

DETERGENTES CON BAJO CONTENIDO EN FOSFATO

1. - INTRODUCCION

Uno de los compuestos del detergente es el coadyuvante, de los cuales el más empleado es el tripolifosfato pentasódico (TPP). Más adelante hablaremos más extensamente sobre ellos. No obstante, a pesar de sus indudables ventajas y de que, en la actualidad, la casi totalidad de los procesos de fabricación de detergentes se apoyan en la utilización de este compuesto, existen una serie de problemas que dificultan o tienden a limitar su uso.

Por una parte se culpa al TPP de intensificar los problemas ecológicos derivados del incremento de la eutroficación de las aguas próximas a regiones muy pobladas y de elevado nivel de vida, ya sea en aguas dulces, en aguas costeras, en bahías o en el mar abierto. Como consecuencia de ello, se ha intensificado recientemente la promulgación de medidas legislativas o voluntarias a nivel regional o nacional, en numerosos países occidentales, que tienden a limitar el contenido de fósforo en las formulaciones de detergentes.

En éste trabajo se tratará fundamentalmente de estudiar las características y los problemas que plantean las formulaciones deterativas que contienen TPP con el fin de establece las bases sobre las propiedades que deben poseer los potenciales sustituyentes parciales o totales de TPP.

2. - FORMULACIONES DETERSIVAS EN POLVO PARA LAVADO A MAQUINA

La definición de **detergente** aceptada por la “Organización Internacional de Normalización” es la siguiente: **Un detergente es un producto cuya composición ha sido establecida especialmente para una operación de limpieza mediante el desarrollo de los fenómenos de detergencia.**

A su vez la **detergencia** se define como: **Proceso por el cual las suciedades son separadas del sustrato sobre el que estaban retenidas, y puestas en estado de disolución o dispersión.**

Un detergente contiene un conjunto de sustancias de propiedades fisico-químicas diversas, cada una de las cuales ejerce una función específica para:

- Complementar el proceso global de lavado.
- Facilitar su fabricación.
- Conferir al producto una serie de propiedades que favorezcan su aceptación comercial.

Con tales objetivos el detergente suele estar formado por:

- Una o varios tensoactivos: que constituyen la denominada materia activa.
- Coadyuvantes.

- Reforzadores.
- Aditivos.
- cargas

Según los datos oficiales ya presentados ante la Comisión Europea, el consumo europeo de detergentes asciende a casi 3,75 millones de toneladas. Pero estas cifras globales esconden enormes diferencias entre los distintos países. En la figura 1 se representan los consumos de detergente por habitante y año de diferentes mercados, de los cuales el español es, sin ninguna duda, el que representa el mayor consumo. El mercado español consumió 505.300 t de detergente en 1996.

Este trabajo se centrará en el estudio de los detergentes en polvo para el lavado de ropa a máquina por ser los que mayores problemas presentan durante el proceso de fabricación y al incluir una elevada proporción de fosfatos en sus formulaciones, son los que causan un mayor impacto ambiental.

En la Tabla 1 se indican la composición y los intervalos de composición de cada ingrediente que pueden encontrarse en un detergente en polvo.

3. - COADYUVANTES

Los coadyuvantes son, en importancia, el segundo componente de las formulaciones de detergente en polvo.

De hecho, el empleo de formulaciones exentas de coadyuvantes es poco común. En la actualidad se emplea una gran variedad de coadyuvantes orgánicos e inorgánicos con el fin de proporcionar a los detergentes las características específicas necesarias para cada fin y en general, para conseguir mejoras en la acción detergente de las materias activas, siendo determinante su presencia en las formulaciones, particularmente en regiones o países con aguas duras o muy duras. La función de coadyuvantes es triple:

- Proporcionar la forma física adecuada al detergente para su manipulación y almacenamiento.
- Abaratar el producto.
- Sobre todo mejorar la acción del lavado.

Sobre esta última función entre las propiedades y funciones que un coadyuvante cumple durante el proceso de lavado la más destacable es la

➤ Eliminación de los iones Ca^{++} y Mg^{++} procedentes de la dureza del agua e incluso de la misma suciedad.

Estos iones son perjudiciales por tres motivos funcionales:

- Precipitan el tensoactivo aniónico.
- Favorecen la redeposición de la suciedad al combinarse químicamente con ella.

- Reaccionan con la suciedad de carácter graso (sebo) formando un compuesto que es difícil de separar y que además actúa como barrera para la penetración del tensoactivo.

La relación entre la eficacia detergente de una formulación que contiene un tensoactivo aniónico y la concentración de aniones Ca^{++} del medio. Expresada por

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{++}]$$

se representa en la Figura 1

Puede observarse que cuando la concentración de iones calcio libres es muy baja $[Ca^{++}] < 10^{-5}$ el resultado del lavado es bueno (zona 3).

Si esta concentración es elevada $[Ca^{++}] > 10^{-4}$ mol /l precipita el tensoactivo aniónico (zona 1) y como resultado se obtiene una pobre eficacia detergente.

Para valores intermedios de la concentración de iones Ca^{++} (zona 2), la eficacia detergente es moderada.

La eliminación de la dureza del agua puede llevarse a cabo mediante la formación de:

- Formación de complejos solubles.
- Cambio iónico.
- Precipitación

De los tres mecanismos, el más deseable es el primero, ya que no se forman compuestos insolubles que puedan depositarse sobre los tejidos.

La acción de mejora del lavado que provoca el coadyuvante no se limita a ablandar el agua, sino que también proporciona el pH adecuado para el lavado.

En la Tabla 2 se presentan los coadyuvantes actualmente más utilizados, clasificados según su naturaleza química.

4. - EL TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO

El TPP comenzó a utilizarse como coadyuvante en 1940 y la razón de que su uso se mantenga en la actualidad se debe a que posee una serie de propiedades que se resumen a continuación:

- Poder secuestrante que depende de factores tales como concentración de TPP, pH, fuerza iónica o temperatura.
- Poder de solubilización de sales retenidas por la suciedad o el tejido.
- Poder de dispersión y antirredeposición.
- Acción tampón, permitiendo mantener una alcalinidad óptima para los efectos detergentes del baño de lavado.

Otras características propias del TPP que presentan cierto interés en su utilización en detergentes son las siguientes:

- No es tóxico para los seres humanos, animales ni plantas.
- No irrita la piel ni las membranas mucosas.
- No es corrosivo ni abrasivo con la utilización de la lavadora.
- Seguro para los tejidos, tanto para fibras como para tintes.
- Compatible en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales; no implica demanda de oxígeno en una planta depuradora y puede ser eliminado fácilmente por precipitación.
- Compatible con los otros componentes del detergente.
- Económico para el fabricante y el consumidor.

A pesar de las indudables ventajas que ofrece la utilización del TPP como coadyuvante en formulaciones de detergentes, existe una serie de dificultades tanto ecológicas, tendentes a limitar su uso, como técnicas, que repercuten en los citados procesos.

5. - PROBLEMAS QUE PLANTEA EL USO DEL TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO COMO COADYUVANTE

A pesar de las ventajas que ofrece la utilización del TPP, existe una serie de dificultades tanto ecológicas, como técnicas. A continuación, se analizarán cada una de las dificultades:

5.1) Eutroficación:

La contribución del uso de fosfatos de detergentes a la eutroficación se define como **el enriquecimiento de nutrientes en las aguas superficiales que da lugar a un desarrollo exuberante de la microflora y en especial de las algas.**

El incremento de nutrientes como consecuencia de los vertidos puede acelerar el crecimiento de las plantas acuáticas y también la vida animal. Al descomponerse ciertas algas producen un gran consumo de oxígeno, puede conducir a condiciones anaerobias muy peligrosas debido al desprendimiento de SH_2 y NH_3 . Esto puede producir en el agua olor y sabor desagradable.

La estrategia actual para combatir la eutroficación, consiste en impedir que uno de los nutrientes necesarios para que las algas se desarrollen, estén presentes en las pruebas de las aguas. De entre todos los nutrientes, la eliminación se ha concentrado en **el fósforo**, ya que cuando se produce la eutroficación el contenido de fosfato disminuye en el medio, además, los fosfatos pueden eliminarse fácilmente por precipitación y las fuentes de fosfatos están bien localizadas.

La tendencia actual de eliminar los fosfatos es la de hacerlo en los vertidos urbanos. Esto se puede conseguir mediante dos tipos de actuaciones:

- 1) Eliminar o reducir el contenido de fosfatos en los detergentes. Con este tratamiento se reduce el 50%.
En la siguiente tabla se indica la situación en la que se encuentra la legislación sobre la limitación del uso de fosfatos en muchos países.

- 2) Consiste en tratar las aguas residuales en plantas que incluyen la precipitación de los fosfatos. Con este tratamiento se consigue eliminar los fósforos de los detergentes y el contenido en los excrementos humanos y animales. Se consigue una reducción mucho más elevada que el anterior.
- 3) Desviación de las aguas residuales.
- 4) Eliminación de fósforo en pre-embalse.
- 5) Precipitación química en el mismo lago, añadiendo floculantes en sus aguas.
- 6) Elevada circulación de agua en el sistema, con tiempo de residencia inferior a 15 días.

5.2) Hidrólisis del TPP:

El TPP tiene tendencia a descomponerse hidrolíticamente en mono y difosfato en el proceso de atomización. Esto puede controlarse y mantenerse dentro de unos límites dependiendo del tipo de TPP que se trate, de la calidad técnica de la instalación de atomización y de la formulación final del detergente a la que se quiere llegar.

Ante las exigencias, se han elegido dos caminos para intentar solucionar el problema:

- 1) Optimización y/o modificación del comportamiento de hidratación del TPP en la pasta de los detergentes en polvo. Para ello existen diversas alternativas:
 - Adición del TPP en la pasta durante la etapa final de mezclado.
 - Adición de pequeñas proporciones, de cera dispersada en agua.
 - Adición de TPP y vapor de agua durante la etapa final de secado.
 - Utilización de un TPP con una rápida velocidad de hidratación, pero sin los inconvenientes de los productos con brusca elevación de la viscosidad y apelmazamiento de la pasta durante el mezclado.

2) Realizar un mezclado secundario del fosfato con el producto atomizado, con lo cual se evita la exposición térmica del TPP durante la preparación de la pasta y la posterior atomización. Para ello tenemos distintas alternativas:

- Adición del TPP o de la mezcla TPP-SO₄Na₂ al producto atomizado.
- Adición del TPP hidratado, a temperaturas moderadas y con una densidad adecuada al producto atomizado.
- Usar una mezcla TPP-zeolita para mezclado en seco con el detergente.

5.3) Consistencia de las pastas de detergentes que contienen

TPP:

La consistencia de la pasta, influye en el diseño y control de las operaciones de mezclado, transporte y atomización.

Se parte de una pasta acuosa en la que tiene lugar la reacción entre el TPP y el agua presente. La reacción de hidratación depende de varios factores y afecta a la eficacia del proceso, a las propiedades del detergente y a la consistencia de la pasta.

Ante los problemas planteados, la industria de detergentes debe de seguir los siguientes pasos:

- 1) Intensificar la investigación de la búsqueda de posibles sustituyentes del Tripolifosfato pentasódico.
- 2) Control de proceso de fabricación, que tiene una doble finalidad:
 - Asegurarse que el fósforo autorizado y presente esté en forma de Tripolifosfato pentasódico hexahidratado.
 - Caracterizar las pastas de detergente que contienen tripolifosfato, y aquellas formulaciones en las que se sustituya dicho producto por otros coadyuvantes.

Una reducción de la consistencia de la pasta, es un factor favorable por los siguientes motivos:

- 1) Favorece la reacción de hidratación, reduciendo el tiempo de exposición del producto anhidro en un medio alcalino y atenuando su descomposición hidrolítica.
- 2) Permite operar con pastas de elevada concentración de sustancias sólidas, lo cual disminuiría los gastos energéticos.

6. - **SUSTITUYENTES DE TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO**

Un sustituto del TPP en formulaciones de detergentes en polvo ha de poseer una combinación de propiedades como las que se han enumerado en el apartado 4.

Los requerimientos de carácter tecnológico, económico, ecológico y toxicólogo han centrado el interés comercial únicamente en dos agentes complejantes:

6.1) **Zeolita sódica (tipo A)**

Es una zeolita sintética, que es actualmente uno de los sustitutos más importantes. **Es un aluminosilicato sódico con una estructura cristalina formando poros en su interior cuya fórmula es:**



En comparación, con el TPP la utilización de zeolita A presenta una serie de inconvenientes y ventajas.

a) Inconvenientes:

- poca capacidad de intercambio para el ion Mg^{++} .
- Para que se produzca intercambio, los iones metálicos deben de estar en disolución.
- Su insolubilidad en el agua.

b) Ventajas:

- Capacidad de intercambio para los iones Ca^{++} , esta capacidad en muchos casos es superior, al TPP, especialmente a temperaturas altas.
- Proporciona una fase heterogénea en el sistema de lavado, lo que impide que produzcan incrustaciones sobre las prendas.

6.2) Sales sódicas de ácidos hidroxicarboxílicos.

Estos agentes fueron utilizados por su poder secuestrante, pero su elevado precio provocó su rápida sustitución por otros coadyuvantes inorgánicos.

En la actualidad las sustancias que más se aceptan son las siguientes sales:

a) Sales sódicas del ácido nitrilo acético, NTA: es mejor complejante de los iones calcio que el TPP. Pero éste solubiliza a los cationes metálicos pesados, aumentando la toxicidad de aguas residuales.

b) Sales sódicas del ácido cítrico, CT-Na: el uso de citrato trisódico es otra alternativa, este forma complejos solubles con los iones Ca^{++} y Mg^{++} . Estas sales tienen una serie de ventajas e inconvenientes:

Ventajas:

- Es altamente soluble en agua.
- Es químicamente compatible con cualquier otro ingrediente.
- No es tóxico y resulta altamente biodegradable.

Inconvenientes:

- Al aumentar la temperatura disminuye el poder secuestrante.
- Resulta caro y no abunda en los mercados.

6.3) Carbonato sódico:

Se emplea en algunas formulaciones exentas de fosfatos, junto a silicatos. Elimina la dureza del agua, precipitando las sales insolubles de calcio y magnesio, aunque ello tenga el inconveniente de que los precipitados se fijan sobre los tejidos y sobre algunas partes de las máquinas lavadoras.

Otro inconveniente es su alto poder corrosivo y elevado pH que lo hace inapropiado para productos destinados a lavado de vajilla y ropa.

7. - IMPACTO AMBIENTAL DE LOS DETERGENTES

A parte de los inconvenientes que hemos hablado anteriormente, hay otros factores que hay que tener en cuenta para poder reducir el impacto ambiental de los detergentes.

El sector de detergentes ha protagonizado una importante y novedosa iniciativa que contribuye al desarrollo sostenible. El Código de Buenas Prácticas Medioambientales de los Detergentes de Ropa es un compromiso a favor del medio ambiente, voluntariamente asumida por el sector ante la sociedad, por el cual se pretende reducir el impacto medioambiental provocado por el uso de estos productos.

Los objetivos del Código de Buenas Prácticas están recogidos en la Recomendación de la comisión Europea que los ratifica.

Los objetivos son cuatro:

- Reducción del 10% en el consumo de detergentes.
- Reducción del 10% en la generación de residuos debidos a los embases.
- Reducción del 10% en la utilización de componentes orgánicos de baja biodegradabilidad (COOBB).
- Reducción del 5% en el consumo energético por lavado.

De los cuatro objetivos que se han fijado, sólo uno es responsabilidad al 100% de la industria, el relativo a la reducción en el consumo de los, COOBB. En los otros tres objetivos hay una parte de responsabilidad de los usuarios.

El caso mas claro es el de la reducción del consumo energético, pues este depende en gran medida de la decisión del consumidor a la hora de seleccionar la temperatura que utilizara en el lavado, hay que tener en cuenta, que el hecho de pasar en una lavadora de 30 a 40 °C de temperatura, el consumo de energía prácticamente es el doble.

En lo relativo a la generación de residuos sólidos, el 60% se produce en la fase de desecho, cuando el consumidor sé deshace del envase vacío, y lo convierte en un residuo.

Para la reducción del 10% del consumo de detergentes, es recomendable que el consumidor adecue su dosificación a las recomendaciones que se indican en los paquetes.

