	<b>14,5</b>	<b>12,4</b>

Para el caso de reproducibilidad se realizó la prueba tres veces con tres operadores distintos, para así garantizar que cualquier operario tendrá la misma tendencia en los resultados obtenidos con el método. En este caso el criterio de éxito fue definido a un error relativo de 20%, el cual fue cumplido. El método ahora se encuentra validado en cuanto a *reproducibilidad*.

Tabla N°6: Valores obtenidos durante la evaluación el método para reproducibilidad

	<i>Generacion</i>	<i>Lavado</i>				<i>Reuso</i>			
	<i>20 Revs</i>	<i>100 Revs</i>	<i>180 Revs</i>	<i>260 Revs</i>	<i>300 Revs</i>	<i>380 Revs</i>	<i>460 Revs</i>	<i>540 Revs</i>	<i>580 Revs</i>
<b>Operador 2</b>	9,7	1,7	2,2	2,2	2,3	1,2	1	0,8	1,2
	10	2,7	2,5	3,5	3	1,3	1,2	1,2	1,3
	10,4	2,7	3,7	3,9	4	1,2	1,5	1,1	1,5
<b>Operador 3</b>	9,7	2,4	3,5	2,5	3	1,2	1	1,1	1,5
	9,4	3	3	3	3	1,4	1,1	1,4	1,5
	9,7	2,4	2,5	3	2,1	1,2	1,3	1,3	1,2
<b>Operador 4</b>	10,6	2,7	3,1	3,4	3,4	1,2	1	1,5	1
	10,9	2,6	3,3	3,1	2,9	1,3	1,4	1,5	1
	10,9	2,7	2,6	2,7	2,8	1,2	1,2	1,3	1,2
<b>Desv. Std</b>	0,568	0,364	0,512	0,524	0,557	0,073	0,183	0,224	0,200
<b>Mediana</b>	10	2,7	3	3	3	1,2	1,2	1,3	1,2
<b>Error Relativo (%)</b>	<i>5,7</i>	<i>13,5</i>	<i>17,1</i>	<i>17,5</i>	<i>18,6</i>	<i>6,1</i>	<i>15,3</i>	<i>17,2</i>	<i>16,7</i>

Para la etapa de sensibilidad el método fue probado tres veces con tres diferentes concentraciones para así hallar si el método podía reconocer diferencias en las concentraciones y dar resultados diferentes de acuerdo con el nivel de detergente en la concentración. El criterio de éxito o hipótesis que se debe cumplir en este caso, es que el método debe diferenciar las distintas concentraciones y que el nivel de espuma debe ser mayor a medida que se aumenta la concentración de detergente en la solución. Este criterio de éxito fue satisfecho, por lo que indica que el método se encuentra validado en cuanto a sensibilidad.

Tabla N°7: Valores obtenidos durante la evaluación de sensibilidad del método

	<i>Generacion</i>	<i>Lavado</i>					<i>Reuso</i>			
	<i>20 Revs</i>	<i>100 Revs</i>	<i>180 Revs</i>	<i>260 Revs</i>	<i>300 Revs</i>	<i>380 Revs</i>	<i>460 Revs</i>	<i>540 Revs</i>	<i>580 Revs</i>	
<b>2500 ppm</b>	6,5	1	0,8	0,5	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	
	6	0,8	0,7	0,6	0,8	0,2	0,3	0,1	0,1	
	6,3	1	1	0,9	1	0,2	0,3	0,2	0,1	
<i>Desv. Std</i>	0,252	0,115	0,153	0,208	0,252	0,058	0,058	0,058	0,000	
<i>Mediana</i>	<b>6,3</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	
<b>5000 ppm</b>	9,1	2	1,5	1,5	1,2	0,7	0,6	0,4	0,4	
	9	2	1,3	1,3	1,5	0,6	0,5	0,5	0,5	
	9,4	1,9	1,9	1,5	1,5	0,6	0,5	0,5	0,5	
<i>Desv. Std</i>	0,208	0,058	0,306	0,115	0,173	0,058	0,058	0,058	0,058	
<i>Mediana</i>	<b>9,2</b>	<b>2,0</b>	<b>1,6</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	
<b>7500ppm</b>	10,1	2,7	2,9	3,4	3	1,1	1	1	1	
	10	2,9	2,8	2,9	2,9	0,9	1,1	1,2	1	
	9,6	2,8	3	2,4	2,2	0,9	1	0,9	1,3	
<i>Desv. Std</i>	0,265	0,100	0,100	0,500	0,436	0,115	0,058	0,153	0,173	
<i>Mediana</i>	<b>9,9</b>	<b>2,8</b>	<b>2,9</b>	<b>2,9</b>	<b>2,7</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>1,1</b>	

Para notar mejor los resultados obtenidos durante la validación por sensibilidad se elaboro una grafica, donde se pueden observar los cambios de nivel de espuma entre una concentración y otra.

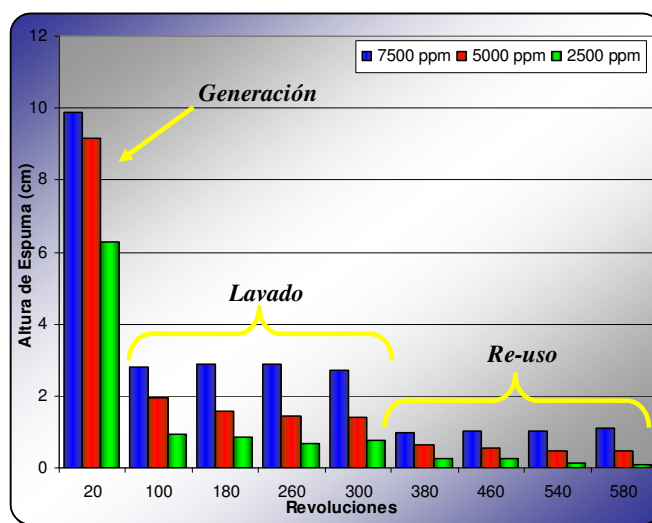


Figura 41: Perfil de espumado para Magia Blanca Previous a 2500, 5000 y 7500 ppm.

Se observa en la Figura 41 que existe una variación fuerte entre los diferentes detergentes, debido a la concentración de ellos en cada solución,

cumpliendo así con la hipótesis de que a medida que aumenta la concentración de detergente (y por ende de surfactante) aumenta el nivel de espuma.

### **7.8 Pruebas Adicionales: Análisis de Enjuagabilidad**

Se observa en la Tabla N°2, que para los consumidores la facilidad de enjuague de un detergente es de suma importancia, ya que esto se traduce en menos consumo de agua y menos estrujado por parte de los consumidores. Actualmente, los métodos para la evaluación de enjuague existentes son prácticamente cualitativos donde el consumidor informa la efectividad del producto en esta etapa.

Como parte adicional al proyecto, se trata de conseguir un método que pueda reproducir la condición de enjuague tal cual como la observan las consumidoras durante el proceso de lavado. Para hallar el método adecuado, se probaron varias posibilidades tales como: pruebas de fricción, pruebas en los cilindros giratorios, pruebas de conductividad y pruebas de tensión superficial. A continuación se presentan los resultados obtenidos en estas pruebas.

#### *Pruebas de Fricción:*

Los consumidores en el momento de evaluar el enjuague, perciben la sensación que deja el detergente en la ropa como un indicativo de cuanto falta por enjuagar y cuando han llegado al final del enjuague. Basándose en este aspecto, se evaluó con ayuda de un equipo del área de empaque EJA COMPRESSION TESTER (TWING ALBERT), el coeficiente de fricción que generaba el roce en una tela completamente humedecida en solución de detergente y una humedecida con solo agua. Esto se realizó para ver la factibilidad de elaborar un método que se basara en medir el coeficiente de

fricción de las telas a medida que se realizan varios enjuagues y así hallar cuantos enjuagues son los necesarios para el consumidor de acuerdo al análisis cuantitativo previamente estudiado. A continuación se encuentran los resultados obtenidos por el software del equipo.

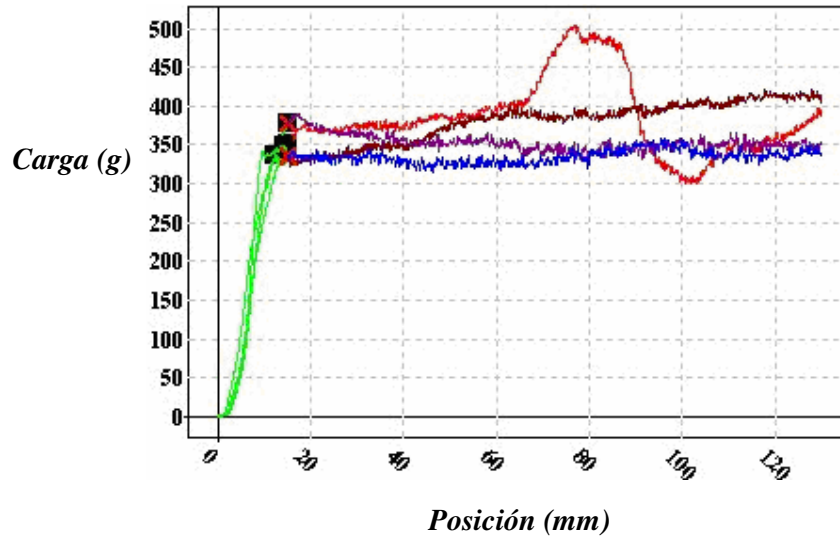


Figura 42: Grafico de Fricción de una tela con detergente y una tela con agua.

Se observa en la Figura 42 que entre las líneas azul y púrpura (telas con detergente) y las líneas roja y marrón (telas con agua), no existe una diferencia significativa entre sus valores, evidenciando la poca sensibilidad del equipo para detectar cambios en la cantidad de detergente que estuviera en la tela. A continuación se encuentran los valores obtenidos en el Coeficiente de fricción para ambos casos.

Tabla N°7: Coeficiente de fricción de las telas con agua y telas con detergente

Sample	Static COF	Kinetic COI ▲
COF PRUEBA DETERG.5	1.749	1.675
COF PRUEBA DETERG.4	1.887	1.766
COF PRUEBA DETERG.3	1.681	1.905
COF PRUEBA DETERG.2	1.754	1.930

Como se puede observar en los valores de coeficiente de fricción, el equipo, como se menciona anteriormente no posee la sensibilidad para

detectar cambios mínimos en la superficie de la tela, por lo que diferencias en las telas en diferentes enjuagues no serán percibidas. Debido a esto, este método es descartado como herramienta para la evaluación del enjuague de un detergente.

*Pruebas con cilindros giratorios:*

A diferencia de la prueba anterior, con este método se quiere medir si la cantidad de detergente presente en la ropa es suficiente como para generar un perfil de espumado. Para ello se utilizaron los cilindros graduados, evaluando el nivel de espuma generado para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio, y ver si se hallaba discriminación entre los resultados obtenidos. Al realizar la prueba se pudo observar que no se encontraba discriminación entre las alturas de espuma obtenidas para los diferentes detergentes, por lo que este método para enjuagabilidad no genera resultados significativos. A continuación se presenta una fotografía de cómo se observa el perfil de espumado en esta etapa para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio.



Figura 43: Representación del perfil de espuma para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio durante la etapa de enjuague.

Pruebas de Conductividad:

Como se había discutido anteriormente, la conductividad permite la medición de los iones libres en una solución, en el caso del enjuague, se pueden medir la cantidad de detergente que existe en una solución de enjuague. Para este método, se realizaron varios enjuagues de telas cargadas de solución con detergente y luego se realizó la medición de la conductividad de dichas soluciones, para así hallar cuanto detergente ha sido retirado de las telas y en cuantos enjuagues se realiza. A continuación se presenta el perfil de conductividad obtenido para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio.

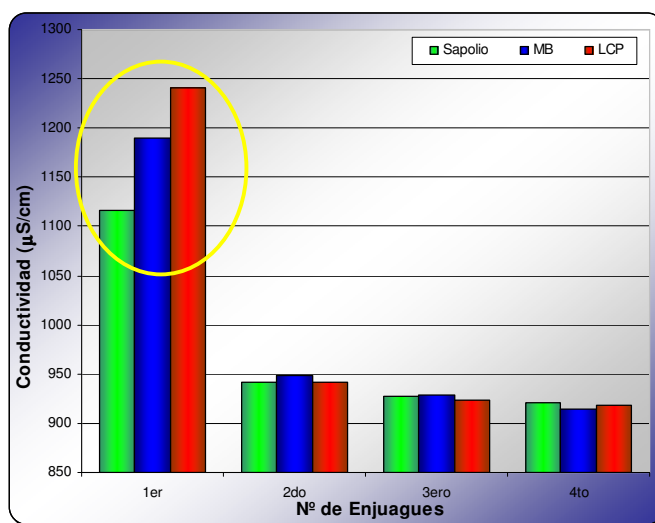


Figura 44: Perfil de Conductividad de Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio

En la Figura 44 se puede observar el cambio de conductividad que existe de un enjuague otro (Ver Anexo 12.6). Se puede destacar que el cambio más importante observado se da del primer al segundo enjuague donde la mayor parte del detergente es retirado. De acuerdo a los valores de conductividad se observa que LCP+ es el detergente que se enjuaga más fácilmente en el primer enjuague, seguido de Magia Blanca Previous y luego Sapolio. El nivel alto de conductividad implica que en la solución



probada existe una mayor cantidad de detergente que en las otras dos. La desorción del detergente de la tela a la solución es más rápido en LCP+ debido al contenido de surfactante noiónico, ya que gracias a su afinidad con medios polares tiende a drenar a la solución en la cual se encuentre más estable desde el punto de vista energético, en este caso el agua de enjuague. Esta desorción también ocurre en Magia Blanca Previous y Sapolio, pero no con la misma efectividad ya que el nivel de surfactante noiónico es menor.

En los enjuagues siguientes no se ve ningún tipo de diferencia significativa entre los productos, teniendo un perfil de conductividades bastante similar entre ellos.

Los resultados encontrados logran captar cierta diferenciación en el primer enjuague del proceso, sin hallar resultados significativos entre los enjuagues siguientes. Este comportamiento no se encuentra en línea con lo encontrado en el análisis cuantitativo de preferencia donde Magia Blanca Previous y Sapolio poseen el mayor puntaje con ventajas sobre LCP+. El método de conductividad logra describir las diferencias existentes en los detergentes en cuanto a enjuagabilidad, pero no simula el comportamiento observado en análisis con consumidores, por lo que este método es descartado como simulador del comportamiento del consumidor pero aceptado para buscar diferencia entre los detergentes desde el punto de vista físico-químico.

*Pruebas de Tensión Superficial:*

Para corroborar los resultados obtenidos con el método de conductividad y a la vez hallar diferencias entre los valores de conductividad obtenidos para el segundo, tercer y cuarto enjuague, se probó la medición de la tensión superficial de las soluciones de enjuague medidas en la prueba anterior. La tensión superficial permite comprobar cuan alta es

la cantidad de surfactante que existe en las soluciones de lavado, ya que a medida que la tensión superficial disminuye la cantidad de surfactante en la solución es mayor. Cumpliendo con este principio se realizó la medición de la tensión superficial de los enjuagues para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio.

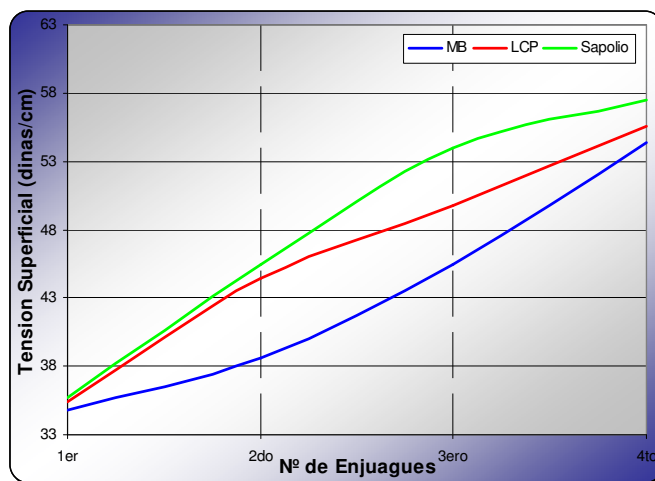


Figura 45: Tensión Superficial de los enjuagues para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio

En la Figura 45 se observa el perfil de tensiones superficiales para Magia Blanca Previous, LCP+ y Sapolio, donde se observa a diferencia del método anterior, diferencias notables entre el segundo, tercer y cuarto enjuague (Ver Anexo 12.6). Se observa que en este caso Magia Blanca Previous posee una gran diferencia con respecto a LCP+ y Sapolio en el segundo y tercer enjuague, donde la menor tensión superficial indica una mayor cantidad de detergente (surfactante en la solución de enjuague). Esta diferencia entre Magia Blanca Previous y los otros productos se observaba en el perfil de conductividad pero no con la gran diferencia que se logra con la medición de su tensión superficial, por lo que se puede decir que el método de medición por tensión superficial es más sensible para los enjuagues que el método por conductividad.

De acuerdo con la Figura 46, Magia Blanca Previous posee mayor disminución de la tensión superficial, debido a la existencia de mayor cantidad de surfactante en la solución de enjuague, o a que la cantidad de surfactante en la solución posee la propiedad de disminuir mejor la tensión superficial que sus competidores. Esta disminución se debe también al efecto que produce el surfactante catiónico sobre el surfactante aniónico, ayudándolo a equilibrarse en la interface agua-aire y así disminuir con mayor eficacia la tensión superficial. Según el estudio por tensión superficial, Magia Blanca Previous posee el mejor perfil de enjuagabilidad, seguido de LCP+ y Sapolio.

Una vez más lo observado en la prueba no se ajusta con el análisis cuantitativo de preferencia, ya que a pesar de observarse ventajas de Magia Blanca Previous sobre los demás detergentes, la tendencia de los otros dos productos no se adapta a lo estudiado. Este método posee ventajas en la evaluación de enjuagabilidad en las etapas donde el método por conductividad no pueda ver diferencias significativas.

*Capítulo IV*  
*Conclusiones y*  
*Recomendaciones*

---

---

## 8. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas gracias a la elaboración de este proyecto.

✓ Se obtuvo un modelo predictivo del perfil de espuma para futuras evaluaciones de formulaciones en Perú.

✓ La etapa de generación de espuma durante el lavado es uno de los parámetros de mayor importancia en la aceptación de un detergente por los consumidores.

✓ El nivel de surfactante no-iónico posee una relación inversa a la altura de la espuma durante la etapa de generación, a mayor nivel de surfactante no-iónico, menor el nivel de espuma durante la etapa de generación. En las siguientes etapas, el surfactante no-iónico le concede a la espuma poca estabilidad debido a la acción del drenaje de éste a la solución madre.

✓ Durante las etapas de lavado y re-uso, el nivel de espuma es importante mientras se encuentre entre los límites propuestos. Estos límites fueron definidos para Perú como 2 cm. como límite inferior y 5 cm. como límite superior en los cilindros giratorios.

✓ El nivel de secuestrador de dureza en el detergente es de suma importancia en la formación de espuma. A mayor nivel de secuestrador de dureza menor cantidad de iones de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , por lo tanto mayor cantidad de moléculas libres de surfactante, y con ello mayor cantidad de espuma.

- ✓ De acuerdo al modelo obtenido se puede decir que el nuevo prototipo LCP3 tendrá un nivel de aceptación similar a Magia Blanca Previous.
  
- ✓ La Concentración Micelar Crítica da una excelente diferenciación entre los productos muestreados y se puede correlacionar con las mediciones observadas en la etapa de generación con el método de Cilindros Giratorios.
  
- ✓ La acción del surfactante catiónico es mucho más eficaz en disminuir la Concentración Micelar Crítica que la acción del surfactante no iónico.
  
- ✓ El Método de Cilindros Giratorios para simulación de las condiciones peruanas, se encuentra exitosamente validado en términos de precisión, reproducibilidad y sensibilidad.
  
- ✓ Las pruebas de fricción realizadas para la evaluación de enjuague, no generaron resultados válidos, debido a la poca sensibilidad del equipo EJA COMPRESSION TESTER.
  
- ✓ La medición del perfil de espuma en los cilindros giratorios para la etapa de enjuague, no genera resultados discriminatorios entre los productos, por lo que este método es descartado para la evaluación del enjuague.
  
- ✓ El método de conductividad y Tensión Superficial para el enjuague, genera resultados discriminatorios entre los productos pero no se correlaciona con lo hallado en el análisis cuantitativo de preferencia.

- ✓ Existe un parámetro más allá de los estudios técnicos elaborados que los consumidores evalúan al momento de aprobar un detergente en cuestión de enjuague.

## **9. RECOMENDACIONES**

A continuación se presentan las recomendaciones derivadas de la elaboración de este proyecto.

↳ Adaptar y reapplicar el método de Cilindros Giratorios a condiciones de sucio ligero, para así reapplicarlos a países con dicha condición.

↳ Explorar nuevos métodos para verificar la sensación que existe en la ropa luego del enjuague.

↳ Explorar reapplicaciones del método de Cilindros Giratorios a países con condiciones de lavado similares como Colombia y Brasil.

↳ Elaborar un modelo predictivo de cantidad de sucio aplicado por región en Latinoamérica, de modo de obtener valores representativos de los consumidores en estudios técnicos.



## 10. BIBLIOGRAFIA

1. **Collier, E.J y otros autores.** “Laundry Basics”. The Procter & Gamble Company, Cincinnati, EE.UU (1989).
2. **Romay, A.,** “Estudio analítico de un dispersante orgánico en la formulación de un detergente clave en el mercado brasileño”. Informe final de Cursos de Cooperación, USB, Sartenejas (1999).
3. **Salager, J.L** “Surfactantes: Tipos y Usos”. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Cuaderno FIRP-S300-A. Venezuela (2002).
4. **Schramm, L.** “Foams :fundamentals and applications in the petroleum industry” American Chemical Society. Washington, D.C. (1994)
5. **Collier, E.J.,** “Detergent technology”. The Procter & Gamble Company, Cincinnati, EE.UU (1989).
6. **Salager, J.L** “Adsorción y Mojabilidad”. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Cuaderno FIRP-160. Venezuela (1993).
7. **Salager, J.L** “Surfactantes en solución acuosa”. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Cuaderno FIRP-201-A. Venezuela (2003).
8. **Kirk-Othmer,** “Enciclopedia of chemical Technology”. Segunda edición. Vol. 9. Editorial Board. EE.UU (1966).
9. Reportes confidenciales de la compañía P&G
10. **Krawczyk, T.,** “Detergents’ Tumultuos”. Revista INFORM. Volumen 7. N°1. EE.UU (1996)
11. **Labrador, C.** “Estudio del desempeño de detergentes en la remoción de manchas relevantes para el consumidor mexicano”. Informe final de Cursos de Cooperación, USB, Sartenejas (2004).
12. **Rieck, H.P.,** “Builders: The backbone of powdered detergents” The Procter & Gamble Company, Cincinnati, EE.UU (1998).
13. Reportes confidenciales de la compañía P&G
14. **Venegas, M.G.,** “Detergency mechanisms”. The Procter & Gamble Company, Cincinnati, EE.UU (1998).

15. **Nuñez, B.**, “Trabajo Especial de Grado”. Escuela de Química, UCV, 1996.
16. **Salager, J.L** “Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas”. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Cuaderno FIRP-120. Venezuela (1993).
17. **Salager, J.L y Forgiarini, A** “Espumas: Espumantes y Antiespumantes”. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Cuaderno FIRP-201-A. Venezuela (2003).
18. **Paginaweb:**<http://www.civil.eng.ox.ac.uk/publications/theses/psomas.html>
19. **Spitz, L.** “Soaps and detergents: a theoretical and practical review”. L. Spitz, Inc. Illinois, EE.UU (1994).
20. **Página web:** [eprints.maths.ox.ac.uk/archive/00000034/01/breward.pdf](http://eprints.maths.ox.ac.uk/archive/00000034/01/breward.pdf)
21. **Bikerman, J.J.** “Physical Surfaces”. Physical Chemistry, a series of monographs, Academic Press. Nueva York, EE.UU (1970).
22. **Prud’homme, R. y Saad Khan.** “Foams: Theory, Measurements and applications”. Marcel Dekker, Inc. New York (1996).
23. **Salager, J.L, Anderez, J.M y A. Forgiarini.** “Influencia de la formulación sobre las espumas”. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Cuaderno FIRP-263-A. Venezuela (2003).
24. **Levich, V.G,** “Physico-chemical hydrodynamics”. Prentice Hall. Englewood Clifs, EE.UU (1962).
25. **Rosen, M.,** “Surfactants and interfacial phenomena”. J. Wiley and Sons. Nueva York, EE.UU (1988).

## **11. CÁLCULOS TIPO**

A continuación se presentan los cálculos realizados para el hallazgo de resultados claves del proyecto.

### **11.1 Cálculo de cantidad de espuma en los cilindros giratorios**

Para la determinación de la cantidad de espuma en cada cilindro se debe realizar la sustracción entre el nivel de líquido en el cilindro y el nivel de espuma en el mismo.

$$he = ht - ha \quad (\text{Ec. XIV})$$

Donde:

he: altura de espuma (cm.)

ht: altura de espuma y agua (cm.)

ha: altura del agua (cm.)

$$he = (14 - 4,5)cm = 9,5cm$$

Así se realizó sucesivamente con cada una de las medidas obtenidas durante el desarrollo del método.

### **11.2 Cálculo del error relativo global**

Para verificar la validación del método es necesario la evaluación de los valores obtenidos, mediante la utilización de la siguiente formula.

$$Error = \frac{\sigma}{Mediana} \cdot 100 \quad (\text{Ec. XV})$$

Donde:

Error: error relativo

$\sigma$ : Desviación estándar de los valores estudiados.

Mediana: Mediana de los valores estudiados

$$Error = \frac{0,285cm}{10cm} \cdot 100 = 2,85\%$$

Así se realizó sucesivamente con cada una de las medidas obtenidas durante el desarrollo de la validación.

## 12. ANEXOS

12.1 Distribución del sucio en las manchas elaboradas.

	<i>Aceite de Cocina (g)</i>	<i>Sucio Inorganico Artificial (g)</i>	<i>Arena (g)</i>	<i>Sucio Organico Artificial (g)</i>
	0.671	0.638	0.613	0.741
	0.698	0.664	0.73	0.711
	0.674	0.625	0.607	0.795
	0.659	0.652	0.626	0.77
	0.717	0.607	0.619	0.787
	0.695	0.626	0.583	0.781
	0.778	0.581	0.592	0.728
	0.76	0.523	0.552	0.724
	0.691	0.562	0.575	0.711
	0.728	0.562	0.524	0.757
	0.702	0.555	0.563	0.802
	0.842	0.583	0.563	0.734
	0.687	0.608	0.589	0.746
	0.705	0.598	0.59	0.736
	0.722	0.644	0.545	0.697
	0.711	0.647	0.55	0.699
	0.664	0.605	0.565	0.716
	0.676	0.61	0.579	0.696
	0.691	0.588	0.621	0.724
	0.687	0.61	0.598	0.74
	0.66	0.68	0.611	0.681
	0.65	0.647	0.593	0.642
<b>Promedio</b>	<b>0.703091</b>	<b>0.60977273</b>	<b>0.590364</b>	<b>0.732636</b>
<b>Desv. Std</b>	0.044209	0.03914312	0.041367	0.039224
<b>Gramos de Sucio</b>	0.151341	0.05802273	0.038614	0.180886

12.2 Formulación de Sapolio, LCP+ y Magia Blanca Previous

	<i>Magia Blanca Previous</i>	<i>Sapolio</i>	<i>LCP+</i>
<b>Surfactante Aniónico</b>	0,88X	X	0,73X
<b>Surfactante Catiónico</b>	X	-	-
<b>Surfactante No-iónico</b>	0,3X	X	0,85X
<b>Secuestrador de Dureza</b>	0,82X	X	0,6X
<b>Electrolitos</b>	0,78X	0,5X	X

### 12.3 Formulación de LCP1, LCP2 y LCP3

	<i>LCP1</i>	<i>LCP2</i>	<i>LCP3</i>
Surfactante Anionico	0,95X	0,84X	X
Surfactante Cationico	-	-	-
Surfactante No-ionico	X	0,8X	0,5X
Secuestrador de Dureza	0,93X	X	0,8X
Electrolitos	0,95X	0,95X	X

### 12.4 Formulación de Ace, Ariel, Opal y Bolívar

	<i>Ace</i>	<i>Ariel</i>	<i>Opal</i>	<i>Bolivar</i>
Surfactante Aniónico	0,82X	0,86X	X	0,79X
Surfactante Cationico	X	X	-	-
Surfactante No-iónico	-	-	?	?
Secuestrador de Dureza	0,98X	X	0,90X	0,98X
Electrolitos	X	0,91X	0,87X	0,97X
Antiespumante	X	X	-	-

### 12.5 Valores de Concentración Micelar Crítica

Concentracion (ppm)	<i>Tension Superficial (dinas/cm)</i>		
	<i>Magia Blanca Previous</i>	<i>Sapolio</i>	<i>LCP+</i>
50	46.1	51.3	45.8
100	38.3	44.3	38.7
200	36.4	37.6	36.3
300	35.1	35.2	35.4
400	34.8	34.1	34.7
500	34.3	34.0	34.2
1000	33.5	34.1	33.6
2500	33.1	34.2	33.7
5000	33.4	34.3	34.1
7500	33.2	34.2	33.8

**12.6 Conductividad y Tensión superficial de las soluciones de detergente.**

		<i>1st</i>	<i>2nd</i>	<i>3rd</i>	<i>4th</i>	<i>5th</i>
<b>MB</b>	<b>Conductividad (mS)</b>	1191	950	930	920	919
		1183	938	929	915	910
		1195	953	925	910	909
		1189	951	931	914	908
	<b>Tension Superficial (dinas/cm)</b>	34.4	38.5	43	43.6	65.3
		34.1	36.5	44.1	51.3	66.3
		35.6	40.1	49.2	63.3	65.4
		35	39.5	45.3	59.1	67.1
<b>LCP</b>	<b>Conductividad (mS)</b>	1223	935	924	915	910
		1223	941	921	918	915
		1243	942	923	919	911
		1274	950	925	920	915
	<b>Tension Superficial (dinas/cm)</b>	34.5	42.6	46.1	53.1	62.8
		34.9	44.9	49.5	54.2	60
		36.9	44.5	50.5	56.9	65.5
		35.3	45.7	53.1	58.2	66.8
<b>Sapolio</b>	<b>Conductividad (mS)</b>	1091	933	921	915	910
		1104	940	927	924	923
		1136	950	929	925	920
		1132	943	930	918	909
	<b>Tension Superficial (dinas/cm)</b>	35.4	45.5	53.5	54	59.1
		35.5	45.3	52.5	52.8	61.4
		36.4	45.5	53.4	60.7	69.8
		35.5	45.5	56.4	62.5	63.5