

Universidad de Granada
Facultad de Ciencias
Departamento de Ingeniería Química



Tesis Doctoral:

**Formulaciones Detergentes Biodegradables:
Ensayos de Lavado**

Realizada por

Deisi Altmajer Vaz

Dirigida por

Por la **Doctora D^a Encarnación Jurado Alameda,**
por el **Doctor D. Vicente Bravo Rodríguez**
y por la **Doctora D^a Josefa Núñez Olea**
del Departamento de Ingeniería Química

Granada, 2004.

FORMULACIONES DETERGENTES BIODEGRADABLES: ENSAYOS DE LAVADO

Memoria que presenta la Ingeniera Química Deisi Altmajer Vaz para aspirar el Grado de Doctor en Ingeniería Química.

Granada, Septiembre de 2004.

Fdo. Deisi Altmajer Vaz

Dña ENCARNACIÓN JURADO ALAMEDA, Catedrática de Ingeniería Química y Directora del Departamento del mismo nombre

CERTIFICA: Que el presente trabajo sobre “Formulaciones Detergentes Biodegradables: Ensayos de Lavado” ha sido realizado en este Departamento bajo la dirección de la Dra. Encarnación Jurado Alameda, Dr. Vicente Bravo Rodríguez y de la Dra. Josefa Núñez Olea por la Ingeniera Química Deisi Altmajer Vaz para aspirar el grado de Doctor en Ingeniería Química.

Fdo. Encarnación Jurado Alameda

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo. Encarnación Jurado Alameda
Catedrática de Ingeniería Química

Fdo. Vicente Bravo Rodríguez
Catedrático de Ingeniería Química

Fdo. Josefa Núñez Olea
Profesora Asociada de Ingeniería Química

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis, Dña. Encarnación Jurado Alameda, Dña. Josefa Núñez Olea y a D. Vicente Bravo Rodríguez por todo el apoyo, dedicación e interés dispensados en la realización de este trabajo. Agradezco su buena voluntad al aceptarme como alumna antes incluso de conocerme.

A todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química y especial a D. Rafael Bailón Moreno por ser una persona brillante, llena de entusiasmo e ideas. Gracias por su aportación en el desarrollo de esta investigación.

A la profesora Selene M. A. U. Souza por su dedicación e ilusión por la investigación, así como por estar disponible en todas las ocasiones en que he necesitado su ayuda.

A la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI/España) y a la "Comissão de Aperfeiçoamento Técnico de Pessoal de Nível Superior" (CAPES/Brasil) por proporcionarme los medios económicos que hicieron posible la realización de este trabajo.

A mi madre, Krystyna Altmajer Vaz, a mi hermano, Tulio Leandro Altmajer Vaz y esposa, por sus ejemplos de vida, además del amor y estímulo ofrecidos constantemente.

A Miguel García Roman por el compañerismo, comprensión y otros tantos gestos que me han dado fuerza para seguir el camino.

A Manuela Lechuga Villena, Nadia Sabahi y Alejandro Fernández Arteaga por el cariño, las sonrisas cargadas de ánimo y la amistad.

A todas las personas que forman parte de mi vida, que transmiten valores e ideas y que contribuyen para formar a la persona que yo soy.

Y como no podría dejar de decir... A Dios, por haberme proporcionado muchas oportunidades y haberme rodeado de personas increíbles, pero sobre todo por haber hecho posible días como ayer, hoy y ojalá, mañana.

SUMARIO

RESUMEN.....	1
1. OBJETIVOS.....	5
2. INTRODUCCIÓN.....	11
2.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS DETERGENTES.....	12
2.2 SITUACIÓN ACTUAL DEL SECTOR INDUSTRIAL DE TENSIOACTIVOS.....	17
2.3 FORMULACIONES DETERGENTES.....	21
2.3.1 Alcoholes Grasos Etoxilados.....	26
2.3.2 Alquilpoliglucósidos.....	30
2.4 DETERGENCIA.....	34
2.4.1 Variables que Afectan a la Detergencia.....	36
2.4.2 Etapas y Mecanismos del Proceso de Lavado.....	45
2.4.3 Estudios Cinéticos de la Detergencia.....	51
2.4.4 Métodos y Dispositivos Utilizados para la Evaluación de la Detergencia.....	57
2.5 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.....	71
2.5.1 Diseños Factoriales.....	74
2.5.2 Superficie de Respuesta.....	76
2.5.3 Diseños de Mezclas.....	79
2.5.4 Diseños de Mezclas con Variables de Proceso.....	85
2.5.5 Comprobación de las Hipótesis y Análisis de la Bondad del Modelo.....	88
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	94
3.1 REACTIVOS Y PRODUCTOS UTILIZADOS.....	95
3.2 DISPOSITIVO BAÑO-SUSTRATO-FLUJO (BSF).....	102
3.3 ENSAYOS DE LAVADO.....	104
3.4 MÉTODOS PARA EL ANÁLISIS DE LA SUCIEDAD.....	107
3.4.1 Índice de Acidez (IA).....	107
3.4.2 Índice de Saponificación (IS).....	109
3.4.3 Determinación de la Concentración de los Ácidos Grasos.....	110
3.5 DETERGENCIA.....	113
3.6 CARACTERIZACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS GOTAS EN EMULSIONES.....	113
3.7 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN.....	116
3.8 DETERMINACIÓN DEL HLB.....	116
3.9 EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	120
3.9.1 Ensayos Preliminares.....	120
3.9.2 Diseño Estadístico de Experimentos.....	120
3.9.3 Ensayos Cinéticos de Lavado.....	129
3.9.4 Ensayos de Lavado con Trioleína y Enzima Lipolase 100L en la Presencia de Tensioactivos.....	130
3.10 PROGRAMAS PARA EL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.....	132

4. RESULTADOS	143
4.1 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN SOBRE EL SISTEMA DE LAVADO	145
4.2 MODELIZACIÓN DE LA DETERGENCIA CON ÁCIDO OLEICO COMO SUCIEDAD	149
4.3 MODELIZACIÓN DE LA DETERGENCIA CON LA MEZCLA EDENOR-ÁCIDO OLEICO COMO SUCIEDAD	151
4.4 DISEÑO DE MEZCLAS PARA FORMULACIÓN ÓPTIMA DE LAVADO	154
4.5 ENSAYOS CINÉTICOS DE LAVADO	157
4.6 ENSAYOS CON LA ENZIMA LIPOLASE 100L	161
4.6.1 Diseño Factorial con Trioleína y Enzima Lipolase 100L	161
4.6.2 Cinética de Lavado con la Enzima Lipolase 100L en el Sistema BSF	162
4.6.3 Formulaciones Enzimáticas con la Enzima Lipolase 100L y Tensioactivos	163
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	165
5.1 RESPUESTA DEL SISTEMA DE LAVADO A LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	166
5.2 DISEÑOS DE EXPERIMENTOS UTILIZANDO BEROL COMO TENSIOACTIVO EN EL BAÑO DE LAVADO	172
5.2.1 Efecto del Caudal de Recirculación (Diseños AO30 y AO45)	172
5.2.2 Influencia del Tipo de Suciedad (Diseño EDO1)	182
5.3 FORMULACIONES DETERGENTES	192
5.3.1 Optimización de la Concentración de los Agentes Secuestrantes (Diseño EDO2)	192
5.3.2 Comparación de la Eficacia de Lavado de Diferentes Productos Tensioactivos: GlucoPON 650 y Findet 1214N/23	200
5.3.3 Eficacia de Lavado de los Agentes Tensioactivos (Diseño EDO3)	201
5.3.4 Diseño de Mezclas con Variables de Proceso	206
5.3.5 Diseño de Mezclas	219
5.4 CINÉTICA DE LAVADO	223
5.4.1 Influencia de las Variables de Proceso	224
5.4.2 Modelos Cinéticos de Lavado	232
5.5 ENSAYOS CON LA ENZIMA LIPOLASE 100L	252
5.5.1 Diseño Factorial	253
5.5.2 Cinética de Lavado con la Enzima Lipolase 100L en el Sistema BSF	261
5.5.3 Formulaciones Enzimáticas con la Enzima Lipolase 100L y Tensioactivos	266
6. CONCLUSIONES	276
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	282
NOMENCLATURA	297

RESUMEN

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se ha desarrollado un dispositivo experimental que permite el estudio del proceso de lavado de superficies duras así como el desarrollo de formulaciones detergentes de aplicaciones específicas. Dicho sistema ha sido denominado Baño-Substrato-Flujo (BSF) puesto que permite modificar los diferentes elementos que actúan en el proceso detergente (sustrato, suciedad y baño) así como las condiciones hidrodinámicas, lo que posibilita simular el funcionamiento de sistemas industriales de lavado.

Los resultados experimentales demuestran que dicho dispositivo puede ser utilizado con éxito para diseñar formulaciones detergentes, ya que es sensible a las modificaciones impuestas en las variables de proceso (temperatura, caudal de recirculación, concentración de detergente, suciedad, etc.) y en las variables de formulación (composición del detergente). Además, bajo condiciones de reproducibilidad, la utilización de este sistema determina resultados que están de acuerdo con las informaciones actualmente disponibles en bibliografía sobre detergencia de suciedades grasas.

Otro campo de aplicación del dispositivo BSF es al estudio de los mecanismos por los cuales se produce el lavado; la posibilidad de modificación de las condiciones operacionales del lavado permite la elaboración de modelos empíricos y mecanísticos que describen y explican los cambios provocados en las variables de respuesta investigadas (detergencia y concentración de productos de hidrólisis enzimática).

La utilización de la metodología del diseño estadístico de experimentos conjuntamente con el sistema BSF posibilita, a partir de la realización de un número mínimo de experimentos, identificar la relevancia de las diferentes variables que intervienen en el proceso detergente. Dicha metodología establece un plan de experimentos mínimo a realizar para analizar la influencia de diferentes variables sobre la detergencia y los resultados obtenidos pueden ser utilizados para el desarrollo de modelos matemáticos adecuados que predicen la detergencia dentro del dominio experimental investigado.

Como componentes del detergente, se han ensayado tensioactivos comerciales no iónicos (alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos etoxilados) y aniónicos (ácido dodecibenceno sulfónico), además de la enzima lipolítica Lipolase 100L. Dichos ingredientes son incorporados actualmente en productos detergentes comerciales. El papel de los agentes secuestrantes y dispersantes de iones calcio, Cellesh 100 y Cellesh 200,

también ha sido investigado en presencia de baños de lavado con distintos valores de dureza cálcica.

En los ensayos de lavado realizados con el tensioactivo Berol LFG61 y el ácido oleico como suciedad, modificando el caudal de circulación y las variables de operación, se ha verificado que la concentración de suciedad y la temperatura ejercen un papel predominante sobre el lavado, siendo menor la importancia de la concentración de tensioactivo. Los datos experimentales muestran que tanto el aumento de temperatura como el de concentración de suciedad conllevan a un aumento en la detergencia, pudiendo ser ajustados a funciones polinómicas de segundo grado.

En los ensayos de lavado en que se utilizó Berol LFG61 como tensioactivo y la suciedad compuesta por la mezcla de Edenor y ácido oleico (24:76), se ha comprobado que las tres variables ensayadas (temperatura, concentración de suciedad y de tensioactivo) afectan de forma significativa a la eficacia detergiva, obteniéndose expresiones polinómicas de segundo grado.

Los resultados muestran que a temperaturas de lavado ligeramente inferiores al punto de fusión de la suciedad grasa (40°C), la detergencia aumenta con la concentración de suciedad y de tensioactivo utilizado. Cuando la suciedad se hace líquida, se consigue una mayor eficacia de lavado utilizando bajas concentraciones de tensioactivo y altas temperaturas. La máxima eficacia de lavado se consigue o bien con bajas temperaturas y concentraciones de tensioactivo altas o altas temperaturas y concentraciones bajas de tensioactivo.

Al comparar los resultados obtenidos utilizando el ácido oleico como suciedad con los alcanzados con la mezcla Edenor y ácido oleico se observó que la influencia de la concentración de la mezcla Edenor y ácido oleico (diseño EDO1) sobre la detergencia es menos acusada que la verificada para el ácido oleico (Diseño AO30), lo que pone de manifiesto que el arrastre de la suciedad provocado por el caudal de recirculación es menor para la grasa semisólida.

Con respecto al efecto de los agentes secuestrantes de iones, Cellesh 100 y Cellesh 200, C1 y C2, se ha demostrado que a medida que se incrementan las concentraciones de iones calcio en el baño de lavado, se requiere una mayor concentración de estos productos para obtener valores adecuados de detergencia. Asimismo, en los ensayos de lavado realizados en presencia de tensioactivos se ha comprobado que una concentración de 0.25 g/L del polímero acrílico Cellesh 100 es suficiente para secuestrar los iones calcio presentes en el baño de lavado (132 a 600 mg/L CaCO_3), siendo prescindible el Cellesh 200. Los

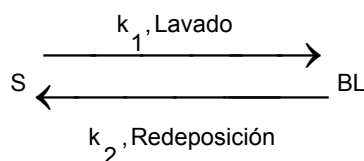
valores óptimos de los agentes secuestrantes que determinan máximos en detergencia, Dem, dependen de la dureza cálcica ensayada, DCa, obteniéndose para cada dureza una composición óptima de secuestrantes mostrados en la siguiente tabla:

Valores óptimos de secuestrante en el baño de lavado.

DCa (mg/L)	C1 (g/L)	C2 (g/L)	Dem (%)
200.0	0.44	0.44	68.30
268.7	0.49	0.47	69.91
257.5	0.48	0.46	69.99
300.0	0.52	0.47	69.06
400.0	0.61	0.51	59.57

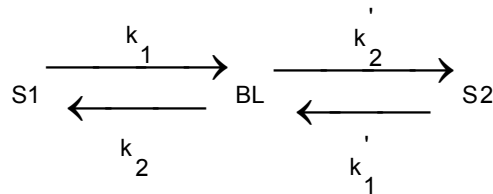
Realizando diseños de experimentos de mezclas con variables de proceso, se han conseguido formulaciones detergentes óptimas para diferentes durezas cálcicas que contienen los tensioactivos biodegradables Findet 1214N/23 y GlucoPON 650 y el agente secuestrante Cellesh 100, eficaces a un pH inicial de 8 y a temperatura de lavado de 40°C. Para aguas blandas, la formulación óptima se obtiene a una concentración total de principios activos de 1 g/L y con fracciones másicas de 0.5 Findet, 0.25 de GlucoPON y 0.25 de Cellesh 100. Para aguas duras (600 mg/L CaCO₃), la formulación óptima se consigue utilizando las mismas proporciones de los componentes, pero aumentando la concentración total del detergente a 1.3 g/L. Asimismo, se observa una disminución en la detergencia con el aumento de iones calcio en el baño de lavado. En todos los casos, los resultados obtenidos han puesto de manifiesto las excelentes propiedades deterativas de los tensioactivos alquilpoliglucósidos.

En cuanto a la interpretación cinética de los experimentos de lavado realizados con GlucoPON 650 y Findet 1214N/23, se ha propuesto un modelo cinético válido hasta los 3 minutos de lavado, que tiene en cuenta el equilibrio que se establece entre la suciedad en el baño de lavado (BL) y la adherida a las superficies duras (S):



La aplicación de este modelo cinético muestra que el tensioactivo comercial GlucoPON 650 presenta una constante de redeposición menor que la del Findet 1214N/23.

La utilización de un segundo modelo cinético de lavado en que se considera que el proceso deterativo es el resultado del equilibrio que se establece entre la suciedad adherida al sustrato (S1), baño de lavado (BL) y demás superficies del dispositivo BSF (S2)



permite modelar el proceso deterativo en todo el intervalo de tiempo estudiado (0 a 10 min.), reproduciendo adecuadamente los resultados experimentales para los dos tensioactivos ensayados Glucopon 650 y Findet 1214N/23, así como los experimentos realizados con agua destilada.

En cuanto a la utilización de la enzima Lipolase 100L, se ha observado que, para concentraciones de 0.1 y 0.2 g/L, existe un efecto positivo de hasta un 20% sobre la detergencia a todas las temperaturas ensayadas. Este hecho puede hacer especialmente útil la incorporación de la enzima en formulaciones detergentes eficaces a bajas temperaturas.

Los datos indican la necesidad de observar un tiempo mínimo de lavado para que la enzima desarrolle su papel, además de la existencia de una relación entre la detergencia y la concentración de ácido oleico generado mediante hidrólisis enzimática de la trioleína. Para un baño de lavado compuesto solamente por Lipolase 100L, los datos muestran la existencia de tres diferentes mecanismos a lo largo del lavado: (a) una primera etapa en que predomina el arrastre de la grasa del sustrato al baño de lavado (0-3 min.), (b) una segunda fase donde se realiza el proceso de emulsificación de la grasa en el sistema y, (c) a partir de los 5 minutos de lavado, una tercera etapa donde la hidrólisis enzimática de la enzima predomina sobre los demás efectos.

La utilización de formulaciones detergentes compuestas por diferentes tensioactivos y la enzima Lipolase 100L ha puesto de manifiesto los efectos positivos de la incorporación de la lipasa sobre el lavado, excepto en los experimentos realizados con los tensioactivos Glucopon 600, Glucopon 650, Findet 10/18 y el nonilfenol etoxilado con 9.5 moles de óxido de etileno, en los cuales no hubo una modificación importante en la eficacia deterativa.

1. OBJETIVOS

Los establecimientos alimentarios tienen como deber sacar al mercado alimentos de alta calidad y naturalmente exentos de gérmenes patógenos y toxinas; la limpieza y desinfección que debe repetirse regularmente a cortos intervalos de tiempo son inexcusables para alcanzar tal objetivo (WILDEBRETT, 1990).

Los agentes químicos más empleados en la industria para la limpieza, así como las amenazas o peligros que puede originar su uso y vertido a la red fluvial son los indicados en la Tabla I.1. Los desinfectantes más utilizados para combatir los microorganismos se recogen en la Tabla I.2.

El efecto de los detergentes industriales sobre las aguas residuales es lógicamente bastante intenso si se tiene en cuenta la cantidad vertida y la frecuencia con que se vierte. Esto puede ocasionar problemas de eutrofización y problemas graves para la salud como niveles elevados de cloro, que pueden producir compuestos clorados, algunos posiblemente de carácter tóxico y/o carcinogénico o los posibles efectos a largo plazo de los detergentes sobre el organismo humano, que aunque no son suficientemente conocidos, se le atribuyen acciones dermatológicas, neurológicas, cardiológicas, etc. (LLOPIS *et al.*, 1987).

Tabla I.1 - Agentes químicos empleados para limpieza en la industria.

Nombre de la sustancia		Amenaza /Peligro
Alcalis y Ácidos		
Hidróxido potásico		Irritante
Hidróxido sódico		Origina corrosión
Ácido fosfórico		Irritante/Origina corrosión
Ácido nítrico		Irritante/Necrosante/Origina corrosión
Ácido clorhídrico		Problemas de respiración/ Irritante/Corrosivo
Acido sulfámico		Irritante
Secuestrantes		
Trifosfato y difosfato sódico		Eutrófico/Secuestra metales pesados
Ácido Nitrilo triacético		Eutrófico/Secuestra metales pesados
Tensioactivos		
Aniónicos	Alquilbenceno sulfonato Alquilsulfato Alquilétersulfato	Espumas/Biodegradabilidad
Catiónicos	Haluro de trialquilbenzilamonio Haluro de Alquilpiridinio	Incompatibilidad con aniónicos Presencia de cloro/Biodegradabilidad
No iónicos	Alquilfenol oxietilenado	Productos tóxicos en la biodegradación

Tabla I.2 - Desinfectantes más empleados en la industria.

Nombre de la Sustancia	
Alcalis y ácidos	
Guanidinas	
Compuestos fenólicos	
Halógenos y sus compuestos	Cloro
	Dióxido de cloro
	Compuestos generadores de cloro
	Yodo, Bromo y Flúor
Agentes oxidantes productores de oxígeno	Peróxido de hidrógeno
	Perácidos
	Percompuestos inorgánicos
Aldehidos	Formaldehído
Tensioactivos	Compuestos de amonio cuaternario
	Tensioactivos anfóteros

La industria de alimentos invierte anualmente millones de dólares en prevenir la contaminación de productos por microorganismos patógenos. El consumo de sustancias limpiadoras y desinfectantes simples o combinadas en la industria alimentaria alemana, por ejemplo, es de 130000 Tm/año (KIERMEIER *et al.*, 2000). Por otra parte, los consumidores cada vez elevan más sus exigencias sobre la calidad organoléptica y microbiana de los alimentos, las disposiciones legales son mas exigentes y los impuestos que deben soportar estas industrias sobre los vertidos de aguas residuales son cada vez mayores.

Resolver todos estos problemas mediante formulaciones detergentes que sean capaces de trabajar en medios menos agresivos, que sean altamente biodegradables y que consigan una alta eficacia de lavado es actualmente un reto en el campo de las empresas que se dedican a la fabricación y comercialización de este tipo de detergentes, y serían muy bien acogidos tanto por los consumidores como por las empresas que fabrican la maquinaria específica y necesaria en el proceso de lavado.

Por todo ello últimamente se están replanteando las formulaciones actuales y se buscan otras alternativas mucho menos agresivas en sí y con el medio ambiente y que a la vez sean suficientemente eficaces tanto desde el punto de vista de la limpieza como de la desinfección, lo que ahorraría importantes cantidades de dinero a la industria alimentaria ya que con un solo paso se conseguiría el objetivo previsto.

El objetivo de la limpieza es eliminar de manera completa y permanente la suciedad de las superficies a limpiar. Los parámetros que influyen en el proceso de limpieza pueden esquematizarse en la Figura I.1. Todas las circunstancias que participan en el proceso de limpieza influyen en el mismo y como consecuencia en sus resultados. Por ello, la naturaleza y el estado de la suciedad así como la superficie a limpiar son responsables forzosamente del éxito de la limpieza. En este sentido, para que una formulación detergente sea eficaz, debe ser diseñada de forma específica para la suciedad y material que pretenda limpiarse.

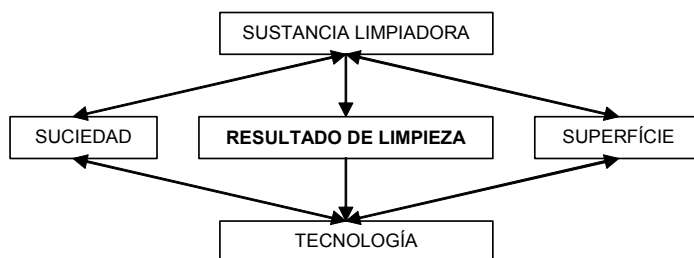


Figura I.1 – Parámetros que influyen en la limpieza.

El amplio desarrollo de la Ingeniería Bioquímica ha dado lugar en los últimos años a la aparición y desarrollo de diferentes enzimas específicas, que se están incorporando a formulaciones y procesos industriales, pudiendo repercutir en una mejora de los mismos, sobretodo de aquellos procesos que se llevan a cabo por vías distintas a la enzimática. Así se han obtenido enzimas como endo-beta-1,4-gluconasas con alta resistencia a las proteasas o la enzima comercial Satinase[®] muy utilizada en la industria de detergentes (AKIBA *et al.*, 1995). Por otro lado, se desarrollaron microorganismos que presentan actividades proteolíticas, amilolíticas y lipolíticas (ANWAR *et al.*, 1997), complejos enzimáticos como Colipase que presentan alta actividad en presencia de detergentes no iónicos (HERMOSO *et al.*, 1996), y se han realizado estudios de las diferentes condiciones de estabilidad para estas enzimas, etc.

No obstante, las últimas tendencias que van imponiendo las empresas multinacionales y con más incidencia Procter & Gamble, consisten en disminuir el pH, tanto en detergentes sólidos como en los líquidos. Los valores de pH oscilan

ahora entre 5 (netamente ácido) hasta 11.5, con un valor medio de 9 - 9.5. Las ventajas de la reducción del pH de lavado son importantes: tanto para la máquina como para los materiales que se lavan que sufren un menor desgaste, sobre todo en cuanto a la decoloración de vajillas. Los problemas de precipitación de cal y magnesio se disminuyen e incluso se anulan (BRIGITTE, 1992; YOU *et al.*, 1994; SADLOWSKI, 1994; MACBEATH *et al.*, 1994). Además, es posible añadir un mayor número de aditivos que mejoran la detergencia, pudiéndose conseguir fórmulas cada vez más eficaces y sofisticadas, como es el caso de formulaciones que incluyen germicidas (TAYLOR & RICHTER, 1998).

Pero sin duda alguna el avance más importante es la incorporación de enzimas perfectamente estabilizadas en estos medios líquidos. Podríamos citar numerosos ejemplos, aunque básicamente se utilizan α -amilasas, proteasas y más recientemente lipasas (AHMED *et al.*, 1992^a; AHMED *et al.*, 1992^b; DURBUT *et al.*, 1992; AMBUTER *et al.*, 1994; FOLEY, 1994). Su objetivo es producir los efectos hidrolíticos que antes conseguían los pH elevados. La gran ventaja es que esta capacidad hidrolítica de las enzimas es específica, pudiéndose formular detergentes apropiados para cada industria en cuestión, según el tipo de suciedades presentes más usuales (proteínas, almidones o grasas). Sin embargo la incorporación de enzimas a formulaciones detergentes está actualmente en fase de desarrollo. Uno de los problemas más graves actuales radica en estabilizar las enzimas en los medios detergentes y en inhibir la acción de las proteasas durante el almacenamiento para que no destruyan las amilasas y las lipasas.

La presente Tesis "Formulaciones Detergentes Biodegradables: Ensayos de Lavado", está enmarcada en la línea de investigación sobre tensioactivos y enzimas que se desarrolla en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada y se ha desarrollado dentro de los proyectos de investigación "Formulación de Detergentes Líquidos Específicos para el Sector Industrial Agroalimentario y Hostelería" (1FD97-0931) y "Preparaciones Enzimáticas para Degradación de Resíduos Alimentarios" (PB98-1923).

Los objetivos pretendidos en esta Tesis Doctoral son los siguientes:

1º Desarrollar un sistema que permita analizar la eficacia de diferentes formulaciones para suciedades grasas.

2° Obtener formulaciones detergentes que utilicen tensioactivos provenientes de fuentes naturales como alquilpoliglucósidos y alcoholes grasos etoxilados, y que por lo tanto sean fácilmente biodegradables y que no produzcan productos de biodegradación tóxicos.

3° Estudiar formulaciones que trabajen a pH bajos, temperaturas moderadas y que sean eficaces para aguas de lavado con diferentes concentraciones de iones calcio.

4° Estudiar formulaciones que incluyan enzimas lipasas y analizar su eficacia de lavado en presencia de diferentes tensioactivos.

5° Avanzar en el estudio de los mecanismos de lavado de superficies duras con suciedades grasas proponiendo modelos cinéticos de lavado que puedan ser aplicados para el diseño de sistemas industriales de lavado.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS DETERGENTES

El primer agente limpiador fabricado por el hombre fue el jabón, cuya manufactura ha sido descrita en las Tablas de Lagas procedentes de los Sumerios en el año 2.500 a.C. Según DORADO (1996), las tablas sumerias son especialmente notables puesto que presentan de manera detallada el procedimiento de fabricación del jabón, incluyendo las cantidades de las materias primas utilizadas (aceite y cenizas de madera), así como su aplicación a la limpieza de textiles.

La importancia del jabón para el lavado y limpieza general no fue reconocida hasta el siglo II de nuestra era, por el médico griego Galeno, que recomendaba su uso no solo por la capacidad de limpieza del cuerpo y ropas, sino también por sus efectos curativos.

La utilización de la cal viva como componente cáustico en sustitución de las cenizas, atribuido a los árabes en el siglo VII de nuestra era, permitió la preparación de jabones más fuertes. Con este avance, el jabón fue introducido primeramente a España, y de aquí, a todos los países mediterráneos.

En la segunda mitad del siglo XVIII, el jabón dejó de ser un artículo de lujo para convertirse en un producto barato y de utilización generalizada en todas las clases sociales. Esto fue debido a los trabajos de investigación desarrollados por Chevreul's, sobre la estructura de aceites y grasas, y de Leblanc, que desarrolló un proceso técnico de obtención de carbonato sódico (Figura II.1).

Durante los siglos XVIII y XIX, la industria se desarrolló ampliamente fabricándose jabones en diferentes presentaciones: jabones duros, blandos, perfumados, etc. Los avances logrados a través del método propuesto por Leblanc (carbonato sódico) y de Tennat (cloruro de cal) así como los estudios desarrollados por Chevreul tuvieron efectos inmediatos sobre la higiene y el crecimiento exponencial de la población en Europa, debido a la disminución de las causas de mortalidad.

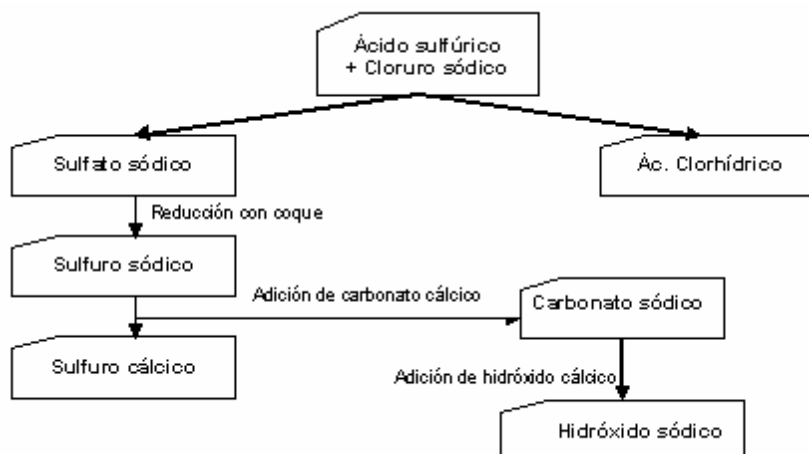


Figura II.1 - Método Leblanc de preparación del carbonato sódico (DOMINGUEZ, 1986).

Las nuevas generaciones de detergentes surgieron de las investigaciones de dos norteamericanos, Harkins y Langmuir, que descubrieron sustancias sintéticas equiparables a los jabones y dotadas de la propiedad de acumularse preferentemente en las superficies, así como los logros obtenidos en Alemania a principios del siglo XX. Los detergentes actuales están basados en estos conocimientos y en la incorporación de los coadyuvantes o builders. En la Figura II.2 se observa el ciclo seguido en las investigaciones para el desarrollo actual de los detergentes.

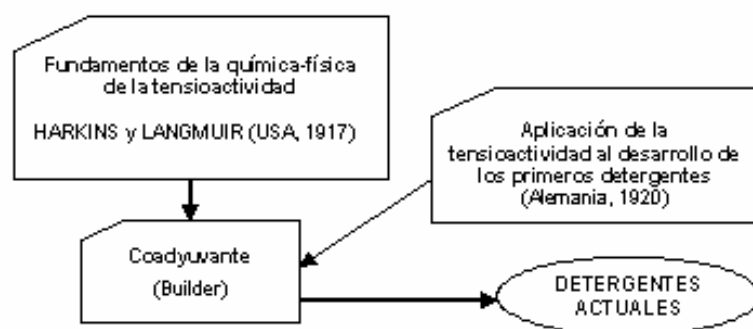


Figura II.2 - Ciclo de la investigación en el desarrollo de los detergentes (DOMÍNGUEZ, 1986).

En Alemania, en 1907, Henkel introduce el primer detergente en polvo bajo la marca "Persil". Con el incremento de la importancia de las fibras sintéticas (acetato de celulosa, xantato de celulosa, nitrato de celulosa, etc.), la demanda de

detergentes fue más exigente, solicitándose detergentes con propiedades especiales y que fueran menos sensibles a la dureza del agua.

Durante la Primera Guerra Mundial, en 1917, el químico Fritz Günter de BASF consiguió con éxito la alquilación y la sulfonación del naftaleno. Esto llevó a la obtención de una sustancia de alto poder espumante con buenas propiedades de mojado, constituyéndose en el primer intento de sustitución del jabón. Sin embargo, las cadenas cortas del alquilnaftaleno sulfonato no conseguían el suficiente carácter tensioactivo.

En 1928 H. Bertsch y colaboradores utilizando un alcohol graso como materia prima, y mediante sulfatación, consiguieron la primera sustancia detergente sintética. El paso siguiente era encontrar materias primas y procesos para que fuera económicamente viable. Se asociaron diferentes compañías y desarrollaron un procedimiento para obtener alcoholes grasos de materias primas renovables. El procedimiento fue la reducción catalítica con hidrógeno bajo alta presión de ésteres de ácidos grasos en alcoholes grasos.

El primer detergente formulado con sulfatos de alcoholes grasos fue introducido en el mercado por Henkel (Alemania) en 1932 y por Procter & Gamble en E.E.U.U., 1933. Posteriormente, surgieron en el mercado otros productos semejantes. Por necesidades de mayor volumen de producción, aparecieron los alquilbencenos sulfonatos, y más específicamente el tetrapropilbenceno sulfonato que en 1959 satisfacía el 65% de la demanda de detergentes en el mercado mundial (JAKOBI & LÖHR, en: KAUNDY *et al.*, 1987). Sin embargo, numerosas investigaciones mostraron que la biodegradación de este tensioactivo se hacía muy lenta por la presencia de carbono terciario, es decir, una ramificación de la cadena lateral. Como consecuencia, los ríos y lagos empezaron a exhibir espumas persistentes, reducción del oxígeno disuelto y desaparición de la fauna y de la flora. Para resolver estos problemas, en 1960, la industria de los detergentes bajo la amenaza de los reglamentos y de las leyes, desarrolló procesos de producción de los alquilatos lineales que conducen a los llamados LAS biodegradables (SALAGER, 2004; SCOTT & JONES., 2000; JENSEN, 1999; JAKOBI & LÖHR, en: KAUNDY *et al.*, 1987).

Los aquilfenoles etoxilados de cadena ramificada (APE) se constituyeron en otro grupo de tensioactivos ampliamente utilizados en detergentes, pinturas, pesticidas, recuperación del petróleo, productos personales, etc. Sin embargo, debido a la formación de subproductos de biodegradación tóxicos, desde 1984 su uso se encuentra restringido (SCOTT & JONES., 2000). Alternativas a los APE ramificados son los APE de cadena lineal, los alcoholes grasos etoxilados (FAEO), de menor impacto ambiental, y los alquilpoliglucósidos, estos últimos con excelentes propiedades ecológicas (SALAGER, 2004; EICHHORN & KNEPPER, 1999; GARCÍA *et al.*, 1997).

Otro punto importante en el desarrollo de los detergentes ha sido la sustitución de del carbonato sodico utilizado primeramente como agente coadyuvante (*builder*) por los difosfatos sódicos y posteriormente, por los trifosfatos sódicos, de mayor eficacia pero responsables de la eutrofización de los sistemas acuiferos (SACHDEV & KRISHNAN, en: LAI, 1997). Actualmente, el uso de los polisfotados ha sido barrido de varios países y se encuentra limitado en otros tantos. Compuestos alternativos a éstos, son las zeolitas (aluminosilicatos sódicos insolubles), el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido cítrico, los secuestrantes subestequiométricos (fosfonatos, poliacrilatos y copolímeros), etc.

Tras la Segunda Guerra Mundial, también se han introducido nuevos componentes al detergente que ayudaron a aumentar la eficacia del lavado, como fueron las enzimas, los controladores de espuma, los agentes antirredeposición, los abrillantadores ópticos y los activadores de blanqueo.

La Tabla II.1 recopila la evolución de los detergentes, las fibras textiles y los dispositivos de lavado en el período 1876 a 1987. Según se puede observar, la tecnología de los detergentes creció paralela a la de las máquinas de lavar y de los tipos de sustratos, cuyo desarrollo exigió una potenciación de las propiedades de los detergentes. DOMINGUEZ (1986) describe que las variables del proceso de lavado (temperatura, acción mecánica, etc.) tuvieron que ser estudiados para cada sustrato en particular; fue a partir de entonces cuando se puede afirmar que la aportación del binomio detergente-máquina de lavar a la calidad de vida fue tan valiosa, si cabe decir, como la del jabón a la higiene de la humanidad.

Hoy en día se exige al detergente una serie de requisitos tales como: desarrollo de su función en tiempo corto, acción a bajas temperaturas, baja toxicidad, biodegradabilidad, baja irritabilidad de la piel, buen precio y un largo etcétera. Quizás demasiadas cosas para que ello no vaya acompañado de una investigación fundamental y aplicada tan extraordinaria que casi podría considerarse como la que se precisa para el desarrollo de productos de química fina (DOMÍNGUEZ, 1986).

En la actualidad suscitan gran preocupación los aspectos relativos a la seguridad, sanidad e impacto mediambiental de las formulaciones detergentes. Dado que con el transcurso del tiempo, los componentes de dichas formulaciones, formarán parte del medio ambiente, es un requisito imprescindible que éstos sean fácilmente degradados en condiciones naturales. En este sentido, se considera que los tensioactivos son biodegradables si existe un nivel mínimo de degradación del 80% cuando se emplea el ensayo continuo y simulado de fangos activos (NORMA UNE 55-844-91). Por otra parte, los ensayos estáticos en régimen discontinuo que utilizan un medio acuoso de composición química definida y el propio tensioactivo, como única fuente de carbono, suelen preceder a los ensayos continuos. En dichas pruebas, la concentración del tensioactivo en el medio líquido se determina a lo largo del tiempo, y se compara con el comportamiento observado con dos sustancias control: una con baja biodegradabilidad y otra, altamente biodegradable (WILHELM & FISHER, 1987).

Tabla II.1 – Evolución de los detergentes, fibras textiles y dispositivos de lavado (JAKOBI & LÖHR, 1987).

Año	Ingredientes del detergente	Detergentes	Fibras textiles	Dispositivo de lavado
1876	Silicato sódico, Jabón y Almidón		Algodón Lino Lana Cupro	Boiler
1878/1890	Carbonato sódico, silicato sódico	Producto de prelavado y suavizante		
1907	Jabón Carbonato sódico Perborato sódico Silicato sódico	Detergente heavy duty (Persil, Henkel, Alemania)	Rayon Acetato silo	Lavadora "Wooden vat "
1913/1920	Proteasas (enzimas pancreáticas)	Producto de prelavado (Burnus, Röhm & Haas, Alemania)	Fibras viscosas	Lavadora "Metal tub agitador"
1932/1933	Tensioactivos sintéticos (alcoholes grasos sulfatados)	Detergente especial (Fewa, Henkel, Alemania; Dreft, P&G, USA)		
1933	Difosfato sódico	Detergente "heavy dutty" (Persil, Henkel, Alemania)		
1940	Alquilsulfonatos (Mersolat) Agentes antirredeposición (Carboximetil celulosa)	Detergente "heavy dutty" (Henkel, Unilever, Alemania)		Lavadora automática
1946	Alcoholes grasos sulfatados Alquilbenceno sulfonato Trifosfato sódico	Detergente "heavy dutty" (Tide, P & G, USA)	Poliamida	Lavadora automática "drum-type" (Bendix, USA)
1948	Tensioactivos iónicos	Detergente "heavy dutty" (All, Monsanto, USA)		
1949	Abrillantadores ópticos	Adictivo de aclarado (Sil, Henkel, FRG)		
1950	Fragancias Tensioactivos catiónicos	Detergente "heavy dutty" (Dial, Aromour Dial, USA) Suavizante (CPC Internacional, USA)		
1954	Combinaciones de tensioactivos aniónico y no iónico Agentes antiespumantes (jabón)	Detergente "heavy dutty" (Dash, P&G, USA)	Poliacrilonitrilo	Lavadora semiautomática (lavado automático, aclarado manual y centrifugado separado. Europa)
1962	Agentes antiespumantes	Detergente "heavy dutty" (Dash, P&G, FRG)	Mezcla Polyester/coton Fibras de Poliuretano y Algodón	Máquina lavadora automática (Europa)
1965			Lino-resina	Máquina lavadora – secadora
1970	Amina ácida grasa	Detergente para prendas delicadas (Perwoll, henkel, FRG)		
1972	Activadores del blanqueo Ácido nitrilotriacético	Detergente "heavy dutty" (Cid, Henkel, FRG) Detergente "heavy dutty" (varios brands, Canada)		
1975	Citrato sódico	Detergente "heavy dutty" Sin fosfatos (Wisk, Unilever, USA)		
1976/1978	Zeolita 4 ^a Agentes antiespumantes (aceites de silicona)	Detergente "heavy dutty" Podigan, Henkel, FRG; Tide, P&G, USA) Detergente "heavy dutty" (Mustang, Henkel, FRG) Detergente "heavy dutty" sin coadyuvantes (Era, P&G, USA)	Dunota (poliacrilonitrilo modificado)	Operación con microcomputador, sensor electrónico
1982	Zeolita 4A – NTA	Detergente "heavy dutty" sin fosfato (Dixan, Henkel, Suiza)		
1984	Acido poliacrílico Acidos poli(acrílico y maleico)	Detergente "heavy dutty"		
1987	Lipasas (Lipolase® / NOVO)			

2.2 SITUACIÓN ACTUAL DEL SECTOR INDUSTRIAL DE TENSIOSACTIVOS

La demanda actual de tensioactivos está cubierta por menos de diez tipos de tensioactivos, siendo los alquilbenceno sulfonados (LAS), los sulfatos de alcoholes grasos (FAS), los étersulfatos de alcoholes grasos (FAES), los alcoholes grasos etoxilados (FAEO) y los jabones, los que ocupan las principales posiciones (Tabla II.2).

Tabla II.2 - Tensioactivos más utilizados (BAILÓN, 2003).

JABONES	En 1994, el consumo mundial total fue de 4.5 millones Tm, de los cuales 2 millones Tm se utilizaron en detergentes. La demanda se concentró en Asia y Sudamérica. Los restantes 2.5 millones Tm se emplearon en la fabricación de jabón de tocador.
LAS Alquilbenceno sulfonatos	Son los principales componentes de la industria de detergentes. En Latino América y Asia está permitido el consumo de alquilbenceno sulfonatos de cadena ramificada, sin embargo en la mayoría de los países se sustituyen, debido a que no son biodegradables, por los alquilbenceno sulfonatos de cadena lineal.
FAS Sulfatos de alcoholes grasos	Los sulfatos de alcoholes grasos, aumentan en importancia, especialmente combinados como cosurfactantes en diferentes formulaciones. Se espera que sustituyan a los jabones en Asia, lo que incrementaría su consumo y utilización en un futuro próximo.
FAES Etersulfatos de alcoholes grasos	Están experimentando una velocidad de crecimiento media en los últimos años del 4.5%. Se utilizan fundamentalmente para la fabricación de detergentes líquidos, champús y geles de baño.
FAEO Alcoholes grasos etoxilados	Experimentan un crecimiento medio anual del 4%, la razón fundamental es la sustitución de los alquilfenoles etoxilados por motivos ecológicos.

Los tensioactivos mostrados en la Tabla II.1 son utilizados en distintos segmentos del mercado para la fabricación de productos de consumo (detergentes y cosméticos) y para aplicaciones industriales (alimentos, textiles y pieles, plásticos, etc.) (BAILÓN, 2003).

Según el Instituto Nacional de Estadística (INE, 2003), la evolución del consumo de tensioactivos (excluidos jabones) como materia prima tal cual en España pasa de un valor de 222 millones de kilos en 1993 a 369 millones de kilos en 2002, es decir un incremento del 66% durante este periodo (Figura II.3). No obstante, durante el periodo 1994 hasta 1997, el consumo disminuyó hasta un valor de 207 millones de Kg, correspondiendo exactamente con la crisis económica de

esos años. Esto significa que el consumo de tensioactivos puede considerarse como un índice de la situación económica de un país.

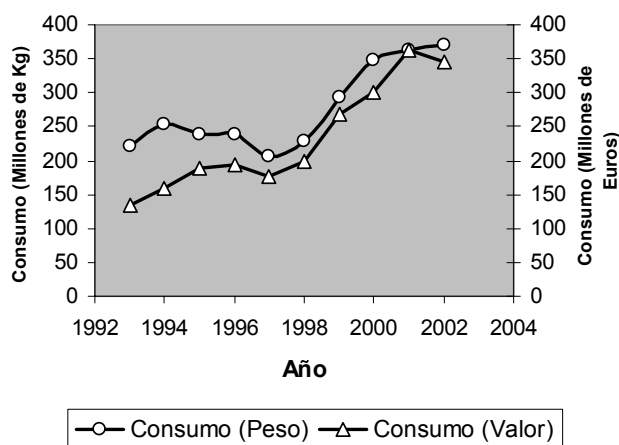


Figura II.3 - Consumo total de tensioactivos en España desde 1993 hasta 2002.

En la Figura II.3 se muestra también el consumo expresado en millones de euros. La curva mantiene un perfil similar al del consumo expresado en peso, pero se observa en el periodo de recesión cómo se va acercando cada vez más a ella. Esto, evidentemente, indica que la recesión vino acompañada con una fuerte inflación en este mercado (BAILÓN, 2003).

En la Figura II.4 se observa la evolución en el mercado de los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y otros (INE, 2003). En esta figura se observa el consumo oscilante de los tensioactivos aniónicos, muy sensible a los ciclos económicos, sin apenas incremento en valores absolutos durante toda la década. Por otra parte, el resto de los tipos de tensioactivos aumenta claramente, presentando una mayor fortaleza los catiónicos que, en peso, superan ligeramente a los aniónicos en el año 2002 (en valor lo hacen mucho más).

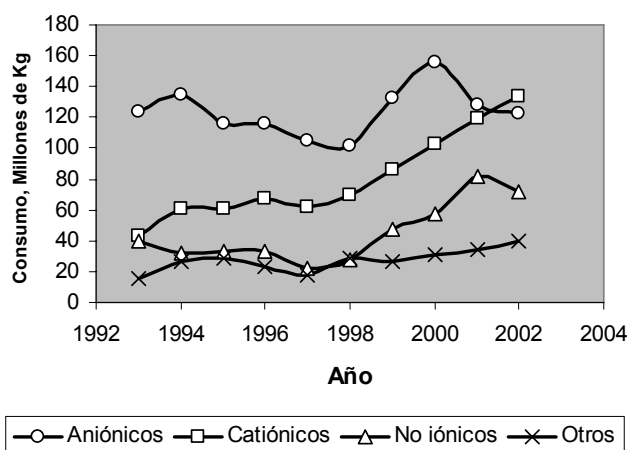


Figura II.4 - Evolución del consumo de tensioactivos por tipo.

De acuerdo con BAILÓN (2003), es verdaderamente llamativa esta situación, si tenemos en cuenta que los tensioactivos aniónicos son la base lavante de la mayor parte de los detergentes (textiles, lavavajillas manuales, limpiadores en general, geles de baño, champúes, etc.). En cambio, los catiónicos se aplican fundamentalmente en suavizantes (y pequeñas cantidades en desinfectantes y en champús acondicionadores). En pocas palabras, se consume más tensioactivo en suavizar que en lavar. Esto implica también una consecuencia que hay que tener muy en cuenta: los tensioactivos catiónicos, aún siendo biodegradables, son los más difíciles de biodegradar, por lo que pueden ser previsible problemas medioambientales a medio y largo plazo si la tendencia continúa así.

Otro punto a observar es que los tensioactivos no son consumidos por usuarios finales de forma pura, sino que llegan al mercado de masas como componentes de multitud de productos comerciales. Los mercados más íntimamente relacionados con los tensioactivos son los de la detergencia y la cosmética. La perfumería se relaciona como rama auxiliar de éstos y en menor proporción, el mercado de los alimentos y el de los fármacos.

A título de ejemplo, se presenta en la Figura II.5 la evolución del consumo de detergentes y limpiadores en España durante la década 1993-2002. Éste oscila entre 1.037 millones de euros (1993) y 1540 millones de euros (1999).

Concluyendo, el mercado de los tensioactivos, independientemente de los ciclos económicos coyunturales, ha crecido un 66% (peso) en España en la última década, mostrando una mayor fortaleza los tensioactivos catiónicos, seguidos de los no iónicos, un debilitamiento por parte de los aniónicos y bastante estabilidad de los anfotéricos.

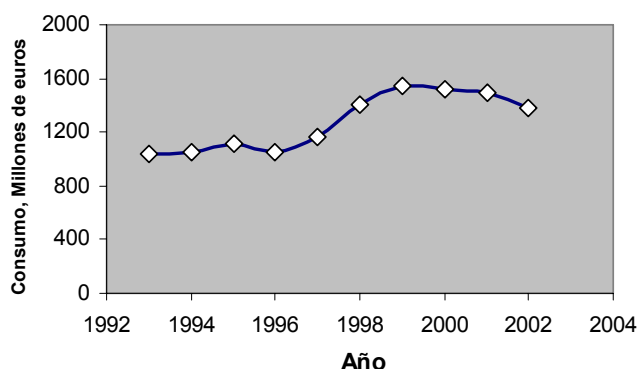


Figura II.5 - Consumo de detergentes y limpiadores.

2.3 FORMULACIONES DETERGENTES

“Hoy en día es innegable la crucial importancia que los detergentes han tenido y tienen en la calidad de vida de la humanidad. Sus aplicaciones son amplias y abarcan desde los productos de limpieza doméstica y personal hasta la fabricación de polímeros por polimerización en emulsión.”

DORADO (1996)

Un detergente está formado por uno o varios tensioactivos y una serie de componentes que complementan la acción de los primeros, tales como aditivos, coadyuvantes y auxiliares de presentación. El resultado final es un producto que además de producir una limpieza eficiente, ejerce un efecto de protección sobre las superficies a las cuales se aplica, proporciona al objeto lavado una serie de

características deseadas en cuanto al color, olor, tacto, etc. La Figura II.6 muestra los componentes típicos presentes en las formulaciones detergentes.

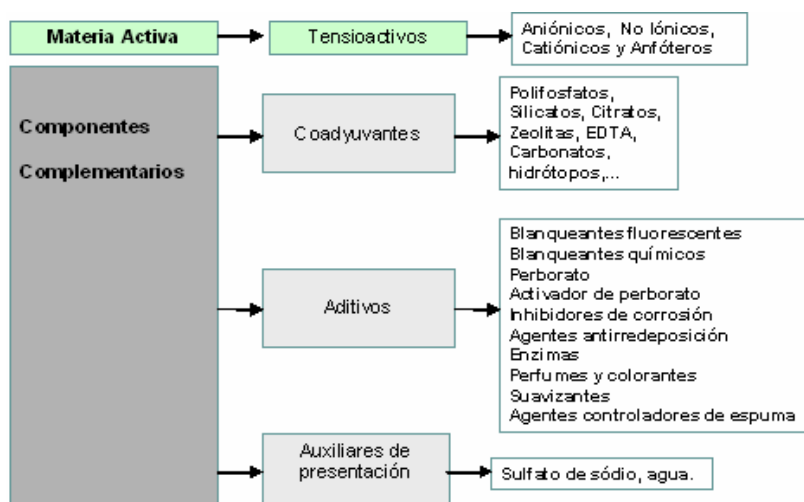


Figura II.6 - Componentes de las formulaciones detergentes (DOMÍNGUEZ, 1986).

Los tensioactivos aniónicos son sin lugar a duda, los agentes de superficie más utilizados en composiciones detergentes. Entre los aniónicos, se destaca el ácido dodecilbenceno sulfónico lineal (LAS), que comprende más del 40% de todos los tensioactivos utilizados (SCOTT & JONES, 2000). Asimismo, otros grupos importantes de tensioactivos aniónicos son los jabones, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfatos, alquil fosfatos, alquil polietil sulfatos, dialquil sulfosuccinatos y n-olefin sulfonatos.

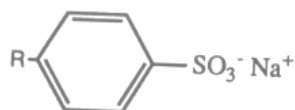


Figura II.7 – Alquibenceno sulfonato lineal.

En los últimos 40 años los tensioactivos no iónicos han ido ganando mayor importancia, hasta llegar al 35% del mercado mundial que les corresponde hoy en día (FERNANDEZ *et al.*, 2004). Encuentran amplias aplicaciones en el campo de la

detergencia y otros sectores industriales. Por lo general son buenos agentes humectantes y emulsionantes, compatibles con todos los tipos de tensioactivos y de un poder espumante reducido. Presentan comportamiento en solución acuosa diferente al de los aniónicos, puesto que no se ionizan en dicho medio. Su hidrofilia proviene de la hidratación de los grupos polares presentes en la molécula (grupos hidroxilo, éteres, amina o amida), siendo su solubilidad función de la relación existente entre el número de grupos hidrofílicos y los bloques hidrófobos. Por otra parte, son mucho menos sensibles que los tensioactivos aniónicos a la presencia de electrólitos, especialmente cationes divalentes. La Figura II.8 muestra las principales familias de tensioactivos no iónicos. Asimismo, HILL *et al.* (1997) destacan las excelentes propiedades tensioactivas y ecológicas de los aquilpoliglucósidos.

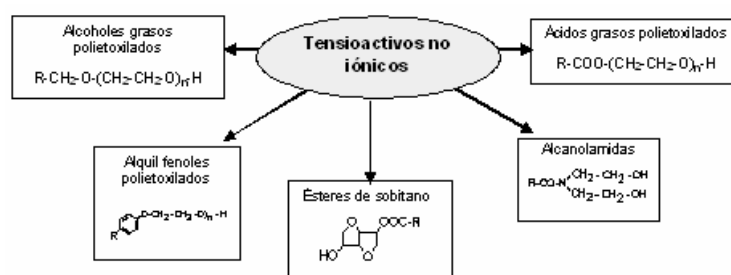


Figura II.8 - Principales tensioactivos no iónicos (DOMÍNGUEZ, 1989).

Dado que han sido ampliamente utilizados en este trabajo, las propiedades, características y aplicaciones de los alcoholes grasos etoxilados y los alquilpoliglucósidos, se detallarán en los apartados 2.3.1 y 2.3.2.

Los tensioactivos catiónicos, al poseer una carga positiva en la parte hidrófila, se adsorben fácilmente en la mayoría de las superficies sólidas (generalmente cargadas negativamente). Presentan bajo poder detergente y son incompatibles con los tensioactivos aniónicos. Debido a su actividad antimicrobiana, algunos tipos son utilizados como agentes bactericidas y desinfectantes (WOOLLATT, 1985). Ejemplos clásicos de tensioactivos catiónicos son las sales de amonio cuaternario, las sales de amonio cuaternario polietoxiladas y las sales de alquilpiridino.

En cuanto a los tensioactivos anfotéricos, estos se ionizan en disoluciones acuosas formando tanto aniones como cationes, según el pH del medio. Presentan baja sensibilidad a la dureza del agua, buena compatibilidad con electrolitos y demás tensioactivos, buen poder de limpieza, etc. (DOMÍNGUEZ, 1986). Ejemplos de tensioactivos anfotéricos son los óxidos de alquil dimetil amina, alquilbetaínas y alquil-sulfo-betaínas.

Los coadyuvantes de formulación, también llamados builders, son compuestos que refuerzan o mantienen la eficacia detergente de los tensioactivos. Según JAKOBI & LÖHR (en: KAUNDY *et al.*, 1987), ejercen numerosas funciones: actúan secuestrando, intercambiando o precipitando los iones calcio y magnesio responsables de la dureza del agua, proporcionan un pH alcalino, dispersan la suciedad, etc. En la Figura II.9 se presentan las estructuras químicas de algunos coadyuvantes ampliamente utilizados. La Tabla II.3 compara la capacidad secuestrante de calcio, rendimiento en un ciclo de lavado y la capacidad de incrustación sobre las superficies de las maquinas y sustratos para algunos coadyuvantes.

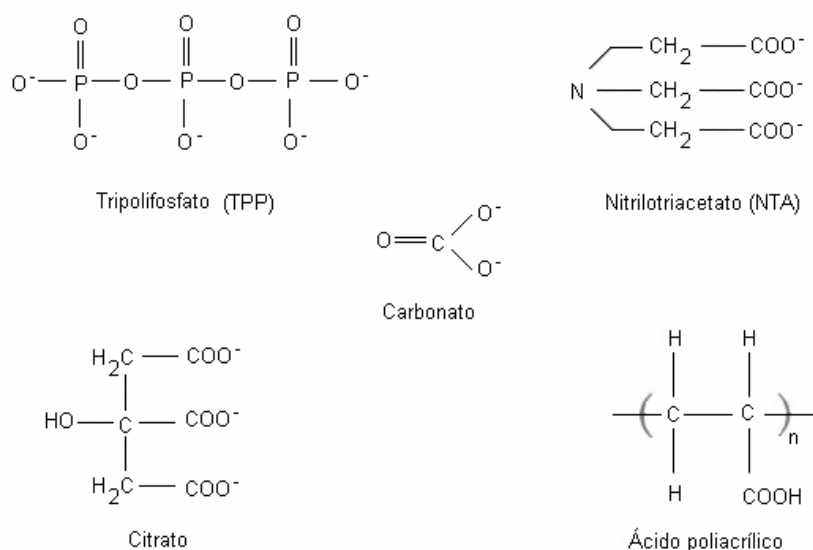


Figura II.9 – Coadyuvantes utilizándoseos en formulaciones detergentes.

Tabla II.3 – Comparación entre diversos cambiadores de iones (JAKOBI & LÖHR, en: KAUNDY *et al.*, 1987).

	Capacidad secuestrante del calcio	Rendimiento en un ciclo de lavado	Incustración sobre superficies
Ácido poliacrílico	Muy alta	Buena	Baja
Ácido α -hidroxipoliacrílico	Alta	Muy buena	Baja
Ácido poli(acrílico y co- maleico)	Alta	Buena	Baja
Silicato de aluminio sódico	Alta	Buena	Baja

En cuanto al papel de las enzimas en el lavado, éstas catalizan reacciones de hidrólisis de moléculas complejas (proteínas, lípidos, almidones, etc.), generando estructuras de menor tamaño y de más fácil eliminación. Asimismo, NOVO (2004) destaca que según la composición del baño de lavado y las condiciones de proceso, algunas enzimas (tales como las lipasas) ejercen un efecto de antirredeposición durante el lavado, previniendo que la suciedad eliminada vuelva a depositarse sobre el sustrato limpio.

Las enzimas proteasas y amilasas se utilizan en productos detergentes desde 1963, sin embargo las lipasas no se incorporaron a los detergentes hasta 1987. Los productos para el lavado automático de textiles pueden incluir varios tipos de enzimas al mismo tiempo (lipasas, proteasas, amilasas, etc.), mientras que en los detergentes para lavavajillas se aplican fundamentalmente las amilasas y proteasas (NOVO, 2004). En Europa, el contenido de lipasas de los productos en polvo para el lavado de textiles puede alcanzar hasta el 0.1% en peso, que corresponde a una concentración de 4 g/L en el baño de lavado.

La Tabla II.4 muestra composiciones orientativas de formulaciones detergentes utilizadas en textiles y superficies duras (cristales, azulejos, metales, etc.). La composición de los detergentes para el lavado de superficies duras difiere de la de textiles debido a las distintas características que se requieren a estos productos. Por ejemplo, en el caso de detergentes para lavavajillas automáticas, los residuos alimentarios (especialmente suciedades de tipo proteico) generan espumas que causan la disminución de la presión de lavado y de la energía cinética de los chorros. De acuerdo con KISSA (en: CUTLER & KISSA, 1986), para evitar este

efecto, los detergentes para lavavajillas están formados principalmente por coadyuvantes y tensioactivos con poder espumante reducido, tales como los no iónicos.

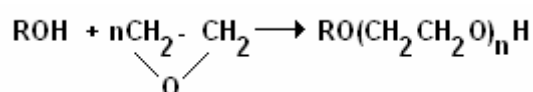
Tabla II.4 - Composición de algunos detergentes (BAILÓN, 2003).

Producto	Composición
Detergente textil lavadora	Tensioactivos aniónicos, jabones, álcalis, secuestrantes, dispersantes, blanqueantes basados en oxígeno, activadores, blanqueantes ópticos, enzimas, colorantes, perfume, cargas
Suavizante textil	Tensioactivos catiónicos, perfume, colorante
Lavavajillas manual	Tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos (Dietanolamida de coco), conservante, perfume, colorante
Limpiahogar	Tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, glicoles, secuestrantes, perfume, colorante
Limpiacristales	Alcoholes, tensioactivos aniónicos, perfume
Lavavajillas de máquina	Tensioactivos no iónicos, álcalis, secuestrantes, dispersantes, oxidantes, colorantes.

2.3.1 Alcoholes Grasos Etoxilados

Los alcoholes grasos etoxilados (FAEO) empezaron a ser utilizados como una alternativa a los alquil fenoles etoxilados (APE), debido a los problemas originados por su biodegradación en los sistemas naturales (SCOTT & JONES, 2000). Según JAKOBI & LÖHR (en: KAUNDY *et al.*, 1987), están presentes en mayor o menor extensión en casi todas las formulaciones detergentes actuales, encontrando aplicación tanto en productos de uso doméstico como industrial (véase Tabla II.5).

Los FAEO se obtienen a partir de alcoholes derivados principalmente del aceite de coco, de sebo, o sintéticos de cadena lineal, a los que se acopla un número determinado de moles de oxido de etileno:



Cambios en el número de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica y en el número de unidades etoxi modifican las propiedades de estos tensioactivos. En los productos comerciales frecuentemente el número de átomos de carbono en la cadena alquímica y el de unidades etoxi varía entre 8 y 18 y entre 1 y 20, respectivamente.

Tabla II.5 – Patentes de productos detergentes que utilizan alcoholes etoxilados.

Patente	Año	Título	Inventores/Solicitante
GB1395839	1975	Basic formulation for detergents and cleansing agents	HOECHST AG; BENCKISER GMBH JOH A
US4464292	1984	Mixed ethoxylated alcohol/ethoxy sulfate surfactants and synthetic detergents incorporating the same	LENGYEL, S. P. LENGYEL, S. P. (E.E.U.U.)
CA1231027	1985	Stable liquid detergent compositions	HUGHES, L. J. PROCTER & GAMBLE (E.E.U.U.)
EP0163352	1985	Detergent with suds control	YORK, D. W. PROCTER & GAMBLE EUROP (BE); PROCTER & GAMBLE (E.E.U.U.)
US4883610	1989	Soil release promoting liquid detergent composition containing a pet-poet copolymer and narrow range alcohol ethoxylate	CIALLELLA, L. K. COLGATE PALMOLIVE CO (E.E.U.U.)

Comercialmente los FAEO consisten en mezclas de varios homólogos con tamaños de cadena oxietilenada diferentes. Recientemente, con la introducción de nuevos catalizadores, han sido logrados grandes progresos en el control de la reacción de producción de estos tensioactivos, permitiendo una distribución de números de óxidos de etileno próximas entre sí.

Según RUTROWSKI (en: CUTLER & DAVIS, 1981), los detergentes actuales tienden a utilizar mayores cantidades de alcoholes etoxilados y alcoholes etoxisulfatos (FAES), debido a sus excelentes propiedades de lavado, buen precio, proceso de producción sencillo, buena solubilización de suciedades oleosas, estabilización de enzimas, etc.

Los FAEO son productos de bajo poder espumante, resistentes a la dureza del agua y a la hidrólisis en soluciones alcalinas calientes (DOMÍNGUEZ, 1986; McFARLAND *et al.*, 1964). En cuanto a las propiedades físicas de los alcoholes etoxilados, se destacan las siguientes:

- (a) **Solubilización en agua.** Cuando el número de estos grupos polares es suficientemente alto en la molécula, la solubilidad de los FAEO en agua es comparable a la de los tensioactivos iónicos debido a la formación de puentes de hidrógeno (DORADO, 1996);
- (b) **Solubilidad de suciedades oleosas.** Los FAEO presentan una capacidad de solubilización de suciedades oleosas mayor que la de los tensioactivos aniónicos, favoreciendo la detergencia (HARRIS, 1950). Los resultados muestran que para 10 unidades de oxido de etileno y temperaturas ligeramente inferiores al punto de enturbiamiento, se consigue un máximo de solubilización.
- (c) **Punto de enturbiamiento.** De acuerdo con WOLFROM (1958), los tensioactivos no iónicos sufren el proceso de solubilidad inversa, esto es, son más solubles en frío que en caliente. A partir de una cierta temperatura se alcanza el punto de enturbiamiento (*cloud point*), en que el tensioactivo se torna insoluble en el baño de lavado. Por eso, se recomienda utilizar temperaturas de lavado justo por debajo del punto de enturbiamiento. Generalmente, el punto de enturbiamiento disminuye con el aumento de concentración de detergente (McFARLAND *et al.*, 1964).
- (d) **Concentración micelar crítica.** Normalmente, los valores de CMC de los tensioactivos no iónicos son inferiores a los aniónicos, y el tamaño de las micelas de los no iónicos aumenta de forma importante con la temperatura.
- (e) **Tamaño de la cadena carbonada.** Se ha verificado que el aumento del tamaño de la cadena hidrocarbonada del tensioactivo de 12 a 16 átomos de carbono aumenta la detergencia. Estos resultados indican que la detergencia mejora al aumentar el comportamiento hidrófobo del tensioactivo.

- (f) **Grado de etoxilación.** Para alcohol etoxilado primario, la detergencia aumenta con la disminución del número de unidades de óxido de etileno (ARONSON *et al.*, 1983).

Otro punto a considerar es la capacidad de los FAEO de interactuar con otros tensioactivos y enzimas presentes en los detergentes comerciales. ARONSON *et al.* (1983) observaron un efecto de “sinergismo negativo” con respecto a la interacción tensioactivo aniónico (LAS)/no iónico (Tergitol®), indicando que la presencia de tensioactivos aniónicos puede inhibir la detergencia de suciedades grasas cuando en el baño de lavado se dispone de tensioactivos no iónicos eficaces. RUSSEL & BRITTON (2002) mostraron un efecto positivo de protección de la enzima proteasa Satinase® por parte de diversos alcoholes etoxilados en sistemas con LAS.

En cuanto a la facilidad de eliminación de los FAEO de aguas residuales, en principio pueden ser eliminados mediante los tradicionales procesos biológicos de tratamiento, o por procesos más avanzados como son la ozonización (BRAMBILLA *et al.*, 1993) y la adsorción en carbón activo. Los FAEO son degradados por hidrólisis del enlace éter, seguido de la oxidación de las dos porciones (REYNOLDS *et al.*, 1997). La biodegradación primaria puede llegar a alcanzar valores superiores al 97% (WILHELM & FISHER, 1987, SZYMANSKI *et al.*, 2000, BATTERSBY *et al.*, 2001), aunque la degradación última puede ser significativamente inferior. Estudios realizados por SIEGFRIED *et al.* (1993) observaron que la facilidad de biodegradación de alcoholes etoxilados ramificados aumenta con el número de unidades etoxi en la molécula. Bajo condiciones anaerobias, la biodegradación de los FAEO presenta comportamientos diferenciados en función del tamaño de cadena carbonada y del número de unidades etoxi (MEZZANOTTE *et al.*, 2002). El mecanismo principal de eliminación de tensioactivos con un número de unidades etoxi de 2 ha sido la adsorción en el lodo, mientras que para los FAEO más solubles (OE = 7) la biodegradación ha desempeñado un papel principal.

2.3.2 Alquilpoliglucósidos

Emil Fischer, en 1883, sintetizó e identificó el primer alquil glucósido a partir de la reacción de la glucosa con varios alcoholes hidrofílicos. Sin embargo, no fue hasta 40 – 50 años más tarde cuando varias compañías mostraron interés por la síntesis de Fischer y se empezaron a desarrollar procesos comerciales para la fabricación de estos productos. A principios de 1980, se idearon programas para la producción industrial de los alquil poliglucósidos (APG) de cadenas largas (C12/14) para su uso en las industrias cosméticas y de detergentes. En 1988/1989, se puso en marcha la primera planta piloto para producción de APG con una capacidad de 5000 toneladas/año. En 1992, se inaugura la primera planta industrial por Henkel en EE.UU., cuya producción era de 25000 toneladas al año (SCHMID & TESNANN, en: FRIEDLI, 2001).

El producto final consiste en una mezcla de oligoglucósidos (mono, di, tri, etc. glucósidos), a los que se denomina alquilpoliglucósido (Figura II.10). Los alquilpoliglucósidos se caracterizan por medio del tamaño de la cadena carbonada (R) y del grado de polimerización (DP, número medio de unidades de glucosa unidas a dicha cadena).

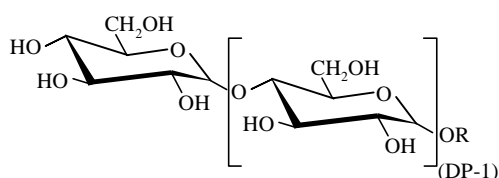


Figura II.10 - Fórmula molecular de los alquilpoliglucósidos.

Según HILL *et al.* (1997), el procedimiento propuesto por Fischer es el que actualmente se utiliza para la producción de los APG. En la síntesis de Fisher son determinantes el tipo de carbohidrato y la longitud de la cadena del alcohol graso utilizado. Si se utiliza un alcohol del tipo octanol/decanol con una longitud de cadena (C_{8/10}-OH) o dodecanol/tetradecanol (C_{12/14}-OH), los tensioactivos obtenidos son solubles en agua, mientras que si la longitud de la cadena del alcohol es superior a 16, los alquilpoliglucósidos son insolubles.

Desde el punto de vista práctico, los APG presentan una serie de características interesantes (SALKA., 1993; GONÇALVES & CARMINI, 1997; GARCIA *et al.*, 1997; BOYD *et al.*, 2001; ROSO *et al.*, 2003):

- Interacciones de sinergismo con tensioactivos aniónicos,
- Buena capacidad espumante y detergente;
- Estabilidad frente a ácidos y álcalis;
- Bajo potencial de irritación a la piel;
- Alta tolerancia a electrolitos;
- Excelentes propiedades ecológicas y toxicológicas, etc.

En cuanto a las propiedades físicas de los APG, NICKEL *et al.* (1992) destacan los siguientes puntos:

- Las disoluciones de APG C_{8/10} y C_{12/14} se enturbian en aguas duras;
- La CMC es similar a la de algunos tensioactivos no iónicos y disminuye con el aumento de la cadena carbonada; el grado de polimerización ejerce un ligero efecto sobre la CMC;
- Por encima de la CMC, originan tensiones interfaciales muy bajas con la presencia del tensioactivo alcohol graso sulfatado (C_{12/14});

Los APG encuentran aplicación en un rango amplio de productos: detergentes para el lavado automático y manual de vajilla y de ropas, productos de higiene personal, productos de limpieza general, el lavado de frutas y hortalizas, etc. La Tabla II.6 recoge algunas patentes de productos detergentes que ponen de manifiesto la importancia de alquilpoliglucosidos a nivel industrial.

En Europa, los APG son utilizados como cosurfactantes en los detergentes para el lavado de vajillas manuales (HILL *et al.*, 1997). La presencia de APG en estos sistemas permite el desarrollo de formulaciones más eficaces para un contenido igual o inferior de materia activa, debido a los efectos sinérgicos provenientes de la interacción con los surfactantes primarios. Asimismo, la presencia

de APG aporta una mejora en la capacidad espumante y en la compatibilidad con la piel.

Tabla II.6 – Patentes en las que se utilizan aquilipoliglicósidos en productos de limpieza durante el período 1992 - 2001.

Numero	Año	Título	Inventores/Solicitante
WO9704056	1997	The use of alkoxyated alcohols to control foaming of alkyl polyglycosides in cleaning compositions	GROSS, S. F. HENKEL CORP (E.E.U.U.)
EP0673994	1995	Concentrated all-purpose light duty liquid cleaning composition and method of use	FISHER, J. J.; HALEY, K. S. AMWAY CORP (E.E.U.U.)
EP0474915	1992	Laundry detergents containing alkyl polyglycosides.	BALZER, D.; BECK, R.; GASBER, W. HUELS CHEMISCHE WERKE AG (Alemania)
US5370816	1994	Detergent composition containing a mixture of alkyl polyglycosides	BALZER, D.; BECK, R.; GASBER, W. HUELS CHEMISCHE WERKE AG (Alemania)
WO9814544	1998	Use of alkyl polyglycoside for improved hard surface detergency.	GROSS, S. F.; MORRIS, T. C. HENKEL CORP (E.E.U.U.)
KR274476	1994	Method for increasing the efficiency of a disinfectant cleaning composition using alkyl polyglycosides	URFER, A. D.; LAZAROWITZ, V. L. HENKEL CORP(E.E.U.U.)
WO2001072149	2001	Washing of fruit and vegetables	MEINE, G.; GIESEN, B.; ZIGANKE, K. HENKEL Kommanditgesellschaft Auf Aktien (Alemania)
KR9604492	1996	Liquid detergent composition with less skin irritation and high detergency	SEO, W. S.; JOO, K. S.; KIM, C. W. CHEIL FOODS & CHEMICAL CO LTD (Republica de Korea)
KR138204	1998	Shampoo composition	CHOE, H. K. LG CHEMICAL CO., Ltd.

En Asia, los APG son utilizados como surfactantes primarios en los productos detergentes para el lavado manual. Esto se debe a que se utilizan concentraciones de detergente superiores a las empleadas en Europa (0.8 a 4 g de producto/L de

baño de lavado), requiriéndose que el producto presente baja irritabilidad a la piel. Los APG con cadena carbonada $C_{12/14}$ (como el Glucocon 600) y con un grado de polimerización (DP) alrededor de 1.4 son los preferidos para esta aplicación. Por otro lado, los alquilpoliglucósidos con cadenas $C_{8/10}$ y DP de 1.5 (como Glucocon 215 y 220) son útiles en formulaciones de uso general y limpiadores específicos.

En productos para limpieza de suelo, los alquilpoliglucósidos con cadenas relativamente largas ($C_{12/14}$) se utilizan como agentes emulsificantes de las ceras naturales (ej. Carnauba). Asimismo, los APG con cadena carbonada entre C_{12} y C_{14} y DP = 1.4 también son utilizados como cosurfactantes en los detergentes para el lavado de ropas.

Otro punto a destacar es que la adición de APG a las formulaciones detergentes mejora la estabilidad de las enzimas (proteasas, amilasas, lipasas y celulasas) durante el periodo de almacenamiento del producto (HILL *et al.*, 1997).

En cuanto a las propiedades ecológicas de los APG, MADSEN *et al.* (1996) verificaron que, en los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas residuales, presentan 100% de biodegradación. En condiciones metanogénicas, los alquilpoliglucósidos lineales fueron 70% mineralizados, aunque los APG ramificados presentaron una cierta resistencia a degradarse. Test realizados con microorganismos acuáticos por MADSEN *et al.* (1996) muestran que la toxicidad aumenta en el siguiente orden: APG ramificados < APG lineal < alcoholes etoxilados. No se observó un efecto de toxicidad acuática para los APG ramificados. Dichos resultados han sido corroborados por numerosas investigaciones (STEBER *et al.*, 1995; MADSEN *et al.*, 1996; MEZZANOTTE *et al.*, 2003; SCOTT & JONES, 2000).

2.4 DETERGENCIA

“La evolución constante en las formulaciones detergentes comercializadas, motivada por las implicaciones sociales, ecológicas, energéticas y económicas derivadas de su empleo, obligan a una intensificación continua de los estudios sobre los mecanismos de la detergencia y a buscar nuevos métodos de lavado y limpieza.”

HERRERA (1996)

“No es posible hablar de formulaciones detergentes sin estudiar el mecanismo de la detergencia durante el proceso de lavado con el objeto de justificar la presencia de los diferentes ingredientes en las mismas”

DORADO (1996)

Se conoce bajo el término detergencia el proceso de eliminación de las sustancias indeseadas adheridas a objetos o a la piel de los seres vivos. El efecto de limpieza que se logra mediante la aplicación de un detergente no se debe tan sólo a la acción del tensioactivo, sino a la adecuada combinación de distintos efectos que actúan sinérgicamente sobre el sustrato sucio (DOMÍNGUEZ, 1986). Habitualmente se utiliza también el termino de detergencia (De) para referirse a la eficacia del proceso detergente.

Tres son los elementos esenciales que intervienen en un proceso detergente típico (WILDEBRETT, 2000):

- El sustrato: material sólido que se desea limpiar;
- La suciedad: materias extrañas a eliminar de la superficie del sustrato;
- El baño de lavado: medio líquido que actúa sobre el sustrato para eliminar la suciedad.

De acuerdo con DOMÍNGUEZ (1986), debido a las casi infinitas posibilidades de variación que se pueden plantear con los elementos sustrato-suciedad-baño de lavado, los mecanismos de la detergencia no son únicos, ni sencillos. Naturalmente,

es distinta la superficie del cristal a la del acero, como también son distintas la grasa, la tinta o la arcilla, que constituyen formas clásicas de suciedad. La Figura II.10 presenta un esquema simplificado del proceso deterensivo.

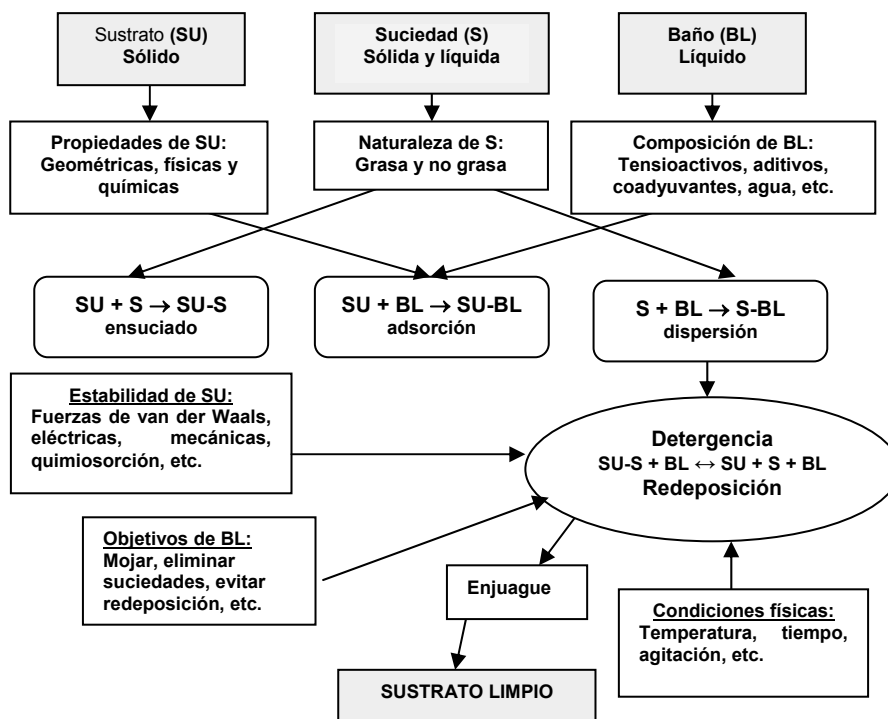


Figura II.11 - Esquema resumido del proceso deterensivo con las etapas básicas y principales factores que intervienen en el desarrollo del mismo (HERRERA, 1996).

Los sustratos varían ampliamente en composición química y estructura superficial, pudiendo pertenecer a la clase de las superficies duras (vidrios, cerámicas, metales, etc.), tejidos y materiales fibrosos. Del mismo modo, se pueden distinguir distintos tipos de suciedad, tales como los materiales solubles en agua (sales inorgánicas, azúcar, urea, etc.), pigmentos, grasas (animales y vegetales), proteínas (procedentes de la sangre, huevos, leche y residuos de la piel), carbohidratos, etc.

Con relación al baño de lavado, se diferencian dos componentes fundamentales: el agua (ingrediente mayoritario) y los ingredientes de la formulación detergente. El agua ocupa un papel importante en el proceso deterensivo, ya que actúa como disolvente para el detergente y para las sales contenidas en la suciedad. Por

otro lado, la dureza del agua puede llevar a la formación de sales insolubles con los componentes del detergente, impidiendo que cumplan su función. Los tensioactivos facilitan la eliminación de la suciedad adherida al sustrato a través de distintos mecanismos (CARROLL, 1993).

La acción del baño de lavado no solamente se limita a la eliminación de la suciedad adherida a la superficie del sustrato; sino que también estabiliza la suciedad suspendida en el baño para que no vuelva a depositarse sobre las superficies.

2.4.1 Variables que Afectan a la Detergencia

Las principales variables que afectan a la detergencia son: la naturaleza y características del sustrato, la suciedad, el baño de lavado (concentración y estructura del tensioactivo, dureza del agua, coadyuvantes, enzimas, etc.), la temperatura, el tiempo de duración del lavado y las condiciones hidrodinámicas (agitación, caudal). Asimismo, otros factores que también influyen en la eficacia del proceso detergente son la presencia de electrólitos (DAVIS *et al.*, 2003), el pH del baño (WOOLLATT, 1985), la capacidad espumante del detergente (DORADO, 1996) y el método de lavado utilizado (LAI *et al.*, en: LAI, 1997).

(a) Sustrato

La facilidad de limpieza de un determinado sustrato depende de su forma, tamaño, textura y composición química. De acuerdo con KISSA (en: CUTLER & KISSA, 1986), el proceso de lavado de fibras y tejidos puede llegar a ser más complicado que el de superficies duras, debido a la importancia de los fenómenos de difusión de los componentes en interior del sustrato. En general, las superficies lisas se limpian mejor que superficies rugosas y agrietadas.

La hidrofobicidad del sustrato también desempeña un papel importante en el lavado (MIZUNO, en: CUTLER & DAVIES, 1981). Las fuerzas de adhesión entre el sustrato y la suciedad común de tipo alimentario disminuyen para sustratos

hidrofóbicos y, por el contrario, aumentan si el sustrato es relativamente hidrofílico. Por ejemplo, el vidrio, la loza, etc., actúan como sustratos hidrofílicos y por lo tanto, son más difíciles de limpiar que los plásticos y recubrimientos de Teflón (debido a la falta de puntos polares en la superficie). Por otro lado, suciedades relativamente apolares, como la trioleína, se eliminan más fácilmente de las superficies hidrofílicas.

La composición química del sustrato nos condicionará en gran medida el tipo de detergente a utilizar. Por ejemplo, los metales blandos (Al, Zn, etc.) suelen reaccionar frente a los ácidos y álcalis, por lo que se deberá usar detergentes ni excesivamente ácidos ni alcalinos. Algunos tipos de vidrio son atacados por soluciones fuertemente alcalinas.

(b) Suciedad

La eliminación de la suciedad no sólo depende de sus interacciones específicas con la superficie del sustrato y con los componentes de una formulación detergente, sino también de sus interacciones con otros tipos de suciedad presentes en sistema de lavado (KISSA, en: CUTLER & KISSA, 1986). Entre suciedades líquidas oleosas, las que contienen ácidos grasos se eliminan con más facilidad, seguidas por los glicéridos neutros y los aceites minerales menos polares (DORADO, 1996). De acuerdo con MIZUNO (en: CUTLER & DAVIES, 1981), suciedades deshidratadas son más difíciles de limpiar como consecuencia del aumento de las fuerzas de van der Waals. En cuanto a las partículas sólidas, su estructura química define el tipo de interacciones que se establecen con el sustrato y la fortaleza de las mismas. Cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, más fácilmente podrán eliminarse.

(c) Concentración y Estructura del Tensioactivo

Los tensioactivos favorecen la detergencia, disminuyendo las tensiones interfaciales baño-sustrato y suciedad-baño, el ángulo de contacto entre las tres fases (baño, sustrato y suciedad), emulsionando y/o solubilizando la suciedad, etc. Aspectos importantes a respecto del la eficacia de los tensioactivos en el lavado no

están todavía bien elucidados, dada la complejidad del proceso detergente (KOLEV *et al.*, 2003).

En lo que se refiere a la **concentración del tensioactivo** en el baño de lavado, como normal general, la detergencia aumenta con la concentración de tensioactivo y alcanza un valor máximo en los alrededores de la concentración micelar crítica (MANKOWICH, 1962, Figura II.12). Para suciedades grasas, la detergencia sigue aumentando a concentraciones superiores a la CMC, debido a la solubilización de la suciedad en el interior de las micelas (DORADO, 1996).

En cuanto a la **estructura química del tensioactivo**, no ha sido posible formular reglas que justifiquen el comportamiento de todos los tipos de tensioactivos, puesto que el efecto del tensioactivo no puede ser observado como un efecto aislado y depende de la naturaleza del contaminante y de los mecanismos que controlan el lavado (KABIN, 1998). Algunas investigaciones muestran que la eficacia del tensioactivo aumenta con la longitud del grupo hidrofóbico, sujeto a las limitaciones de solubilidad que deriven de su tamaño y con el grupo hidrofílico situado desde una posición más central a una terminal en la molécula (CARRION, 1989).

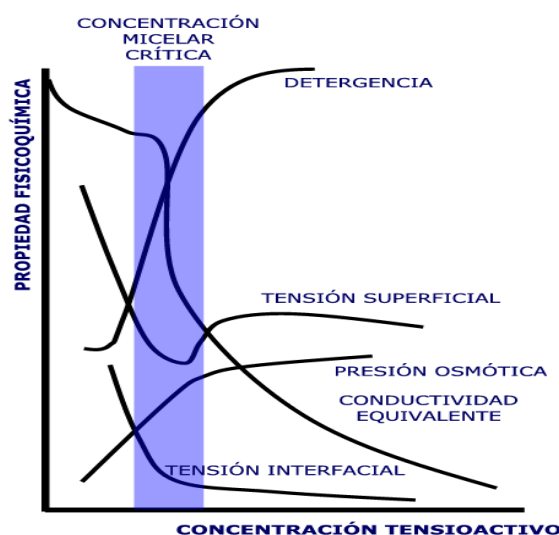


Figura II.12 – Efecto de la concentración de tensioactivo sobre las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones acuosas de los mismos.

A título orientativo, un aumento en el número de grupos de óxido de etileno en la cadena oxitilenada de los tensioactivos no iónicos polietoxilados decrece la eficiencia de adsorción del tensioactivo sobre los materiales, lo que conlleva una disminución de la detergencia. Por otro lado, este aumento de los grupos de óxido de etileno en la molécula provoca un aumento en el punto de enturbiamiento y la detergencia es óptima en la proximidad de esta temperatura, dada la mayor solubilidad de sus moléculas (CARRION, 1989). Para los ésteres de ácidos grasos etoxilados, THOMPSON *et al.* (1996) observaron que la detergencia alcanza un máximo con el aumento del número de unidades de óxido de etileno, que varía entre 5 y 7 unidades.

DIALLO *et al.* (1994) estudiaron la importancia del balance lipófilo-hidrófilo (HLB) de los tensioactivos del tipo $C_{12}E_y$ ($y = 6$ a 31) sobre la solubilización de hidrocarburos. Como conclusión general, se verificó que la solubilización aumenta con el HLB hasta un valor máximo, a partir del cual, disminuye, como resultado de las interacciones entre los grupos de óxido de etileno y los anillos aromáticos con las micelas. ZIMOCH *et al.* (2000) verificaron que la detergencia aumenta con la disminución del HLB.

Otros puntos importantes a considerar son los efectos de interacción entre el tensioactivo y suciedad, y entre dos o más tensioactivos. Estudios desarrollados por GINN *et al.* (1966) mostraron que para suciedades polares, los mayores valores de detergencia se obtienen para detergentes basados en tensioactivos aniónicos, las suciedades apolares se eliminan mejor con tensioactivos no iónicos, que forman soluciones micelares con gran capacidad de solubilización. Frecuentemente la mezcla de dos o más tensioactivos en una formulación detergente conlleva a un lavado muchas veces superior al alcanzado en sistemas formados por un único tensioactivo.

(d) Dureza del Agua y Agentes Secuestrantes

De forma general, la presencia de cationes polivalentes (sobre todo de calcio y magnesio) provenientes de la propia agua de lavado, de la suciedad y/o del sustrato (caso del calcio) influyen negativamente sobre la detergencia, dando lugar a

formación de sales insolubles con numerosos tensioactivos (SCHWUGER, 1987). Bajo determinadas condiciones, estos iones también pueden llegar a reducir los potenciales eléctricos de las partículas de suciedades dispersas en el baño, provocando la floculación y redeposición de las mismas. WOOLLATT (1985) destaca incluso la interferencia en la eliminación de ácidos grasos libres presentes en la suciedad debido a la combinación de éstos con los iones polivalentes.

Para evitar la pérdida de materia activa, se utilizan agentes que secuestran o complejan dichos iones, permitiendo al tensioactivo actuar. Por otro lado, los problemas causados por la dureza del agua pueden atemperarse utilizando tensioactivos menos sensibles a estos iones, tales como los alcoholes etoxilados o los alquil étersulfatos (DORADO, 1996).

ARAI (1966) y COHEN *et al.* (1993) observaron la existencia de un valor de detergencia máxima asociado a un nivel dado de dureza cálcica del agua, que a su vez varía con el tipo y concentración del tensioactivo aniónico utilizado. Una vez alcanzado este máximo, la detergencia disminuye rápidamente. LIM & AHMAD (2002) también observaron que bajas concentraciones de calcio favorecen la detergencia (5.12 ppm CaCO_3), puesto que la presencia de electrolitos favorece la adsorción de tensioactivos en la interfase, modifica la solubilidad del tensioactivo en función del equilibrio iónico, etc. Estudios desarrollados por XIA *et al.* (1996) y VILLENUEVE *et al.* (2000) muestran que bajas concentraciones de los cationes divalentes calcio y magnesio estimulan la actividad enzimática de las lipasas, lo que puede ser atribuido a que los ácidos grasos libres formados mediante la hidrólisis se combinen con el calcio formen jabones insolubles y con esto permiten que la lipólisis continúe.

(e) Enzimas

Numerosos son los trabajos que describen los efectos beneficiosos de las enzimas sobre la eliminación de suciedades adheridas a textiles y superficies duras, entre ellos destaca el aumento de la detergencia especialmente a bajas temperaturas (FLORESCU *et al.*, 2003; RUSSELL & BRITTON, 2002; NOVO, 2004;

OBENDORF *et al.*, 2001; XIA *et al.*, 1996; SKAGERLIND *et al.*, 1995; ANDREE *et al.*, 1980).

Los distintos tipos de enzimas presentan conformaciones y propiedades superficiales distintas entre sí y se comportan de forma diferenciada en función de las condiciones ambientales (HELISTÖ & KORPELA, 1998; TATARA *et al.*, 1985; RATHI *et al.*, 2001).

Proteasas, Amilasas y Celulasas. Varios trabajos demuestran los efectos positivos de la incorporación de las enzimas proteasas, amilasas y celulasas en productos detergentes (KAME *et al.*, 1973; CAYLE, 1981; OLSEN *et al.*, 1998; GIBSON, 1998; REN & SOMASUNDARAN, 1998; BANERJEE *et al.*, 1999; CARRION & SERRA, 1999, SAWADA *et al.*, 2000; RUSSEL & BRITTON, 2002; FLORESCU *et al.*, 2003). Estudios desarrollados por FLORESCU *et al.* (2003) muestran que el uso del sistema compuesto por tensioactivo, lipasas, proteasas y celulasas presentó una detergencia siete veces superior a la obtenida al duplicar la concentración de detergente sin enzima. KAME *et al.* (1973) verificaron el efecto positivo de la temperatura (20 – 40°C) sobre ensayos de lavado realizados con una disolución detergente a base de LAS y de proteasa. Estudios realizados por RUSSEL & BRITTON (2002) respecto de la inhibición de una proteasa en sistemas detergentes, muestran una influencia positiva de protección de la enzima causada por tensioactivos no iónicos del tipo alcoholes etoxilados. El aumento del tamaño de la cadena carbonada y el número de unidades de oxido de etileno de los tensioactivos lleva a una disminución de las interacciones negativas con el LAS.

Lipasas. Investigaciones desarrolladas por SKAGERLIND *et al.* (1995) y FUJII *et al.* (1986) mostraron un aumento del 20% en la eficacia de lavado en sistemas con lipasas. OBENDORF *et al.* (2001) realizaron ensayos con enzima lipasa SP1013 y observaron que la hidrólisis de los triglicéridos aceleró el proceso de lavado. ANDREE *et al.* (1980) constataron que la adición de lipasa condujo a un valor de detergencia similar al alcanzado a

concentraciones superiores de tensioactivos no iónicos, revelando un efecto sinérgico entre los tensioactivos no iónicos y las lipasas. Experimentos de lavado en textiles realizados por FUJII *et al.* (1986) mostraron que independientemente del tipo y concentración de tensioactivo, la adición de lipasa repercute en un aumento de la eficacia del lavado. Asimismo, los ensayos realizados con tensioactivo no iónico y lipasa presentaron mayores valores de detergencia que aquellos realizados con tensioactivos aniónicos y lipasa. HELISTÖ & KORPELA (1998), XIA *et al.* (1996) y ANDREE *et al.* (1980) observaron que los tensioactivos aniónicos, incluyendo el LAS, ejercen un importante efecto de inhibición de las lipasas; por otra parte, la utilización de tensioactivos no iónicos, sobretudo alcoholes etoxilados y alcoholes etoxisulfatos, influyen de forma positiva en la actividad y estabilidad de estas enzimas.

(f) Temperatura

El efecto de la temperatura sobre la detergencia depende del trinomio “sustrato, suciedad y detergente”. Por lo general, el aumento de la temperatura da lugar a un mejor lavado como resultado del aumento de la velocidad de las reacciones químicas y enzimáticas del lavado, disminución de las fuerzas de adhesión entre el sustrato y las suciedad, disminución de la viscosidad, etc. (Tabla II.7). El efecto es especialmente importante en dos temperaturas críticas: aquella donde la suciedad grasa se licua y en el punto de ebullición, debido a las burbujas de vapor que se forman. Sin embargo, si se aumenta excesivamente la temperatura de lavado, puede ocurrir la desnaturalización de suciedades del tipo proteicas, la desestabilización de enzimas, la disminución de la solubilidad de componentes, etc.

La temperatura también afecta al desempeño de los diversos componentes de los detergentes. Para tensioactivos no iónicos con puntos de enturbiamiento más bajos que la temperatura de lavado, estos se separan de la solución y como consecuencia se obtiene una detergencia más pobre que la esperada (CARRION, 1989).

Tabla II.7 - Efectos de la temperatura de lavado sobre la detergencia (WILDEBRETT, 2000).

Efectos positivos	Efectos negativos
<ul style="list-style-type: none"> ● Menor capacidad de adhesión de algunos tipos de suciedades 	<ul style="list-style-type: none"> ● Eliminación pobre de suciedades proteicas
<ul style="list-style-type: none"> ● Disminución de la viscosidad de suciedad ● Fusión de suciedades grasas 	<ul style="list-style-type: none"> ● Alteración térmica de las enzimas ● Menor solubilización de sustancias responsables por la dureza del agua
<ul style="list-style-type: none"> ● Mayor solubilización de los componentes solubles de la suciedad 	
<ul style="list-style-type: none"> ● Aceleración de las reacciones químicas y enzimáticas 	

Muchos trabajos indican que la detergencia alcanza un máximo cuando la temperatura del baño se aproxima a la temperatura de inversión de fase (PIT), es decir, cuando puede formarse una microemulsión bicontínua (HERRERA, 1996). Algunos coadyuvantes también presentan su desempeño influenciado por la temperatura. El perborato sódico, por ejemplo, es ineficaz a bajas temperaturas. Por otro lado, HERRERA (1996) describe que el eficaz desengrasado de una superficie sólo se logra si la temperatura de la solución limpiadora alcanza como mínimo el punto de fusión de la grasa a eliminar. Asimismo, la incorporación de lipasas a los agentes limpiadores permite lavar incluso a temperaturas bajas. Estudios realizados por TATARA *et al.* (1985) demuestran que para el rango comprendido entre 10 y 37°C, la actividad enzimática de las lipasas aumenta con la temperatura.

(g) Tiempo de lavado

De acuerdo con WILDEBRETT (2000), el tiempo de duración del lavado no se constituye propiamente en una magnitud independiente, ya que siempre se acopla a los demás factores que habitualmente interfieren en el proceso de limpieza.

La duración óptima de una operación de lavado depende de la concentración del detergente, temperatura, agitación mecánica y, sobre todo, de las características químicas y físicas del sustrato y de la suciedad. Mantener el proceso detergente a un tiempo superior al requerido para alcanzar el máximo de eficacia estacionario no supone ventaja alguna, puesto que la redeposición aumenta con el transcurso del tiempo. Asimismo, tampoco resulta conveniente un proceso detergente de muy corta

duración, puesto que podría dar lugar a una separación incompleta de la suciedad del sustrato, la separación selectiva de algunos componentes de la suciedad dejando el sustrato ensuciado, una adsorción de componentes en el sustrato más elevada de la conveniente para un buen enjuagado o aclarado, etc. (HERRERA, 1996). El tiempo ideal del lavado es una variable que se determina en base a las condiciones de proceso adoptados.

(h) Efectos Hidrodinámicos

Aunque la suciedad se puede eliminar por medios químicos y físicos, HERRERA (1996) menciona que son los medios físicos los que actúan fundamentalmente en el baño de lavado. Para separar la suciedad de una superficie sólida, es necesario vencer las fuerzas de adherencia que se establecen entre ambos componentes. Por medios químicos y térmicos puede reducirse esa adhesión, pero aparte de procesos genuinos de disolución, no se elimina del todo. Por consiguiente, la total eliminación de la suciedad requiere un trabajo complementario consistente en la aplicación de fuerzas mecánicas (KLING, 1949). En lugar del trabajo manual desarrollado frecuentemente con ayuda de cepillos, en el campo de los métodos mecanizados se aprovecha preferentemente la energía cinética del líquido limpiador como elemento mecánicamente efectivo.

Para lograr una limpieza eficaz mediante líquido en movimiento, WILDEBRETT (2000) describe la necesidad de establecer una corriente turbulenta en el dispositivo de lavado. A medida que aumenta la velocidad de agitación del líquido, disminuye el grosor de la capa laminar, disminuyendo el trayecto de difusión de las partículas de suciedad hasta el seno del baño de lavado y mejorando el lavado (KAME *et al.*, 1973). Otro punto importante a considerar es que al aumentar la velocidad de agitación, se aumentan también los gradientes de concentración entre las capas de líquido adherida y en movimiento, acelerando la difusión de componentes. Por ello, SCHWUGER (1987) describe que las máquinas de lavado automático cambian bruscamente la dirección del movimiento giratorio del tambor, con objeto de aumentar la turbulencia y favorecer la transferencia de materia en la interfase sustrato-baño de lavado.

En la práctica el efecto de las fuerzas hidrodinámicas sobre el lavado depende fuertemente del tamaño de las partículas de suciedad; su significación aumenta con el tamaño de la partícula, puesto que incluso con una agitación vigorosa del baño, existirá una zona laminar en que no existirá flujo en la superficie. La Figura II.13 ilustra dicho fenómeno; el gradiente de velocidad aumenta con la distancia a partir de la superficie (SCHWUGER, 1987).

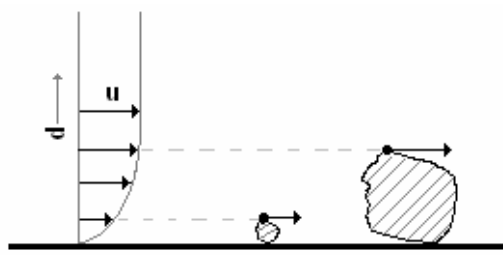


Figura II.13 – Efecto del flujo del baño de lavado sobre la eliminación de partículas de suciedad de distintos tamaños (u es la velocidad de flujo y d , la distancia a partir del sustrato).

Un estudio sobre las variaciones de energía libre que se producen durante el desprendimiento total o parcial de las gotas de suciedad oleosa desde la superficie del sustrato, cuando se somete el sistema de lavado a diferentes condiciones hidrodinámicas de lavado ha sido efectuado por CARROLL (1993).

BATRA *et al.* (2001) definen el concepto de fuerza hidrodinámica crítica como la fuerza mínima necesaria para eliminar la suciedad adherida a la superficie del sustrato. Los investigadores consideran que, una vez adsorbido el tensioactivo sobre las distintas superficies, el principal mecanismo de eliminación de la suciedad es la acción de las fuerzas hidrodinámicas.

2.4.2 Etapas y Mecanismos del Proceso de Lavado

“Los avances en investigación, tecnología y aplicaciones de las operaciones deterativas aumentan rápidamente. Estos siguen provocando, como durante las últimas décadas, repercusiones en muy diversos campos (domésticos, industriales, sanitarios, energéticos, medioambientales, legislativos). Para

controlar en lo posible estas repercusiones, resulta necesario valorar los conocimientos actuales sobre los mecanismos de detergencia.”

HERRERA (1996).

Según DURHAM (1961) cualquier proceso detergitivo comprende tres etapas básicas:

- separación de la suciedad (acción primaria del lavado);
- estabilización de la suciedad en el baño de lavado (acción secundaria del baño de lavado);
- enjuagado del sustrato tras eliminar el baño de lavado.

El requisito fundamental para que se elimine la suciedad del sustrato es que se produzca la adsorción de los componentes del detergente sobre su superficie, adsorción esta que origina una serie de cambios en las propiedades interfaciales necesarios para que dicha eliminación sea efectiva. Todos los estudios realizados demuestran que la tensión interfacial es la principal fuerza que se opone a la eliminación de la suciedad de un sustrato; la adsorción de un tensioactivo permite su disminución (DORADO, 1996).

El comportamiento de los diferentes tipos de suciedad varía a lo largo del lavado. Para **suciedades sólidas solubles** en el baño de lavado, KISSA (en: CUTLER & KISSA, 1986) considera que el mecanismo de eliminación sigue los siguientes pasos fundamentales:

- Mojado del sustrato/difusión de los componentes del detergente;
- Disolución de la suciedad;
- Transporte del material solubilizado por el baño de lavado.

Para **suciedades particuladas insolubles** en el baño, el mecanismo de lavado ocurre mediante las etapas presentadas en la Figura II.14. Fenómenos adicionales de hidratación o de hinchamiento de partículas de suciedades coloidales pueden provocar el incremento de la distancia entre partícula y el sustrato, que también favorece el proceso detergitivo (DOMINGUEZ, 1986).

Una vez despegada la suciedad es importante que esta no vuelva a depositarse nuevamente sobre el sustrato, al igual que no se una a las demás partículas dando lugar al fenómeno de coagulación. Es por ello que una de las características fundamentales de la detergencia es la acción dispersante y el efecto de antirredeposición del detergente (SALAGER, 2004).

KISSA (en: CUTLER & KISSA, 1986) describe que el proceso de eliminación del material particulado insoluble normalmente sigue una cinética de primer orden, siendo la constante de velocidad (k) función del tiempo, puesto que primeramente son eliminadas las partículas de gran tamaño y luego, las partículas menores.

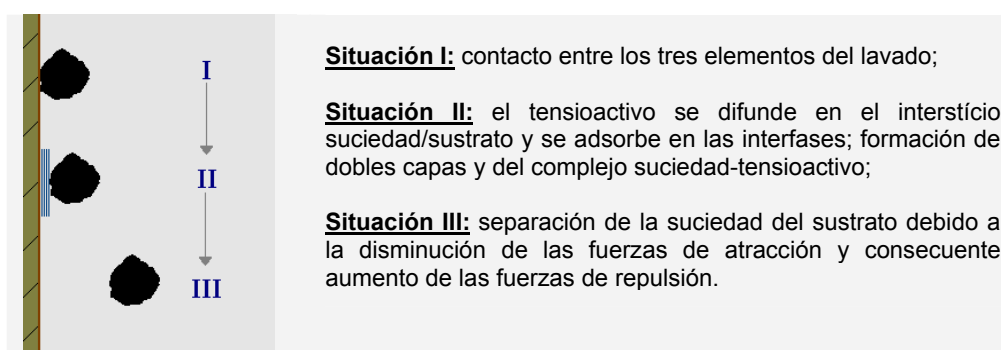


Figura II.14 – Eliminación de material particulado insoluble en el baño de lavado.

De forma general, los mecanismos de eliminación para **suciedades del tipo líquido insolubles** son más complicados que el de material particulado, pudiendo ocurrir que varios mecanismos actúen a la vez, de forma separada, consecutiva o paralela (LAI *et al.*, en: LAI, 1997).

Los mecanismos más conocidos de eliminación de suciedades del tipo líquido insolubles en el baño de lavado son el *rolling up*, la emulsificación y la solubilización. Recentemente MILLER & RANEY (1993) destacan la importancia de la formación de microemulsiones y cristales líquidos en los procesos deterativos.

Según ARONSON *et al.* (1983), el *rolling up* ocupa un papel relevante para las suciedades oleosas apolares, mientras que para suciedades polares, la emulsificación es más importante. Asimismo, no es posible formular relaciones sencillas aplicables a todos los sistemas deterativos; las condiciones de proceso

determinarán qué mecanismos de lavado se desarrollarán en cada caso en particular.

Al igual que para el material particulado, una vez que la suciedad líquida esté separada del sustrato, hay que evitar que se aglutine con otras suciedades o que se adhiera nuevamente al sustrato (redeposición). THOMPSON (1994) describe que esta estabilización de la suciedad en el baño de lavado se consigue mediante los mecanismos de emulsificación, solubilización, adsorción y efectos electrostáticos.

A continuación se discute de forma breve los principales mecanismos de eliminación de líquidos insolubles en el baño de lavado.

(a) Solubilización. El mecanismo de solubilización consiste en la “disolución” espontánea de la suciedad insoluble gracias a los tensioactivos presentes en el baño de lavado cuyo resultado es la formación de una solución termodinámicamente estable (DURHAM, 1961). Dicho mecanismo puede llegar a ser dominante en los procesos de lavado en los que la concentración de tensioactivo es muchas veces superior a la concentración micelar crítica. La localización de la suciedad en la micela dependerá del tipo de suciedad y de la capacidad de solubilización del tensioactivo y, a su vez, de la forma de la micela (LAI *et al.*, en: LAI, 1997).

De acuerdo con CHAN *et al.* (1976), a concentraciones de tensioactivo ligeramente superior a la CMC, la solubilización de la suciedad oleosa ocurre mediante 5 pasos (Figura II.15, KISSA, en: CUTLER & KISSA, 1987):

- i. La micela del tensioactivo se difunde hasta la superficie del sustrato, o del complejo sustrato/suciedad;
- ii. La micela se fija sobre las superficies;
- iii. La micela se “mezcla” con la suciedad;
- iv. La tensión interfacial se reduce: el conjunto micela-suciedad solubilizada se libera de la superficie;
- v. Para finalizar, la micela que contiene la suciedad solubilizada se difunde en el baño de lavado.

Este proceso se repite “n” veces hasta que el poder de solubilización de las micelas se agote. La capacidad para solubilizar suciedades oleosas depende de la estructura química del tensioactivo, de su concentración en el baño y de la temperatura (BROZE, 1995).

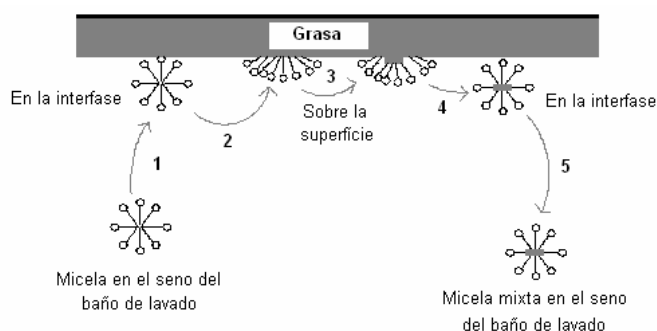


Figura II.15 - Proceso de solubilización de suciedades grasas.

A concentraciones bajas del tensioactivo en el baño (algo superiores a la CMC), se puede efectuar la solubilización a través de las micelas esféricas, las cuales solubilizan pequeñas cantidades de impurezas aceitosas líquidas. A concentraciones del tensioactivo más elevadas (10 – 100 veces la CMC), la solubilización es más similar a la formación de microemulsiones (CARRION, 1989).

En los procesos reales de lavado, no se suelen utilizar concentraciones muy superiores a la CMC, por lo que la solubilización es casi siempre insuficiente para dispersar toda la suciedad oleosa. En este caso, la suciedad no solubilizada puede quedar dispersa en el baño en forma de una emulsión (DURHAM, 1961). DUNGAN *et al.* (2003) relatan la importancia de la solubilización, puesto que se evita la redeposición.

(b) Emulsificación. La emulsificación se establece a través de la adsorción del tensioactivo sobre las interfases suciedad oleosa/agua y sustrato/agua orientando su cola hidrofóbica hacia la grasa y su cabeza hidrofílica hacia el agua. De esta forma se disminuye la tensión superficial de dichas interfases con respecto a la interfase grasa-sustrato, que deja de ser energéticamente favorable. Como consecuencia la suciedad se despegas del sustrato y queda

emulsionada en la disolución acuosa con su superficie bien protegida del contacto con el agua por una capa de moléculas de tensioactivo con sus cabezas polares orientadas hacia el exterior de la grasa (DORADO, 1996). Para conseguir un emulsionamiento efectivo, es indispensable la existencia de una baja tensión interfacial entre las gotículas de suciedad oleosa y el baño.

De acuerdo con SCHWARTZ (1971), la emulsificación por si sola no es capaz de promover la limpieza total del sustrato, puesto que las emulsiones son termodinámicamente inestables y con el tiempo terminan separándose en sus dos fases originales (proceso de coalescencia). Según HEUCH (1987), el tamaño de las gotas en la mayoría de las emulsiones no es uniforme, sino más bien sigue una distribución estadística; por otra parte, si el tensioactivo es apropiado, se puede producir una fina emulsión con gotas del orden del micrómetro, lo que prácticamente produce una eliminación de la suciedad adherida al sustrato (SALAGER, 2004).

(c) *Rolling up*. El *rolling up* es un mecanismo de eliminación de suciedades líquidas aceitosas que se establece con base en las interacciones baño/sustrato (KABIN *et al.*, 1998). Para que ocurra, es necesario que la superficie del sustrato sea mojada por el tensioactivo. Como consecuencia, la suciedad forma gotas sobre el sustrato con un valor de ángulo de contacto relativamente alto, que se separan y son transportadas por el baño de lavado.

Según VERMA & KUMAR (1998) y CARROL (1993), el aumento del ángulo de contacto entre la suciedad oleosa y el sustrato (θ) se debe a la adsorción del tensioactivo en la interfase sustrato/baño. Conforme aumenta la concentración de tensioactivo en el baño de lavado, dicho ángulo tiende a aumentar. Cuando θ alcanza un valor de 180° se produce la separación espontánea de la gota de suciedad. Sin embargo, cuando el ángulo de contacto es menor que 180° y mayor que 90° , la separación de la suciedad se obtiene por simple agitación mecánica del baño (Figura II.16, a). Para un ángulo de contacto inferior a 90° (Figura II.16, b), no se consigue la eliminación total de la gota.

Para grasas sólidas la eliminación de la suciedad debida a este mecanismo solamente es significativa para temperaturas superiores a la temperatura de fusión de la suciedad.

DILLAN (1980) considera la existencia de fuerte dependencia entre la velocidad del *rolling up* y la tensión interfacial baño/suciedad oleosa (la velocidad de eliminación aumenta y la tensión interfacial sigue disminuyendo con la concentración de tensioactivo hasta los alrededores de la CMC).

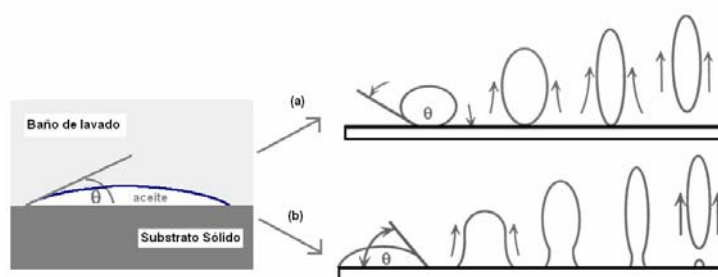


Figura II.16 - Representación del mecanismo de lavado *rolling up*.

ARONSON *et al.* (1983) destacan la importancia de la estructura del tensioactivo sobre la eficiencia del *rolling up*. Para alcoholes grasos etoxilados, la parte hidrófoba determina la eficacia del *rolling up*, en el orden alquilfenol > alcohol secundario > alcohol primario. La adición de ácido oleico a la fase grasa reduce la tensión interfacial y facilita el proceso de *rolling up*, minimizando las diferencias entre los de alcoholes etoxilados. ARONSON *et al.* (1983) también observaron que el LAS reduce de forma drástica el *rolling up*, siendo este efecto una función de su concentración.

2.4.3 Estudios Cinéticos de la Detergencia

La comprensión de que la eficacia de un proceso detergente está relacionada con la velocidad de eliminación de la suciedad ha inspirado intentos de describir la detergencia con una expresión matemática simple.

Los primeros estudios de detergencia de los que se tiene constancia datan de 1929 y surgen ante la necesidad de establecer un índice del poder detergente que permitiera la clasificación de los tensioactivos. RHODES & BRAINARD (1929) encontraron que las representaciones de los datos experimentales detergencia (eficacia detergente) frente a tiempo en escala logarítmica eran lineales y sugirieron que la pendiente podía utilizarse como un índice del poder detergente. A éstos siguieron estudios cinéticos de detergencia cuyo objetivo era desarrollar una relación matemática sencilla y definir cantidades que describiesen el sistema suciedad-sustrato-detergente en cada instante de tiempo.

VAUGHN *et al.* (1941) observaron que en múltiples ensayos de lavado la cantidad de suciedad eliminada por lavado disminuía continuamente con el aumento del número de lavados y concluyeron que la velocidad de eliminación de suciedad es una función del contenido de suciedad eliminable y propusieron la ecuación

$$\frac{-d(S - S_e)}{dt} = f(S - S_e) \quad \text{Ec. (II.1)}$$

donde S_e es la cantidad de suciedad eliminada, S el contenido de suciedad eliminable y t , el tiempo. Al integrar esta ecuación obtuvieron:

$$S_e = S - \left(S / e^{kt} \right) \quad \text{Ec. (II.2)}$$

Mediante el método de ensayo y error seleccionaron un valor para k que hacía la función lineal. Demostraron que k tenía un significado físico “velocidad específica de eliminación de suciedad”; que cuanto mayor era el valor de k más rápida era la acción del detergente; y que k era independiente del tiempo y del contenido de suciedad aunque podría variar con la concentración de detergente, temperatura, tipo de suciedad, y grado de acción mecánica. Este trabajo parece ser el primero que intenta estudiar las cinéticas de detergencia y reducirla a términos matemáticos, pero su exactitud depende del método de ensayo y error para valorar k . Esta expresión es la primera que recuerda a las ecuaciones de velocidad de primer orden en las que la velocidad de eliminación de suciedad es función de la suciedad eliminada.

UTERMOHLEN & WALLACE (1947) reordenaron la ecuación diferencial de VAUGHN *et al.* (1941) y al integrarla obtuvieron

$$\log(S - S_e) = -v_s t + c_1 \quad \text{Ec. (II.3)}$$

donde S es el contenido de suciedad eliminable, S_e la cantidad de suciedad eliminada, v_s la velocidad específica de eliminación de suciedad, t el tiempo y c_1 una constante. Por métodos gráficos obtuvieron valores numéricos para v_s y c_1 . Demostraron la existencia de una cantidad de suciedad que no era eliminada del sustrato por el detergente, por ello determinaron la cantidad relativa de suciedad eliminada y la suciedad no eliminable.

Un efecto sin duda de importancia en la detergencia es la acción mecánica del baño de lavado y de cómo la presencia del detergente en el baño de lavado reduce el trabajo requerido. BACON & SMITH (1948) fueron conscientes de este hecho. Estudiaron la influencia del factor fuerza mecánica en su dispositivo de lavado y encontraron que los datos se ajustaban a la ecuación

$$S_e = c_1(CFt)^{c_2} \quad \text{Ec. (II.4)}$$

donde S_e es la suciedad eliminada, C la concentración de detergente, F la fuerza mecánica, t el tiempo, c_1 y c_2 son constantes, siendo que c_2 está comprendida entre 0 y 1.

PEDERSON (1958) estudió el factor tiempo en la limpieza de textiles y encontró que sus datos se ajustaban a la ecuación

$$V = c_1 + c_2 \log(t) \quad \text{Ec. (II.5)}$$

donde V es la limpieza visual, t el tiempo, y c_1 y c_2 son constantes. Puesto que a menudo, la relación entre el peso de suciedad y la limpieza visual no es lineal, la ecuación de PEDERSON tiene limitada su utilidad.

JENNINGS *et al.* (1959) emplean la cinética química para demostrar que la eliminación de la leche sólida del acero inoxidable por disoluciones de NaOH en un sistema de circulación podían ser tratadas matemáticamente de la misma forma que

las cinéticas de una reacción química. Sus datos demuestran con una correlación significativa que el proceso cinético es de primer orden en suciedad (leche sólida) y de primer orden en concentración de detergente y utilizaron la ecuación:

$$-dS/dt = kS[OH^-] \quad \text{Ec. (II.6)}$$

donde S es la suciedad como porcentaje de la suciedad original, $[OH^-]$ es la concentración de ión hidróxido, k es la constante de velocidad y t el tiempo. JENNINGS *et al.* (1959) demostró que c_1 tenía una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius, y señaló que la determinación de los valores de k podría utilizarse para evaluar con precisión la reacción de detergentes específicos con suciedades específicas y compatibilidad y sinergismo con mezclas de detergentes.

BOURNE *et al.* (1963) estudiaron la cinética de eliminación de triestearina radiactiva pura de una superficie de acero inoxidable por hidróxido sódico y demostraron que la suciedad químicamente pura estaba constituida por dos especies de triestearina que eran eliminadas de la superficie independientemente y simultáneamente por un proceso de primer orden con dos constantes de velocidad diferentes k_1 y k_2 :

$$-d(A)/dL = k_1(U) \quad \text{y} \quad -d(B)/dL = k_2(V) \quad \text{Ec. (II.7)}$$

donde U y V son respectivamente las cantidades de especies 1 y 2 a un tiempo dado, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad, $k_1 > k_2$ y L es el número de lavados (tiempo constante por lavado).

No se limitaron a describir cinéticamente el proceso de eliminación de la suciedad de una superficie dura sino que estudiaron cómo afectan otras variables de la detergencia (edad de la suciedad, temperatura y caudal) a las constantes de velocidad y a las proporciones de las dos especies presentes en la lámina de suciedad (BOURNE *et al.*, 1963). Encontraron que la eliminación de triestearina procede por dos mecanismos independientes que actúan simultáneamente: el primero llamado "flow mechanism" depende del tiempo y su velocidad aumenta con el caudal. El segundo que los autores llamaron "Dupré mechanism", no depende del

tiempo y es debido a la interfase aire-detergente que se mueve hacia la superficie. El efecto Dupré es independiente de la velocidad a todas las velocidades de flujo.

Los estudios cinéticos de detergencia se utilizaron también para evaluar la eficacia detergente de los tensioactivos. BEDIAKO *et al.* (1972) estudiaron la eficacia detergente de distintos jabones a partir de datos cinéticos de desorción de la suciedad en textiles y SCOTT (1975) comparó la eficacia detergente de las disoluciones de detergentes aniónicos y no iónicos en la limpieza de textiles. SCOTT (1975) confirmó que la detergencia seguía una cinética de primer orden y concluyó que el detergente no iónico era más eficaz en la limpieza de tejidos de algodón ensuciados con caolín y grasa sólida y que el detergente aniónico es más eficaz en los tejidos de algodón ensuciados con grasa líquida, carbón y bentonita olefílica.

A pesar de que los fundamentos teóricos de la detergencia estaban bien establecidos los estudios cinéticos seguían centrándose en el estudio de la velocidad a la que la suciedad era eliminada del sustrato y muy poca atención recibía, a pesar de su relevancia, el estudio cinético de las distintas etapas que intervienen en el proceso detergente: la velocidad de adsorción de los constituyentes típicos del baño de lavado (tensioactivos, coadyuvantes, agentes antirredeposición, etc.) sobre varios sustratos, especialmente los sustratos de fibra textil común; la velocidad de solubilización de las suciedades líquidas por los baños que contienen tensioactivos; o la velocidad a la que ocurre el *rolling up*.

Una comprensión cuantitativa de la detergencia es de importancia fundamental en el diseño de formulaciones detergentes eficaces a bajas temperaturas, económicas y ecológicas y en esta dirección se orientan, los estudios cinéticos de detergencia más recientes.

VERMA & KUMAR (1998) estudian la cinética de lavado de suciedades grasas mediante medidas de la tensión interfacial entre mezclas de tensioactivos y suciedad grasa en función del tiempo y de la temperatura; concluyen que la tensión interfacial disminuye con el tiempo para todos los tensioactivos no iónicos elegidos, siendo dicha disminución más acentuada en las mezclas que contienen mayores fracciones de alcoholes etoxilados.

OYA (1999) desarrollan un modelo cinético de primer orden para estudiar la eliminación de suciedades del tipo ácidos grasos como función de la capacidad de

solubilización del baño de lavado. Se ha utilizado como suciedad el ácido esteárico y, como baño de lavado, una disolución de dodecil sulfato sódico.

TOWNSEND & COCKER (2001) estudian los aspectos termodinámicos y cinéticos de la teoría del intercambio iónico con zeolitas con especial atención a la detergencia.

WARREN & BUCHANAN (2001) revisan el conocimiento actual sobre las cinéticas de disolución de los tensioactivos. Cuando una muestra de tensioactivo se pone en contacto con un disolvente, generalmente agua, hay una difusión del material hacia el disolvente, a menudo acompañado por la formación de mesofases en la interfase que invariablemente afectan a la detergencia.

El proceso cinético de lavado en presencia de lipasas ha sido estudiado por OBENDORF *et al.* (2001). La incorporación de lipasas aceleró la eliminación de la suciedad adherida a la fibra hacia el baño de lavado. Los datos de eliminación de suciedad se ajustan a una función exponencial, de modo que la presencia de enzima aumenta grandemente la velocidad de eliminación de suciedad en el periodo inicial del lavado (0 a 20 min.). La cantidad eliminada de suciedad a los 10 minutos es prácticamente la misma que la observada a los 60 minutos.

PATIST *et al.* (2001) se centran en el estudio de las cinéticas de micelización y de los factores que afectan a las constantes de relajación τ_1 (relacionada con el intercambio de monómeros entre la disolución y la micela) y τ_2 (relacionada con la formación ó desintegración de la micela). Los valores de τ_1 y τ_2 determinan la estabilidad de las micelas que juegan un papel importante en los procesos tecnológicos que implican un aumento del área interfacial tales como la formación de espumas, el mojado, la emulsificación, la solubilización y la detergencia. Los resultados sugieren que se pueden diseñar micelas apropiadas con estabilidad específica controlando la estructura del tensioactivo, la concentración y las condiciones fisicoquímicas, así como la mezcla de tensioactivos aniónicos/catiónicos ó iónicos/ no iónicos para una aplicación tecnológica deseada.

DUNGAN *et al.* (2003) estudian la velocidad de transferencia de materia a partir de gotas de aceite hacia la solución acuosa micelar. Parámetros críticos

adimensionales que caracterizan la transferencia de materia en la interfase han sido determinados, así como ecuaciones de velocidad en algunos casos límite.

PARIA *et al.* (2004) estudian el equilibrio y las cinéticas de adsorción del dodecilbenceno sulfonato sódico (NaDBS) sobre superficies de celulosa. Mediante la introducción del tensioactivo catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) (de propiedades bactericidas y suavizantes de ropa) inducen una modificación de la adsorción que resulta en un aumento de la velocidad de adsorción del NaDBS. Los resultados sugieren que para potenciar la adsorción del NaDBS es mejor pretratar la superficie con el tensioactivo catiónico CTAB que mezclar el mismo en la formulación. En el último caso la formación del par iónico dificulta la adsorción en los sitios cargados.

2.4.4 Métodos y Dispositivos Utilizados para la Evaluación de la Detergencia

Durante la etapa de desarrollo de una formulación detergente se realizan ensayos de detergencia a distintos niveles, clasificados como tests de laboratorio, evaluaciones prácticas y tests de consumidor. Según SACHDEV & KRISHNAN (En: LAI, 1997), dichas pruebas se realizan con el objeto de optimizar las proporciones de los componentes de la formulación, determinar la eficacia detergente del producto bajo distintas condiciones, proporcionar una idea de la aceptación por parte de los consumidores, etc. Los métodos y dispositivos a utilizar en los ensayos de detergencia varían según el tipo de producto y la fase en que se encuentre el desarrollo de la formulación.

A nivel de laboratorio, los ensayos de detergencia se realizan en dispositivos de tamaño reducido especialmente desarrollados para este fin y que intentan reproducir dentro de lo que cabe, las condiciones de un lavado real. Además, estos sistemas deben ser capaces de detectar cuales son las variables verdaderamente significativas, medirlas con precisión y controlarlas correctamente. Si se cumplen estas condiciones, los resultados alcanzados en estos ensayos serán muy útiles para las etapas posteriores (evaluaciones prácticas y tests de consumidor).

En la medida en que se aumenta el número de variables a estudiar en un ensayo de laboratorio, se hace necesario recurrir a estrategias experimentales que permitan obtener, a partir de un número mínimo de ensayos, las informaciones que se buscan. Teniendo en cuenta que las variables de lavado muchas veces interaccionan entre si de forma sinérgica o antagónica (MIZUNO, en: CUTLER & KISSA, 1981) considera que los métodos clásicos “uno a la vez” no son adecuados; en contrapartida la metodología del diseño estadístico de experimentos (véase apartado 2.5) resulta una excelente opción para el análisis de estos problemas.

De forma general, los pasos que deben darse en un ensayo de laboratorio son los siguientes:

- (a) Elección del sustrato y de la suciedad;
- (b) Aplicación de la suciedad al sustrato de la manera más reproducible posible;
- (c) Lavado del sustrato mediante el contacto con un baño de lavado, controlando las condiciones experimentales;
- (d) Separación del sustrato del baño (o viceversa) y analisis de la cantidad de suciedad retirada del sustrato o de la arrastrada hacia el baño de lavado.

En lugar de utilizar suciedades naturales, los ensayos de laboratorio suelen utilizar suciedades artificiales de composición perfectamente conocida que pueden ser adquiridas comercialmente o preparadas por el propio investigador (JAKOBI & LÖHR, en: KAUNDY *et al.*, 1987). Los métodos disponibles para efectuar la aplicación de la suciedad al sustrato son fundamentalmente dos: el contacto directo entre los materiales y la transferencia de una superficie a otra; la opción por un método u otro dependerá del tipo de suciedad a utilizar y de las preferencias personales (KISSA, en: CUTLER & KISSA, 1987).

En cuanto a los métodos utilizados para evaluación de la detergencia **a nivel de laboratorio**, se destacan los métodos gravimétricos, visuales o espectrofotométricos, aunque existe la posibilidad del empleo de suciedad marcada radioactivamente (DURHAM, 1961), cuya concentración se determina mediante medidas de la radioactividad que permanece en la superficie del sustrato después

de ser lavado. Otras técnicas posibles de utilización para superficies duras son la microbalanza de cristal de cuarzo (WEERAWARDENA *et al.*, 2000) y la elipsometría.

Las **evaluaciones prácticas** se desarrollan en aparatos de lavado comerciales utilizando suciedades naturales, bajo una gran variedad de condiciones de lavado desarrolladas a partir de las situaciones reales. La precisión analítica puede ser mejorada en esta etapa utilizándose técnicas más sofisticadas de análisis, cuya aplicación resulta más laboriosa. La mejor opción de evaluación se basa en análisis visual de la superficie mediante medidas físicas.

Por último, para alcanzar la seguridad con respecto a la aceptación del producto final, se realizan **tests de consumidor** en los que éstos prueban el detergente en sus propias casas bajo las condiciones de lavado que suelen aplicar. La precisión de estos tests es limitada y se necesita que un gran número de personas participe para obtener resultados estadísticamente válidos.

A continuación se describirán algunos dispositivos utilizados en los ensayos de detergencia durante las etapas de desarrollo de una formulación detergente, tanto para textiles como para superficies duras.

(a) Dispositivos para Textiles

De acuerdo con DOMINGUEZ (1986), los dispositivos y procedimientos de lavado disponibles para la evaluación de la detergencia en textiles son muy numerosos y muchas veces, poco concordantes. De ahí la necesidad de normalizar el aparato de lavado, el tejido sucio, las condiciones de proceso y los procedimientos experimentales. Por otro lado, si consideramos la variedad de tipos de máquinas lavadoras y las variaciones ambientales (temperatura, concentración de iones, etc.) en las cuales se desarrolla el lavado, la tarea se vuelve todavía más complicada.

Normalmente las condiciones experimentales de los ensayos de lavado de textiles se establecen con base en valores prácticos empleados. Entre los distintos aparatos utilizados para la evaluación de la detergencia en textiles, se destacan los siguientes:

- Aparatos con frascos de vidrio o de metal, que giran dentro del baño termostatzado, adosados a un eje de rotación. Cada frasco contiene muestras de tejidos, el baño de lavado y bolas de goma o acero para ejercer efectos de frotamiento. El ejemplo clásico de este tipo de dispositivo es el Launder-O-Meter (Atlas Electric Devices Chicago, IL).
- Aparatos con un movimiento que imita el de una paleta de una lavadora domestica. El típico Terg-O-Tometer que consta de cuatro agitadores que realizan su movimiento dentro de recipientes de dos litros, introducidos en un baño termostatzado.
- Aparatos que comunican al tejido el movimiento de vaivén. En el Deter-Meter, se coloca el tejido dentro de un cilindro de acero con sus bases cerradas por dos telas metálicas de bronce. El cilindro se introduce en el baño y se somete a un movimiento de agitación vertical.
- Lavadoras a escala de laboratorio. En general, constan de un tambor perforado, en cuyo interior se coloca el tejido, que gira alrededor de un eje inclinado, sumergido en la solución deterstiva.

Los distintos sistemas descritos anteriormente intentan simular de la forma más real posible, el proceso de lavado en lavadoras de ropas automáticas. El Terg-O-Tometer suele ser utilizado en aquellos países en que las lavadoras funcionan mayoritariamente con un sistema de agitación del baño de lavado mediante paletas que giran en un sistema de vaivén. En Europa, el Lander-O-Meter simula de forma adecuada las maquinas lavadoras.

Para fines de comparación, se presenta en la Tabla II.8 las condiciones estándares adoptadas por NOVO (2004) para la realización de ensayos de lavado a nivel de laboratorio en Europa y Estados Unidos.

Todos los dispositivos citados son muy comunes, ya que se aconseja su uso en varios métodos de ensayo de detergencia normalizados, tales como los ofrecidos por la American Society for Testing and Materials (ASTM) o la International Organization for Standardization (ISO), con sus equivalentes españoles de Una Norma Española (UNE). En la Tabla II.9 se recopilan ejemplos de ensayos normalizados para detergencia textil.

Tabla II.8 - Condiciones estándares adoptadas por Novo para ensayos de lavado a escala de laboratorio (NOVO, 2004).

Condiciones de lavado	Europa	E.E.U.U.
Temperatura	30, 40 o 60°C	30°C
Dureza del agua	15° dH (4:1 Ca ²⁺ /Mg ²⁺)	6° dH (2:1 Ca ²⁺ /Mg ²⁺)
Tiempo de lavado	20 min.	12 min.
Dispositivo	Launder-O-Meter	Terg-O-Tometer

Los dispositivos anteriormente descritos, en combinación con los métodos recopilados en la Tabla II.9, permiten realizar ensayos de lavado en condiciones repetitivas y simulan bien el lavado con una máquina lavadora. En cambio, presentan un inconveniente: no permiten obtener parámetros sobre la cinética del equilibrio suciedad/baño de lavado. Además sólo sirven para evaluar el poder detergente de detergentes textiles.

Tabla II.9 - Ensayos normalizados para detergencia textil (JURADO-ALAMEDA *et al.*, 2003).

Organización	Código	Título del Método de Ensayo
ASTM	D 4008	Standard Test Method for Measuring Anti-Soil Deposition Properties of Laundry Detergents (Not suitable for Detergent Ranking)
ASTM	D 2960	Standard Test Method for Controlled Laundering Test Using Naturally Soiled Fabrics and Household Appliances
ASTM	D 3050	Standard Guide for Measuring Soil Removal from Soiled Fabrics (Not suitable for Detergent Ranking)
ASTM	D 4265	Standard Guide for Evaluating Stain Removal Performance in Home Laundering
ISO	4312	Surface active agents - Evaluation of certain effects of laundering - Methods of analysis and test for unsoiled cotton control cloth
ISO	4319	Surface active agents - Detergents for washing fabrics - Guide for comparative testing of performance
UNE	55827:1992 (Equivalente a ISO 4312)	Agentes de superficie. Control de ciertos efectos del lavado. Métodos de análisis y de ensayo para un tejido de algodón testigo no ensuciado. (Confirmada por AENOR en febrero de 2001)
UNE	55800:1985 (Equivalente a ISO 4319)	Agentes de superficie. Detergentes para el lavado de ropa. Directrices para ensayos comparativos de eficacia (Confirmada por AENOR en noviembre de 1999)

Como ejemplos de trabajos pioneros desarrollados con el Launder-O-Meter y Terg-O-Tometer, se destacan las investigaciones realizadas por HARRIS *et al.* (1950), HARRIS (1952), LINFIELD *et al.* (1962), McFARLAND *et al.* (1964), ARAI (1966), GINN *et al.* (1966) y TROWBRIDGE (1971). Recientes investigaciones con estos dispositivos han sido realizadas por XIA *et al.* (1996), ZIMOCH *et al.* (2000), OBENDORF *et al.* (2001), RUSSELL & BRITTON (2002) y FLORESCU *et al.* (2003).

En cuanto a las lavadoras comerciales utilizadas en las evaluaciones prácticas, éstas propician resultados reales aunque requieren mayor cantidad de materiales y el control del proceso de lavado es más limitado. Este tipo de dispositivo se usa con frecuencia en los laboratorios de las empresas fabricantes de detergentes.

Las lavadoras para uso doméstico utilizadas en los tests de consumidor varían de un país a otro (Figura II.17). A nivel de Europa, las lavadoras son en su gran mayoría de carga frontal, sin agitador, y su tambor gira en el sentido horizontal. En cuanto a la programación, operan con ciclo de lavado de 60 minutos, seguido de los ciclos de aclarado y centrifugación. Asimismo, disponen de ciclos largos (lavados a altas temperaturas) y ciclos cortos (ECO ciclos). En Estados Unidos las lavadoras tradicionales no incorporan un sistema propio de calentamiento del agua, presentan un sistema de agitación (paletas) y son del tipo “top-loading”, aunque también disponen de una versión similar a la utilizada en Europa. En Japón, las lavadoras domesticas están diseñadas para operar con una temperatura media de 15°C (sin sistema de calentamiento), con un consumo de agua reducido y un sofisticado sistema electrónico de control. En la Tabla II.10 se recopilan las condiciones del proceso de lavado automático de ropa en Europa, Japón y Estados Unidos (PASSWATER & RANEY, 1999).

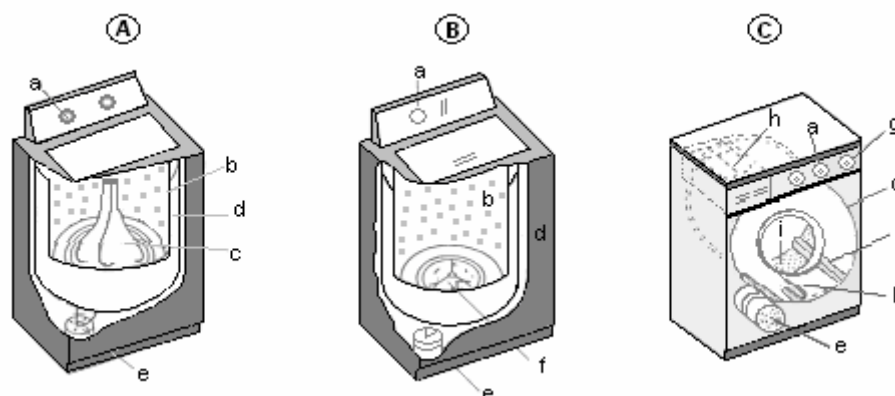


Figura II.17 – Lavadoras automáticas de ropas utilizadas en Estados Unidos (A), Japón (B) y Europa (C) (a: Programador, b: Cesta, c: Agitador, d: Tubo de salida, e: Motor; f: Aspirador; g: Termostato, h: Dispensador de detergente, i: Tambor, j: Tabiques deflectores, k: Resistencia electrica) (JAKOBI & LÖHR, en: KAUNDY *et al.*, 1987).

A nivel industrial (hospitales, hoteles, restaurantes, etc.), el lavado del sustrato textil se realiza a través de maquinas de gran capacidad, que operan normalmente con condiciones de lavado extremas (temperaturas y pH elevados, tiempos de lavado cortos, etc.). JAKOBI & LÖHR (en: KAUNDY *et al.*, 1987) describen la posibilidad de aplicación de sistemas de lavado continuos, como son los túneles de lavado y sistemas discontinuos, con capacidad de lavado que varía desde 50 a 600 kg de ropa seca.

Tabla II.10 - Condiciones de proceso de las maquinas lavadoras comerciales en Europa, Japón y Estados Unidos (PASSWATER & RANEY, 1999).

	Europa	Japón	E.E.U.U
Tipo de Maquina	Eje horizontal	Eje vertical	Eje vertical
Tiempo de lavado (min.)	30 – 60	5 -15	10 – 15
Volumen de agua (L)	20	30	60
Relación baño/ropa (g/g)	5:1	20:1	15:1
Temperatura (°C)	40 – 60	5 – 30	10 – 40
Dureza del agua	Media-alta	Baja	Baja-alta
Espumación	Bajo	Alto	Medio
Concentración detergente (g/L)	5 – 10	0.5 – 1	1 – 2

(b) Dispositivos para Superficies Duras

Aunque la gran mayoría de los sistemas disponibles para evaluación de la detergencia están dedicados a la industria textil, KABIN *et al.* (1998) resaltan la importancia a nivel comercial e industrial del estudio del proceso de lavado de superficies duras.

Para los ensayos de detergentes lavavajillas manuales, LAI *et al.* (en: LAI, 1997) describen que el método más utilizado para evaluar la eficacia del detergente consiste en dejar caer la disolución detergente en el recipiente donde se han de limpiar los platos, desde una cierta altura, por medio de un embudo para que se origine una capa de espuma. Los platos, ensuciados artificialmente siguiendo normas concretas, se van limpiando uno a uno a mano y con un cepillo especial, hasta que desaparezca la espuma de la mitad de la superficie de la disolución. El resultado se expresa por el número de platos limpiados hasta dicho momento. Se aconseja repetir el ensayo de 4 a 10 veces, interpretándose estadísticamente los resultados obtenidos. La influencia del operador es un factor de primer orden y, evidentemente, el control de las condiciones de proceso y la precisión de los resultados dejan mucho que desear.

DIMOV *et al.* (2000) describen una otra técnica para el estudio del proceso detergente. La técnica consiste en la inmersión suave de una placa ensuciada en el baño de lavado (Figura II.18). Para que la inmersión se dé de forma normalizada, se emplea un pequeño motor eléctrico que permite una velocidad de inmersión constante en todos los ensayos. En el caso de que se desee un análisis cualitativo de la eficacia de un detergente, se sumerge la placa de forma que la mitad de esta esté en contacto con el baño y la otra mitad esté fuera del baño de lavado; de este modo, visualmente se puede comparar la eficacia de distintas formulaciones detergentes.

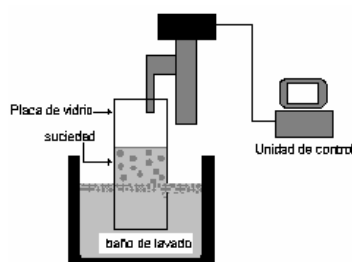


Figura II.18 - Aparato para estudio de la detergencia en superficies duras (DIMOV *et al.*, 2000).

KABIN *et al.* (1998) utilizan el dispositivo de lavado mostrado en la Figura II.19, empleado anteriormente por BEAUDOIN *et al.* (1995) y KABIN *et al.* (1996) en ensayos de detergencia. Según este sistema, se hace girar un disco de Teflón ensuciado dentro de un recipiente que contiene la disolución limpiadora. Mediante un método analítico adecuado se determina el efecto deterensivo. Igualmente se pueden hacer estudios microfotográficos sobre la superficie del disco.

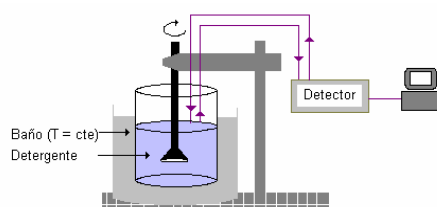


Figura II.19 - Dispositivo para evaluación de detergencia propuesto por KABIN *et al.* (1998).

CARROLL (1996) describe una nueva técnica para investigar la eliminación de gotas de aceite a partir de superficies duras mediante la acción de fuerzas hidrodinámicas. Dicho dispositivo permite que el proceso de lavado sea estudiado en función del ángulo de contacto, de la tensión interfacial, del tamaño de la gota y del tipo de sustrato, en la presencia y ausencia de tensioactivo (Figura II.20).

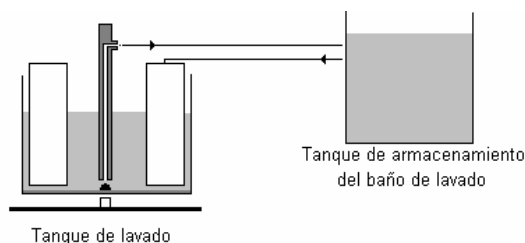


Figura II.20 - Dispositivo propuesto por CARROLL (1996) para el estudio del proceso de lavado.

RULAND *et al.* (2002) presentan el dispositivo BASF, propuesto para evaluar las propiedades de limpiadores que se aplican mediante pistola pulverizada. Para ello, se pulveriza la solución detergente en condiciones reproducibles (Figura II.21) sobre la placa que contiene la suciedad. La eficacia detergente se determina con base a la suciedad recuperada en el baño de lavado.

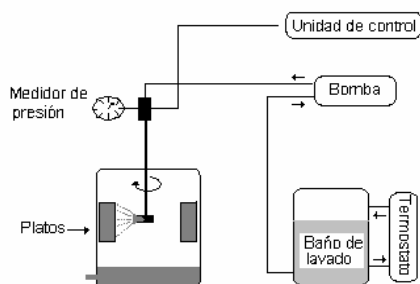


Figura II.21 - Dispositivo BASF para evaluación de detergencia (RULAND *et al.*, 2002).

En el caso de productos de limpieza de suelos o paredes lavables, se dispone del dispositivo BYK-Gardner Mechanical Drive© (BYK-Gardner, 2004). El aparato mostrado en la Figura II.22 consiste básicamente en una regleta que se desplaza mediante dos motores en paralelo con velocidad y presión constantes sobre la superficie rígida a limpiar, permitiendo extender de forma homogénea la suciedad y posteriormente, la aplicación de la solución limpiadora con una esponja.

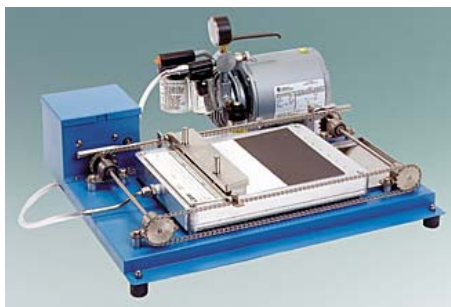


Figura II.22 – Imagen del dispositivo BYK-Gardner Mechanical Drive©.

Los ensayos prácticos y de consumidor realizados para evaluar la eficacia de un detergente para uso en lavavajillas automáticas son llevados a cabo por un grupo seleccionado de consumidores, utilizando los dispositivos reales de lavado (GORLIN *et al.*, en: LAI, 1997).

En la Figura II.23 se presenta un diagrama de un lavavajillas automático compuesto por dos cestas que sostienen los objetos a lavar y dos brazos difusores (rotativos) que distribuyen la solución detergente (MIZUNO, en: CUTLER & DAVIS, 1981). El baño de lavado es reciclado durante un ciclo completo mediante el uso de una bomba. Después del lavado, la solución detergente es descargada y se inicia un segundo lavado, en condiciones de proceso similares al primero. Para minimizar la redeposición, el sumidero de algunos lavavajillas tiene una fina malla para separar las partículas grandes. Al final de un ciclo de lavado las partículas atrapadas son descargadas.

Un programa típico de lavado consta de varios ciclos con diferentes funciones. El número de ciclos y su orden dependen del programa seleccionado. Asimismo, el modo de funcionamiento del lavavajillas y las condiciones de proceso varían de un país a otro. En Europa, los lavavajillas están equipados con una unidad propia de calentamiento del agua, mientras que en los Estados Unidos están conectados al sistema de abastecimiento de agua caliente externo (NOVO, 2004). Típicamente disponen de dos o tres programas correspondientes a carga leve, normal y pesada. Todos los programas presentan un enjuague, un lavado principal y un enjuague tras el lavado principal y si acaso, secado (GORLIN *et al.*, en: LAI, 1997).

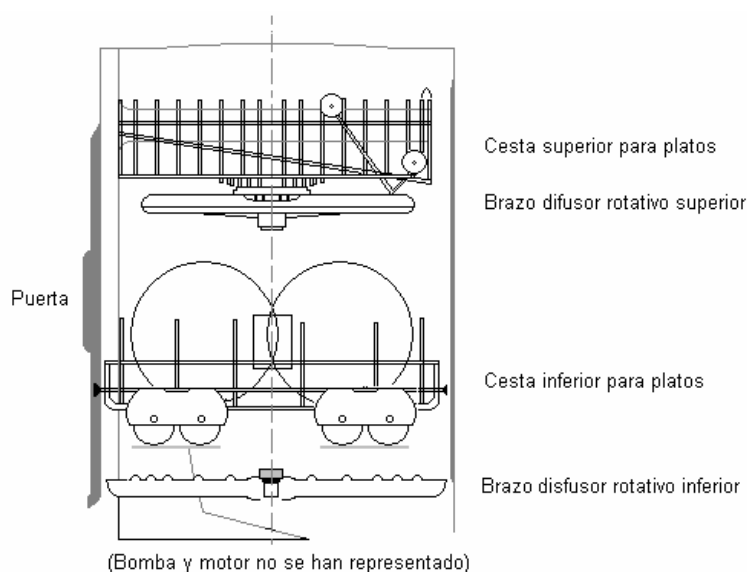


Figura II.23 - Esquema de un maquina lavavajillas para uso doméstico de carga frontal.

Para la mayor parte de los lavavajillas la duración del lavado está entre 3 y 10 minutos, la del enjuagado es de 2 a 3 minutos, la concentración de detergente varía entre 0.30 y 0.35% y la temperatura se sitúa alrededor de 65°C. El lavado completo, enjuague y secado con aire caliente puede llevar cerca de una hora.

Los procesos de lavado de vajillas a nivel industrial/institucional, la vajilla se coloca verticalmente en las bandejas y es lavada a 60°C con una disolución detergente (0.5 – 5 g/L) que contiene normalmente hidróxido sódico, hidróxido potásico, fosfonato, policarboxilato y EDTA. En la ausencia de enzima, el pH de lavado varía entre 13 – 14. El ciclo de lavado presenta una duración de 60 a 90 segundos, seguido del aclarado (20 segundos) a 75 - 85°C. Por otro lado, las bandejas con las vajillas también pueden ser colocadas en cintas transportadoras que las conducen a través de cámaras separadas, donde se realizan los procedimientos anteriormente descritos de lavado y aclarado. En la Tabla II.11 se recopilan algunos ejemplos de ensayos normalizados para detergencia de superficies duras (JURADO-ALAMEDA *et al.*, 2003). En la Tabla II.12 se muestran ejemplos de patentes sobre los métodos/dispositivos de limpieza de superficies duras publicacadas en el período 1983 a 2003.

Tabla II.11 - Ejemplos de ensayos normalizados para detergencia de superficies duras.

Organización	Código Método	Título Método
ASTM	D 3556	Standard Test Method for Deposition on Glassware During Mechanical Dishwashing
ASTM	D 3565	Standard Test Method for Tableware Pattern Removal by Mechanical Dishwasher Detergents
ASTM	D 5343	Standard Guide for Evaluating Cleaning Performance of Ceramic Tile Cleaners
ASTM	D 6215	Standard Guide for Removal of Oily Soils from Metal Surfaces
ASTM	D 4488	Standard Guide for Testing Cleaning Performance of Products Intended for Use on Resilient Flooring and Washable Walls
ISO	4198	Surface active agents - Detergents for hand dishwashing - Guide for comparative testing of performance
ISO	7535	Surface active agents - Detergents for domestic machine dishwashing - Guide for comparative testing of performance
UNE	55829:1986 (Equivalente a ISO 4198)	Agentes de superficie. Detergentes para el lavado de vajillas a mano. Directrices para ensayos comparativos de evaluación de eficacia (Confirmada por AENOR en febrero de 2001)
UNE	55828:1986 (Equivalente a ISO 7535:1984)	Agentes de superficie. Detergentes para el lavado de vajillas a máquina. Directrices para ensayos comparativos de evaluación de eficacia (Confirmada por AENOR en febrero de 2001)

Tabla II.12 – Patentes relativas a la limpieza de superficies duras.

Patente	Año	Título	Inventores/Solicitante
IE53660	1983	Composition and Method for Cleaning Oil from Hard Surfaces	BLEZARD, M.; MCALLISTER, W. H ALBRIGHT & WILSON (GB)
AU1308992	1993	Method and diluted cleaning composition for the cleaning of hard surfaces	ALAM, F.; STRICKLAND, W. C. JR; WAELE, J. K. E.; SCOTT, L. G. PROCTER & GAMBLE
US5716260	1998	Apparatus and method for cleaning and restoring floor surfaces	STOLTE, P. D.; GRIFFIN, E.; KLOS, TERRY, J.; ROLANDO, JOHN, J.; LUEDTKE, A. F. ECOLAB INC (E.E.U.U.)
US6129094	2000	Method of high pressure cleaning	CROCK, T.; MOLL FRANK, J. VALLEY SYSTEMS INC (E.E.U.U.)
US6290781	2000	Method for removing deposits from hard surfaces	BROUILLET, JR. R. PAMELA BROUILLET (E.E.U.U.)
WO0027271	2000	Cleaning Composition Pad, Wipe, Implement, and System and Method of Use Thereof	JACKSON, R. J.; POLICICCHIO, N. J.; RHAMY, P. J.; WILLMAN, K. W.; DUSING, M. W. PROCTER & GAMBLE (E.E.U.U.)
WO0049220	2000	System and Method for Vent Hood Cleaning and Comprehensive Bioremediation of Kitchen Grease	MCMINN, P. JR ALLIED DIRECTIVES LLC (E.E.U.U.); MCMINN PEARSON V JR (E.E.U.U.)
WO0154836	2001	Process for Removing Fine Particulate Soil from Hard Surfaces	FRISTAD, W. E.; HELD T. D III ; CORMIER, G. J. HENKEL CORP (E.E.U.U.)
WO03082048	2003	Cleaning Apparatus and Method for Using the Same	DIBNAH C; JAMES, T. A.; WELLER, J. M.; ALDEN, T.; NGUYEN, L.; ASHLEY, C.; FERRI, L.; NEIMAN, D.; SPITZER, L.; BELANSKY, C. A.; CORKHILL, I. J.; LOVE, M. D.; STUDER, J. E. BENCKISER UK LTD (GB)

2.5 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

“Un diseño de experimentos es una estrategia experimental constituida por un conjunto de experiencias planificadas en relación con una serie de variables (denominadas factores) de modo que la realización de cada ensayo implica que cada variable toma un valor determinado (nivel) definido por la estructura del propio diseño”

LÓPEZ *et al.* (2002).

La experimentación forma parte natural de la mayoría de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de numerosas variables (VILAR, 2004). Desde este punto de vista, es fundamental conocer que variables realmente influyen sobre el sistema analizado y cuantificar su influencia. Para conseguir esto es necesario variar las condiciones experimentales y observar los efectos producidos en la variable respuesta; del análisis y estudio de la información recogida se obtienen las conclusiones.

La forma tradicional de experimentación llamada “uno a la vez” se basa en el estudio del problema a través de la modificación de las variables una a una, es decir, variándose los niveles de una variable (factor) mientras las demás permanecen fijas. Esta metodología presenta grandes inconvenientes puesto que requiere un gran esfuerzo experimental, además de no detectar la existencia de interacción o dependencia entre variables y de presentar un campo de validez restringido. Por otro lado, la metodología del diseño estadístico de experimentos permite investigar simultáneamente los efectos de todas las variables de interés a través de la realización de un número mínimo de experimentos, repercutiendo en una mayor eficacia y en el ahorro de tiempo y costes.

En el ámbito de la ingeniería, el diseño de experimentos es una herramienta de importancia fundamental, aplicándose al desarrollo de productos y procesos, resultando en mejoras en el rendimiento del proceso, variabilidad reducida y conformidad más cercana con los requerimientos nominales o proyectados,

reducción del tiempo de desarrollo de nuevos productos, reducción de costes globales, etc. (PEREZ, 2001; MONTGOMERY, 2002).

Las etapas a seguir en el estudio de un problema mediante la técnica del diseño estadístico de experimentos son las siguientes (DEAN & VOSS, 1999):

- a. Definir claramente los objetivos del experimento;
- b. Identificar todas las posibles fuentes de variación, es decir, las variables que afectan el sistema en análisis;
- c. Elegir la estructura del diseño que determinará los experimentos a realizar;
- d. Definir la variable respuesta, el procedimiento experimental y anticiparse a las posibles dificultades;
- e. Ejecutar un experimento piloto;
- f. Especificar el modelo matemático que será utilizado;
- g. Esquematizar los pasos del análisis;
- h. Determinar el tamaño muestra, o sea, el número de observaciones que se deben tomar para alcanzar los objetivos del experimento;
- i. Revisar las decisiones anteriores y modificarlas si se considera necesario.

La forma usual de modelado aplicado al diseño estadístico de experimentos es la del tipo “caja negra”, cuyas entradas (X_i) constituyen los factores controlables (variados por el propio investigador) y no controlables, y cuyas salidas (Y), se refieren a las respuestas del sistema frente a las modificaciones introducidas en los factores de entrada (Figura II.24):

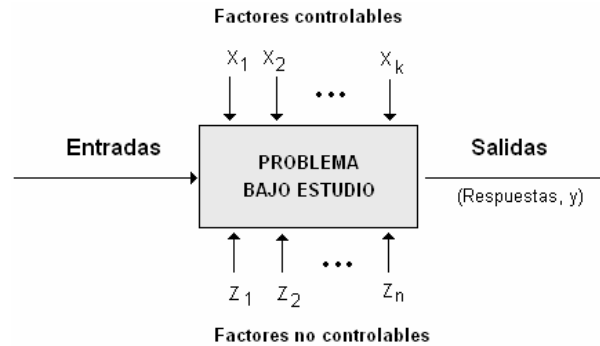


Figura II.24 - Modelo general de un proceso o sistema (MONTGOMERY, 2002).

Según LOPEZ *et al.* (2002), toda la estrategia del diseño experimental está orientada a establecer una relación de causa/efecto entre los factores y las respuestas mediante la realización de un número mínimo de experimentos; esta relación presenta, generalmente, la siguiente forma:

$$Y_i = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad \text{Ec. (II.8)}$$

donde Y_i corresponde a la(s) respuesta(s) y X_1, X_2, \dots, X_k , los factores estudiados.

En principio, puede utilizarse cualquier función que relacione las respuestas con los factores; sin embargo, generalmente se utilizan modelos polinómicos de primer y segundo grado (Tabla II.13). El modelo polinómico más sencillo consta sólo de términos lineales. A este modelo se le pueden añadir términos referentes a la dependencia o interacción entre variables (modelo polinómico “lineal + interacción”). Los modelos cuadráticos normalmente se aplican con la finalidad de determinar valores óptimos (máximos o mínimos) de la respuesta. La introducción de los términos cuadráticos permite, además, determinar la existencia de una relación no lineal entre los factores y la respuesta.

Con base en los datos experimentales del sistema en particular, es posible determinar los parámetros de los modelos empíricos (β_0 , β_i , β_{ii} y β_{ij}) presentados en la Tabla II.13. Salvo algunos casos especiales, estos coeficientes se determinan mediante el método de los mínimos cuadrados (BOX *et al.*, 1978).

Tabla II.13 - Modelos polinómicos utilizados en diseños de experimentos.

Modelo	Función
Lineal	$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon$
Lineal + Interacción	$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$
Cuadrático + Interacción	$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$

Existen diversas estructuras de diseños de experimentos: factoriales, factoriales fraccionados, jerárquicos, superficies de respuestas, mezclas, etc. Según describen LAWSON *et al.* (1992), no existe un diseño experimental que se pueda considerar “el mejor” en todas las circunstancias.

A continuación se detallarán los fundamentos teóricos de los diseños factoriales, de superficie de respuestas y de mezclas utilizados en este trabajo.

2.5.1 Diseños Factoriales

“Desde el punto vista de la investigación, la ventaja que tiene el diseño factorial es que es uno de los medios válidos con el que cuentan los grupos de investigación y desarrollo para aumentar la eficacia de la investigación aplicada, además de reducir el tiempo de trabajo experimental alrededor de la mitad.”

MARTINEZ & ARACIL (1989).

Un diseño experimental en que la variable respuesta se mide para todas las combinaciones posibles de los niveles elegidos de los factores recibe el nombre de diseño factorial (BOX *et al.*, 1978).

Debido a su amplio uso en el trabajo aplicado (KARATEPE, 2003, CHEN *et al.*, 2003, SINGH *et al.*, 2002, BJERREGAARD *et al.*, 1999, MARTINEZ & ARACIL, 1989 y PRINDERRE *et al.*, 1998), existen varios casos especiales del diseño

factorial (DF). Según MONTGOMERY (2002), el más importante de estos casos es el de K factores, cada uno estudiados a tan solo dos niveles, definidos habitualmente por el signo + (nivel alto) y – (nivel bajo) o, en escala codificada, por +1 y -1.

En general, el número total de experimentos cuando se tienen K factores es igual a 2^K . Así, para dos factores evaluados a dos niveles, el diseño 2^2 constará de 4 ensayos, para 3 factores, de 8 ensayos, etc. La Tabla II.14 presenta la matriz de experiencias para un sistema con hasta cuatro factores.

La Figura II.25 muestra la representación del dominio experimental para DF con dos y tres factores estudiados a dos niveles. Los vértices de las figuras geométricas corresponden a las coordenadas, en escala codificada, de los ensayos experimentales.

Normalmente se selecciona al azar el orden en que se realizan los ensayos propuestos en la Tabla II.14. De acuerdo con DEAN & VOSS (1999), la técnica de aleatorización es muy útil en el diseño de experimentos, ya que asegura que todas las observaciones estén afectadas por las fuentes desconocidas de error y que éstas no se encuentren sistemáticamente seleccionadas.

Tabla II.14 - Diseño factorial completo 2^K .

DOS FACTORES			TRES FACTORES				CUATRO FACTORES				
No. Exp.	Factores		No. Exp.	Factores			No. Exp.	Factores			
	X ₁	X ₂		X ₁	X ₂	X ₃		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-
2	+	-	2	+	-	-	2	+	-	-	-
3	-	+	3	-	+	-	3	-	+	-	-
4	+	+	4	+	+	-	4	+	+	-	-
			5	-	-	+	5	-	-	+	-
			6	+	-	+	6	+	-	+	-
			7	-	+	+	7	-	+	+	-
			8	+	+	+	8	+	+	+	-
							9	-	-	-	+
							10	+	-	-	+
							11	-	+	-	+
							12	+	+	-	+
							13	-	-	+	+
							14	+	-	+	+
							15	-	+	+	+
							16	+	+	+	+

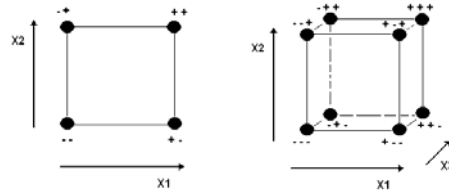


Figura II.25 - Dominio experimental para los diseños factoriales 2^2 y 2^3 .

Frecuentemente los modelos polinómicos de primer y segundo orden (con o sin interacción) se utilizan para ajustar los datos experimentales provenientes de un diseño factorial. La obtención de los coeficientes de los modelos polinómicos se realiza a través del conocido método de los mínimos cuadrados.

El efecto principal de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor considerado, cuando las demás variables se mantienen en valores constantes. Existe interacción cuando el efecto de un factor depende del comportamiento de alguno de los otros factores.

La significación de los coeficientes y sus interacciones se determinan con base en el análisis de la varianza (abreviado con frecuencia como ANOVA). Cuando el efecto de un factor no resulte significativo, este podrá ser excluido del modelo polinómico inicial.

A pesar que los DF nos permiten determinar estimadores más precisos que los métodos de experimentación tradicionales (experimentos “uno-a-la-vez”), en ocasiones es necesario realizar repeticiones del diseño con el fin de obtener la precisión que se desea. La repetición del experimento en puntos equidistantes de los niveles “alto” y “bajo” denominados puntos centrales, es importante ya que proporciona una estimación del error experimental, con base en el cual se evaluarán los efectos y permitirá la ejecución de una prueba para la verificación de la bondad del ajuste del modelo.

2.5.2 Superficie de Respuesta

Los diseños de superficies de respuesta (DSR) son aquellos en que se analizan y modelan problemas en los cuales la respuesta de interés está

influenciada por varias variables, siendo el objetivo final el desarrollo, la mejora y optimización de productos y procesos (LOPEZ *et al.*, 2002, PEREZ, 2001, MONTGOMERY, 2002, BOX *et al.*, 1978).

La metodología de superficies de respuesta se utiliza ampliamente como una técnica de optimización basada en la utilización de diseños factoriales, introducida por G.E. BOX en la década de 1950, y viene siendo aplicada con gran éxito al modelado de diversos procesos (MURPHY *et al.*, 2004, SOO *et al.*, 2003, ELIBOL & OZER, 2002, KIRAN *et al.*, 2001, LINDGREN *et al.*, 1996, POON, 1995, ZAID *et al.*, 2003).

Si tenemos una variable respuesta (Y) influenciada por los factores X_1 y X_2 de tal forma que se puede escribir:

$$Y = f(X_1, X_2) + \varepsilon \quad \text{Ec. (II.9)}$$

siendo ε el error en la respuesta, entonces la superficie representada por

$$\eta = E(y) = f(X_1, X_2) \quad \text{Ec. (II.10)}$$

se denomina superficie de respuesta (PEREZ, 2001). Si representamos η frente a los niveles de los factores X_1 y X_2 se obtiene la gráfica de la superficie de respuesta (ver Figura II.26).

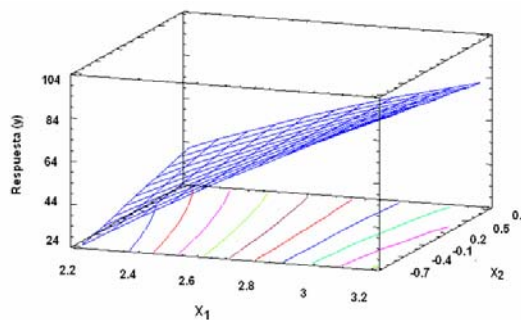


Figura II.26 - Ejemplo de superficie de respuesta.

Entre los modelos empleados habitualmente para representar la superficie de respuesta se destacan los de primer y segundo orden. Por tratarse de un método sencillo y eficaz, el método de los mínimos cuadrados se utiliza de manera típica para estimar los coeficientes de un modelo de regresión lineal múltiple (MONTGOMERY, 2002).

La aplicación de los DSR se hace indispensable, si después de haber identificado los factores significativos que afectan a la respuesta, se considera necesario explorar la relación entre el factor y variable dependiente dentro de la región experimental y no solamente en las fronteras, como se hace en los tradicionales diseños factoriales 2^k .

Los DSR utilizan una serie de estructuras estándares para la elaboración de la matriz de experiencias: los diseños compuestos centrales, de Box Behnken, Doehlet, etc., cuya importancia es ampliamente conocida (LUNSTEDT *et al.*, 1998, DEAN & VOSS, 1999).

Los diseños compuestos centrales (CC) se elaboran con base en diseños factoriales, añadiéndoles los puntos estrella y las réplicas del punto central. Los puntos estrella, también llamados puntos axiales, son aquellos que están localizados a una distancia alfa a partir del punto central en cada una de las direcciones evaluadas (Figura II.27).

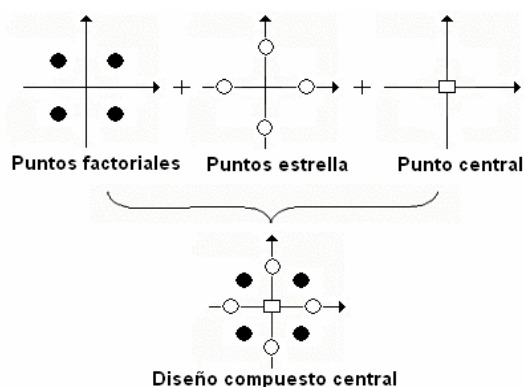


Figura II.27 - Diseño compuesto central para dos factores de tratamiento.

El valor de alfa correspondiente al punto estrella se determina con base en el número de factores y en las propiedades que se deseen para el diseño en cuestión (Figura II.28).

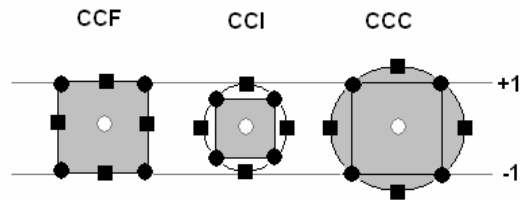


Figura II.28 - Diferentes estructuras de diseños compuestos centrales: cara centrada (CCF), inscrito (CCI) y circunscrito (CCC) (NIST, 2004).

Para el caso de un diseño central compuesto circunscrito (CCC), el valor de alfa (α) se calcula mediante la ecuación II.11:

$$\alpha = (K)^{1/4} \quad \text{Ec. (II.11)}$$

siendo K el número de factores considerados en el diseño.

2.5.3 Diseños de Mezclas

Los diseños de mezclas (DM) están indicados en aquellas experiencias en las que la respuesta analizada no depende de la cantidad total de los ingredientes en una formulación, sino de las proporciones relativas de los mismos (GABRIELSSON *et al.*, 2002). En un diseño de mezclas con K componentes, es necesario que las proporciones entre las variables estudiadas (X_i) obedezcan a las siguientes restricciones:

$$0 \leq X_i \leq 1 \text{ para cada componente "i" y } \sum_{i=1}^K X_i = 1$$

en otras palabras, la característica fundamental de los DM es que la suma de todos los componentes es del 100% y que las variables (denominadas factores de formulación o de mezcla) no pueden ser tratadas de forma independiente.

Según relata NARDI *et al.* (2004), los DM encuentran una importante aplicación en el desarrollo y optimización de diversas formulaciones: textiles, pinturas, polímeros, cerámicas, explosivos, productos alimenticios, farmacéuticos, de limpieza, etc. Como ejemplos de aplicaciones del diseño de mezclas a la investigación, se presentan los trabajos realizados por NARDI *et al.* (2004), DEYPERE *et al.* (2003), KARMOUN *et al.* (2002), ROBERTS *et al.* (2002), GUPTA (2001), SCHABBACH *et al.* (2001), WEN & CHEN (2000), RIBEIRO *et al.* (2000), JUMAA *et al.* (1998), NIELLOUND *et al.* (1997), MARTI-MESTRES *et al.* (1997), PIEPEL & REDGATE (1997), DRAVA *et al.* (1996), WELLS *et al.* (1996) y CAMPISI *et al.* (1995).

Los problemas con mezclas denominados “sin restricciones” son aquellos en los que las proporciones de los componentes de la mezcla varían entre 0 y 1. En estos casos, el diseño recibe el nombre de simplex (LUNSTEDT *et al.*, 1998). Sin embargo, en situaciones reales existen casos en los que la proporción de los elementos debe mantenerse dentro de un rango de control, o aún pueden existir expresiones que relacionan una variable de formulación con otra. Para todos estos problemas, el análisis se desarrolla mediante la utilización de los diseños denominados “con restricciones”. La forma general de estos problemas es la siguiente:

$$X_1 + X_2 + \dots + X_k = 1$$

$$L_i \leq X_i \leq L_s, \text{ para } L_i \geq 0 \text{ y } L_s \geq 0$$

siendo L_i el valor atribuido al límite inferior y L_s el valor atribuido al límite superior.

Para una región con geometría regular con X_i variando entre 0 y 1, el dominio experimental de un DM tendrá $(K-1)$ dimensiones. Así, para dos factores, el dominio experimental corresponde a la línea $X_1 = 1 - X_2$, para tres componentes un triángulo, para cuatro componentes un tetraedro, etc. (Figura II.29).

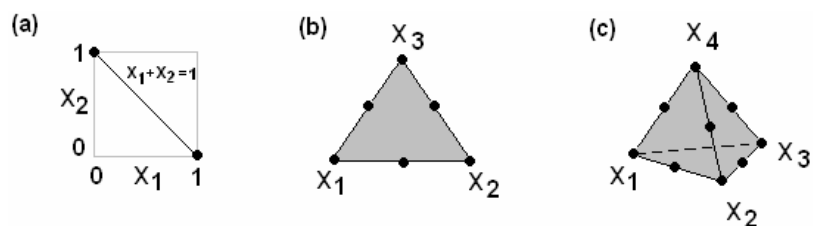


Figura II.29 - Ilustraciones gráficas del dominio experimental de diseños de mezclas regulares para dos (a), tres (b) y cuatro factores (c).

La presencia del punto central en el DM simplex es opcional. La utilización de replicas del punto central es conveniente siempre que se desee estimar el error experimental y probar la bondad del ajuste del modelo. Dicha prueba se lleva a cabo comparando la variación entre el valor observado y el estimado por el modelo con respecto a la variación entre las repeticiones del punto central (test del fallo de ajuste).

Cuando los componentes de la mezcla están acotados inferiormente o superiormente, la región factible del diseño sigue siendo un diseño simplex (simplex menor dentro del simplex original). Los casos (a) y (b) de la Figura II.30 son ejemplos de DM con “con restricciones” de este tipo.

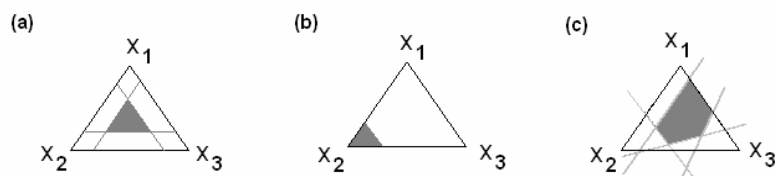


Figura II.30 - Ejemplos de regiones experimentales para diseños “con restricciones”.

Para facilitar la elaboración y el ajuste del modelo se define un nuevo conjunto de componentes, denominados pseudocomponentes, que varían entre 0 y 1. La conversión de los componentes en pseudocomponentes (x_i^*) se efectúa con base a la siguiente ecuación:

$$X_i^\bullet = \frac{X_i - L_i}{1 - \sum_{i=1}^k L_i} \quad \text{Ec. (II.12)}$$

La Tabla II.15 presenta un ejemplo de matriz de experiencias para un DM con tres componentes ($x_1 \geq 0.3$, $x_2 \geq 0.4$ y $x_3 \geq 0.1$) y su posterior conversión a pseudocomponentes.

Tabla II.15 - Transformación de la matriz de experiencias de un diseño de mezclas restringidas a pseudocomponentes.

Componentes originales			Pseudocomponentes		
X_1	X_2	X_3	X_1^\bullet	X_2^\bullet	X_3^\bullet
0.50	0.40	0.10	1.00	0.00	0.00
0.30	0.60	0.10	0.00	1.00	0.00
0.30	0.40	0.30	0.00	0.00	1.00
0.40	0.50	0.10	0.50	0.50	0.00
0.40	0.40	0.20	0.50	0.00	0.50
0.30	0.50	0.20	0.00	0.50	0.50
0.37	0.47	0.16	0.33	0.33	0.34

Según NIST (2004), el ajuste del modelo de mezclas se realiza en términos de pseudocomponentes. Una vez que esté determinado el modelo, este se expresa a través de los componentes originales substituyéndose la relación existente entre X_i y X_i^\bullet .

Por último, cuando los componentes de la formulación presentan restricciones en ambos límites superiores e inferiores, LUNDSTEDT *et al.* (1998) describe que la región experimental deja de ser un diseño simplex; será en cambio, un prototipo irregular (Figura II.30, caso c). En estas situaciones, los DM se estudian mejor mediante diseños generados por ordenador "D-óptimos" (NIST, 2004; LI *et al.*, 2002; MONTGOMERY, 2002; ERIKSSON *et al.*, 1998; AGUIAR *et al.*, 1995), que utilizan algoritmos de cálculo para determinar la posición de los puntos medios de las caras, aristas, el punto medio del dominio experimental, etc., identificando el conjunto de puntos experimentales que maximiza la distribución de los puntos en la región a

investigar. Para mayores aclaraciones sobre este tema, consultar ERIKSSON *et al.* (1998) y AGUIAR *et al.* (1995).

Puesto que los factores de formulación en un DM están correlacionados entre sí, los modelos clásicos de regresión múltiple necesitan ser expresados de una forma especial para ser empleados. Una de las formas utilizadas para modelar los problemas de mezclas es a través del “modelo de variable de holgura” (ERIKSSON *et al.* 2001, LAWSON *et al.*, 1992). Este modelo se elabora con base a la restricción $\sum X_k = 1$, ya que al deducir el valor de los K factores de la mezcla, uno de ellos se encuentra automáticamente determinado. La forma general de expresar un modelo de holgura cuadrático es:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k-1} b_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^{k-1} b_{ij} X_i X_j \quad \text{Ec. (II.13)}$$

Otra forma de modelar los datos de mezclas es a través del modelo de Scheffé (1958), que no tiene en cuenta el término constante (β_0), ni los terminos cuadráticos ($\sum \beta_{ii} X_i^2$) y cúbicos ($\sum \beta_{iii} X_i^3$) de los modelos polinómicos habituales. La expresión general del modelo cuadrático de Scheffé es la siguiente:

$$Y = \sum_{i=1}^{k-1} \beta_i X_i + \sum_{i < j=1}^{k-1} \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{Ec. (II.14)}$$

Los modelos de Scheffé se han hecho bastante populares para problemas de mezclas de 2 a 4 componentes, puesto que son fáciles de ajustar y de interpretar. Los coeficientes β_i representan el valor de la respuesta para el componente puro i, y la interacción β_{ij} refleja los efectos de la mezcla no lineal (sinergismo o antagonismo). Sin embargo, en la gran mayoría de las aplicaciones practicas, no se permite que los componentes varíen en todo el rango 0 – 1, y consecuentemente el modelo de Scheffé presenta dificultades en la estimación e interpretación de los coeficientes (ERIKSSON *et al.*, 1998). Una solución para estos problemas es la utilización de los modelos de Cox (Tabla II.16).

Tabla II.16 - Modelos de Cox para diseños de mezclas.

Modelo de Cox	Función
Lineal	$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \varepsilon$
Cuadrático	$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$
Cúbico especial	$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \varepsilon$

De acuerdo con ERIKSSON *et al.* (2001), el modelo de Cox incluye todos los términos referentes a los componentes de la mezcla, pero introduce restricciones sobre los coeficientes del modelo con respecto a una mezcla de referencia, lo que posibilita sus estimaciones.

Existe una diferencia importante en la interpretación de los coeficientes del modelo de Cox con respecto a los modelos polinómicos tradicionales. Por lo general, los coeficientes β_i de los modelos de diseños de proceso miden el efecto o cambio en la respuesta, al modificar una unidad X_i manteniendo constantes las otras variables independientes. Sin embargo, LAWSON *et al.* (1992) comenta que cuando se trabaja con mezclas, no es posible proceder de la misma manera, ya que la suma de las proporciones debe ser igual al 100 por ciento.

En este sentido, la introducción de una mezcla de referencia facilita enormemente la interpretación de los coeficientes de Cox. Dicha mezcla de referencia presenta la misma función del punto central en un diseño de variables de proceso, coincidiendo normalmente con el centro del dominio experimental. Así, para el modelo lineal de Cox, los coeficientes representan un cambio en la respuesta cuando se aumenta el valor de un factor en particular, al mismo tiempo que se disminuyen los valores de los demás factores en la misma proporción.

Para el ajuste de los modelos de mezclas, se puede utilizar tanto la técnica de regresión lineal múltiple (MLR) como el método de los mínimos cuadrados parciales (PLS). La técnica de regresión de mínimos cuadrados parciales se suele utilizar

cuando los factores están correlacionados entre sí pudiendo conducir a problemas de multicolinealidad en los que es muy difícil medir la contribución individual de cada variable a la respuesta (PEÑA, 2002).

2.5.4 Diseños de Mezclas con Variables de Proceso

De acuerdo con LAWSON *et al.* (1992), un diseño con mezclas con variables de proceso (DMP) es aquel que combina un diseño de mezclas con un diseño de proceso, repitiendo todos los experimentos del primero en cada uno de los posibles niveles del segundo. Según describen ERIKSSON *et al.* (1998) y HOPKE (2003), los DMP son de uso reciente; ello se debe en gran parte, al avance logrado en la última década en la mejoría de los algoritmos D-óptimos.

Desde el punto de vista académico e industrial, este tipo de diseño de experimentos se constituye en una herramienta poderosa, puesto que permite no sólo determinar las condiciones óptimas de producción de un determinado producto, sino también optimizar las proporciones de los componentes en la formulación investigada.

En un DMP tanto el dominio experimental como la matriz de experiencias se establecen con base en la combinación de las configuraciones de los diseños implicados (mezcla y de proceso). La Figura II.31 ilustra un ejemplo de diseño de mezclas que incluye variables de proceso (LAWSON *et al.*, 1992). Este diseño combina un diseño simplex lineal con tres componentes y un diseño factorial 2^2 . La Tabla II.17 presenta la matriz de experiencias para este ejemplo específico.

La Figura II.32 ilustra un diseño de una mezcla en que las variables de formulación (X_1, X_2, X_3) y las variables de proceso (Z_1, Z_2, Z_3) son estudiadas de dos formas distintas. La parte (a) de la figura muestra un DMP en que sobre cada vértice del diseño de mezclas se desarrolla un factorial completo 2^3 . En la parte (b) de la Figura, el simplex se desarrolla en cada uno de los vértices del cubo correspondiente al diseño factorial.

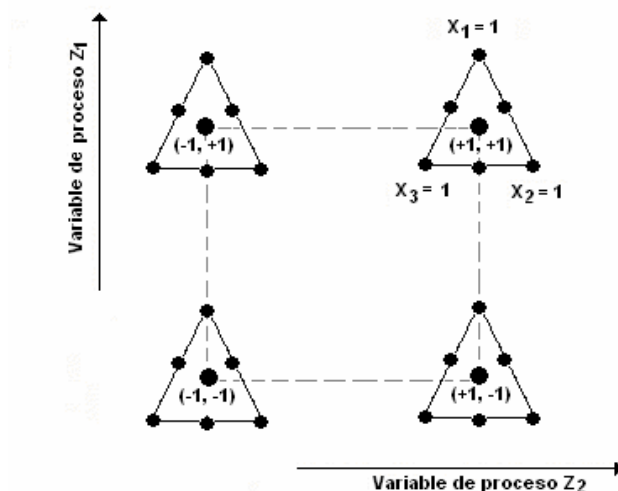
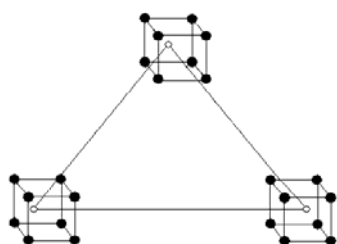


Figura II.31 - Región experimental para un diseño de mezclas con tres factores de formulación (X_1 , X_2 y X_3) y dos variables de proceso (Z_1 y Z_2).

Tabla II.17 - Matriz de experiencias del ejemplo ilustrado en la Figura II.27

No. Exp.	FACTORES					
	Formulación			Proceso		
	X_1	X_2	X_3	Z_1	Z_2	
1	1	0	0	-1	-1	
2	0	1	0	-1	-1	
3	0	0	1	-1	-1	
4	1/3	1/3	1/3	-1	-1	
5	1	0	0	+1	-1	
6	0	1	0	+1	-1	
7	0	0	1	+1	-1	
8	1/3	1/3	1/3	+1	-1	
9	1	0	0	-1	+1	
10	0	1	0	-1	+1	
11	0	0	1	-1	+1	
12	1/3	1/3	1/3	-1	+1	
13	-1	0	0	+1	+1	
14	0	-1	0	+1	+1	
15	0	0	1	+1	+1	
16	1/3	1/3	1/3	+1	+1	

(a)



(b)

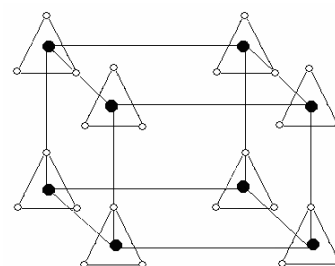


Figura II.32 - Representación de la región experimental para un diseño de mezclas con tres factores de formulación y tres variables de proceso.

Los diseños D-óptimos generados por ordenador también encuentran importante aplicación en los DMP, principalmente en aquellos casos en que existan limitaciones en las proporciones de los componentes. En un diseño D-óptimo, el investigador con base en una serie de criterios y una lista de matrices posibles, selecciona aquella matriz que más le convenga (MONTGOMERY, 2002, ERIKSSON *et al.*, 2001).

Los modelos para DMP se determinan combinando el modelo del diseño de mezclas con el modelo referente al diseño de variables de proceso. Para el ejemplo presentado en la Figura II.31 compuesto por 3 variables del tipo formulación y dos variables de proceso, tendremos que (LAWSON *et al.*, 1992):

(a) el modelo utilizado para las mezclas será (simplex lineal):

$$Y_1 = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad \text{Ec. (II.15)}$$

(b) el modelo utilizado para los factores de proceso vendrá dado por (factorial 2^2):

$$Y_2 = a_0 + a_1Z_1 + a_2Z_2 + a_{12}Z_1Z_2 \quad \text{Ec. (II.16)}$$

(c) el modelo final para el DMP es el resultado de la multiplicación de los dos modelos anteriores:

$$Y = (a_0 + a_1Z_1 + a_2Z_2 + a_{12}Z_1Z_2)(b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3) \quad \text{Ec. (II.17)}$$

Puesto que en los DM “con restricciones” el dominio experimental no presenta una forma estándar y que los factores están correlacionados entre sí, los métodos clásicos de regresión múltiple (MLR) necesitan una forma especial para ser empleados en la determinación de los coeficientes del modelo. Por otro lado, la técnica de los mínimos cuadrados parciales (PLS) es directamente aplicable a estos datos sin la necesidad de reparametrizar el modelo de regresión, puesto que no se asume la independencia matemática entre los factores (KETTANEH-WOLD, 1992; LI *et al.*, 2002; WOLD *et al.*, 2001).

CORNELL (1988) desarrolló un DMP con tres componentes de formulación (X_1 , X_2 y X_3) y dos factores de proceso (Z_1 y Z_2). En lo que se refiere a la parte de mezclas, el diseño se estructuró en 5 puntos experimentales, siendo cuatro de ellos correspondientes a los vértices de la figura irregular y un centroide (punto medio). El modelo utilizado para ajustar los datos de mezclas fue un modelo lineal (sin interacción). El diseño factorial 2^2 se estableció con base a 4 ensayos y fue modelado mediante una ecuación polinómica lineal + interacción.

2.5.5 Comprobación de las Hipótesis y Análisis de la Bondad del Modelo

2.5.5.1 Comprobación de las Hipótesis Estadísticas

En los problemas de regresión lineal múltiple, ciertas pruebas de hipótesis acerca de los parámetros del modelo son una ayuda para medir la utilidad del modelo ajustado. Los procedimientos de pruebas de hipótesis son importantes y requieren que los errores cometidos en los datos sigan una distribución normal e independiente con media cero y varianza σ^2 .

Una de las formas existentes para verificar el supuesto de normalidad es a través del análisis del gráfico de probabilidad normal de los residuos (Figura II.33): si la distribución de los errores es normal, la gráfica tendrá la apariencia de una línea recta. Según describe MONTGOMERY (2002), para visualizar esta línea recta, se recomienda prestar más atención a los valores centrales de la gráfica que a los valores extremos.

Una anomalía que frecuentemente se pone de manifiesto en los gráficos de probabilidad normal es un residual que es mucho más grande que cualquier otro. A un residuo así se le llama punto atípico o anómalo (BOX *et al.*, 1978).

La representación de los residuos en el orden de la obtención de los datos es útil para detectar correlaciones entre los residuos. Una tendencia a tener secuencias de residuos positivos y negativos indicaría que la hipótesis de independencia ha sido violada. Si, en el gráfico residuos frente al orden de ejecución de los distintos ensayos, se observa aleatoriedad en la disposición de los residuos, se confirma la hipótesis de independencia (MONTGOMERY, 2002; DEAN & VOSS, 1999).

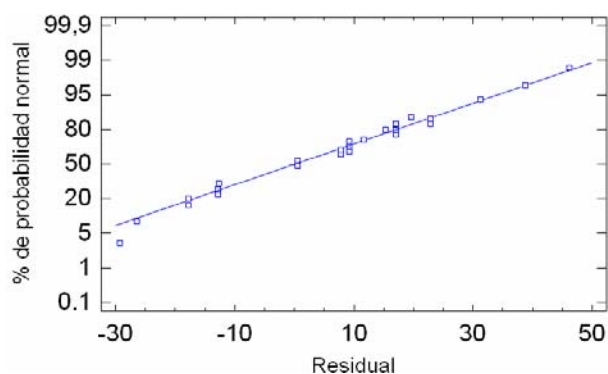


Figura II.33 - Gráfico de probabilidad normal de los residuos.

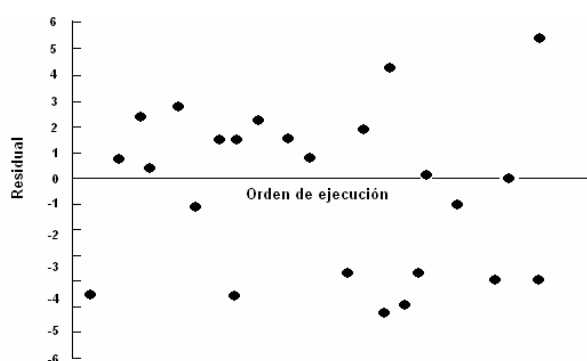


Figura II.34 - Gráfico de los residuos vs orden de ejecución de los experimentos.

En ocasiones las habilidades del investigador cambian a medida que se van realizando los experimentos, haciendo que la varianza del error también varíe con el tiempo. Esta situación suele ser visualizada en el gráfico de los residuos frente al orden de ejecución con una mayor dispersión en uno de los extremos de la gráfica que en el otro.

La hipótesis de homocedasticidad o de igualdad de varianzas puede comprobarse a través del gráfico de residuos frente a valores predichos por el modelo, cuyos puntos deben distribuirse aleatoriamente en torno a cero. Si el modelo es correcto y se satisfacen los supuestos, los residuos deberán estar sin estructura; en particular, no deberán estar relacionados con ninguna otra variable, incluyendo la respuesta predicha (Figura II.35).

En el caso (a) de la Figura II.35 se muestra una distribución satisfactoria de los residuos. En el caso (b), los residuos presentan una tendencia, primero son negativos, luego pasan a través del cero y, por último, se hacen cada vez más positivos. El caso (c) resulta ser un gráfico satisfactorio, excepto que podría existir un dato anómalo en el conjunto de datos experimentales.

Aun cuando es frecuente el uso de los gráficos de residuos, se han propuesto varias pruebas estadísticas para comprobación de las hipótesis estadísticas. Para mayores aclaraciones se recomienda consultar MONTGOMERY (2002) y BOX *et al.* (1978).

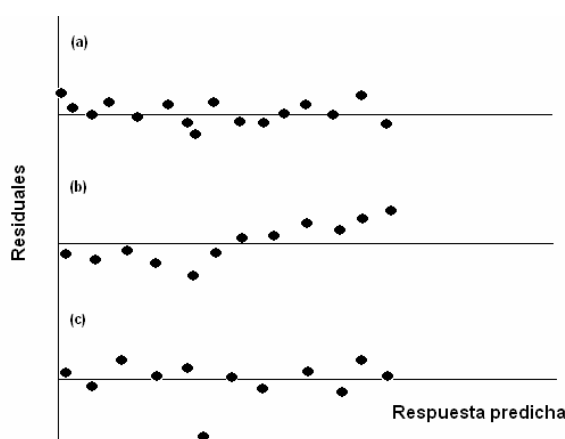


Figura II.35 - Gráfico de residuos versus valores predichos (MILLER & MILLER, 2000).

2.5.5.2 Adecuación del Modelo

Para evaluar si el modelo matemático aplicado se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales, primeramente se efectúa un análisis rápido de los residuos. Si el modelo es adecuado, los residuos deberán estar sin estructura; es decir, no deberán presentar patrones obvios. A través de un estudio de los residuos, pueden descubrirse muchos tipos de inadecuaciones al modelo y violaciones de los supuestos subyacentes (MONTGOMERY, 2002).

A continuación, para verificar la validez del modelo, se procede al test de significación de la regresión, cuya prueba se realiza mediante un test de la F

comparándose la varianza de la regresión con la varianza del residuo. Cuando el valor del estadístico calculado ($F_{\text{calc}} = MQ_R/MQ_r$) sea mayor que el valor del estadístico tabulado ($F_{\text{tab, g.l.R, g.l.r}}$), se acepta la hipótesis de que el modelo seleccionado no es adecuado para describir los datos experimentales.

Las ecuaciones II.18 y II.19 definen los cuadrados medios de la de la regresión (SQ_R) y de los residuos (SQ_r) (PEÑA, 2002):

$$MQ_R = \frac{\sum (Y_{\text{predicho}} - Y_{\text{medio}})^2}{g.l.R} \quad \text{Ec. (II.18)}$$

$$MQ_r = \frac{\sum (Y_i - Y_{\text{predicho}})^2}{g.l.r} \quad \text{Ec. (II.19)}$$

donde Y_i corresponde al valor observado para el ensayo "i", Y_{predicho} es el valor de la respuesta predicha por el modelo para el ensayo "i", Y_{medio} la media global de todas las observaciones y $g.l.R$ y $g.l.r$, a los grados de libertad de la regresión y de los residuos.

El test del fallo de ajuste (*lack of fit*) permite establecer una comparación entre el error puro (réplicas del punto central) y error debido a la regresión mediante un test de la F. En esta prueba, el estadístico calculado (F_{cal}) se determina mediante la razón entre la media cuadrática del error puro de las réplicas (MQ_{ep}) y la media cuadrática de la falta de ajuste (MQ_{faj}), definidas por las ecuaciones II.20 y II.21, respectivamente. Por otro lado, el estadístico tabulado (F_{tab}) se determina con base en el número de grados de libertad del fallo de ajuste y del error puro ($F_{\text{gl faj, gl ep}}$) utilizándose la Tabla de Distribución F. En el caso en que $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, existirá el fallo de ajuste significativo al nivel de confianza elegido y el modelo utilizado no ajustará de forma satisfactoria los datos experimentales.

$$MQ_{\text{ep}} = \frac{\sum \sum (Y_{ij} - Y_{\text{medio}})^2}{g.l.ep} \quad \text{Ec. (II.20)}$$

$$MQ_{\text{faj}} = \frac{\sum \sum (Y_{\text{predicho}} - Y_{\text{medio}})^2}{g.l.faj} \quad \text{Ec. (II.21)}$$

En las ecuaciones II.18 y II.19, Y_{ij} corresponde a las respuestas para cada valor de X_i obtenidas en las repeticiones auténticas, indicando el segundo índice, j , la repetición y correspondiendo g.l.ep y g.l.faj al número de grados de libertad asociados al error puro y al fallo de ajuste, respectivamente. El término $\sum \sum (Y_{ij} - Y_{\text{medio}})^2$ se refiere a la suma cuadrática del error puro y es una medida de la dispersión de los valores obtenidos en las replicas realizadas en el punto central con relación a la media. Del mismo modo, el término $\sum \sum (Y_{\text{predicho}} - Y_{\text{medio}})$ que define la suma cuadrática del fallo de ajuste, se relaciona con el fallo de ajuste del modelo a los datos experimentales

Frecuentemente los programas de ordenador utilizados en los diseños de experimentos presentan el resultado del test de significación de la regresión y de fallo de ajuste en términos del p-valor. Para p-valores menores de 0.05, el test de la significación de la regresión indica que se acepta la suposición de que el modelo de regresión es adecuado para describir los datos experimentales. En el test del fallo de ajuste, un p-valor superior al 0.05 muestra que se cumple la hipótesis alternativa, no existiendo indicios del fallo de ajuste.

Otro análisis recomendable para la evaluación de la bondad del modelo, es a través de los valores de los coeficientes R^2 (variabilidad explicada) y Q^2 (variabilidad predicha). Ambos coeficientes deben ser próximos a la unidad y no deben estar separados por más de 0.2 o 0.3 unidades (ERIKSSON *et al.*, 1998). La Tabla II.18 presenta los valores aceptables para estos coeficientes en función de la naturaleza de los datos experimentales (LUNDSTEDT *et al.*, 1998).

Tabla II.18 - Guía general para evaluar los valores de los coeficientes R^2 y Q^2 .

Naturaleza de los datos	R^2	Q^2
Química	Aceptable: ≥ 0.8	Aceptable: ≥ 0.5 Excelente: > 0.8
Biología	Aceptable: > 0.7	Aceptable: > 0.4

El valor del coeficiente de determinación R^2 se determina con base en la ecuación II.22, que relaciona el cuadrado medio de la regresión con el cuadrado medio total:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad \text{Ec. (II.22)}$$

El mayor valor de R^2 posible es 1, que ocurre cuando el valor del residuo es cero, o en otras palabras, cuando toda la variación en torno a la media es explicada por la regresión.

Para determinar el valor del coeficiente Q^2 (fracción de variación de la respuesta que es predicha por el modelo), se utiliza la ecuación:

$$Q^2 = \frac{SQ_T - PRESS}{SQ_T} \quad \text{Ec. (II.23)}$$

donde PRESS corresponde a la suma cuadrática de los residuos predichos:

$$PRESS = \sum_i \frac{(Y_i - Y_{pred})^2}{(1 - h_i)^2} \quad \text{Ec. (II.24)}$$

siendo h_i , la diagonal de matriz de elementos (ERIKSSON *et al.*, 2001).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presentan los principales materiales y métodos utilizados en el presente trabajo. En el apartado 3.1 se indican los reactivos y productos empleados, en cuanto a los componentes de la formulación detergente, las suciedades, el sustrato y disoluciones. En los apartados 3.2 y 3.3, se presentan el dispositivo experimental BSF ideado para el estudio de los ensayos de lavado y el procedimiento adoptado para realización de los ensayos de lavado, respectivamente. Los métodos utilizados para el análisis de la suciedad, determinación de la detergencia, caracterización del tamaño de gota medio de suciedad en el baño de lavado, determinación del punto de fusión y el balance lipófilo-hidrófilo (HLB) se describen en los apartados 3.4 a 3.8. El plan de ensayos de lavado realizados en el dispositivo BSF están recogidos en el apartado 3.9. Las etapas básicas de creación de un diseño experimental y de análisis de los datos mediante los programas estadísticos Statgraphics 5.1 y Modde 6.0 se muestran en el apartado 3.10.

3.1 REACTIVOS Y PRODUCTOS UTILIZADOS

A continuación se listan los principales reactivos y productos utilizados en este trabajo, así como sus correspondientes características y propiedades.

Tensioactivos. Los tensioactivos no iónicos empleados en este estudio son los alquilpoliglucósidos Glucocon 215 CS UP, Glucocon 600 CS UP y Glucocon 650 EC, suministrados por Henkel, los alcoholes grasos etoxilados, Findet 10/15, Findet 10/18 y Findet 1214N/23, adquiridos a Kao Corporation S. A., además del Nonilfenol etoxilado con 9.5 moles de óxido de etileno; de la compañía Kao-Corporation S.A. (nombre comercial FINDET Q/21,5NF) y del Berol LFG61 (mezcla de alcoholes grasos etoxilados y alquilpoliglucósidos), proveniente de Akzo Nobel.

Las principales características de estos tensioactivos no iónicos están resumidas en la Tabla III.1, donde PM corresponde al peso molecular del producto, C al carbono, O al oxígeno, H al hidrógeno, N_C al tamaño de la cadena carbonada, DP al grado de polimerización de los alquilpoliglucósidos, OE al número de unidades

de oxido de etileno de los alcoholes grasos etoxilados, HLB al balance lipófilo-hidrófilo, CMC a la concentración micelar crítica y CP al punto de enturbiamiento. Los valores de humedad, CP y analisis elemental de los tensioactivos fueron suministrados por CUEVAS-ARANDA (2001). Los valores de CMC y peso moleuclar medio (PM) de los distintos tensioactivos fueron proporcionados por SABAHI (2004).

Tabla III.1 - Propiedades de los tensioactivos no iónicos utilizados.

PRODUCTO	PM ⁽³⁾	ANALISIS ELEMENTAL (%) ⁽²⁾			ESTRUCTURA QUÍMICA ⁽¹⁾		
		C	H	O	N _C	DP	OE
G215	390	35.61	10.20	54.19	C ₈ – C ₁₀	1.1	---
G 600	386	32.65	8.81	58.54	C ₁₂ – C ₁₄	1.4	---
G650	397	29.09	10.88	59.83	C ₈ – C ₁₄	1.5	---
F10/15	273	66.16	14.00	19.84	C ₁₀	---	2.50
F10/18	385	62.37	12.81	24.82	C ₁₀	---	5.37
F1214N/23	629	61.13	12.56	26.31	C ₁₂ (70%) C ₁₄ (30%)	---	10.79
NF (9.5 OE)	---	---	---	---	---	---	---

PRODUCTO	CP ⁽²⁾ (°C)	CMC (g/L) ⁽³⁾			HLB ⁽¹⁾	HUMEDAD ⁽²⁾ (%)
		30°C	40°C	60°C		
G215	---	1.078	1.011	0.865	---	37.0
G 600	---	0.111	0.077	0.048	---	46.6
G650	---	0.116	0.149	0.143	---	50.4
F10/15	46-50	---	---	---	9.2	24.0
F10/18	51-53	0.198	0.198	0.184	12.6	0.0
F1214N/23	76.7- 77.1	2.445	2.034	2.509	14.3	1.9
NF (9.5 OE)	58.6	0.018	0.017	0.026	---	---

⁽¹⁾Datos suministrados por los fabricantes de los tensioactivos; ⁽²⁾Datos de CUEVAS-ARANDA (2001), ⁽³⁾ Datos de SABAHI (2004).

Como tensioactivo aniónico, se ensayó el alquilbenceno sulfonato lineal (LAS, C_{11/14}) suministrado por Kao Corporation S.A.. El LAS tiene muchísimas aplicaciones: agente de limpieza, espumante, emulsionante, dispersante, etc.

Los alquilbenceno sulfonatos son sustancias muy solubles en el rango de cadena C_{10/15}. El máximo poder detergente y espumante corresponde a C_{12/13} a temperatura ambiente y a C₁₄, a 60°C (SALAGER, 2004).

Agentes secuestrantes de iones. Los agentes secuestrantes de iones calcio utilizados han sido los polímeros comerciales Cellesh 100 (homopolímero del ácido acrílico) y Cellesh 200 (copolímeros del ácido acrílico y maleico), de Kao Corporation. La fórmula molecular de dichos compuestos, así como algunas de sus características técnicas se presentan en la Tabla III.2.

Tabla III.2 - Características técnicas del Cellesh 100 y Cellesh 200 (datos del fabricante).

Características	Cellesh 100	Cellesh 200
Fórmula molecular	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n \cdots \left[\underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_m$
Carácter	Aniónico	Aniónico
Peso Molecular (aprox.)	1500	6000
pH (sol. Acuosa 5%)	8.0 - 9.0	8.0 - 10.0
Viscosidad 20°C (mP.s)	100 - 300	148

Agentes antiespumantes. Com el objetivo de controlar el volumen de espuma en el dispositivo BSF fue necesario añadir en algunos de los ensayos de lavado realizados una cierta cantidad de agentes antiespumantes. La cantidad añadida varió de un tensioactivo para otro y fue determinada con base al control visual de la cantidad de espuma existente en el sistema de lavado. Asimismo, cabe destacar que la cantidad empleada de agente antiespumante puede ser considerada despreciable e incapaz de modificar las propiedades detergentes de los baños de lavado empleados.

Como agentes antiespumantes se utilizaron el polipropilenglicol (para cromatografía de gases, Merck) y el producto comercial Dow Corning® DSP Antifoam Emulsion (Dow Corning Corp.) que cubre un amplio rango de aplicaciones y es estable a niveles de pH de 4 a 12 (véase Tabla III.3).

Tabla III.3 - Propiedades del producto Dow Corning® DSP Antifoam Emulsion (datos del fabricante).

Características	Valores
Viscosidad (mPa.s)	1500
pH	7 – 9
Contenido no volátil (%)	14
Ingrediente activo (%)	10
Tipo de emulsionante	No iónico
Diluyente	Água

Enzima. La lipasa comercial Lipolase 100L procedente de una cepa seleccionada de *Thermomyces lanuginosus* fue suministrada por la casa Novo Nordisk. Dicha enzima, presentada en forma líquida, rompe de forma específica los enlaces presentes en las moléculas de los triglicéridos (posiciones 1 y 3). La Tabla III.4 recoge algunas informaciones técnicas de la enzima Lipolase 100L ofrecidas por el fabricante.

Tabla III.4 - Datos técnicos de la enzima Lipolase 100L (Novo Nordisk).

Análisis	Limite Inferior	Limite Superior	Unidad
Actividad enzimática	100	---	KLU/g
pH	6.5	8.5	
Viscosidad	---	100	cP
Propilenglicol	22	28	%

La enzima Lipolase 100L está incorporada actualmente en formulaciones detergentes de lavado de ropa, puesto que es estable en disoluciones acuosas y no presenta pérdida de actividad durante los ciclos usuales de lavado (10 – 30 minutos) a temperaturas inferiores a 55°C y pH menores de 10 (Novo Nordisk).

Suciedades. Las suciedades empleadas en los ensayos de lavado fueron:

- Ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), suministrado por Panreac con un grado de pureza mínimo del 60%;
- Trioleína, triglicérido del ácido oleico ($C_{57}H_{104}O_6$), de Sigma con un grado de pureza aproximado de 65%;
- Mezcla del producto comercial Edenor L2SM GF y del ácido oleico, en las proporciones de 26 y 74% (porcentaje en peso). El producto comercial Edenor L2SM GF (Henkel, lote no. 02458085), está compuesto básicamente por los ácidos esteárico y palmítico.

En la Tabla III.5 se muestra el punto de fusión, índice de acidez, el contenido en agua y la composición química del producto comercial Edenor L2SM GF. En la Tabla III.6 se presenta la fórmula molecular y el punto de fusión (PF) de los ácidos esteárico, palmítico (componentes del Edenor) y oleico.

Tabla III.5 - Características del Edenor L2SM GF (datos del fabricante).

CARACTERÍSTICAS		RANGO ESPECIFICADO	VALORES MEDIOS
Distribución de la cadena carbonada (%)	< C14	0 – 1	Trazas
	C 14	0 – 2	1
	C 16	40 – 55	50
	C 18	40 – 55	48
	> C18	0 – 3	1
Punto de Fusión (°C)		54 – 58	55
Índice de acidez (mg KOH)		204 – 212	210
Contenido en agua (%)		0 – 0.2	

Tabla III.6 - Punto de fusión de los ácidos oleico, esteárico y palmítico (MORRISON & BOYD, 1990).

Ácido	Fórmula molecular	PF (°C)
Oleico	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	16
Palmítico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63
Esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70

Substrato. En este trabajo se han empleado como sustrato para los ensayos de lavado, esferas de vidrio Simax[®] de 3 mm de diámetro. El vidrio Simax[®] pertenece al grupo de vidrios borosilicatados, que se caracterizan por su alta resistencia a los efectos del agua, ácidos, soluciones salinas y relativamente buena resistencia a las bases (Tabla III.7).

Tabla III.7 - Composición química del vidrio Simax[®].

Componente	Contenido (% en peso)
SiO ₂	80.4
B ₂ O ₃	13.0
Al ₂ O ₃	2.4
Na ₂ + K ₂ O	4.2

Disoluciones. Para la determinación del índice de acidez y del índice de saponificación se utilizó una disolución etanólica de hidróxido de potasio 0.1 N (disolución valorada, calidad P.A.), el éter dietílico (P.A.), el etanol absoluto (PRS), el ácido clorhídrico 37% (P.A.) y la fenolftaleína (P.A.), adquiridos a Panreac.

Para el análisis de los ácidos grasos mediante el método colorimétrico de KWON & RHEE (1986), se emplearon la piridina (C₅H₅N, P.S.), el i-octano (C₈H₁₈, P.A.I.) y el acetato cúprico (Cu(CH₃COO)₂·2H₂O, P.A.), todos suministrados por Panreac.

Para los ensayos en los que la dureza cálcica fue un factor de variación, el agua con dureza determinada se preparó a través de distintas diluciones de una disolución madre de 30.000 mg/L expresada como CaCO₃ (NORMA UNE 55-524-92). Dicha disolución madre se prepara disolviéndose 22.05 gr de cloruro cálcico dihidratado (CaCl₂·2H₂O, calidad P.A., de Panreac) en agua MilliQ y ajustándose a un volumen final de 0.5 L. La Tabla III.8 presenta los volúmenes necesarios de la disolución madre usados para obtener aguas con dureza de 300, 450 y 600 mg/L CaCO₃.

La disolución de acetato de cobre-piridina 5% (v/p) empleada para determinación de la concentración de ácido oleico se preparó pesando 5 gramos de acetato de cobre y disolviéndolo en 1 litro de agua destilada. A continuación, se ajustó el pH final de la disolución a 6.1 añadiendo piridina.

Tabla III.8 - Preparación de agua con distintos valores de dureza cálcica a partir de la disolución madre de 30.000 mg/L de CaCO₃.

Dureza del agua (mg/L CaCO ₃)	mL de la disolución madre a disolver en 2 L de agua MILLIQ
300	20
450	30
600	40

Para la preparación de la disolución de ácido clorhídrico 0.5 N se tomaron 42.5 mL de la disolución concentrada (37%) y se enrasó a 1 litro con agua destilada.

El ácido clorhídrico se contrastó mediante valoración con una disolución de Tris(hidroximetil)aminometano (TRIS), según el método descrito en el Metrohm Application Bulletin No. 206. Para ello, se han pesado 5 muestras conteniendo 0.10 gramos de tris (aproximadamente), se ha añadido 40 mL de agua destilada y, con el auxilio del valorador automático 736 GP Titrino, se ha procedido la valoración hasta el pH 5.10. La concentración exacta de la disolución de ácido clorhídrico (N_{HCl}), expresada en términos de normalidad (N), se calcula mediante la ecuación III.1, como la media de las 5 réplicas realizadas:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{TRIS}}}{P_{\text{E}_{\text{TRIS}}} * V_{(\text{HCl})\text{g}}} \quad \text{Ec. (III.1)}$$

siendo m_{TRIS} y $P_{\text{E}_{\text{TRIS}}}$ la masa (g) y el peso equivalente (g/equivalente) del TRIS y $V_{(\text{HCl})\text{g}}$ el volumen de la disolución de ácido clorhídrico gastado en la valoración de la muestra (L).

La determinación de la concentración exacta de la disolución etanólica de hidróxido de potasio se realizó mediante valoración con el ftalato ácido de potasio

(PHF), según método propuesto en Metrohm Application Bulletin No. 206. Para ello, se pesaron 5 muestras de 0.1 gramos de PHF desecado en estufa a 105°C durante 2 horas y se disolvieron las muestras en 40 mL de agua destilada. A continuación, con el auxilio del 736 GP Titrino, se procedió la valoración de las muestras individuales con la disolución de hidróxido de potasio hasta pH 8.65. La concentración de dicha disolución (N_{NaOH}) se calcula a partir de la expresión:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{PHF}}}{PE_{\text{PHF}} * V_{(\text{NaOH})g}} \quad \text{Ec. (III.2)}$$

donde: m_{PHF} es la masa (g) del ftalato ácido de potasio (PHF), y PE_{PHF} el peso equivalente (g/equivalente) del PHF y $V_{(\text{NaOH})g}$ el volumen de la disolución de NaOH gastado en la valoración de la muestra.

3.2 DISPOSITIVO BAÑO-SUSTRATO-FLUJO (BSF)

Para el estudio del lavado de superficies duras se ideó y se empleó el dispositivo Baño-Substrato-Flujo (JURADO *et al.*, 2002^a; JURADO *et al.*, 2003^a). Hay que destacar que este sistema es una invención original que se ha puesto a punto en el transcurso de la presente tesis doctoral y que viene a cubrir el hueco existente en las técnicas para la determinación de la eficacia detergente de formulaciones detergentes para superficies duras. Dicho dispositivo se compone de un tanque de vidrio que contiene el baño de lavado (1), una columna de relleno (2) donde se deposita la suciedad y un rotámetro para medir el caudal de recirculación. El tanque y la columna están conectados en serie y comunicados entre si mediante gomas de silicona. El líquido fluye en sentido ascendente desde el tanque hasta la columna impulsado por una bomba peristáltica (marca DIKO, modelo D-21V). En la Figura III.1 se muestra el esquema del dispositivo experimental.

Este dispositivo permite modificar los tres elementos principales que intervienen en el proceso detergente (el sustrato, la suciedad y el baño de lavado), además del caudal de recirculación del baño de lavado.

El tanque 1 y la columna 2 tienen una capacidad aproximada de 450 y 70 mL, respectivamente, y el sistema como un todo permite ensayar un volumen de baño de lavado de 550 mL.

La introducción de la disolución del baño de lavado así como la toma de muestras del ensayo se realiza mediante las aperturas existentes en la tapa del tanque 1. Para mantener una distribución homogénea de los componentes en este tanque, se utiliza un agitador de palas de la casa Heidolph (modelo RZ-2000) que permite fijar la velocidad (rpm) de agitación deseada.

El sustrato cubierto por la suciedad a ensayar (esferas de vidrio de 3 mm de diámetro) se encuentra confinado en la columna mediante la utilización de dos placas perforadas de material plástico. Estas placas son extraíbles y se ajustan a la cantidad de relleno que se desee ensayar.

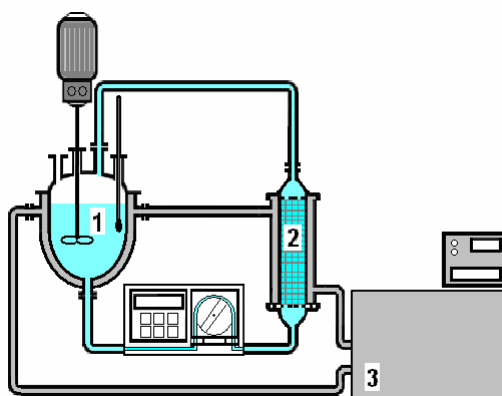


Figura III.1 - Dispositivo baño-Substrato-Flujo (BSF) para el estudio de la detergencia en superficies duras.

Para controlar la temperatura del baño de lavado, el tanque 1 y la columna disponen de una camisa por donde circula el agua procedente de un baño termostatzado (3) (Modelo Ultramax, marca Selecta). Asimismo, se dispone de un termómetro de mercurio acoplado al tanque 1 que posibilita la lectura directa de la temperatura del baño de lavado.

El ajuste del caudal de recirculación de la solución de lavado puede ser realizado tanto con el auxilio de un rotámetro como mediante la calibración del sistema mediante pruebas con un cronometro y probeta graduada.

La toma de muestra se efectúa insertando una pipeta automática en una de las aberturas existentes en la tapa del tanque 1.

3.3 ENSAYOS DE LAVADO

El procedimiento adoptado para la realización de los ensayos de lavado consta de los siguientes pasos:

- Preparación de la suciedad;
- Ensuciamiento del sustrato con la suciedad;
- Preparación de la disolución que servirá como baño de lavado;
- Ajuste de las condiciones de proceso en el dispositivo BSF: temperatura, caudal y pH, básicamente;
- Inserción del sustrato ensuciado en la columna;
- Inicio del lavado: contacto del sustrato-suciedad con el baño de lavado;
- Toma de muestras en tiempos predeterminados;
- Transcurrido el tiempo necesario, se procede el análisis de las muestras mediante la metodología apropiada: índice de acidez, índice de saponificación, etc. (ver apartado 3.4);
- Limpieza del dispositivo BSF.

Preparación del binomio sustrato-suciedad. Las tres suciedades de naturaleza grasa ensayadas en este trabajo son: (a) ácido oleico; (b) trioleína, y (c) mezcla del ácido oleico y producto comercial Edenor L2SM GF en las proporciones de 74% y 26% (en peso), respectivamente.

Para los ensayos realizados con ácido oleico y trioleína, la etapa de preparación de la suciedad consiste sencillamente en mantener el conjunto suciedad-sustrato a la temperatura de trabajo antes de su colocación en la columna de lavado.

Para el caso de la suciedad compuesta por la mezcla Edenor-ácido oleico, los componentes se pesan según la concentración deseada en el ensayo, se calienta la mezcla lentamente hasta la completa fusión de los componentes sólidos (ácido esteárico y palmítico fundamentalmente) y se agita manualmente para homogeneizar el producto.

Una vez preparadas las suciedades, se añade el sustrato compuesto por 64.6 gramos de esferas de vidrio de 3 mm de diámetro, se agita el conjunto suciedad-sustrato para que la suciedad se adhiera sobre la superficie del sustrato. Asimismo, antes de empezar el lavado, es conveniente agitar nuevamente el sustrato con el auxilio de una espátula. Dejar enfriar hasta la solidificación de la grasa antes de efectuar el ensayo de lavado. La cantidad exacta de suciedad depositada sobre el sustrato se determina por diferencia de pesada.

En cada experimento de lavado se utilizaron esferas de vidrio nuevas para evitar que el deterioro de las mismas modifique las condiciones del lavado.

Preparación de la disolución de lavado. La disolución de lavado se prepara momentos antes de empezar el ensayo de lavado pesándose lo(s) componente(s) que van a formar parte del baño de lavado y disolviéndolos en agua destilada para obtener la concentración deseada en el ensayo.

Procedimiento operatorio. Antes de dar inicio al lavado, es necesario ajustar las condiciones de proceso. Para ello, se introduce la disolución detergente a ensayar en el sistema BSF y se recircula hasta que se alcance una temperatura ligeramente superior a la del experimento. Una vez alcanzada esta condición, con el auxilio de un pHmetro, se fija el pH de la disolución en 8, añadiéndose hidróxido de sodio (0.1 N) ó bien ácido clorhídrico (0.2 N).

El caudal de recirculación del baño de lavado se ajusta con el rotámetro o calibrando el caudal previamente con el auxilio de una probeta y un cronómetro.

Para introducir el sustrato sucio en el sistema es necesario vaciar la disolución presente en la columna (véase Figura III.1) y volver a añadirla al sistema a través de una de las aberturas existentes en la tapa del tanque 1. El sustrato sucio se deposita en la columna (2) con una espátula y se compacta el relleno en la columna antes de ajustar la placa perforada.

El lavado empieza conectándose la bomba peristáltica, cuyo tiempo cero se define como el tiempo en que el líquido alcanza el tanque 1. Durante el proceso, dependiendo del experimento diseñado, se toman muestras del baño de lavado a un único tiempo ó a varios tiempos de lavado. Todas las muestras han sido tomadas a partir de una de las aberturas presentes en la tapa del tanque 1 del dispositivo BSF, con el auxilio de una pipeta automática de 5 mL de capacidad.

Antes de iniciar el ensayo de lavado, siempre se extrae una muestra de la disolución del baño de lavado que servirá como blanco. Para los ensayos en que se desea evaluar la detergencia como el porcentaje de suciedad extraída de la superficie del sustrato al final del proceso detergente, se toman tres muestras de 20 mL del baño de lavado al final del proceso (3 min.). Para los estudios cinéticos del lavado se extraen muestras de 5 mL del baño de lavado (tanque 1) a distintos tiempos del lavado (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 y 10.0 minutos).

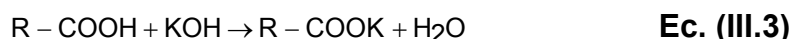
El análisis de las muestras se efectúa mediante los métodos descritos en el apartado 3.4. Los datos obtenidos son evaluados mediante procedimientos matemáticos-estadísticos, estableciendo comparaciones con la información disponible en la literatura.

Tras finalizar cada experimento, se recircula una disolución compuesta por agua caliente (alrededor de 50°C) y un detergente comercial de base aniónica por todo el dispositivo experimental durante 5 ciclos de aproximadamente 10 minutos cada uno. Las gomas que conectan el tanque y la columna del dispositivo BSF se limpian manualmente con una escobilla y se cambian periódicamente según control visual. El lavado se completa con la recirculación de agua destilada por el sistema.

3.4 METODOS PARA EL ANÁLISIS DE LA SUCIEDAD

3.4.1 Índice de Acidez (IA)

El índice de acidez (IUPAC, 1964^a) expresa el peso, en miligramos de hidróxido potásico, necesario para neutralizar un gramo de materia grasa.



La técnica consiste en la solubilización de la muestra grasa en una disolución de éter-etanol 1:1 (neutralizada con fenolftaleína), seguida de una valoración con una disolución de KOH 0.1N etanólico hasta el viraje del indicador fenolftaleína (disolución 1 g/L en etanol 96%). En las mismas condiciones se repite un ensayo en blanco.

Para la medida del índice de acidez de las muestras procedentes de los ensayos de lavado, se emplearon 50 y 150 mL de disolución etanol-éter para muestras del baño de lavado de 5 y 50 mL, respectivamente.

El método del índice de acidez se utilizó para determinar la cantidad (masa) de suciedad presente en la muestra. A partir del volumen de KOH gastado en la valoración de la muestra se puede, a través de una recta patrón que relaciona masa de suciedad con volumen de potasa etanólica, conocer la cantidad de suciedad en la muestra y calcular la detergencia.

A título de ejemplo se muestra la recta patrón para el ácido oleico, elaborada a partir de rectas realizadas con agua destilada y disoluciones de Berol de 0.1 y 1.0 g/L (Figura III.2). En esta Figura se observa claramente que los puntos experimentales se ajustan perfectamente a una recta ($R^2 = 99.95\%$), indicando que en las condiciones ensayadas, las diferentes concentraciones de Berol no influyen en la determinación del índice de acidez.

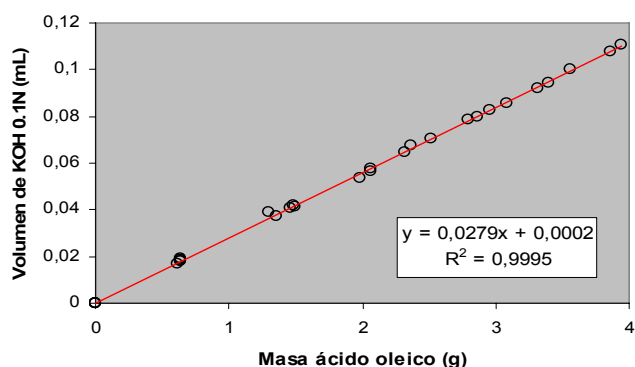


Figura III.2 - Recta patrón que relaciona la masa de ácido oleico con el volumen de potasa etanólica 0.1 N gastada en la valoración de la muestra.

En la Figura III.3 se muestra la recta de calibrado para la mezcla 26:74 Edenor-ácido oleico. En esta Figura se resumen los datos de 7 rectas patrones hechas por duplicado cuando se utilizaron como baño de lavado disoluciones de Glucopon 650 (0.1 y 1 g/L), Findet 1214N/23 (0.1 y 1.0 g/L), Cellesh 100 (1g/L), Cellesh 200 (1 g/L) y agua destilada. Como los puntos de los distintos calibrados se ajustan a una única línea recta ($R^2 = 99.90\%$), se deduce que los tensioactivos y secuestrantes ensayados no afectan a la medida del índice de acidez.

La Tabla III.9 presenta los valores obtenidos para el índice de acidez (IA) de muestras con ácido oleico (AO), Edenor L2SM GF (ED) y la mezcla 26:74 Edenor-ácido oleico (EDO) y los valores suministrados por Panreac y Henkel (IA_{REF}). Los valores del IA son reproducibles y se acercan al valor de referencia.

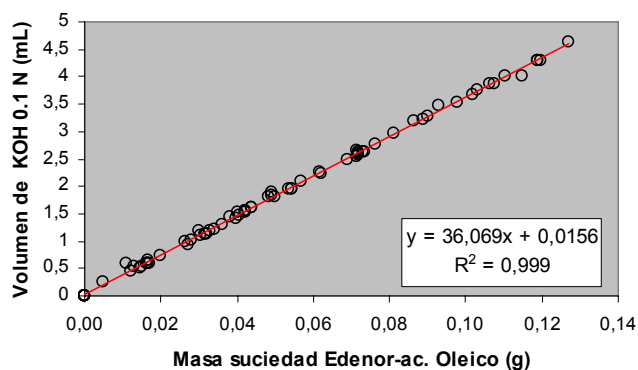


Figura III.3 - Recta patrón para la mezcla Edenor-ácido oleico.

Tabla III.9 - Índice de acidez para el ácido oleico, el Edenor y mezcla Edenor ácido oleico.

Replicas	IA		
	AO	ED	EDO
1	197.0	207.4	199.1
2	190.2	215.4	201.8
3	208.8	211.1	199.5
4	196.1		205.6
5	193.8		
IA _{REF}	196 - 202	210	---

3.4.2 Índice de Saponificación (IS)

La medida del índice de saponificación (IUPAC, 1964^b) se basa en la reacción de la grasa disponible en la muestra con la potasa etanólica en condiciones de temperaturas elevadas y reflujo. La potasa libre en el medio se valora con ácido clorhídrico.

El procedimiento de análisis empieza con la adición de 10 mL de disolución etanólica de hidróxido de potásico 0.1 N y 40 mL de etanol absoluto a la muestra tomada del baño de lavado (5 mL). A continuación, se adapta una columna de reflujo al matraz y se lleva a ebullición durante 1.5 horas, agitando el matraz por rotación a intervalos regulares. Finalizado este tiempo, se apaga la manta eléctrica, se espera 15 minutos y se quita el matraz de la fuente de calor. A la solución jabonosa todavía caliente, se agregan 2 gotas de fenolftaleína (disolución al 1%) y se valora con ácido clorhídrico 0.1 N; se realiza en las mismas condiciones también un ensayo en blanco.

Para la valoración de las distintas muestras se utilizó el sistema automático de valoración 736 GP Titrino de la casa Metrohm, equipado con una bureta de 10 mL, un dosificador automático (acoplado a la bureta), un electrodo de pH, un electrodo de temperatura y un electrodo de potencial. El método utilizado para el contraste del ácido clorhídrico 0.1 N y el hidróxido de potasio etanólico 0.1 N está descrito en el apartado 3.1.

A título de ejemplo se muestra en la Figura III.4 la recta patrón para la trioleína que relaciona los equivalentes de KOH gastados en la valoración de la muestra con la masa de trioleína.

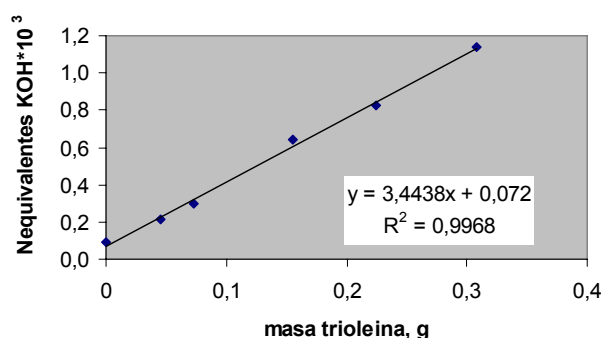


Figura III.4 - Recta patrón que relaciona el número de equivalentes de potasa etanólica con la masa de trioleína.

3.4.3 Determinación de la Concentración de los Ácidos Grasos

Un método sencillo y rápido desarrollado para determinar la concentración de los ácidos grasos libres producidos por la hidrólisis enzimática de la trioleína es el propuesto por KWON Y RHEE (1986).

El método consiste en adicionar a la muestra, ácido clorhídrico 6 N e i-octano. A continuación, los tubos son cerrados, agitados vigorosamente con un agitador del tipo vórtex y llevados a un baño maría a 100°C durante 5 minutos. Transcurrido este período, se transfieren 5 mL de la fase orgánica a un nuevo tubo de ensayo y se añade 1 mL del reactivo acetato cúprico-piridina. Se agitan nuevamente los tubos en un agitador del tipo vórtex durante 90 segundos y se dejan los viales en reposo hasta la separación completa de las fases. Finalmente se mide la absorbancia de la fase orgánica a 715 nm.

La Tabla III.10 resume los intervalos de concentración de los ácidos palmítico y esteárico para los cuales el método presenta buenos resultados. Los datos para el ácido oleico no se presentan en esta tabla puesto que el método se aplica perfectamente para concentraciones alrededor de 50 μ moles en 5 mL de i-octano (concentración máxima evaluada). Según KWON & RHEE (1986), las ecuaciones de regresión de las rectas patrones de los ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico y oleico fueron prácticamente iguales.

Tabla III.10 - Intervalos de concentraciones de ácidos grasos para los cuales el método colorimétrico de KWON & RHEE (1986) es válido.

Ácidos grasos (AG)	Concentración (μ moles AG/5mL)	
	Limite inferior	Limite superior
Palmitico	0	22
Esteárico	0	18

Para determinar la concentración de los ácidos grasos en el baño de lavado se realizó una adaptación del método propuesto originalmente por KWON Y RHEE (1986). El procedimiento experimental consiste en transferir una muestra de 5 mL del baño de lavado a un tubo de ensayo con tapa resistente al calor. A continuación, se añaden 0.5 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0.5 N y 5 mL de i-octano y se lleva a un baño maría a 100°C durante 10 minutos. Transcurrido este período, se agita el tubo vigorosamente durante 2 minutos con auxilio de un agitador del tipo vórtex. Se deja el vial en reposo durante 5 minutos. En un nuevo tubo de ensayo, se añade 4 mL de la fase orgánica que contiene el analito y 1 mL de la disolución de acetato de cobre-piridina. A continuación, se siguen los pasos propuestos originalmente por KWON y RHEE (1986): se agita nuevamente en el vortex durante 1.5 minutos y cuando halla una separación clara entre las fases, se mide la absorbancia de la fase orgánica (fase superior en el vial) a 715 nm.

Para la lectura de las muestras se utilizó un espectrofotómetro de doble haz UV-visible, que opera con longitudes de onda entre 194 y 1100 nm, Modelo Unicam Helios Alpha & Beta suministrado por Spectronic Unicam.

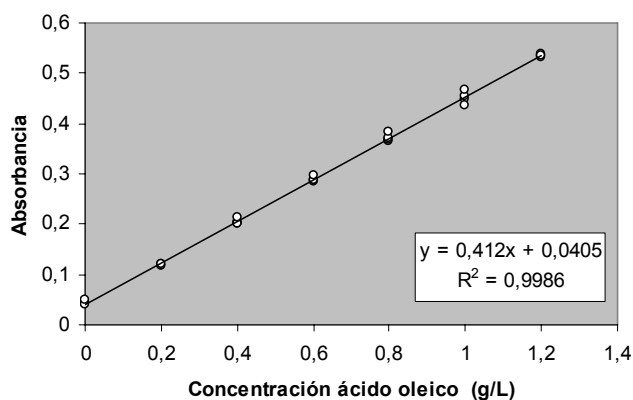
Las etapas requeridas en la preparación de la disolución de acetato de cobre-piridina 5% (v/p) y de la disolución de ácido clorhídrico 0.5 N están descritas en el apartado 3.1.

Una recta patrón que relaciona la concentración de ácido oleico y absorbancia se establece con base a disoluciones de 1 y 3 g/L de ácido oleico en i-octano. La recta se elabora para concentraciones entre 0.0 y 0.6 gramos/5 mL de i-octano, según se presenta en la Tabla III.11.

Tabla III.11 - Recta patrón para la determinación de la concentración del ácido oleico.

Punto	Concentración de ácido oleico (g/5 mL de i-octano)	Volumen disolución 1 g/L	Volumen disolución 3 g/L	mL de i-octano a adicionar
1	0.0	0.0	0.0	5.0
2	0.1	0.5	0.0	4.5
3	0.2	1.0	0.0	4.0
4	0.3	0.0	0.5	4.5
5	0.4	2.0	0.0	3.0
6	0.5	2.5	0.0	2.5
7	0.6	0.0	1.0	4.0

En la Figura III.5 se representa la recta patrón que relaciona la concentración del ácido oleico con la absorbancia que resume los resultados de 4 rectas patrones realizadas con muestras con concentraciones de ácido oleico entre 0.0 a 1.2 g/L y agua destilada como baño de lavado. Con base a esta recta y el volumen de disolución de hidróxido de potasio gastado en la valoración de la muestra, se determina la detergencia.

**Figura III.5** - Recta patrón utilizada para determinar la concentración de ácido de oleico en la muestra.

3.5 DETERGENCIA

La detergencia se calcula como la relación porcentual entre la masa de suciedad extraída de la superficie del sustrato hacia el baño de lavado y la masa de suciedad presente en el sistema:

$$De(\%) = F_v * \left(\frac{m_{muestra}}{m_{inicial}} \right) * 100 \quad \text{Ec. (III.4)}$$

donde: De(%) corresponde a la detergencia ó eficacia deterativa, F_v al factor de corrección entre los volúmenes de la muestra y del sistema; $m_{muestra}$ a la masa de suciedad presente en la muestra y $m_{inicial}$, a la masa de suciedad puesta inicialmente en el sistema.

Para un ensayo realizado con 550 mL de baño de lavado y una muestra de 5 mL, el factor F_v de corrección viene dado por:

$$F_v = \frac{550}{5} = 110 \quad \text{Ec. (III.5)}$$

Para el caso de muestras constituidas por ácidos grasos, la masa de suciedad en la muestra se determina a partir del volumen de potasa etanólica gastado en la valoración y la recta patrón que relaciona el volumen de potasa etanólica gastado con la masa de suciedad. Para muestras formadas por triglicéridos, se aplica el método del índice de saponificación, siguiéndose un procedimiento de cálculo análogo al de los ácidos grasos.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS GOTAS EN EMULSIONES

Para la determinación de la distribución de tamaño de las gotas de grasa en las muestras tomadas del baño de lavado se utilizó el equipo comercial COULTER LS230, suministrado por la casa Beckman Coulter. Dicho equipo permite medir diámetros de partículas comprendidos entre 0.4 y 2000 μm , basándose en la

difracción de luz láser. Para partículas inferiores a $0.4 \mu\text{m}$, el equipo cuenta con un sistema basado en la difracción de luz polarizada (PIDS). Un esquema del mismo se refleja en la Figura III.6, donde se distinguen fundamentalmente las siguientes partes:

- a. Generador del haz láser;
- b. Generadores de luz monocromática polarizada (PIDS);
- c. Celda de medida para difracción láser;
- d. Celda de medida para sistema PIDS;
- e. Haz de luz láser;
- f. Detectores para la luz láser difractada;
- g. Depósito externo al que se le adiciona la muestra;
- h. Bomba centrífuga que impulsa la muestra hacia el sistema de medida;
- i. Ordenador personal (analiza los datos aplicando los modelos ópticos adecuados);
- j. Carcasa que aísla la parte óptica del equipo.

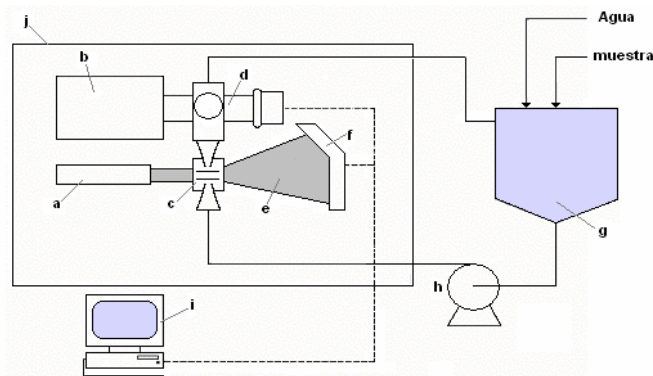


Figura III.6 - Esquema del COULTER LS230

Dicho equipo se basa en la difracción de la luz sobre la muestra; cuando un haz de luz incide sobre una partícula suficientemente pequeña (del orden de la longitud de onda de la radiación incidente) dicho haz se difracta, originando un

patrón de difracción (intensidad de luz para cada ángulo) que es característico del tamaño de la partícula. El patrón de difracción de una muestra constituida por partículas de varios tamaños, es la suma de los patrones individuales producidos por cada una de las partículas que constituyen la muestra.

El procedimiento de medida de la muestra procedente del ensayo de lavado consta de los siguientes pasos:

- (a) Medida del ruido eléctrico (señal emitida con el láser apagado) de los detectores, de modo que luego será sustraída a la señal que emitan los detectores cuando el haz de luz láser incida sobre ellos;
- (b) Alineamiento del haz láser para que permita una medida final del ángulo de difracción;
- (c) Medida de la señal debido al fluido de transporte del agua (blanco), que será también sustraída de la señal producida por la muestra;
- (d) Introducción de la muestra en el depósito externo del equipo: a medida que se va añadiendo la muestra, el COULTER LS230 acusa el momento en que la concentración es suficiente para la medida. Dicho volumen de muestra varía según la distribución de tamaños de gotas en la muestra: para sistemas con tamaños de gotas grandes, se requerirá un volumen de muestra mayor; para sistemas con tamaños de gotas menores, será menor;
- (e) Medida de la señal de la muestra, presentación y registro de datos;
- (f) Etapa final de limpieza (automática), en que se recircula el fluido de transporte (agua), renovándolo hasta que se alcanzan valores similares a los del blanco.

Por otro lado, es conveniente destacar que el COULTER LS230 no requiere calibración. Todos los ajustes necesarios se realizan a través de la medida del blanco y del alineamiento del haz de láser. Sin embargo, una serie de muestras denominadas LS Control GB 500 son ofrecidas por el fabricante (Coulter Source) para verificar el funcionamiento del equipo. La lectura de dichas muestras debe presentar una distribución media entre $596.2 \pm 19.5 \mu\text{m}$. El funcionamiento del equipo se ha verificado periódicamente para asegurar su correcta utilización.

3.7 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN

Para la determinación del punto de fusión del producto comercial Edenor L2SM GF y de la mezcla 26:74 Edenor-ácido oleico se utilizó el equipo "melting point SMP10" de la marca Bibby – Stuart Scientific, que incorpora una pequeña placa metálica calefactora en la que se colocan los capilares de vidrio con la muestra a analizar y una lupa que nos permite ver la evolución del estado de la muestra con el aumento de la temperatura.

Antes de empezar la determinación propiamente dicha, es necesario fijar un valor para la temperatura meseta, a partir de la cual el incremento de temperatura en el sistema se dará de forma suave (1° cada 30 segundos). La precisión del aparato es de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Los capilares utilizados son de vidrio con 1 mm de diámetro y están sellados por su parte inferior. El aparato permite medir dos muestras simultáneamente.

El punto de fusión del producto comercial fue de 62°C (media de tres réplicas) y el de la mezcla utilizada Edenor-ácido oleico fue de 40°C. El valor obtenido para el punto de fusión del Edenor, es próximo al valor ofrecido por el fabricante (ver Tabla III.5).

3.8 DETERMINACIÓN DEL HLB

GRIFFIN en 1949 introdujo el término HLB como una medida de la afinidad relativa del tensioactivo para las fases agua (W) y aceite (O). El HLB depende esencialmente del tensioactivo, aunque el método original de GRIFFIN, ahora abandonado por su imprecisión y complejidad (SALAGER, 1999), también tiene en cuenta la naturaleza del aceite. Actualmente el HLB se mide en escala 0 a 20, según la importancia relativa del grupo hidrofílico y del grupo lipofílico en la molécula del tensioactivo.

Para tensioactivos no iónicos, las propiedades hidrófilas-hidrófobas se obtienen a partir de la razón de las partes hidrofílica (H) e hidrofóbica (L), calculado a partir de la expresión:

$$HLB = 20 \left(\frac{H}{H+L} \right) \quad \text{Ec. (III.6)}$$

donde H y L representan los pesos moleculares de la parte hidrófila y lipófila del tensioactivo. El valor de este parámetro adimensional, que varía entre 1 y 20 determina alguna de las propiedades características de los tensioactivos (Tabla III.12).

Tabla III.12 - Relación entre el HLB de los tensioactivos y sus aplicaciones.

Solubilidad en agua	HLB	Descripción
Insoluble	3 – 6	Emulsionante w/o (agua en aceite)
Pobrementemente disperso (apariencia lechosa)	7 – 9	Humectantes
Transición a claro	8 – 18	Emulsionantes o/w (aceite en agua)
Soluble	13 – 15	Detergentes
	15 – 18	Solubilizantes

Para los tensioactivos ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes se puede utilizar la expresión:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{IS}{IA} \right) \quad \text{Ec. (III.7)}$$

donde IS es el índice de saponificación del éster y IA el índice del ácido graso.

Este parámetro también puede estimarse por contribución de grupos mediante la expresión:

$$HLB = 7 + \sum (\text{Valor de grupos hidrófilos}) + \sum (\text{Valor de grupos lipófilos}) \quad \text{Ec. (III.8)}$$

donde las contribuciones de grupo tanto hidrófilas como lipófilas pueden evaluarse a partir de la Tabla III.13.

Tabla III.13 - Contribución de grupos para la determinación del HLB (VOIGT, 1982).

Grupos hidrofílicos	Contribución HLB
-SO ₄ Na	38.7
-COOK	21.1
-COONa	19.1
-N (amina terciária)	9.4
Ester (anillo de sorbitol)	6.8
Ester (libre)	2.4
-COOH	2.1
-OH (libre)	1.9
Grupos Lipófilos	Contribución HLB
-CH-	- 0.475
-CH ₂ -	- 0.475
CH ₃ -	- 0.475
= CH-	- 0.475
Grupos Derivados	Contribución HLB
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	0.33
-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C)-	- 0.15

El valor HLB para alcoholes grasos etoxilados incrementa linealmente con el incremento del número de grupos etoxilados, pero gradualmente tiende a desviarse de la linealidad y se hace mas pequeño teniendo un máximo después de la adición de 5 - 10 moles de óxido de etileno (SCHONFELDT, 1969).

El valor HLB calculado mediante las ecuaciones presentadas anteriormente no tiene en cuenta la salinidad del agua, ni el tipo de aceite, temperatura, ni las demás variables de formulación. Las imprecisiones sobre el HLB pueden ser considerables, a veces del orden de 2 unidades. De todas formas, el HLB ha sido y es todavía una escala muy usada en la práctica, probablemente por su extrema simplicidad y también porque suministra un excelente método de comparación entre sistemas semejantes (SALAGER, 1999).

En este trabajo el valor del HLB fue determinado experimentalmente; para ello, se partió de dos tensioactivos no iónicos con HLB perfectamente conocidos y cuyas disoluciones acuosas resultan ser turbia (tensioactivo 1) y transparente (tensioactivo 2). En este trabajo los tensioactivos seleccionados fueron el Findet 1214N/23 con

HLB 14.3 (1 g/L de la disolución transparente del tensioactivo) y el Findet 1214N/16 con HLB 9.5 (disolución turbia).

El procedimiento consiste en:

- Pesar una cantidad de Findet 1214N/16 (tensioactivo 1) en un matraz e ir añadiendo la disolución de 1 g/L de Findet 1214N/23 (tensioactivo 2) de forma controlada hasta obtener la transparencia de la mezcla tensioactivo 1 + tensioactivo 2 (30°C);
- En base a las fracciones másicas de los tensioactivos necesarios para transparentar la disolución turbia, se calcula el HLB de transparencia:

$$HLB_{\text{transparencia}} = \frac{X_1 * HLB_1 + X_2 * HLB_2}{X_1 + X_2}$$

donde X_1 y X_2 son las fracciones másicas de los tensioactivos considerados y HLB_1 y HLB_2 , son los valores de los balances lipófilo-hidrófilo de los tensioactivos 1 y 2, respectivamente.

- Pesar una cantidad conocida del Findet 1214N/16 en un matraz y añadir pequeñas cantidades del tensioactivo de HLB desconocido (HLB_3 , disolución de tensioactivo 3) hasta que se consiga transparentar la disolución del tensioactivo 1. El HLB_3 se determina a través de la siguiente ecuación:

$$HLB_{\text{transparencia}} = \frac{X_1 * HLB_1 + X_3 * HLB_3}{X_1 + X_3}$$

siendo $HLB_{\text{transparencia}}$, HLB_1 , X_1 y X_3 conocidos (X_1 y X_3 se calculan a partir de los volúmenes de los tensioactivos 1 y 3 necesarios para conseguir la transparencia).

3.9 EXPERIMENTOS REALIZADOS

3.9.1 Ensayos Preliminares

Para la puesta a punto del sistema experimental se planificaron experimentos iniciales de lavado donde se evaluaba la detergencia en función del tiempo y se modificaban las variables de operación. En la Tabla III.14 se recogen los experimentos realizados y las variables ensayadas. Estos experimentos permitieron establecer los límites de las variables de operación para desarrollar posteriormente el diseño estadístico de experimentos.

Tabla III.14 - Ensayos preliminares de lavado.

Suciedad	Baño de lavado	Variable	Intervalo
Ácido Oleico (55 g/L)	Agua destilada	- Agitación del baño de lavado (ABL)	0 y 150 rpm
Ácido Oleico (36.2 g/L)	Agua destilada	- Caudal de recirculación (Q)	35, 40, 50 y 60 L/h
Ácido Oleico (36.2 g/L)	Agua destilada	- Temperatura (T)	40 y 50°C
Ácido Oleico (36.2 g/L)	Berol LFG61 (1 g/L)	- Caudal de recirculación (Q)	36 y 72 L/h
Ácido Oleico (36.2 g/L)	Berol LFG61	- Concentración de tensioactivo (C)	0 – 2 g/L
Mezcla Edenor-ácido oleico	Glucopon 650	- Concentración de tensioactivo (C)	0.0, 0.7, 0.14 , 0.3 y 1 g/L

3.9.2 Diseño Estadístico de Experimentos

La capacidad detergente depende de muchos factores y analizar el comportamiento detergente de diferentes baños de lavado sobre un sustrato específico supone llevar a cabo un número importante de experimentos, donde se modifican las diferentes variables que afectan el proceso, como son el tipo de suciedad, la agitación y recirculación del baño de lavado, la composición de la formulación detergente, etc.

Para minimizar el número de experimentos sin detrimento de la calidad de los resultados obtenidos, se ha recurrido a la utilización de la metodología del diseño estadístico de experimentos (véase apartado 2.5). Dicha metodología permite establecer una matriz de experimentos a realizar, minimizando el trabajo experimental necesario para evaluar la influencia de las distintas variables, además del análisis y optimización del sistema de lavado.

Para el estudio del proceso detergente se han utilizado tres tipos de diseños: diseño compuesto central, diseño de mezclas y diseño factorial.

▣ Diseño Compuesto Central

El diseño compuesto central (CCC) consiste en estimar un punto central de coordenadas X_1, X_2, \dots, X_n próximos al óptimo, siendo este punto la media aritmética de dos valores extremos localizados a izquierda y a derecha de cada variable denominados -1 y $+1$ y otros 2 puntos mas alejados denominados $-\alpha$ y $+\alpha$. El valor de alfa (α) adoptado en este trabajo es de 1.68, calculado con base a la ecuación II.4. Para un diseño compuesto central (CCC) con tres variables (X_1, X_2 y X_3) la matriz de experiencias a considerar es la indicada en la Tabla III.15.

En todos los diseños de experimentos del tipo compuesto central presentados en la Tabla III.15 se mantuvo constante el tipo y la cantidad de sustrato (64.6 gramos de esferas de vidrio Simax de 3 mm de diámetro). La respuesta evaluada en estos ensayos fue la detergencia, cuantificada mediante la metodología del índice de acidez (apartado 3.4.1) a partir de tres réplicas y un blanco. La detergencia se definió como el porcentaje de grasa extraída del sustrato a los tres minutos de funcionamiento del sistema BSF.

En la Tabla III.16 se muestran los valores de las variables ensayadas en cada diseño de experimento, así como sus niveles; en el caso de las variables concentración de suciedad y concentración de tensioactivo se establecieron en base logarítmica de acuerdo con los resultados obtenidos por LINDGREN *et al.* (1996), lo que permite un mejor ajuste experimental.

Tabla III.15 - Matriz de experiencias para un diseño central compuesto (variables codificadas).

No. Exp.	Variables		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	- α	0	0
10	+ α	0	0
11	0	- α	0
12	0	+ α	0
13	0	0	- α
14	0	0	+ α
15	0	0	0

Tabla III.16 - Diseño 1 al 5: niveles codificados y reales de las variables.

Diseño	Variables		Niveles				
			(- α)	(-1)	(0)	(+1)	(+ α)
1, 2 y 3	Suciedad	S (g/L)	7.6	10.0	15.0	22.5	29.6
		LnS	2.03	2.30	2.71	3.11	3.39
	Tensioactivo	C (g/L)	0.31	0.50	1.00	2.00	3.20
		LnC	-1.16	-0.69	0.00	0.69	1.16
	Temperatura	T (°C)	28.2	35.0	45.0	55.0	61.8
	4	Cellesh 100	C1 (g/L)	0.28	0.36	0.50	0.70
LnC1			-1.21	-1.03	-0.69	-0.36	-0.18
Cellesh 200		C2 (g/L)	0.28	0.36	0.50	0.70	0.88
		LnC2	-1.21	-1.03	-0.69	-0.36	-0.13
Dureza cálcica		DCa	132	200	300	400	468
5		Concentración total	CT (g/L)	0.42	0.60	1.00	1.65
	lnCT		-0.87	-0.51	0.00	0.50	0.86
	Fracción másica de Glucopon 650	XG	0.08	0.25	0.50	0.75	0.92
		CG (g/L)	0.03	0.15	0.50	1.24	2.40
	Caudal de recirculación	Q (L/h)	24.6	30.0	35.0	40.0	43.4

En la Tabla III.17 se presentan los intervalos de las variables estudiadas en estos diseños (1 al 5), modificándose el tipo de suciedad utilizada, la composición del baño de lavado, el caudal de recirculación y la temperatura.

Tabla III.17 - Planificación de los diseños compuestos centrales.

Diseño	Suciedad	Baño de lavado	VARIABLES ESTUDIADAS	Intervalos
1	Ácido oleico	Berol LFG61	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Berol LFG61 (C, g/L) • Concentración de ácido oleico (S, g/L) • Temperatura (T, °C) 	0.3 – 3.2 7.6 – 29.6 28.2 – 61.8
2	Ácido oleico	Berol LFG61	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Berol LFG61 (C, g/L) • Concentración de ácido oleico (S, g/L) • Temperatura (T, °C) 	0.3 – 3.2 7.6 – 29.6 28.2 – 61.8
3	Mezcla Edenor y ác. Oleico	Berol LFG61	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Berol LFG61 (C, g/L) • Concentración de suciedad (S, g/L) • Temperatura (T, °C) 	0.3 – 3.2 7.6 – 29.6 28.2 – 61.8
4	Mezcla Edenor y ác. Oleico	Cellesh 100, Cellesh 200 y Cloruro cálcico	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de iones calcio (DCa, mg/L) • Concentración de Cellesh 100 (C1, g/L) • Concentración de Cellesh 200 (C2, g/L) 	132 – 468 0.28 – 0.88 0.28 – 0.88
5	Mezcla Edenor y ác. Oleico	Glucopon 650 y Findet 1214N/23	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración total del detergente (C, g/L), • Fracción másica de Glucopon (XG) • Caudal de recirculación (Q, L/h) 	0.42 – 2.4 0.08 – 0.92 24.6 – 43.4

Para cada diseño realizado se mantuvieron constantes las variables indicadas en la Tabla III.18. El análisis estadístico de los resultados experimentales se realizó con el auxilio del paquete estadístico Statgraphics® plus 5.1.

Tabla III.18 - Variables mantenidas constantes en los diseños 1 – 5.

Variables fijas en cada diseño	Número del Diseño				
	1	2	3	4	5
T (°C)				45	45
S (g/L)				15	15
Q (L/h)	30	45	45	30	
ABL (rpm)	300	150	300	300	300
t (min)	3	3	3	3	3

ABL: Agitación del baño de lavado

▣ Diseños de Mezclas

Para poder desarrollar una formulación detergente óptima para suciedades grasas basada en tensioactivos biodegradables y que fuera capaz de actuar a diferentes valores de durezas cálcicas del agua de lavado, se planificaron los diseños de mezclas 6 y 7. Las variables consideradas en cada diseño, así como el intervalo estudiado están recogidos en la Tabla III.19.

Tabla III.19 - Diseños 6 y 7: variables estudiadas e intervalos.

Diseño	Tipo de Variable	Variable	Rango
6	Formulación (fracciones másicas)	Glucopon 650 (XG)	0.25 – 0.50
		Findet 1214N/23 (XF)	0.25 – 0.50
		Cellesh 100 (XC1)	0.25 – 0.50
		Cellesh 200 (XC2)	0.00 – 0.25
	Proceso	Concentración total detergente (C, g/L)	1 – 2
Dureza cálcica (DCa, mg/L CaCO ₃)		300 – 600	
7	Formulación (fracciones másicas)	Glucopon 650 (XG)	0.00 – 0.25
		Findet 1214N/23 (XF)	0.45 – 0.80
		Cellesh 100 (XC1)	0.00 – 0.30

En el diseño 6 se incorporan variables del tipo formulación y variables de proceso. Como variables de la formulación detergente se investigaron las fracciones másicas del Glucopon 650 (XG), Findet 1214N/23 (XF), Cellesh 100 (XC1) y Cellesh 200 (XC2). Las variables de proceso estudiadas fueron la concentración total del detergente en el sistema de lavado (C) y la dureza cálcica (DCa). En el diseño 7 se analizó la composición óptima del detergente, modificando las fracciones másicas del Glucopon 650 (XG), del Findet 1214N/23 (XF) y del Cellesh 100 (XC1). Los valores de las variables que se mantuvieron constantes en estos diseños se presentan en la Tabla III.20.

Tabla III.20 - Diseños 6 y 7: condiciones de proceso que se han mantenido constantes.

Variable	Unidad	Diseño	
		6	7
Temperatura	(°C)	45	45
Concentración de suciedad	(g/L)	15	15
Concentración total detergente	(g/L)		1
Caudal de recirculación	(L/h)	30	30
Agitación del baño de lavado	(rpm)	300	300
Tiempo de lavado	(min.)	3	3
Dureza cálcica	(mg/L CaCO ₃)		450

Las matrices de experimentos utilizadas en estos diseños se recogen en las Tablas III.21 y y III.22. En la Tabla III.22 también se muestran los experimentos adicionales realizados para complementar el diseño 7. En la Tabla III.23 se muestra la correspondencia entre los niveles codificados de las variables estudiadas en los diseños 6 y 7 (valores entre paréntesis) y los valores reales ensayados.

Los valores de las variables analizadas en los diseños 6 y 7, así como el orden aleatorio de realización de los experimentos fueron establecidos con base a la metodología de los diseños de mezclas (ver apartado 2.5.3), con el auxilio del programa Modde 6.0 (Umetrics, Suecia).

Tabla III.21 - Matriz de experiencias del Diseño 6 (pseudocomponentes).

No. exp.	Variables de proceso		Variables de formulación			
	C	DCa	XG	XF	XC2	XC1
1	-1	-1	0.000	0.000	0.000	1.000
2	-1	-1	1.000	0.000	0.000	0.000
3	-1	-1	0.000	1.000	0.000	0.000
4	-1	-1	0.000	0.000	1.000	0.000
5	-1	-1	0.000	0.667	0.000	0.333
6	-1	-1	0.000	0.000	0.333	0.667
7	1	-1	0.000	0.000	0.000	1.000
8	1	-1	1.000	0.000	0.000	0.000
9	1	-1	0.000	1.000	0.000	0.000
10	1	-1	0.000	0.000	1.000	0.000
11	1	-1	0.000	0.333	0.667	0.000
12	-1	1	0.000	0.000	0.000	1.000
13	-1	1	1.000	0.000	0.000	0.000
14	-1	1	0.000	1.000	0.000	0.000
15	-1	1	0.000	0.000	1.000	0.000
16	-1	1	0.667	0.000	0.000	0.333
17	1	1	0.000	0.000	0.000	1.000
18	1	1	1.000	0.000	0.000	0.000
19	1	1	0.000	1.000	0.000	0.000
20	1	1	0.000	0.000	1.000	0.000
21	1	1	0.333	0.667	0.000	0.000
22	-1	0	0.667	0.333	0.000	0.000
23	-1	0	0.000	0.667	0.333	0.000
24	1	0	0.000	0.333	0.000	0.667
25	1	0	0.333	0.000	0.667	0.000
26	0	-1	0.333	0.000	0.000	0.667
27	0	1	0.000	0.000	0.667	0.333
28	0	1	0.667	0.000	0.333	0.000
29	0	0	0.250	0.250	0.250	0.250
30	0	0	0.250	0.250	0.250	0.250
31	0	0	0.250	0.250	0.250	0.250
32	0	0	0.250	0.250	0.250	0.250

Tabla III.22 - Matriz de experiencias del Diseño 7 (pseudocomponentes).

No. Exp.	Variables de Formulación		
	XG	XF	XC1
1	0.000	0.143	0.857
2	0.000	1.000	0.000
3	0.000	1.000	0.000
4	0.143	0.000	0.857
5	0.714	0.000	0.286
6	0.714	0.286	0.000
7	0.000	0.571	0.429
8	0.429	0.000	0.571
9	0.357	0.643	0.000
10	0.314	0.286	0.400
11	0.314	0.286	0.400
12	0.314	0.286	0.400
Experimentos Adicionales			
14	Agua + 450 mg CaCO ₃ /L		
15	0.5 g/L Findet 1214N/23 + 450 mg CaCO ₃ /L		
16	1.0 g/L Findet 1214N/23 + 450 mg CaCO ₃ /L		
17	2.0 g/L Findet 1214N/23 + 450 mg CaCO ₃ /L		
18	0.07 g/L Glucopon 650 + 450 mg CaCO ₃ /L		
19	0.14 g/L Glucopon 650 + 450 mg CaCO ₃ /L		
20	0.30 g/L Glucopon 650 + 450 mg CaCO ₃ /L		

Tabla III.23 - Niveles codificados y reales de las variables: diseños 6 y 7.

Diseño	Variables	Niveles (codificados/Reales)					
		0.000	0.250	0.333	0.667	1.000	
6	Formulación						
	XG	0.2500	0.3125	0.3333	0.4167	0.5000	
	XF	0.2500	0.3125	0.3333	0.4167	0.5000	
	XC1	0.2500	0.3125	0.3333	0.4167	0.5000	
	XC2	0.0000	0.0625	0.0833	0.1667	0.2500	
	Proceso	-1	0	+1			
	C	1.0	1.5	2.0			
DCa	300	450	600				
7	XG	0.000	0.143	0.314	0.357	0.429	0.714
		0.250	0.200	0.140	0.125	0.100	0.000
	XF	0.000	0.143	0.286	0.571	0.643	1.000
		0.800	0.750	0.700	0.600	0.575	0.450
	XC1	0.000	0.286	0.400	0.429	0.571	0.857
		0.300	0.200	0.160	0.150	0.100	0.000

▣ Diseño Factorial

Actualmente el uso de enzimas en formulaciones detergentes es cada vez mas frecuente (VAN EE *et al.*, 1997), por lo que se ha planificado un diseño de experimentos para evaluar el efecto de la concentración de la enzima lipasa comercial, Lipolase 100L, utilizada como baño de lavado, y de la temperatura sobre el proceso de lavado (Diseño 8).

El diseño de experimentos realizado es un diseño factorial con dos factores (concentración de enzima, Ce, y temperatura, T) estudiados a tres niveles (factorial 3²). La matriz de experimentos expresada en terminos de variables de diseño (codificadas) y variables ensayadas (decodificadas) se muestra en la Tabla III.24, ha sido obtenida mediante el programa Modde 6.0.

Tabla III.24 - Matriz de experiencias referente al diseño 8 (variables codificadas).

No. Exp.	Variables de diseño		variables ensayadas	
	Ce	T	Ce (g/L)	T (°C)
1	- 1	- 1	0.0	40
2	0	- 1	0.1	40
3	+ 1	- 1	0.2	40
4	- 1	0	0.0	45
5	0	0	0.1	45
6	+ 1	0	0.2	45
7	- 1	+ 1	0.0	50
8	0	+ 1	0.1	50
9	+ 1	+ 1	0.2	50
10	0	0	0.1	45
11	0	0	0.1	45
12	0	0	0.1	45

En los experimentos realizados en el diseño 8 se determinaba la detergencia a los diez minutos de lavado evaluando el contenido total de suciedad grasa en el baño de lavado mediante el índice de saponificación (apartado 3.4.2). Por otra parte, se analizaba también el ácido oleico hidrolizado por la enzima Lipolase 100L a los 10 minutos de lavado por el método colorimétrico propuesto por KWON & RHEE (apartado 3.4.3).

3.9.3 Ensayos Cinéticos de Lavado

Para poder obtener un mayor conocimiento del proceso de detergencia en el sistema de lavado utilizado, método BSF, se planificaron experimentos cinéticos donde se determinaba la detergencia (evaluada mediante el índice de acidez) en función del tiempo hasta los 10 minutos de lavado.

En estos experimentos se utilizaron dos tensioactivos; un aquilpoliglucósido (Glucopon 650) y un alcohol graso etoxilado (Findet 1214N/23), analizándose el efecto de diferentes variables de proceso (concentración de tensioactivo, C, concentración de suciedad, S, y temperatura, T) sobre la eficacia detergente. En todos los ensayos realizados, se utilizó como suciedad la mezcla 24:76 Edenor-ácido oleico.

En la Tabla III.25 se resumen las condiciones experimentales adoptadas, así como el intervalo estudiado de las variables (concentración de tensioactivo, C, concentración de suciedad, S, y temperatura, T).

Tabla III.25 - Ensayos cinéticos de lavado.

Suciedad: Mezcla Edenor-ácido Oleico Baño de lavado (BL): Agua destilada/Findet 1214N/23/Glucopon 650 Q (L/h): 30			
Tensioactivo	C (g/L)	S (g/L)	T (°C)
Findet 1214N/23	0.10	15	40
	0.14	15	40
	0.30	15	40
	2.40	15	40
	3.00	15	40
	0.10	10	40
	0.10	15	40
	0.10	20	40
	0.10	22	40
	0.10	15	40
	0.10	15	45
	0.10	15	50
	0.10	15	55

Cont. Tabla III.25

Tensioactivo	C (g/L)	S (g/L)	T (°C)
Glucopon 650	0.05	15	40
	0.10	15	40
	0.14	15	40
	0.30	15	40
	0.10	10	40
	0.10	15	40
	0.10	20	40
	0.10	22	40
	0.10	15	40
	0.10	15	45
	0.10	15	50
	0.10	15	55
	Agua destilada	0.00	15
0.00		15	45
0.00		15	50
0.00		15	55

3.9.4 Ensayos de Lavado con Trioleína y Enzima Lipolase 100L en la Presencia de Tensioactivos

Para comprobar el efecto que una enzima lipasa podría ejercer sobre el proceso de limpieza en el sistema BSF se llevaron a cabo experimentos cinéticos de lavado con trioleína como suciedad y la enzima Lipolase 100L en presencia y ausencia de distintos tensioactivos no iónicos (Glucopon 215, G215, Glucopon 600, G600, Glucopon 650, G650, Findet 10/15, F10/15, Findet 10/18, F10/18, Findet 1214N/23, F1214N/23, Nonilfenol etoxilado, NF) y un tensioactivo aniónico, el ácido dodecilbenceno sulfonato lineal (LAS).

En estos experimentos se evaluaba por un lado, la detergencia a los 10 minutos del ensayo y por otro, la distribución de tamaños de gota de la suciedad grasa contenida en el baño de lavado mediante la metodología desarrollada en el apartado 3.6. En la Tabla III.26 se presentan los ensayos realizados con trioleína como suciedad utilizando diferentes baños de lavado.

Para controlar la cantidad de espuma en el dispositivo BSF, se añadió a los distintos ensayos presentados en la Tabla III.26, una disolución del agente antiespumante Dow Corning® DSP Antifoam Emulsion (Dow Corning Corp.) al 1%. Los volúmenes añadidos de dicha disolución variaron en función del tensioactivo ensayado.

Tabla III.26 - Experimentos de lavado con trioleína, diferentes tensioactivos y Lipolase 100L.

Tensioactivo	Concentración de enzima (g/L)	Temperatura (°C)
G215	0.0	45
	0.1	45
G600	0.0	45
	0.1	45
G650	0.0	45
	0.1	45
F10/15	0.0	45
	0.1	45
F10/18	0.0	45
	0.1	45
F1214N/23	0.0	45
	0.1	45
NF	0.0	45
	0.1	45
LAS	0.0	45
	0.1	45

También se han realizado experimentos de hidrólisis enzimática en el sistema BSF de lavado; para ello se utilizó trioleína como suciedad y diferentes disoluciones de la enzima Lipolase 100L. La concentración del ácido oleico en función de tiempo de lavado se determinó utilizándose el método colorimétrico descrito en el apartado 3.4.3.

En estos experimentos (recogidos en la Tabla III.26) se modificó la concentración de enzima y la temperatura del baño de lavado manteniendo constante la concentración de suciedad $S = 15$ g/L, el caudal de recirculación $Q = 30$ L/h y la agitación del baño de lavado en 300 rpm, siguiendo la matriz de experiencias correspondiente al diseño factorial 3^2 (dos factores estudiados a tres niveles).

3.10 PROGRAMAS PARA EL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

Existen diversos paquetes interactivos de software elaborados para la elección y el análisis de diseños experimentales: Statgraphics[®], Modde[®], SPSS[®], Statistica[®], SAS[®], Nemrod-W[®], etc.

La utilización de estos paquetes implica el seguimiento de determinados pasos comunes a todos ellos, que a su vez consisten en la introducción de las informaciones referentes a los factores y respuesta(s) bajo estudio, así como el tipo de diseño (modelo, objetivo y estructura) a aplicar. Con base a estos datos, el programa genera una hoja de trabajo en la cual se presenta la matriz de experiencias con un orden de aleatoriedad asignado.

Una vez que el investigador dispone de los valores de la variable respuesta para cada ensayo, los paquetes estadísticos de diseño de experimentos permiten realizar diferentes análisis con los resultados obtenidos (KARMOUN *et al.*, 2002):

- ajustar el modelo matemático elegido;
- estudiar la bondad del ajuste del modelo;
- identificar los factores e interacciones que ejercen un efecto significativo sobre la variable respuesta;
- visualizar la superficie de respuesta en un plano tridimensional;
- evaluar las líneas de contorno de la superficie predicha;
- determinar los valores óptimos de las proporciones de componentes, etc.

Los programas existentes para el diseño de experimentos exigen para su correcto funcionamiento unas características básicas que están frecuentemente al alcance de cualquier ordenador personal: microprocesador Pentium (o superior), con un mínimo de 32 Mb de memoria RAM y 65 Mb de espacio en disco duro. Normalmente estos programas requieren disponer del sistema operativo Windows (95, 98, Me, Nt, XP o Windows 2000).

En este trabajo se han utilizado dos programas para el diseño y análisis de experimentos: el paquete estadístico Statgraphics plus 5.1 (Statistical Graphics Corp.) y el Modde 6.0 (Umetrics). Tanto el Statgraphics (STG) como el Modde, presentan una interfaz simple y un intérprete de resultados que facilitan su utilización y el análisis estadístico de los resultados. Quizás, lo que diferencia un programa de

otro es la capacidad de elaboración y análisis de los diseños con mezclas. El Modde, a diferencia del STG, permite el desarrollo de diseños para formulaciones complejas (tipo de restricciones impuestas, número y tipo de factores). Asimismo, posibilita combinar en un mismo diseño factores del tipo de proceso y de formulación.

A continuación se describen los pasos para la elaboración de la matriz de experiencias de un diseño experimental y el procedimiento adoptado para el análisis de los datos en los programas Statgraphics y Modde.

3.10.1 Statgraphics

La etapa de generación del diseño consiste en definir el tipo de diseño (factorial, superficie de respuesta, mezcla, etc.) a utilizar, seleccionar el número de factores y el número de respuestas. Asimismo, se atribuyen nombres a cada una de las variables estudiadas y se establecen los valores correspondientes a los niveles codificados -1 (bajo) y +1 (alto) de los factores. Por último, se introduce algunas informaciones complementarias, tales como el número de puntos centrales (cuando sea el caso), el número de réplicas del diseño, etc.

Concluida la etapa de elaboración del diseño, se abre una ventana que resume los atributos del diseño generado (tipo de diseño, número de factores, rangos, respuestas, etc.). Al minimizarla, aparece una hoja de cálculo etiquetada como <Sin nombre>, que contiene la matriz de experiencias y una columna en blanco para la introducción de los valores de la(s) respuesta(s) correspondientes (véase Figura III.7)

Una vez ejecutados los experimentos del diseño e introducidos los valores de las respuestas, se procede al análisis del diseño y a la evaluación del modelo. Para ello, se selecciona Analizar Diseño, a través de la secuencia de opciones Avanzado → Diseño Experimental → Analizar Diseño, tal como se indica en la Figura III.8.

	BLOQUE	Factor A	Factor B	Factor C	Respuesta	Col_6	Col_7	Col_8	Col_9
1	1	0,0	0,0	1,68179					
2	1	-1,0	-1,0	1,0					
3	1	0,0	-1,68179	0,0					
4	1	0,0	0,0	-1,68179					
5	1	1,0	1,0	-1,0					
6	1	-1,0	1,0	1,0					
7	1	0,0	0,0	0,0					
8	1	1,0	-1,0	1,0					
9	1	0,0	1,68179	0,0					
10	1	-1,0	1,0	-1,0					
11	1	0,0	0,0	0,0					
12	1	1,0	-1,0	-1,0					
13	1	1,68179	0,0	0,0					
14	1	-1,68179	0,0	0,0					
15	1	-1,0	-1,0	-1,0					
16	1	1,0	1,0	1,0					
17									
18									

Figura III.7 - Matriz de experiencias generada por el programa STG para un diseño compuesto central con tres factores y una respuesta.

	BLOQUE	Factor A	Factor B	Factor C	Respuesta	Col_7	Col_8	Col_9
1	1	0,0	0,0	1,68179				
2	1	1,0	1,0	1,0				
3	1	-1,0	1,0	-1,0	45			
4	1	1,0	1,0	-1,0	32			
5	1	1,0	-1,0	1,0	46			
6	1	-1,68179	0,0	0,0	78			
7	1	0,0	0,0	0,0	65			
8	1	0,0	0,0	-1,68179	43			
9	1	1,0	-1,0	-1,0	23			
10	1	-1,0	-1,0	-1,0	56			
11	1	0,0	-1,68179	0,0	7			
12	1	1,68179	0,0	0,0	88			
13	1	0,0	1,68179	0,0	98			
14	1	-1,0	-1,0	1,0	65			
15	1	0,0	0,0	0,0	43			
16	1	-1,0	1,0	1,0	21			
17								
18								

Figura III.8 - Selección de la opción Analizar Diseño.

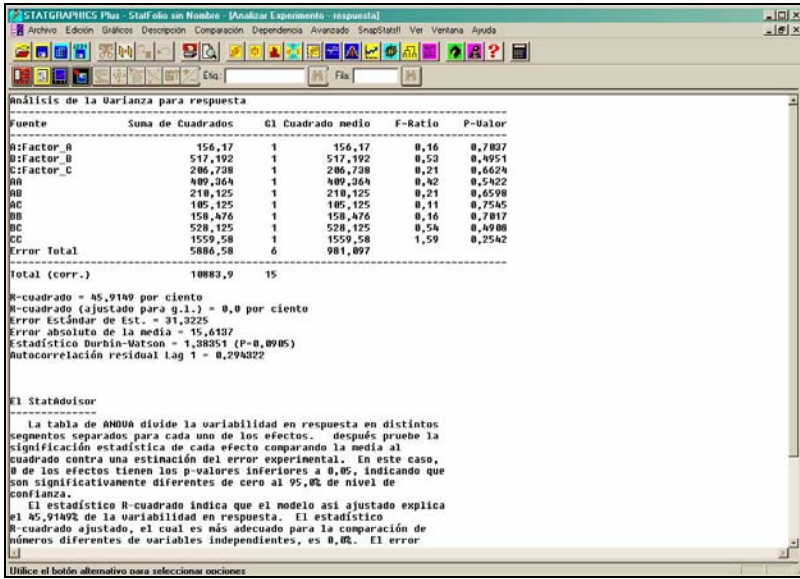
Se define la respuesta y en función del diseño elegido, el programa selecciona automáticamente la función de ajuste. Una vez ajustado el modelo, STG procede al análisis del diseño mediante el uso de las opciones tabulares: Análisis de la Varianza, Coeficientes de Regresión, Predicciones, Optimización, etc. y las opciones graficas: Gráfico de Pareto, Gráfico de Efectos Principales, Gráfico de Interacciones, Gráfico Probabilísticos Normales de Efectos, Gráfico de la Superficie de Respuesta, Gráfico de Contorno y Gráficos Diagnósticos.

Al seleccionar la opción tabular Tabla ANOVA (véase Figura III.9), en la pantalla aparecen las estimaciones de los parámetros del modelo con sus desviaciones estándar, el valor de la t de Student (para hacer los contrastes individuales sobre la significación de los parámetros) y el p-valor para cada parámetro estimado (el p-valor ha de ser menor que 0.1 para cada parámetro estimado, ya que en caso contrario sería no significativo al 90 por ciento). En la

Tabla ANOVA también se incluyen los valores de los coeficientes de determinación R^2 y del coeficiente de determinación corregido, el error estándar de estimación y el error absoluto medio, etc.

La desviación estándar de la estimación es la raíz cuadrada del cuadrado medio residual y da una medida de la desviación de los residuos con respecto a la línea de ajuste. El error medio es la media de los valores absolutos de los residuos.

La opción tabular Coeficientes de Regresión, que muestra los valores calculados para los parámetros del modelo, así como la ecuación del mismo. Para ver si el modelo ajustado representa de forma adecuada los datos experimentales, se hace el test del fallo de ajuste (Lack of Fit). Para ello, en la pantalla Tabla ANOVA, pulsar el botón derecho del ratón y en el menú emergente resultante, elegir la opción Opciones de Ventana y marcar "Incluir Test de Fallo-de-ajuste".



STATGRAPHICS Plus - Estadística en Windows [Análisis Experimental (Respuesta)]

Archivo Edición Gráficos Descripción Comparación Dependencia Avanzado SnapStat! Ver Ventana Ayuda

Análisis de la Varianza para respuesta

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Factor_A	156,17	1	156,17	0,16	0,7037
B:Factor_B	517,192	1	517,192	0,53	0,4951
C:Factor_C	206,738	1	206,738	0,21	0,6424
AB	409,364	1	409,364	0,42	0,5422
AB	210,125	1	210,125	0,21	0,6598
BC	105,125	1	105,125	0,11	0,7545
BB	158,476	1	158,476	0,16	0,7017
BC	528,125	1	528,125	0,54	0,4988
CC	1559,58	1	1559,58	1,59	0,2542
Error Total	5886,58	6	981,097		
Total (corr.)	10883,9	15			

R-cuadrado = 45,9149 por ciento
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 0,0 por ciento
Error Estándar de Est. = 31,3225
Error absoluto de la media = 15,6437
Estadístico Durbin-Watson = 1,38351 (P=0,0905)
Autocorrelación residual lag 1 = 0,294322

El StatAdvisor

La tabla de ANOVA divide la variabilidad en respuesta en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. después prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental. En este caso, 0 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 45,9149% de la variabilidad en respuesta. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de número diferentes de variables independientes, es 0,0%. El error

Utilice el botón alternativo para seleccionar opciones

Figura III.9 - Tabla del análisis de la varianza (ANOVA).

Siempre que se deseen comparar los valores experimentales y predichos de la respuesta, se recurre a la opción Predicciones, que a su vez produce la siguiente salida:

Fila	Observados Valor	Ajustados Valor	Inf. 95,0% CI para la Media	Sup. 95,0% CI para la Media
1	12,0	12,2518	-47,4053	71,999
2	23,0	44,5367	-18,197	107,27
3	45,0	65,0814	2,3473	127,815
4	32,0	61,3182	-1,81549	124,052
5	46,0	38,2289	-24,5048	100,963
6	78,0	79,9824	20,2253	139,73
7	65,0	55,4936	1,45727	109,53
8	43,0	25,3387	-34,4084	85,0858
9	23,0	22,5184	-40,2233	85,2441
10	56,0	46,7736	-15,9681	109,507
11	7,0	30,8457	-26,3814	93,1928
12	88,0	68,6881	8,86098	128,355
13	98,0	54,1448	-5,68229	113,992
14	65,0	47,9921	-14,7416	110,726
15	43,0	55,4936	1,45727	109,53
16	21,0	33,7999	-28,9338	96,5336

El Statádoisor

Esta tabla contiene información sobre los valores de respuesta que se han generado usando el modelo ajustado. La tabla incluye:
(1) el valor observado de respuesta (si hay)
(2) el valor pronosticado de respuesta utilizando el modelo ajustado
(3) 95,0% límites de confianza para la respuesta media
Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su fichero de datos. Para generar previsiones para las combinaciones adicionales de los factores, agregue filas adicionales al final de su fichero de datos. En cada nueva fila, introduzca los valores para los factores experimentales pero deje vacía la celda para la respuesta. Cuando vuelva a esta ventana, se agregarán las previsiones a la tabla, pero el modelo no estará

Utilice el botón alternativo para seleccionar opciones

Figura III.10 - Valores reales de la respuesta y predichos por el modelo.

Cuando el objetivo del estudio es determinar las condiciones en que la respuesta alcanza su óptimo (máximo o mínimo), se recurre a la opción Optimización, de opciones tabulares. En cuanto a las opciones gráficas, se destacan los siguientes gráficos: Pareto, Efectos principales, Interacciones, Probabilístico normal de los efectos, Respuesta y Contornos de la Respuesta (véase Figuras III.11 y III.12).

El Gráfico de Pareto sirve para identificar los factores e interacciones que ejercen un efecto significativo sobre la respuesta al nivel elegido (normalmente 95%). Los factores están representados por barras en el eje de la ordenada y los efectos estandarizados de estos efectos, se representan en eje de la abscisa.

El comportamiento de la respuesta cuando se varía solamente uno de los factores estudiados (los demás se mantienen constantes en el punto central), se observa en el Gráfico de Efectos Principales. Para facilitar el análisis, este gráfico incluye una curva para cada factor. El Gráfico de Interacciones, muestra el comportamiento de la respuesta cuando se utilizan los niveles bajo (-) y alto (+) de los factores considerados. Si las líneas correspondientes a los niveles alto y bajo son paralelas, la interacción entre ambos factores no es significativa.

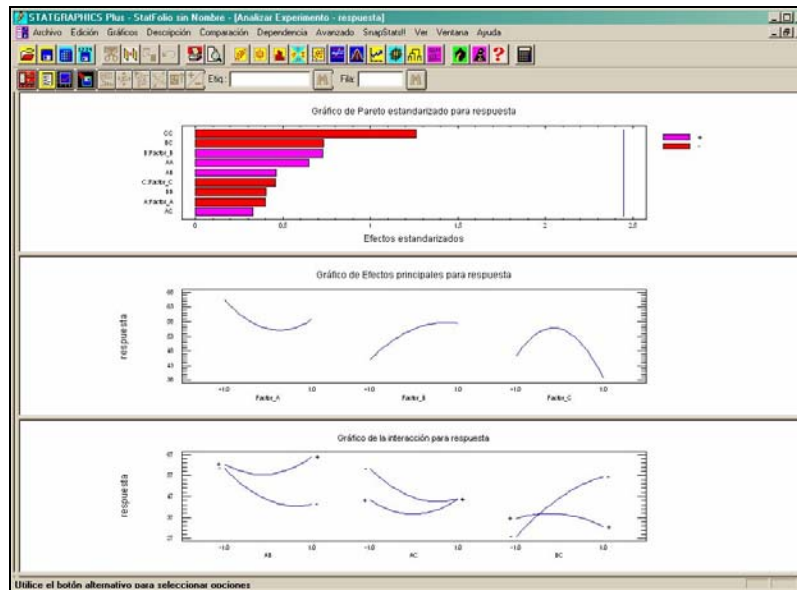


Figura III.11 - Gráfico de Pareto (arriba), Gráfico de Efectos principales (en medio) y de Interacciones (abajo).

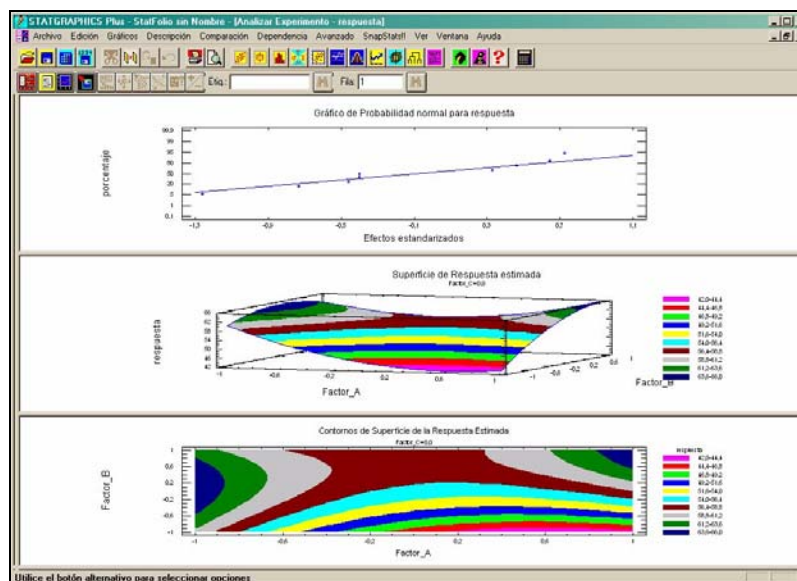


Figura III.12 - Gráfico de probabilidad normal para la respuesta (arriba), superficie de respuestas (en medio) y de contorno (abajo).

La representación de la superficie de respuesta en tres dimensiones, así como su gráfico de contorno asociado con las curvas de nivel, se efectúa a través de las graficas de Superficie de Respuesta y Contornos de la Respuesta.

Los gráficos normales de probabilidad sirven para determinar si un conjunto de datos se ajusta a una distribución normal. Cuando el gráfico resulte ser una línea recta situada sobre la diagonal del primer cuadrante, los datos siguen una distribución normal (PERÉZ, 2002).

Asimismo, hay que destacar la importancia para el análisis y evaluación del modelo de los siguientes gráficos (Figuras III.11 y III.12):

- Valor observado frente a valor predicho;
- Residuos frente a valor predicho;
- Residuos frente a orden de ejecución;
- Residuos frente a factor;
- Probabilidad normal de residuos.

3.10.2 Modde

Las etapas requeridas para la elaboración de un diseño estadístico de experimentos en el programa Modde 6.0 es muy similar a la descrita anteriormente para el programa Statgraphics.

Para crear un diseño experimental en el Modde, se comienza seleccionando la opción *New* del menú File. Una vez que se haya introducido el nombre del archivo que se desea crear, se inicia la etapa de definición de los factores y respuesta(s).

Para ello, en la ventana *Design Wizard* se introducen las informaciones relativas a los factores: nombre, abreviatura para el nombre (que será utilizada en el modelo), valores superiores e inferiores, tipo de factor, etc.

A continuación se requieren las informaciones a respecto de la(s) respuesta(s) del problema considerado, se solicitan los datos respecto del objetivo del estudio, del modelo y la estructura del diseño (Factorial completo, factorial fraccionado, D-optimal, etc.), así como el número de puntos centrales y la replicación del diseño. Finalmente el Modde elabora automáticamente la matriz de experiencias (véase Figura III.13).

1	2	3	4	5	6	7	8
Exp. No.	Exp Name	Run Order	Incl Excl	A	B	C	R
1	N1	2	Incl	1	0	0	
2	N2	12	Incl	0	1	0	
3	N3	1	Incl	0	0	1	
4	N4	15	Incl	0,666667	0,333333	0	
5	N5	13	Incl	0,333333	0,666667	0	
6	N6	3	Incl	0,666667	0	0,333333	
7	N7	14	Incl	0,333333	0	0,666667	
8	N8	10	Incl	0,666667	0,333333		
9	N9	11	Incl	0	0,333333	0,666667	
10	N10	9	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	
11	N11	8	Incl	0,666667	0,166667	0,166667	
12	N12	5	Incl	0,166667	0,666667	0,166667	
13	N13	7	Incl	0,166667	0,166667	0,666667	
14	N14	4	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	
15	N15	6	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	
16	N16	16	Incl	0,333333	0,333333	0,333333	

Figura III.13 - Ejemplo de matriz de experiencias generada por el Modde.

En esta matriz, además de los datos referentes a los factores y la(s) respuesta(s), aparece una columna equivalente al número del experimento (*Exp No*), los nombres atribuidos automáticamente a cada ensayo (*Exp Name*) y el orden de ejecución de los experimentos, aleatorizado automáticamente (*Run Order*). El usuario también tiene la opción de incluir o excluir ensayos en el análisis del diseño.

Como etapa previa al análisis del diseño y evaluación del modelo, se selecciona el método de ajuste del modelo polinómico a los datos experimentales. Para ello, se recurre a la opción *Select Fit Method* del menú *Analysis* (véase Figura III.14).

1	2	3	4	5	6	7	8
Exp. No.	Exp Name	Run Ord	Incl Excl	A	B	C	R
1	N1						
2	N2						
3	N3						
4	N4						
5	N5						
6	N6						
7	N7						
8	N8						
9	N9						
10	N10						
11	N11						
12	N12						
13	N13						
14	N14						
15	N15						
16	N16						

Figura III.14 – Selección del modelo de ajuste.

Si se desea modificar el modelo matemático original se sigue el procedimiento *Design* → *Edit model*. En la ventana *Model Properties*, se puede alterar el modelo inicial añadiendo o quitando términos.

El análisis del diseño y la evaluación del modelo se realiza mediante las listas y gráficas disponibles en el menú *Analysis*: tabla ANOVA, test del fallo de ajuste (*lack-of-fit*), gráficos de los efectos e interacciones, gráfico de probabilidad normal de los residuos, gráfico de los residuos *versus* orden de ejecución de los ensayos, gráfico de residuos *versus* valores predichos por el modelo, gráfico de los valores predichos y observados de la variable respuesta, etc.

A través de la opción *Summary Plot*, el programa Modde 6.0 dispone para cada respuesta de cuatro barras que corresponden al porcentual de variación de la respuesta explicada por el modelo (R^2), porcentual de variación de la respuesta predicha por el modelo (Q^2), la medida de la validez del modelo (*Model validity*) y la variación en la respuesta para una condición fija (normalmente equivale al punto central), comparada con la variación total de las respuestas (*Reproducibility*).

Modde presenta el análisis de la varianza (ANOVA) dividiendo la variación total de la respuesta en dos componentes: al modelo de regresión y a los residuos. En el caso de que existan replicas de un punto, la suma cuadrática de los residuos se divide en el Error puro y en el fallo de ajuste.

Para obtener los valores de cada coeficiente del modelo, se procede seleccionando *Analysis* → *Coefficients* → *List*. A continuación, Modde 6.0 elabora una tabla con los valores de coeficientes (normalizados), sus desviaciones, los p-valores y los intervalos de confianza correspondientes (Figura III.15).

Factor	1	2	3	4	5
1 Respuesta	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. Int(t)	
2 Constant	20,6793	2,0325	1,90915e-005	4,80615	
3 A	2,39957	0,954414	0,0401505	2,25686	
4 B	3,06188	0,954414	0,0148967	2,25686	
5 C	10,1408	0,954414	1,43247e-005	2,25686	
6 A:A	1,28704	1,05036	0,280073	2,48373	
7 B:B	0,75686	1,05036	0,494631	2,48373	
8 C:C	3,40784	1,05036	0,0141654	2,48373	
9 A:B	1,125	1,24707	0,396972	2,94888	
10 A:C	0,375001	1,24706	0,772373	2,94888	
11 B:C	-5,125	1,24707	0,00451789	2,94888	
12					
13	N = 17	Q2 = 0,683	Cond. no. =	4,9632	
14	DF = 7	R2 = 0,958	Y.miss =	0	
15		R2 Adj. = 0,903	RSD =	3,5272	
16			Conf. lev. =	0,95	

Figura III.15 - Ventana *Coefficient List*.

En el gráfico *Coefficient Plot* los coeficientes del modelo se representan en un diagrama de barras, con sus respectivos intervalos de confianza. Para que los coeficientes puedan ser comparados entre sí, Modde 6.0 los normaliza dividiendo por la desviación estándar de la respuesta.

En el gráfico *Effects Plot* los valores de los efectos de los factores se representan en un diagrama de barras en orden descendente de importancia (véase Figura III.16). Para factores de proceso, los efectos representan un cambio en la respuesta cuando el componente pasa de un nivel a otro, mientras que los demás factores se mantienen en valores constantes (punto central). La interacción entre factores se presenta como un efecto de sinergismo o antagonismo. Los efectos que resultan insignificantes (aquellos que el intervalo de confianza incluye el cero) pueden ser eliminados del modelo.

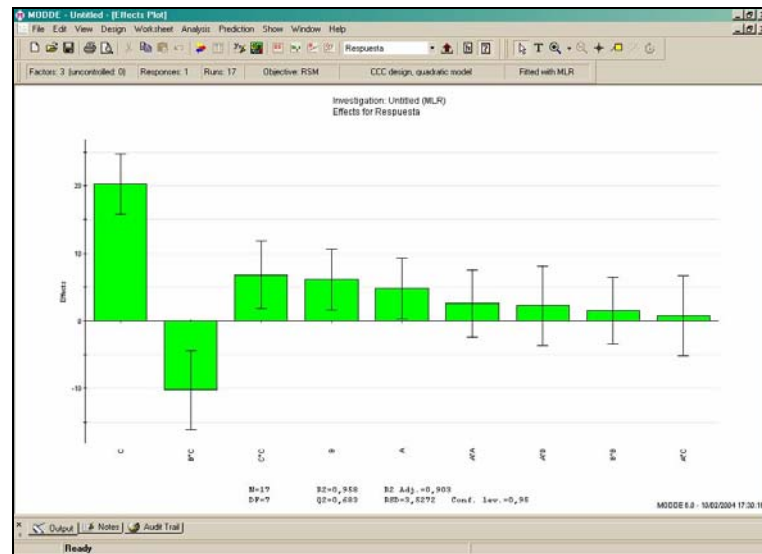


Figura III.16 - Ventana *Effects plot*.

La ventana *Main effects Plot* posibilita al usuario observar en una gráfica, la influencia de un factor sobre la variable respuesta, para valores constantes de los demás factores. De modo análogo, la dependencia o interacción entre factores se verifica a través de la ventana *Interaction Effect*.

Para ascender a las graficas de superficie de respuesta y de contorno, basta seleccionar la opción *Contour Plot Wizard* del menú *Prediction*. Las Figuras III.17 y

III.18 corresponden a la superficie de respuesta y al gráfico de contorno para un diseño con tres factores (A, B, C). El factor C se mantuvo constante en ambas graficas.

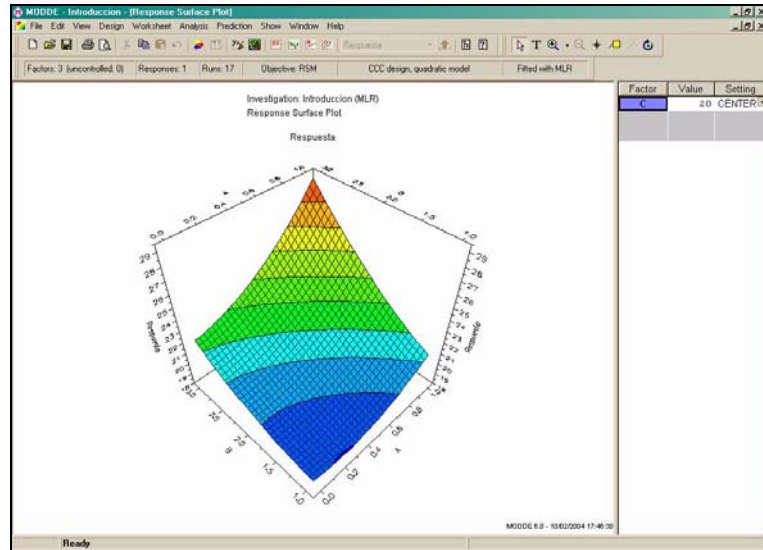


Figura III.17 - Ilustración de grafica de superficie de respuesta.

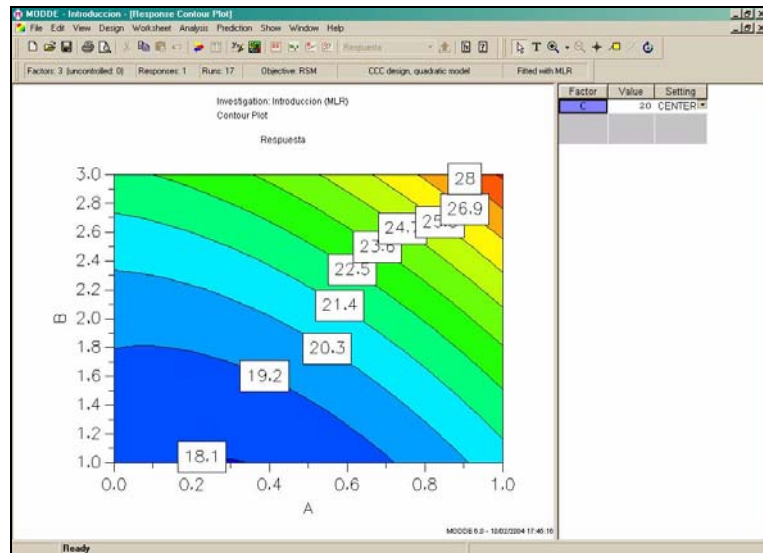


Figura III.18 - Ilustración de la grafica de contorno.

4. RESULTADOS

En este apartado se indican los resultados experimentales primarios obtenidos de los ensayos de lavado. En el apartado 4.1, se presentan los correspondientes a los ensayos preliminares desarrollados en el dispositivo BSF para evaluación del efecto de las distintas variables de operación. A continuación, en los apartados 4.2 a 4.4, se muestran los resultados referentes a los diseños estadísticos de experimentos desarrollados con ácido oleico y la mezcla Edenor-ácido oleico. En el apartado 4.5 se presentan los datos obtenidos en los ensayos cinéticos de lavado. Los experimentos de lavado realizados con la enzima Lipolase 100L utilizando como suciedad, la trioleína, se muestran en el apartado 4.6.

Para la presentación de los diseños de experimentos realizados (apartados 4.2 a 4.4, y 4.6) se ha seguido la nomenclatura indicada en la Tabla IV.1, donde se indica el nombre del diseño, la suciedad, el baño de lavado y las diferentes variables estudiadas en cada diseño. El nombre del experimento viene determinado por las letras iniciales que indican la suciedad empleada, (AO ácido oleico, EDO para la mezcla Edenor-ácido oleico y TR para la trioleína); si se han utilizado en diseño de experimentos con variables del tipo formulación (VF) ó variables de formulación y proceso (VFP); y finalmente se incluye el valor de la variable analizada, el número del experimento, en el caso de la mezcla Edenor-ácido oleico, ó las diferentes variables estudiadas, en el caso de la trioleína.

Tabla IV.1 - Recopilación de los diseños de experimentos realizados.

No.	Diseño	Suciedad	Baño de lavado	Variables Ensayadas
1	AO30	Ácido oleico	Berol LFG61	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Berol LFG61 (C) • Concentración de ácido oleico (S) • Temperatura (T)
2	AO45	Ácido oleico	Berol LFG61	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Berol LFG61 (C) • Concentración de ácido oleico (S) • Temperatura (T)
3	EDO1	Mezcla Edenor-ácido oleico	Berol LFG61	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de Berol LFG61 (C) • Concentración de ácido oleico (S) • Temperatura (T)

Cont. Tabla IV.1

No.	Diseño	Suciedad	Baño de lavado	Variables Ensayadas
4	EDO2	Mezcla Edenor-ácido oleico	Mezclas del Glucocon 650 y Findet 1214N/23	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración total del detergente (CT) • Fracción másica de Glucocon (XG) • Caudal de recirculación (Q)
5	EDO3	Mezcla Edenor-ácido oleico	Mezclas del Cellesh 100, Cellesh 200 y cloruro cálcico	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de iones calcio (DCa) • Concentración de Cellesh 100 (CC1) • Concentración de Cellesh 200 (CC2)
6	EVOVFP	Mezcla Edenor-ácido oleico	Mezclas del Glucocon 650, Findet 1214N/23, Cellesh 100, Cellesh 200 y cloruro cálcico	<ul style="list-style-type: none"> • Fracciones másicas: Findet 1214N/23 (XF) Glucocon 650 (XG) Cellesh 100 (XC1) Cellesh 200 (XC2) • Temperatura (T) • Concentración total del detergente (CT).
7	EVOVF	Mezcla Edenor-ácido oleico	Mezclas del Glucocon 650, Findet 1214N/23, Cellesh 100 y cloruro cálcico	<ul style="list-style-type: none"> • Fracciones másicas: Findet 1214N/23 (XF) Glucocon 650 (XG) Cellesh 100 (XC1)
8	TRET	Trioleína	Enzima Lipolase 100L	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de enzima (Ce) • Temperatura (T)

4.1 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN SOBRE EL SISTEMA DE LAVADO

Para comprobar la sensibilidad del sistema de lavado frente a las distintas variables de operación se han llevado a cabo una serie de experimentos preliminares en los que se estudió el efecto de la agitación del baño de lavado (ABL), el caudal de recirculación del baño de lavado a través del relleno (Q), la temperatura (T), la presencia de tensioactivos y la concentración de tensioactivo (C).

En la Tabla IV.2 se muestran los valores de detergencia cuando se utiliza agua destilada como baño de lavado y a caudales de recirculación de 35, 40, 50 y 60 L/h.

En la Tabla IV.3 se estudia el efecto del caudal de recirculación del baño de lavado para una concentración de ácido oleico de 55 g/L, en presencia del tensioactivo Berol LFG61.

En la Tabla IV.4 se recopilan los valores de detergencia (De) obtenidos en función del tiempo de lavado (t), desarrollados en presencia y ausencia de agitación mecánica.

En la Tabla IV. 5 se recoge el efecto de la temperatura de operación sobre la detergencia. Los ensayos se llevaron a cabo a un caudal de recirculación de 50 L/h, sin agitación y con agua destilada como baño de lavado.

El efecto de la presencia de tensioactivo sobre la detergencia se observa en la Tabla IV.6, en los experimentos se emplearon el agua destilada y la disolución 0.2 % del tensioactivo Berol LFG 61 como baños de lavado. Las demás condiciones de operación (T, Q, ABL, etc.), fueron idénticas para ambos experimentos.

En la Tabla IV.7 se verifica la influencia de la concentración del tensioactivo Glucopon 650 para ensayos de lavado desarrollados a 45°C y con la mezcla Edenor-ácido oleico como suciedad.

Tabla IV.2 – Variación de la detergencia con el tiempo utilizando diferentes caudales de recirculación.

Suciedad: Ácido Oleico S (g/L): 36.2 Baño de lavado (BL): Agua destilada Temperatura (T, °C): 40 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): Cero					
Tiempo (min.)	Q (L/h)				
	35	40	50	60	
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	
0.5	---	25.56	---	---	
1.0	74.52	149.03	92.67	67.74	
1.5	---	155.81	---	---	
2.0	81.29	121.94	105.02	60.97	
2.5	---	81.29	---	---	
3.0	60.97	128.71	74.13	60.97	
4.0	67.74	88.07	92.67	60.97	
5.0	81.29	94.84	71.05	60.97	
6.0	94.84	---	98.85	---	
7.0	---	88.07	77.22	---	
8.0	81.54	---	77.22	54.19	
10.0	81.29	88.07	67.96	---	

Tabla IV.3 - Influencia del caudal de recirculación sobre la detergencia cuando se utiliza Berol LFG61 al 0.1%.

Suciedad: Ácido Oleico S (g/L): 55 Baño de lavado (BL): 1 g/L Berol LFG61 Temperatura (T, °C): 40 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 150 rpm			
Tiempo (min.)	Q (L/h)		
	36	72	
0.0	0.00	0.00	
0.3	27.75	---	
0.5	---	93.17	
0.7	33.30	---	
1.0	38.85	93.17	
1.5	---	98.33	
2.0	49.95	88.00	
3.0	49.95	93.17	
4.0	---	98.33	
5.0	49.95	88.00	
6.0	---	103.50	
7.0	---	103.50	
8.0	55.50	93.17	
10.0	55.50	98.33	

Tabla IV.4 - Influencia de la agitación en el tanque del baño de lavado sobre la detergencia.

Suciedad: Ácido Oleico S (g/L): 36.2 Baño de lavado (BL): Agua destilada Temperatura (T, °C): 40 Q (L/h): 60			
Tiempo (min.)	ABL (rpm)		
	0	150	
0.0	0.00	0.00	
1.0	51.21	57.00	
2.0	73.97	60.97	
3.0	68.28	60.97	
4.0	62.59	60.97	
5.0	---	60.97	
6.0	51.21	---	
8.0	45.52	54.19	

Tabla IV.5 - Influencia de la temperatura sobre la eficacia deterativa.

Suciedad: Ácido Oleico S (g/L): 17 Baño de lavado (BL): Agua destilada Q (L/h): 50 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): Cero			
Tiempo (min.)	T (°C)		
	40	50	
0.0	0.00	0.00	
0.5	28.45	---	
1.0	---	92.67	
1.5	51.21	---	
2.0	---	105.02	
3.0	56.90	74.13	
4.0	73.97	92.67	
5.0	56.90	71.05	
6.0	68.28	98.85	
7.0	---	77.22	
8.0	56.90	77.22	
10.0	62.59	67.96	

Tabla IV.6 – Efecto de la presencia del tensioactivo sobre la detergencia.

Suciedad: Ácido Oleico S (g/L): 17.37 Baño de lavado (BL): Agua destilada/disolución 2 g/L Berol LFG61 Temperatura (T, °C): 40 Q (L/h): 50 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): Cero			
Tiempo (min.)	C (g/L)		
	0	2	
0.0	0.00	0.00	
0.5	35.31	---	
1.0	---	94.84	
1.5	63.56	---	
2.0	---	94.84	
3.0	70.62	74.52	
4.0	91.80	74.52	
5.0	70.62	108.39	
6.0	84.74	94.84	
8.0	70.62	128.71	
10.0	77.68	108.39	

Tabla IV.7- Efecto de la concentración del Glucopon 650 sobre la detergencia.

Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): Glucopon 650 + cloruro cálcico Temperatura (T, °C): 45 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300 Dureza cálcica (mg/L CaCO₃): 450		
Experimento	C (g/L)	De (%)
1	0.00	74.46
2	0.07	94.66
3	0.14	98.03
4	0.30	102.68
5	1.00	101.22

4.2 MODELIZACIÓN DE LA DETERGENCIA CON ÁCIDO OLEICO COMO SUCIEDAD

Los ensayos de lavado desarrollados con ácido oleico fueron divididos en dos series de experimentos, según el caudal de recirculación del baño de lavado aplicado, en Diseño AO30 (30 L/h) y Diseño AO45 (45 L/h). Las variables de diseño en estos experimentos han sido la concentración de tensioactivo (en base logarítmica, $\ln C$), la concentración de suciedad (en base logarítmica, $\ln S$) y la temperatura (T).

En las Tablas IV.8 y IV.9 se presentan los principales resultados obtenidos en estos diseños; en ellas se muestra el número del experimento (No.Exp.), el orden de ejecución de los experimentos (Ord. Ej.), los valores de las variables de diseño (factores) y las ensayadas (variables decodificadas), además de los valores de detergencia obtenidos en los distintos ensayos. También se indican las condiciones de operación que se han mantenido constantes en los experimentos.

Tabla IV.8 - Diseño de experimentos AO30.

Diseño: AO30 Suciedad: Ácido Oleico Baño de lavado (BL): Berol LFG61 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300								
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño			Variables ensayadas			De (%)
		InS	InC	T	S (g/L)	C (g/L)	T (°C)	
1	12	2.30	-0.69	35.0	10.00	0.50	35.0	31.12
2	4	3.11	-0.69	35.0	22.50	0.50	35.0	84.93
3	14	2.30	0.69	35.0	10.00	2.00	35.0	40.32
4	6	3.11	0.69	35.0	22.50	2.00	35.0	74.66
5	11	2.30	-0.69	55.0	10.00	0.50	55.0	46.50
6	3	3.11	-0.69	55.0	22.50	0.50	55.0	96.13
7	17	2.30	0.69	55.0	10.00	2.00	55.0	47.55
8	7	3.11	0.69	55.0	22.50	2.00	55.0	96.44
9	16	2.02	0.00	45.0	7.60	1.00	45.0	30.87
10	2	3.39	0.00	45.0	29.60	1.00	45.0	98.90
11	9	2.71	-1.16	45.0	15.00	0.30	45.0	64.83
12	13	2.71	1.16	45.0	15.00	3.20	45.0	73.93
13	15	2.71	0.00	28.2	15.00	1.00	28.2	57.13
14	8	2.71	0.00	61.8	15.00	1.00	61.8	76.49
15	10	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	64.52
16	1	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	69.81
17	5	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	71.36
18	18	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	78.12

Tabla IV.9 - Diseño de experimentos AO45.

Diseño: AO45 Suciedad: Ácido Oleico Baño de lavado (BL): Berol LFG61 Q (L/h): 45 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300								
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño			Variables ensayadas			De (%)
		LnS	InC	T	S (g/L)	C (g/L)	T (°C)	
1	12	2.30	-0.69	35.0	10.00	0.50	35.0	57.89
2	4	3.11	-0.69	35.0	22.50	0.50	35.0	73.49
3	14	2.30	0.69	35.0	10.00	2.00	35.0	66.61
4	6	3.11	0.69	35.0	22.50	2.00	35.0	82.05
5	11	2.30	-0.69	55.0	10.00	0.50	55.0	85.79
6	3	3.11	-0.69	55.0	22.50	0.50	55.0	94.97
7	17	2.30	0.69	55.0	10.00	2.00	55.0	89.98
8	7	3.11	0.69	55.0	22.50	2.00	55.0	72.86
9	16	2.02	0.00	45.0	7.60	0.30	45.0	54.14
10	2	3.39	0.00	45.0	29.60	3.20	45.0	77.88
11	9	2.71	-1.16	45.0	15.00	1.00	45.0	64.17
12	13	2.71	1.16	45.0	15.00	1.00	45.0	76.72
13	15	2.71	0.00	28.2	15.00	1.00	28.2	78.27
14	8	2.71	0.00	61.8	15.00	1.00	61.8	88.81
15	10	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	86.02
16	1	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	78.43
17	5	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	81.61
18	18	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	75.10

4.3 MODELIZACIÓN DE LA DETERGENCIA CON LA MEZCLA EDENOR-ÁCIDO OLEICO COMO SUCIEDAD

Con el objeto de estudiar los efectos de distintos componentes de una formulación detergente y de las variables de proceso sobre la eliminación de la suciedad compuesta por la mezcla 26:74 Edenor-ácido oleico, se elaboraron tres series de experimentos (Diseños EDO1, EDO2 y EDO3). En las Tablas IV.10 a IV.13 se recopilan los resultados de estos tres diseños, indicándose el número del experimento (No.Exp.), el orden de ejecución de los experimentos (Ord. Ej.), los valores de las variables de diseño (factores) y las ensayadas (variables reales), los valores de la detergencia obtenidos, así como las condiciones de operación mantenidas en valores constantes.

En la Tabla IV.10 se recopilan los valores de detergencia correspondientes al Diseño EDO1, obtenidos en función de la concentración de tensioactivo (C), la concentración de suciedad (S) y la temperatura (T).

En la Tabla IV.11 se resumen los resultados del diseño EDO2, que utiliza como baño de lavado los agentes secuestrantes/dispersantes de iones calcio, Cellesh 100 y Cellesh 200. La abreviatura DCa se refiere a la concentración de iones calcio presentes en el baño de lavado (expresado en terminos de mg/L de CaCO₃), C1 y C2 son las concentraciones de los secuestrantes Cellesh 100 y Cellesh 200.

En la Tabla IV.12 se recopilan los valores de detergencia alcanzados cuando se utilizan diferentes disoluciones de los tensioactivos Glucocon 650, Findet 1214N/23 y ácido dodecilbenceno sulfonato (LAS) y del secuestrante Cellesh 100, en la presencia de iones calcio (450 mg/L CaCO₃).

En la Tabla V.13 se presentan los resultados referentes al diseño EDO3, donde se estudió la influencia de la concentración total del detergente (CT), la fracción másica de Glucocon 650 en la mezcla (XG) y el caudal de recirculación (Q). Las demás abreviaturas son CF y CG, utilizadas para indicar las concentraciones de los tensioactivos Findet 1214N/23 y Glucocon 650 en el baño de lavado.

Tabla IV.10 - Diseño de experimentos EDO1.

Diseño: EDO1 Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico Baño de lavado (BL): Berol LFG61 Q (L/h): 45 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300								
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño			Variables ensayadas			De (%)
		LnS	InC	T	S (g/L)	C (g/L)	T (°C)	
1	8	2.30	-0.69	35.0	10.00	0.50	35.0	50.04
2	16	3.11	-0.69	35.0	22.50	0.50	35.0	84.81
3	9	2.30	0.69	35.0	10.00	2.00	35.0	64.92
4	18	3.11	0.69	35.0	22.50	2.00	35.0	89.04
5	2	2.30	-0.69	55.0	10.00	0.50	55.0	82.17
6	10	3.11	-0.69	55.0	22.50	0.50	55.0	81.40
7	1	2.30	0.69	55.0	10.00	2.00	55.0	66.34
8	14	3.11	0.69	55.0	22.50	2.00	55.0	75.87
9	7	2.02	0.00	45.0	7.60	0.30	45.0	53.32
10	3	3.39	0.00	45.0	29.60	3.20	45.0	88.44
11	12	2.71	-1.16	45.0	15.00	1.00	45.0	96.62
12	6	2.71	1.16	45.0	15.00	1.00	45.0	86.66
13	15	2.71	0.00	28.2	15.00	1.00	28.2	3.86
14	13	2.71	0.00	61.8	15.00	1.00	61.8	80.10
15	17	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	80.50
16	4	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	79.40
17	11	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	78.40
18	5	2.71	0.00	45.0	15.00	1.00	45.0	79.90

Tabla IV.11 - Diseño de experimentos EDO2.

Diseño: EDO2 Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico Baño de lavado (BL): Cellesh 100 + Cellesh 200 + Cloruro cálcico Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300								
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño			Variables ensayadas			De (%)
		InC1	InC2	DCa	C1 (g/L)	C2 (g/L)	DCa (mg/L)	
1	3	-1.03	-1.03	200.0	0.36	0.36	200.0	61.64
2	7	-0.36	-1.03	200.0	0.70	0.36	200.0	46.45
3	8	-1.03	-0.36	200.0	0.36	0.70	200.0	53.67
4	9	-0.36	-0.36	200.0	0.70	0.70	200.0	42.16
5	16	-1.03	-1.03	400.0	0.36	0.36	400.0	35.15
6	11	-0.36	-1.03	400.0	0.70	0.36	400.0	49.40
7	15	-1.03	-0.36	400.0	0.36	0.70	400.0	40.88
8	4	-0.36	-0.36	400.0	0.70	0.70	400.0	55.15
9	8	-1.26	-0.69	300.0	0.28	0.50	300.0	43.13
10	2	-0.13	-0.69	300.0	0.88	0.50	300.0	53.47
11	6	-0.69	-1.26	300.0	0.50	0.28	300.0	56.98
12	18	-0.69	-0.13	300.0	0.50	0.88	300.0	39.15
13	13	-0.69	-0.69	131.8	0.50	0.50	131.8	59.35
14	12	-0.69	-0.69	468.2	0.50	0.50	468.2	36.18
15	10	-0.69	-0.69	300.0	0.50	0.50	300.0	70.95
16	17	-0.69	-0.69	300.0	0.50	0.50	300.0	72.40
17	5	-0.69	-0.69	300.0	0.50	0.50	300.0	63.35

Tabla IV.12 - Ensayos de lavado utilizando diferentes baños de lavado.

Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): GlucoPON 650, Findet 1214N/23, Cellesh 100, LAS Temperatura (T, °C): 45 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300			
No. Exp.	Baño de lavado	CT (g/L)	De (%)
14	Agua + 450 mg CaCO ₃ /L	0.0	74.23
15	Findet 1214N/23 + 450 mg CaCO ₃ /L	0.5	70.94
16	Findet 1214N/23 + 450 mg CaCO ₃ /L	1.0	84.97
17	Findet 1214N/23 + 450 mg CaCO ₃ /L	2.0	92.82
18	GlucoPON 650 + 450 mg CaCO ₃ /L	0.07	87.59
19	GlucoPON 650 + 450 mg CaCO ₃ /L	0.14	93.26
20	GlucoPON 650 + 450 mg CaCO ₃ /L	0.30	100.00
21	Cellesh 100 + 450 mg CaCO ₃ /L	1.00	87.20
22	LAS + 450 mg CaCO ₃ /L	1.00	94.94

Tabla IV.13 - Diseño de experimentos EDO3.

Diseño: EDO2 Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico Baño de lavado (BL): Findet 1214N/23 + Glucocon 650 Temperatura (T,°C): 45 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300								
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño*			Variables ensayadas			De (%)
		InC	CG	Q	CG (g/L)	CF (g/L)	Q (L/h)	
1	1	1.00	0.50	35.0	0.50	0.50	35.0	84.26
2	7	1.00	0.50	35.0	0.50	0.50	35.0	81.57
3	4	1.00	0.50	35.0	0.50	0.50	35.0	80.38
4	9	1.00	0.50	35.0	0.50	0.50	35.0	78.87
5	8	1.00	0.08	35.0	0.08	0.92	35.0	90.43
6	5	1.00	0.92	35.0	0.92	0.08	35.0	95.11
7	10	0.42	0.50	35.0	0.21	0.21	35.0	77.75
8	3	2.36	0.50	35.0	1.18	1.18	35.0	80.33
9	18	1.00	0.50	24.6	0.50	0.50	24.6	92.93
10	16	1.00	0.50	43.4	0.50	0.50	43.4	93.70
11	13	1.65	0.25	30.0	0.41	1.24	30.0	84.82
12	6	0.60	0.25	30.0	0.15	0.45	30.0	84.00
13	17	0.60	0.25	40.0	0.15	0.45	40.0	86.31
14	14	1.65	0.25	40.0	0.41	1.24	40.0	80.04
15	12	1.65	0.75	40.0	1.24	0.41	40.0	94.72
16	2	0.60	0.75	40.0	0.45	0.15	40.0	93.22
17	15	1.65	0.75	30.0	1.24	0.41	30.0	95.51
18	11	0.60	0.75	30.0	0.45	0.15	30.0	77.66

4.4 DISEÑO DE MEZCLAS PARA FORMULACIÓN ÓPTIMA DE LAVADO

Con el objeto de optimizar los componentes de una formulación detergente compuesta por agentes secuestrantes de iones y tensioactivos para cada conjunto de valores de las variables de proceso (dureza cálcica y concentración total del detergente), se desarrollaron 32 experimentos de lavado. Dichos ensayos fueron planificados según la metodología del diseño de experimentos (diseños de mezclas con variables de proceso) y agrupados en el diseño EDOVFP.

También se elaboró un nuevo diseño titulado EDOVF, en el que se modificó la composición de la formulación detergente, Cellesh 100, Findet 1214N/23 y Glucocon 650 y se determinó la eficacia del lavado.

A continuación, en la Tabla IV.14, se presentan los porcentuales de detergencia alcanzados en el diseño EDOVFP para los distintos valores de las variables de formulación (fracción másica del Glucocon 650, XG, fracción másica del Findet 1214N/23, XF, fracción másica del Cellesh 100, XC1, fracción másica del

Cellesh 200, XC2), y de proceso (dureza cálcica, DCa, y concentración total del detergente, C).

En la Tabla IV.15 se muestran los resultados obtenidos en el diseño EDOVF, al modificarse las fracciones másicas del Glucocon 650, Findet 1214N/23 y Cellesh 100.

Tabla IV.14 - Diseño de mezclas con variables de proceso EDOVFP.

Diseño: EDOVFP Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): Findet 1214N/23 + Glucocon 650 + Cellesh 100 + Cellesh 200 + Cloruro cálcico. Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300								
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño						De (%)
		C (g/L)	DCa (mg/L)	XG	XF	XC2	XC1	
1	7	1	300	0.250	0.250	0.000	0.500	80.67
2	32	1	300	0.500	0.250	0.000	0.250	76.58
3	29	1	300	0.250	0.500	0.000	0.250	92.44
4	13	1	300	0.250	0.250	0.250	0.250	70.89
5	30	1	300	0.250	0.417	0.000	0.333	87.37
6	6	1	300	0.250	0.250	0.083	0.417	79.57
7	22	2	300	0.250	0.250	0.000	0.500	82.00
8	5	2	300	0.500	0.250	0.000	0.250	73.50
9	21	2	300	0.250	0.500	0.000	0.250	74.80
10	31	2	300	0.250	0.250	0.250	0.250	76.13
11	15	2	300	0.250	0.333	0.167	0.250	74.01
12	27	1	600	0.250	0.250	0.000	0.500	74.31
13	19	1	600	0.500	0.250	0.000	0.250	78.45
14	28	1	600	0.250	0.500	0.000	0.250	89.93
15	12	1	600	0.250	0.250	0.250	0.250	68.52
16	8	1	600	0.417	0.250	0.000	0.333	78.28
17	4	2	600	0.250	0.250	0.000	0.500	79.34
18	14	2	600	0.500	0.250	0.000	0.250	80.08
19	9	2	600	0.250	0.500	0.000	0.250	75.26
20	3	2	600	0.250	0.250	0.250	0.250	80.30

Cont. Tabla IV.14

No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño						De (%)
		C (g/L)	DCa (mg/L)	XG	XF	XC2	XC1	
21	26	2	600	0.333	0.417	0.000	0.250	78.81
22	11	1	450	0.417	0.333	0.000	0.250	78.82
23	17	1	450	0.250	0.417	0.083	0.250	83.04
24	23	2.0	450	0.250	0.333	0.000	0.417	76.51
25	2	2.0	450	0.333	0.250	0.167	0.250	76.30
26	16	1.5	300	0.333	0.250	0.000	0.417	77.39
27	10	1.5	600	0.250	0.250	0.167	0.333	72.85
28	18	1.5	600	0.417	0.250	0.083	0.250	78.00
29	25	1.5	450	0.313	0.313	0.063	0.313	76.62
30	1	1.5	450	0.313	0.313	0.063	0.313	78.84
31	24	1.5	450	0.313	0.313	0.063	0.313	76.00
32	20	1.5	450	0.313	0.313	0.063	0.313	75.92

Tabla IV.15 - Diseño de mezclas EDOVF.

Diseño: EDOVF Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): Glucopon 650 + Findet 1214N/23 + Cellesh 100 + Cellesh 200 + cloruro cálcico (450 mg/L) Temperatura (T,°C): 45 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300								
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables de diseño			Variables ensayadas			De (%)
		XG	XF	XC1	CG (g/L)	CF (g/L)	CC1 (g/L)	
1	12	0.25	0.75	0.00	0.25	0.75	0.00	93.55
2	6	0.25	0.45	0.30	0.25	0.45	0.30	92.13
3	11	0.25	0.45	0.30	0.25	0.45	0.30	86.34
4	2	0.20	0.80	0.00	0.20	0.80	0.00	89.01
5	4	0.00	0.80	0.20	0.00	0.80	0.20	61.36
6	1	0.00	0.70	0.30	0.00	0.70	0.30	78.81
7	9	0.25	0.60	0.15	0.25	0.60	0.15	93.14
8	5	0.10	0.80	0.10	0.10	0.80	0.10	79.47
9	7	0.12	0.58	0.30	0.12	0.58	0.30	100.02
10	3	0.14	0.70	0.16	0.14	0.70	0.16	82.64
11	10	0.14	0.70	0.16	0.14	0.70	0.16	84.00
12	8	0.14	0.70	0.16	0.14	0.70	0.16	83.58

4.5 ENSAYOS CINÉTICOS DE LAVADO

Con el objeto de adquirir una mayor comprensión del fenómeno detergente se realizaron ensayos en el dispositivo BSF en los que se tomaron muestras del baño a distintos tiempos del lavado. Los efectos de la temperatura, concentración de tensioactivo (C) y suciedad (S) sobre la detergencia fueron estudiados utilizando la suciedad Edenor-ácido oleico.

En las Tablas IV.16 y IV.17 se recopilan los valores de detergencia medios alcanzados a los distintos tiempos de lavado al variar la concentración de los tensioactivos Findet 1214N/23 (0.1 a 3.0 g/L) y Glucocon 650 (0.05 a 0.30 g/L).

En las Tablas IV.18 y IV.19 se presentan las cinéticas de lavado obtenidas bajo diferentes concentraciones de la suciedad para los tensioactivos Findet 1214N/23 y Glucocon 650, respectivamente.

En las Tablas IV.20 y IV.21 se muestran los valores de detergencia obtenidos en los ensayos de lavado realizados con Findet 1214/23 y Glucocon 650 a temperaturas de operación comprendidas entre 40 y 55°C. En la Tabla IV.22 se presenta el efecto de la temperatura sobre los ensayos realizados con agua destilada como baño de lavado.

Tabla IV.16 - Variación de la detergencia con el tiempo para ensayos de lavado realizados con distintas concentraciones de Findet 1214N/23.

Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): Findet 1214N/23 Temperatura (T, °C): 40 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300					
Tiempo (min.)	Concentración de tensioactivo (g/L)				
	0.10	0.14	0.30	2.40	3.00
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	44.61	50.44	48.45	42.61	47.43
1.0	57.40	52.59	57.29	72.11	68.60
1.5	65.18	60.12	60.97	80.89	70.89
2.0	65.51	66.95	64.65	82.74	71.65
3.0	70.47	68.71	68.33	83.12	76.61
5.0	72.86	72.88	76.41	83.49	79.20
7.0	74.56	76.10	74.20	83.49	80.30
10.0	75.99	77.55	76.41	84.60	81.31

Tabla IV.17 - Variación de la detergencia con el tiempo para ensayos de lavado realizados con distintas concentraciones de Glucopon 650.

Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico				
S (g/L): 15				
Baño de lavado (BL): Glucopon 650				
Temperatura (T, °C): 40				
Q (L/h): 30				
Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tiempo (min.)	Concentración de tensioactivo (g/L)			
	0.05	0.10	0.14	0.30
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	45.30	49.54	51.52	58.80
1.0	67.84	73.97	78.87	84.21
1.5	73.98	78.54	84.37	---
2.0	78.49	80.28	82.28	92.42
3.0	81.00	84.72	88.89	93.17
5.0	81.00	81.02	89.60	93.17
7.0	81.00	83.75	89.60	88.69
10.0	80.24	80.02	89.60	90.18

Tabla IV.18 - Variación de la detergencia con el tiempo para ensayos de lavado con 0.1 g/L de Findet 1214N/23 y distintas concentraciones de suciedad.

Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico				
Baño de lavado (BL): 0.1 g/L Findet 1214N/23				
Temperatura (T, °C): 40				
Q (L/h): 30				
Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tiempo (min.)	Concentración de suciedad (g/L)			
	10	15	20	22
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	49.36	49.36	44.63	41.53
1.0	50.89	56.58	62.08	62.18
1.5	52.43	60.96	76.16	72.47
2.0	57.65	63.39	83.38	76.97
3.0	64.36	70.47	83.95	81.38
5.0	67.67	72.86	83.84	82.17
7.0	68.78	74.56	83.38	85.20
10.0	71.04	75.99	83.38	84.69

Tabla IV.19 - Variación de la detergencia con el tiempo para ensayos de lavado con 0.1 g/L de Glucopon 650 y distintas concentraciones de suciedad.

Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico Baño de lavado (BL): 0.1 g/L Glucopon 650 Temperatura (T, °C): 40 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tiempo (min.)	Concentración de suciedad (g/L)			
	10	15	20	22
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	53.62	49.54	51.00	56.39
1.0	71.73	73.97	72.42	68.52
1.5	79.28	78.54	71.95	75.21
2.0	80.87	80.28	85.55	90.13
3.0	81.00	84.72	85.53	87.34
5.0	82.01	81.02	89.22	88.29
7.0	80.87	83.75	88.94	88.82
10.0	80.87	80.02	88.94	90.62

Tabla IV.20 – Variación de la detergencia con el tiempo para ensayos de lavado con 0.1 g/L de Findet 1214N/23 y distintas temperaturas.

Suciedad (S): Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): 0.1 g/L Findet 1214N/23 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tiempo (min.)	Temperatura (°C)			
	40	45	50	55
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	49.36	70.38	79.81	73.46
1.0	56.58	68.89	71.51	72.43
1.5	60.96	70.38	---	70.48
2.0	63.39	71.98	75.92	73.46
3.0	70.47	73.12	78.62	71.23
5.0	72.86	72.07	79.75	74.20
7.0	74.56	74.35	76.04	71.97
10.0	75.99	71.31	76.04	74.20

Tabla IV.21 - Variación de la detergencia con el tiempo para ensayos de lavado con 0.1 g/L de Glucopon 650 y distintas temperaturas.

Suciedad (S): Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): 0.1 g/L Glucopon 650 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tiempo (min.)	Temperatura (°C)			
	40	45	50	55
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	49.54	71.11	80.71	80.74
1.0	73.97	82.51	---	82.73
1.5	78.54	83.67	83.28	83.88
2.0	80.28	86.68	84.59	---
3.0	84.72	88.19	85.12	86.17
5.0	81.02	88.17	85.86	86.94
7.0	83.75	86.26	86.60	87.32
10.0	80.02	87.79	84.72	88.47

Tabla IV.22 - Variación de la detergencia con el tiempo para ensayos de lavado con agua destilada y distintas temperaturas.

Suciedad: Mezcla Edenor-Ácido Oleico S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): Agua destilada Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tiempo (min.)	Temperatura (°C)			
	40	45	50	55
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.5	32.32	73.61	77.81	80.89
1.0	51.00	68.36	67.92	76.59
1.5	58.37	64.88	67.92	70.59
2.0	60.23	64.88	64.88	67.09
3.0	65.86	64.88	64.88	64.46
5.0	64.88	57.27	64.88	62.92
7.0	69.10	53.47	57.27	60.66
10.0	64.10	54.88	53.47	59.89

4.6 ENSAYOS CON LA ENZIMA LIPOLASE 100L

4.6.1 Diseño Factorial con Trioleína y Enzima Lipolase 100L

Se realizó un diseño factorial empleando la trioleína como suciedad y la enzima Lipolase 100L, lipasa que hidroliza la grasa para liberar ácido oleico y diglicéridos, como baño de lavado. En la Tabla IV.23 se recopilan los valores experimentales alcanzados para las variables respuestas, concentración de ácido oleico (Co) y detergencia. Los valores ensayados de los factores concentración de enzima (Ce) y temperatura (T) se establecen con base a la metodología de los diseños factoriales (BOX *et al.*, 1978), correspondiendo a los niveles habitualmente encontrados en las situaciones prácticas.

Tabla IV.23 - Matriz de experiencias y resultados experimentales del diseño TRET.

Diseño: TRET Suciedad: Trioleína S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): Enzima Lipolase 100L Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300					
No. Exp.	Ord. Ej.	Variables ensayadas		Variables Respuestas	
		Ce (g/L)	T (°C)	De (%)	Co (g/L)
1	1	0.0	40	18.18	0.04
2	5	0.1	40	70.17	0.26
3	3	0.2	40	62.26	0.50
4	10	0.0	45	32.52	0.05
5	7	0.1	45	46.08	0.36
6	12	0.2	45	69.11	0.72
7	9	0.0	50	39.64	0.14
8	13	0.1	50	72.36	0.56
9	11	0.2	50	86.39	0.83
10	6	0.1	45	48.63	0.39
11	2	0.1	45	54.71	0.36
12	4	0.1	45	52.50	0.39
13	8	0.0	45	29.05	0.13

4.6.2 Cinética de Lavado con la Enzima Lipolase 100L en el Sistema BSF

En la Tabla IV.24 se presentan los resultados de hidrólisis enzimática de trioleína con la enzima Lipolase 100L en el sistema de lavado BSF. Para cada experimento se ha modificado la concentración de enzima (Ce) y la temperatura de lavado y se ha seguido la cinética de lavado evaluando la concentración de ácido oleico (Co) con el tiempo de lavado hasta los 10 minutos.

Tabla IV.24 - Variación de la concentración de ácido oleico con el tiempo para ensayos de lavado realizados con distintas concentraciones de Lipolase 100L y temperaturas de lavado.

Suciedad: Trioleína S (g/L): 15 Baño de lavado (BL): Lipolase 100L Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300						
Ce (g/L)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
T (°C)	40	45	50	40	45	45
t (min.)	Co (g/L)					
0	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
1	0.12	0.12	0.12	0.17	0.12	0.14
2	0.12	0.15	0.18	0.22	0.21	0.18
3	0.11	0.19	0.20	0.29	0.22	0.26
5	0.09	0.16	0.19	0.30	0.26	0.29
7	0.09	0.21	0.11	0.34	0.27	0.34
8	0.07	0.12	0.10	0.34	0.32	0.37
10	0.04	0.05	0.14	0.36	0.36	0.39
Ce (g/L)	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
T (°C)	45	45	50	40	45	50
0	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
1	0.14	0.12	0.17	0.19	0.17	0.17
2	0.20	0.20	0.22	0.22	0.23	0.29
3	0.21	0.21	0.24	0.26	0.28	0.33
4	0.25	0.28	0.37	0.38	0.37	0.33
5	0.33	0.29	0.44	0.40	0.50	0.51
7	0.33	0.35	0.53	0.46	0.63	0.58
10	0.39	0.38	0.56	0.51	0.72	0.83

4.6.3 Formulaciones Enzimáticas con la Enzima Lipolase 100L y Tensioactivos

En las Tablas IV.25 y IV.26 se muestran los resultados experimentales de detergencia obtenidos tras 10 minutos de lavado, cuando se utilizan diferentes tensioactivos no iónicos: Glucopon 215 (G215), Glucopon 600 (G600), Glucopon 650 (G650), Findet 10/18 (F10/18), Findet 10/15 (F10/15), Findet 1214N/23 (F1214N/23), Nonilfenol etoxilado (NF) y un tensioactivo aniónico, el ácido dodecilbenceno sulfonato lineal (LAS), en ausencia y en presencia de la enzima Lipolase 100 (E).

También se muestran en estas tablas el diámetro medio de las gotas de grasa en el baño de lavado después de cada experimento (Diámetro de Sauter). En dichas tablas se ha indicado el volumen de la disolución del producto comercial Dow Corning® DSP Antifoam Emulsion (Dow Corning Corp.) al 1% añadido en cada ensayo para evitar la formación de espumas en el dispositivo BSF.

Tabla IV.25 - Experimentos de lavado con trioleína y diferentes tensioactivos.

Suciedad: Trioleína S (g/L): 15 g/L Baño de lavado (BL): 1 g/L tensioactivos + Antiespumante 1% Temperatura (T, °C): 45 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tensioactivo	Baño de lavado		Variables de Respuesta	
	Antiespumante 1% (mL)	De (%)	Diámetro de Sauter (µm)	
G215	3	57.72	18.52	
G600	10	98.78	15.50	
G650	8	94.76	19.70	
F10/18	4	82.24	9.22	
F10/15	0	85.59	14.80	
F1214N/23	0	87.47	14.99	
NF	2	97.43	9.56	
LAS	0	89.44	8.32	

Tabla IV.26 - Experimentos de lavado con trioleína, diferentes tensioactivos y la enzima Lipolase 100L.

Suciedad: Trioleína S (g/L): 15 g/L Baño de lavado (BL): 1 g/L tensioactivos + Antiespumante 1% + 0.1 g/L de enzima Lipolase 100L Temperatura (T, °C): 45 Q (L/h): 30 Agitación baño de lavado (ABL, rpm): 300				
Tensioactivo	Baño de lavado		Variables de Respuesta	
	Ce (g/L)	Antiespumante 1% (mL)	De (%)	Ds (µm)
G215	0.1	3	62.07	16.96
G600	0.1	10	100.00	16.37
G650	0.1	8	100.00	15.63
F10/18	0.1	4	85.60	8.97
F10/15	0.1	0	98.19	14.14
F1214N/23	0.1	0	94.63	14.21
NF	0.1	2	99.54	10.07
LAS	0.1	0	100.00	8.06

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se procede a la discusión de los resultados experimentales que han sido presentados en el apartado 4 de esta Memoria. Se analizan los datos obtenidos y se desarrollan los modelos cinéticos utilizados para la interpretación de los mismos.

5.1 RESPUESTA DEL SISTEMA DE LAVADO A LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Una vez diseñado el sistema de lavado que se muestra en el apartado 3.2, se hace necesario evaluar la respuesta del sistema para, por un lado, acotar el rango de utilización de las diferentes variables ensayadas y por otro, evaluar su aplicación en el desarrollo de formulaciones detergentes para suciedades grasas; en este sentido se evaluó la detergencia en función del tiempo de lavado modificando diferentes variables: agitación del baño de lavado (ABL), caudal de recirculación (Q), el efecto de la presencia de tensioactivos en el sistema y la temperatura (T), fundamentalmente.

En la Figura V.1 se representa el efecto del caudal de recirculación del baño sobre la eficacia detergente, para ensayos realizados en ausencia de agitación y utilizando agua destilada (A) como baño de lavado (datos recogidos en la Tabla IV.2).

Se observa en la Figura V.1 como al aumentar el caudal de recirculación se propicia una mayor agitación y homogeneización de los constituyentes en el baño. La dispersión a caudales bajos y sin agitación en el tanque de almacenamiento del baño de lavado es por otra parte importante; las curvas muestran una gran variación en la respuesta, lo que indica que el sistema no opera en régimen de mezcla perfecta, haciendo necesario mantener una buena agitación en el baño para poder modificar el caudal de recirculación y observar el efecto de esta variable.

En la Figura V.2 se representan los resultados de detergencia en función del tiempo de lavado utilizando una disolución de Berol LFG61 (B) como baño de lavado, caudales de recirculación de 36 y 72 L/h (datos recopilados en la Tabla IV.3) y una concentración de ácido oleico (S) de 55 g/L.

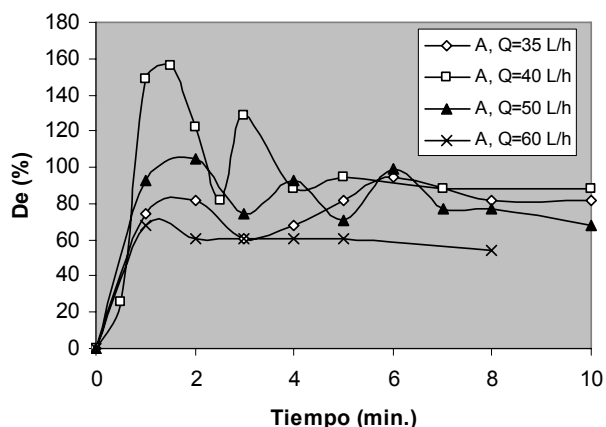


Figura V.1 – Variación de la detergencia frente al tiempo utilizando distintos caudales de recirculación, agua destilada como baño de lavado y ácido oleico como suciedad ($T = 40^{\circ}\text{C}$, $S = 36.2 \text{ g/L}$, $\text{ABL} = 0 \text{ rpm}$).

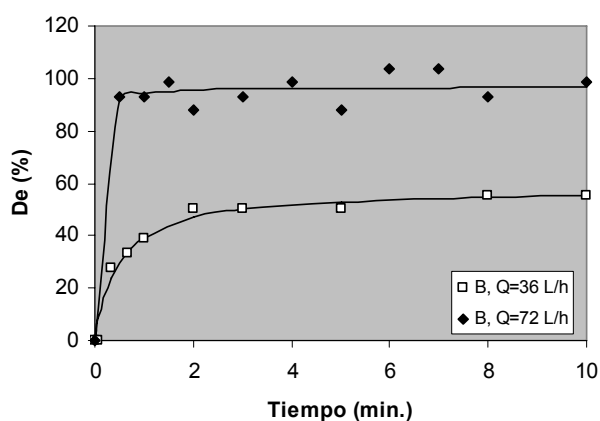


Figura V.2 - Influencia del caudal sobre la detergencia a 40°C utilizando ácido oleico como suciedad ($T = 40^{\circ}\text{C}$, $S = 55 \text{ g/L}$, Berol LFG61 0.1% y $\text{ABL} = 150 \text{ rpm}$).

Como se observa en esta figura, cuanto mayor es el caudal de recirculación, mayor es el valor de la detergencia. Para un caudal de 32 L/h , el valor máximo de detergencia es de 55% , que se alcanza a los dos minutos iniciales del ensayo; para el caudal de 72 L/h , el sistema se estabiliza en menos de un minuto, alcanzando prácticamente el 100% de detergencia. De estos resultados se deduce que para caudales de recirculación altos, el mecanismo principal de eliminación de la suciedad es el arrastre mecánico y no las propiedades deterativas del baño de lavado. Se

aprecia claramente que un caudal de recirculación de 72 L/h resulta ser demasiado elevado, por lo que no sería adecuado para desarrollar una formulación detergente.

En la Figura V.3 se observa el efecto de la agitación del baño de lavado (Tabla IV.4) cuando se utiliza el ácido oleico como suciedad. La presencia de agitación conlleva una menor dispersión de los resultados experimentales, consiguiendo un acercamiento al comportamiento de mezcla perfecta en el tanque de agitación. En el caso del ensayo que se realizó con una velocidad de agitación de 150 rpm, a partir de los 2 minutos de lavado (aproximadamente) el sistema alcanza un valor prácticamente constante. En el intervalo 5 – 8 minutos, existe una ligera disminución de la suciedad disponible en el baño debido a la redeposición de la suciedad sobre el relleno y superficies de la instalación por donde circula el baño de lavado.

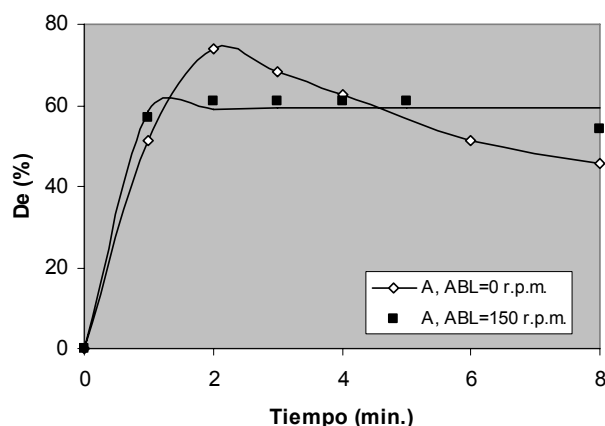


Figura V.3 - Influencia de la agitación sobre la detergencia en ensayos realizados con ácido oleico como suciedad y agua destilada como baño de lavado ($T = 40^{\circ}\text{C}$ y $Q = 60 \text{ L/h}$, $S = 36.2 \text{ g/L}$).

Con relación al efecto de la temperatura del proceso de lavado, se realizaron ensayos sin agitación, lo que determina una menor homogenización de las muestras analizadas (véase Tabla IV.5). Como baño de lavado se utilizó agua destilada y se mantuvieron constantes las demás condiciones experimentales.

La Figura V.4 muestra que el aumento de la temperatura influye de forma positiva sobre la detergencia, aumentando la cantidad de suciedad eliminada hacia el baño de lavado.

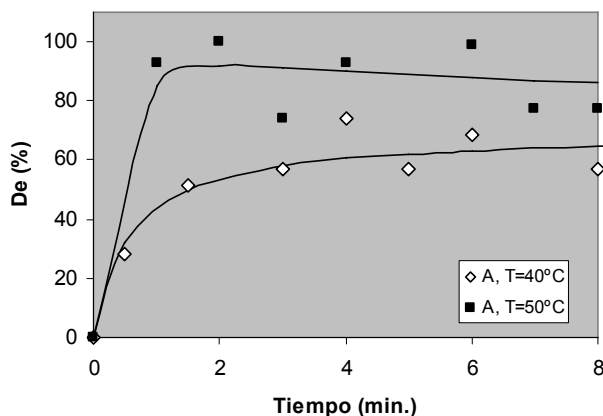


Figura V.4 - Influencia de la temperatura en el proceso de lavado utilizando ácido oleico como suciedad ($Q = 50$ L/h, $S = 17$ g/L, $ABL = 0$ rpm, baño de lavado: agua destilada).

En la Figura V.5 se representan los resultados obtenidos en un proceso de lavado realizado en las mismas condiciones experimentales (T , Q , S) utilizando agua destilada y una disolución del tensioactivo Berol LFG61 al 0.2%, como baños de lavado (véase Tabla IV.6). Al comparar los dos ensayos se aprecia, a pesar de la dispersión existente por tratarse de experimentos realizados con agitación del baño de lavado, que la eliminación de suciedad grasa cuando se emplea tensioactivo es superior a la obtenida en los ensayos cuyo baño de lavado está compuesto sólo por agua destilada. De este modo se comprueba la capacidad del dispositivo experimental para detectar las variaciones en la detergencia con la presencia de tensioactivo.

En la Figura V.6 se representa la variación de la detergencia con la concentración del tensioactivo Glucopton 650 en los ensayos de lavado realizados a 45°C utilizando la mezcla (26:74) Edenor-ácido oleico como suciedad (datos recopilados en la Tabla IV.7). En esta figura se observa que la detergencia aumenta con la concentración de tensioactivo hasta que se utilizan valores próximos de la

concentración micelar crítica (CMC), concentración a partir de la cual la variación de la detergencia es muy pequeña.

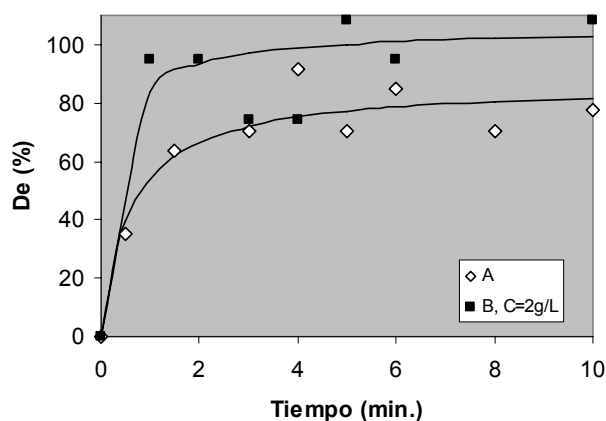


Figura V.5 - Influencia del tensioactivo sobre la detergencia utilizando ácido oleico como suciedad ($Q = 50$ L/h, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $S = 17.37$ g/L, $ABL = 0$ rpm).

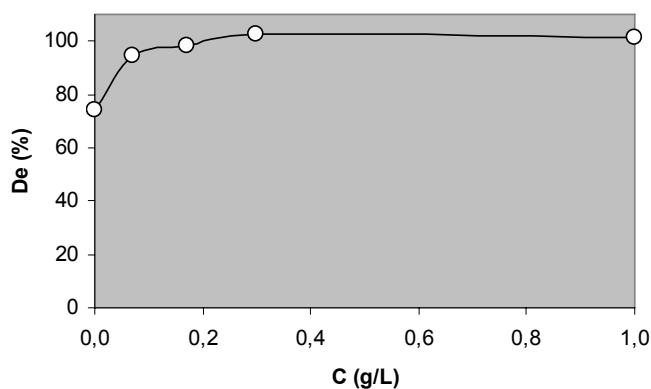


Figura V.6 - Influencia de la concentración de tensioactivo sobre la detergencia utilizando la mezcla Edenor-ácido oleico ($Q = 30$ L/h, $T = 45^{\circ}\text{C}$, $S = 15$ g/L, $ABL = 300$ rpm).

De los resultados obtenidos en estos experimentos iniciales se pone de manifiesto que el dispositivo experimental ideado, BSF, responde a los cambios de temperatura, caudal, composición del baño de lavado y condiciones de agitación del sistema. Esto determina la viabilidad de su utilización para la determinación de la

eficacia de distintas formulaciones tensioactivas para la limpieza de superficies duras y diferentes tipos de suciedades.

Por otra parte, al permitir evaluar la suciedad eliminada en función del tiempo de lavado, el dispositivo puede ser utilizado para investigar y profundizar sobre los diferentes mecanismos de lavado que determinan distintos modelos para la detergencia y que pueden ser aplicados en el diseño de dispositivos de lavado y de formulaciones de limpieza de superficies duras.

Analizando los resultados obtenidos se puede decir que la agitación es un factor importante en el sistema de lavado así como el caudal de circulación del baño de lavado a través del relleno, ya que permite una mejor distribución y arrastre de la suciedad en el sistema respectivamente, lo que lleva a una mejor representación y estudio del fenómeno detergente. Del mismo modo, la presencia de agente tensioactivo y el aumento de temperatura de lavado son variables a tener en cuenta en el proceso.

Otro aspecto importante en la utilización del dispositivo experimental ideado es que el proceso de lavado se realiza en un tiempo de aproximadamente 3 minutos. La evaluación de la detergencia, definida como el porcentaje de masa de suciedad extraída de la superficie del sustrato hasta los tres minutos, puede servir de parámetro de comparación entre diferentes experimentos de lavado. Por otra parte, el hecho de que el proceso detergente tenga lugar fundamentalmente durante los 3 primeros minutos supone una ventaja puesto que la mayoría de los procesos de lavado a nivel industrial deben realizarse en tiempos cortos, próximos a los 5 minutos (NOVO, 2004).

Dicha constatación indica que el dispositivo BSF se hace especialmente útil para el desarrollo de formulaciones detergentes en procesos de lavado a nivel industrial para los que son necesarios formular productos que logren una limpieza eficaz en cortos intervalos de tiempo.

5.2 DISEÑOS DE EXPERIMENTOS UTILIZANDO BEROL COMO TENSIOACTIVO EN EL BAÑO DE LAVADO

El tensioactivo comercial Berol LFG61 fue utilizado en tres diseños de experimentos planificados de acuerdo con la metodología de la superficie de respuesta. Los diseños AO30 y AO45 se llevaron a cabo a caudales de recirculación de 30 y 45 L/h, respectivamente, y se utilizó el ácido oleico como suciedad. Por otra parte, el diseño EDO1 se desarrolló a un caudal de recirculación constante de 45 L/h utilizando como suciedad la mezcla Edenor y ácido oleico (26:74%). En estos tres diseños se modificaron las variables de diseño (factores): logaritmo neperiano de la concentración de tensioactivo ($\ln C$), logaritmo neperiano de la concentración de suciedad ($\ln S$) y temperatura (T), bajo el mismo rango experimental. En este sentido, cabe destacar que se decidió estudiar la concentración de suciedad y de tensioactivo a través de funciones logarítmicas, puesto que ambas variables presentan una gran influencia sobre la detergencia en un intervalo dado, a partir del cual permanecen prácticamente constantes (LINDGREN *et al.*, 1996).

5.2.1 Efecto del Caudal de Recirculación (Diseños AO30 y AO45)

Los resultados obtenidos de detergencia para los diseños AO30 y AO45 están tabulados en las Tablas IV.8 y IV.9 respectivamente y las condiciones experimentales de estos dos diseños se han descrito en el apartado 3.8.2.

5.2.1.1 Análisis Estadístico

Los resultados experimentales se procesaron mediante el programa Modde 6.0 obteniéndose las funciones polinómicas presentadas en la Tabla V.1, expresadas en función de las variables de diseño (valores codificados) y de las variables experimentales ensayadas (valores reales).

Se observa en la Tabla V.1 que los coeficientes de las funciones polinómicas son similares para ambos diseños, si bien el coeficiente de determinación (R^2) del

diseño AO30 es mayor que el obtenido en el diseño AO45; este hecho indica un mayor grado de dispersión de los resultados experimentales cuando se utiliza ácido oleico como suciedad y un caudal de recirculación elevado.

Tabla V.1 - Funciones polinómicas para los diseños AO30 y AO45.

Diseño	Función polinómica, variables de diseño	R ²
AO30	De = 71.0528 + 22.045*lnS + 1.14189*lnC + 6.45424*T - 2.59513*(lnS) ² - 1.0063*(lnC) ² - 1.9147*(T) ² - 2.52625*lnS*lnC + 1.29625*lnS*T + 0.303748*lnC*T	0.972
AO45	De = 80.0469 + 4.6148*lnS - 1.49866*lnC + 5.95199*T - 3.95599*(lnS) ² - 2.38837*(lnC) ² + 2.24027*(T) ² - 3.3075*lnS*lnC - 4.8725*lnS*T - 4.4*lnC*T	0.796
Diseño	Función polinómica, variables ensayadas (C: g/L, S: g/L, T: °C)	
AO30	De = -220.81 + 125.624*lnS + 24.1273*lnC + 1.50289*T - 15.8215*(lnS) ² - 2.11363*(lnC) ² - 0.019147*(T) ² - 9.04006*lnS*lnC + 0.320062*lnS*T + 0.0440214*lnC*T	
AO45	De = -255.112 + 196.013*lnS + 62.8833*lnC + 1.83326*T - 24.1182*(lnS) ² - 5.01654*(lnC) ² + 0.0224027*(T) ² - 11.8357*lnS*lnC - 1.20309*lnS*T - 0.637681*lnC*T	

En la Tabla V.2 se presenta el análisis de la varianza (ANOVA) para los diseños AO30 y AO45. El test de la significación de la regresión (p valor < 0.05) y el test del fallo de ajuste (p valor > 0.05) muestran que para ambos diseños las funciones polinómicas son adecuadas para describir los datos experimentales al 95% de confianza.

Tabla V.2 - Análisis de la varianza para los diseños AO30 y AO45.

	g.l.	Diseño AO30			Diseño AO45		
		Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	p-valor	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	p-valor
Total	17	7612.77	447.81		2034.08	119.65	
Regresión	9	7400.46	822.27	0.000	1620.03	180.00	0.047
Residuos	8	212.30	26.54		414.05	51.76	
Fallo de Ajuste	5	118.08	23.62	0.637	349.08	69.82	0.182
Error puro	3	94.22	31.41		64.97	21.66	

En la Tabla V.3 se presenta el test de la significación de los coeficientes del modelo; para un p-valor inferior al 0.05, el coeficiente considerado afecta de forma significativa a la respuesta. Como se puede observar, para ambos diseños la temperatura y la concentración de suciedad afectan de manera importante a la detergencia. El gráfico de Pareto presentado en la Figura V.7 muestra la influencia positiva de la temperatura, del logaritmo neperiano de la concentración de suciedad y del tensioactivo para los diseños AO30 y AO45.

Tabla V.3 - Test de significación de los coeficientes del modelo.

Coeficiente	AO30		AO45	
	p-valor	Intervalo de confianza	p-valor	Intervalo de confianza
Constante	0.000	5.931	0.000	8.283
LnS	0.000	3.214	0.045	4.489
LnC	0.434	3.214	0.463	4.489
T	0.002	3.214	0.016	4.489
LnS ²	0.111	3.339	0.086	4.664
LnC ²	0.507	3.339	0.272	4.664
T ²	0.223	3.339	0.300	4.664
LnS*LnC	0.203	4.200	0.230	5.865
LnS*T	0.497	4.200	0.092	5.865
LnC*T	0.872	4.200	0.122	5.865

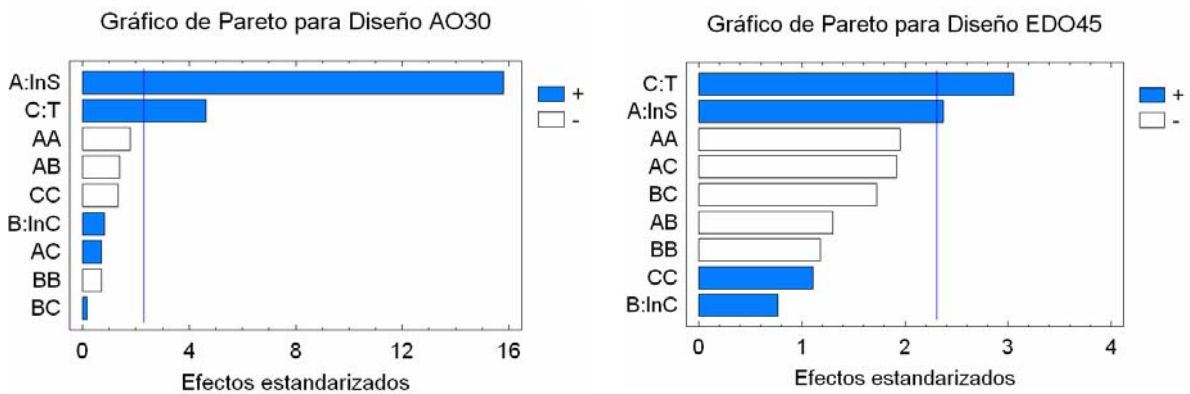


Figura V.7 - Gráfico de Pareto que determina la significación de los parámetros del modelo.

Teniendo en cuenta que el coeficiente de determinación del diseño AO30 es alto, los términos que no son significativos (lnS y las correspondientes interacciones) podrán ser excluidos del modelo general presentado en la Tabla V.1. En la Tabla

V.4 se presenta el modelo obtenido a partir de esta simplificación (en términos de variables reales) que indica que, para un caudal de 30 L/h, la detergencia aumenta de forma lineal con el logaritmo neperiano de la concentración de suciedad y con la temperatura.

Tabla V.4 - Simplificación del modelo general polinómico para el Diseño AO30.

Modelo simplificado, Variables ensayadas (S: g/L, T:°C)	R ²
$De = -109.416 + 54.4322 \cdot \ln S + 0.645424 \cdot T$	0.947

Las Figuras V.8 y V.9 muestran la aceptable coincidencia de una relación lineal entre los valores observados y los predichos por los modelos ajustados para los diseños AO30 y AO45, respectivamente. Los números en los puntos de las gráficas corresponden a los números de los experimentos de lavado presentados en cada diseño (Tablas IV.8 y IV.9).

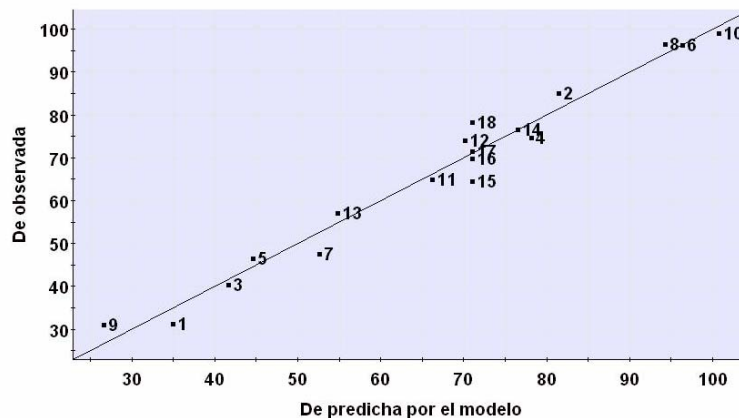


Figura V.8 - Valores de detergencia observados y predichos por el modelo para el diseño AO30.

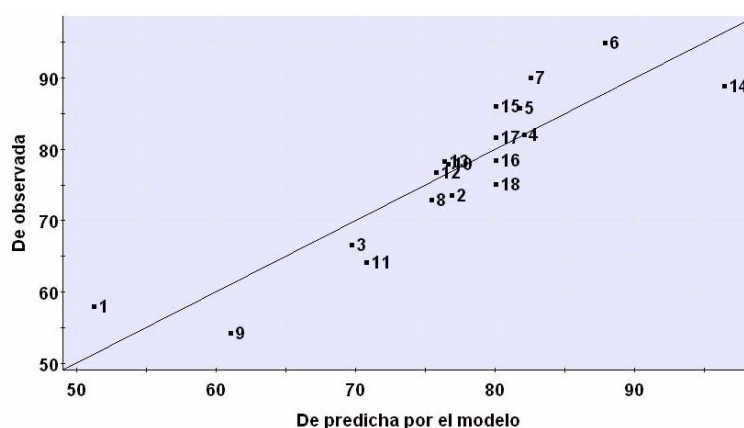


Figura V.9 – Valores de detergencia observados y predichos por el modelo para el diseño AO45.

Con respecto a los requisitos de normalidad, independencia y homocedasticidad, estos fueron comprobados mediante el análisis del gráfico de probabilidad normal de los residuos, del gráfico de residuos *versus* número de ejecución de los experimentos y del gráfico de de residuos *versus* valores predichos (apartado 2.5.5.1). Puesto que los errores aleatorios siguen una distribución normal, están distribuidos independientemente, con media cero y varianza constante en todas las combinaciones de niveles estudiados, se confirma que las hipótesis asumidas son ciertas.

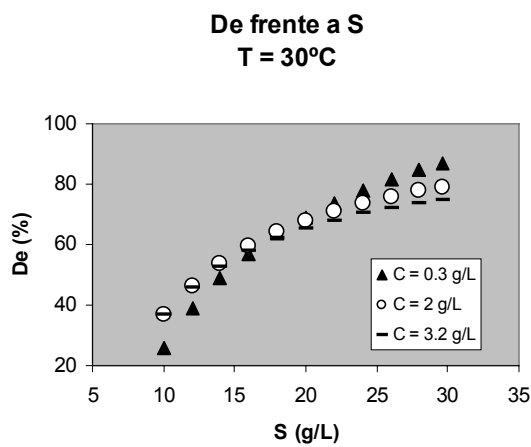
5.2.1.2 Simulación de la Detergencia Utilizando los Modelos Obtenidos

Una vez verificado que las funciones polinómicas ajustadas para los diseños de experimentos AO30 y AO45 son adecuadas, estas pueden ser utilizadas para predecir la detergencia en todo el intervalo ensayado.

En la Figura V.10 se analiza la influencia de la concentración de suciedad inicial en el sustrato para ambos diseños utilizando diferentes concentraciones de tensioactivo y manteniendo constante la temperatura del experimento en 30°C (a) y 50°C (b). Se observa en esta figura que la detergencia aumenta con la concentración de suciedad en el sustrato y con la temperatura para todas las concentraciones de tensioactivo ensayadas, siendo este efecto menos acusado para mayores concentraciones de tensioactivo. El incremento de la detergencia con la

concentración de suciedad puede explicarse por la existencia de una cantidad fija de suciedad que permanece adherida al sustrato independientemente de la cantidad colocada inicialmente, para valores constantes de Q , T y C . Con respecto a la temperatura, el aumento de la misma repercute en una mayor facilidad de arrastre de la suciedad (debido a una menor viscosidad) y un mayor poder de limpieza del tensioactivo.

(a)



(b)

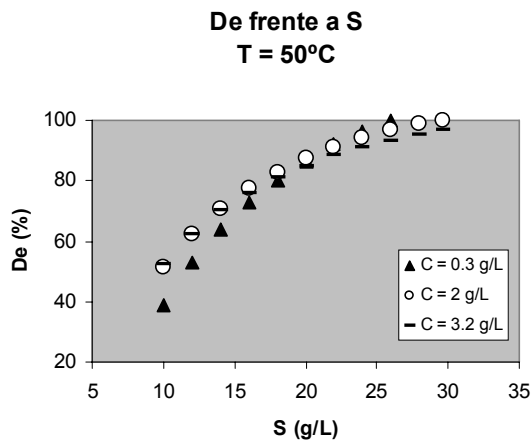
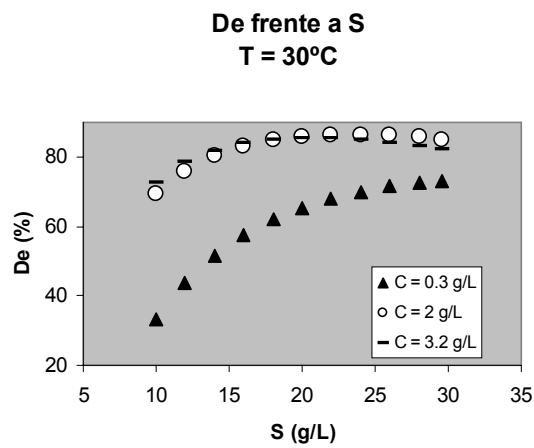


Figura V.10 – Detergencia frente a la concentración de suciedad a distintas concentraciones de tensioactivo: (a) a 30°C, y (b) a 50°C para $Q = 30$ L/h.

Para un caudal de 45 L/h y una temperatura de lavado de 50°C (Figura V.11) se detecta la presencia de un punto de máxima detergencia para todas las concentraciones de tensioactivo ensayadas; por otro lado, para $T = 30^\circ\text{C}$, la detergencia no se modifica apreciablemente para concentraciones de tensioactivo superiores a 2 g/L. De estos resultados se deduce que una disolución de Berol de 2 g/L y un caudal de 30 L/h es suficiente para mantener toda la suciedad homogeneizada en el baño de lavado.

(a)



(b)

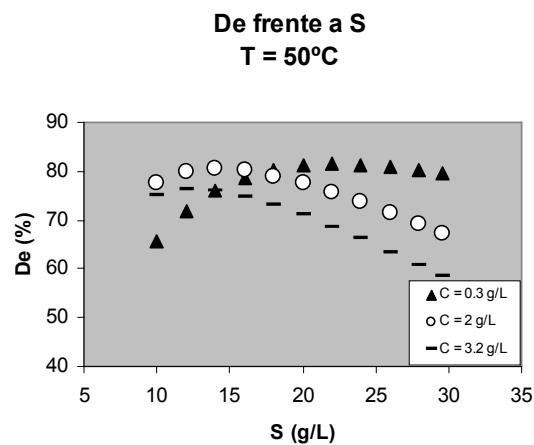
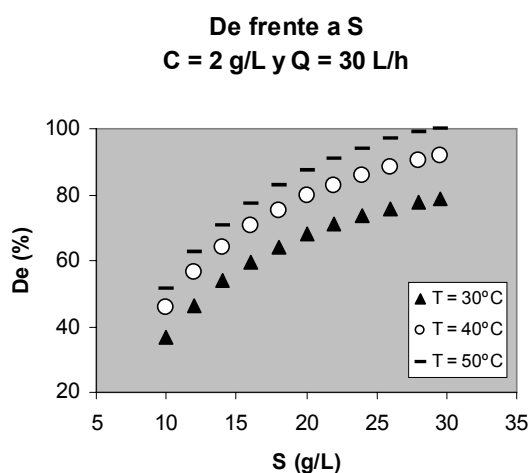


Figura V.11 – Detergencia frente a la concentración de suciedad modificando la concentración de tensioactivo: (a) a 30°C, y (b) a 50°C, para $Q = 45$ g/L.

En la Figura V.12 se representa la variación de la detergencia frente a la concentración de suciedad para distintas temperaturas de lavado y caudales de recirculación.

(a)



(b)

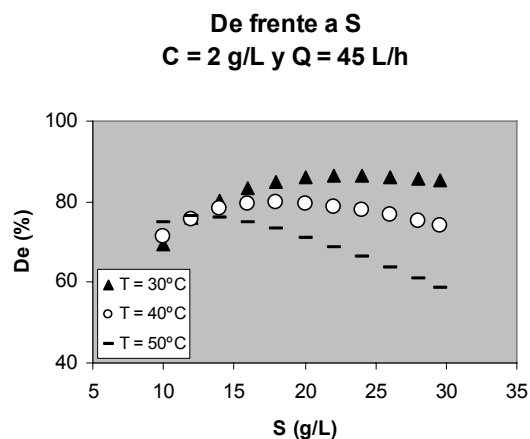


Figura V.12 – Influencia de la concentración de suciedad sobre la detergencia para una concentración de tensioactivo de 2 g/L y caudales de recirculación de (a) 30 L/h y (b) 45 L/h.

Para una disolución de tensioactivo de 2 g/L y un caudal de recirculación de 30 g/L, se verifica que tanto el aumento de temperatura como el de concentración de suciedad producen una mayor eficacia detergencia; por otro lado, para Q = 45 L/h, a

partir de 15 g/L de suciedad, el aumento de temperatura deja de favorecer el lavado. Dicha disminución en la detergencia no se atribuye a una causa determinada, pudiendo deberse a que el modelo ajustado (cuyo coeficiente de determinación es relativamente bajo, $R^2 = 0.796$), presenta una ligera desviación del fenómeno real. Probablemente la detergencia se mantiene constante a partir de $S = 15$ g/L para todas las temperaturas, siendo el elevado caudal de recirculación (45 L/h) el factor predominante en el lavado.

En la Figura V.13 se muestran los valores de detergencia simulados por el modelo frente a la temperatura de lavado utilizándose una concentración de suciedad de 10 g/L. Para ambos diseños se aprecia que la detergencia aumenta con la temperatura de lavado, aunque para el caudal de 45 L/h este efecto es más pronunciado a concentraciones bajas de tensioactivo. Los ensayos realizados a un caudal de recirculación de 45 L/h presentan valores de detergencia superiores a aquellos correspondientes a 30 L/h.

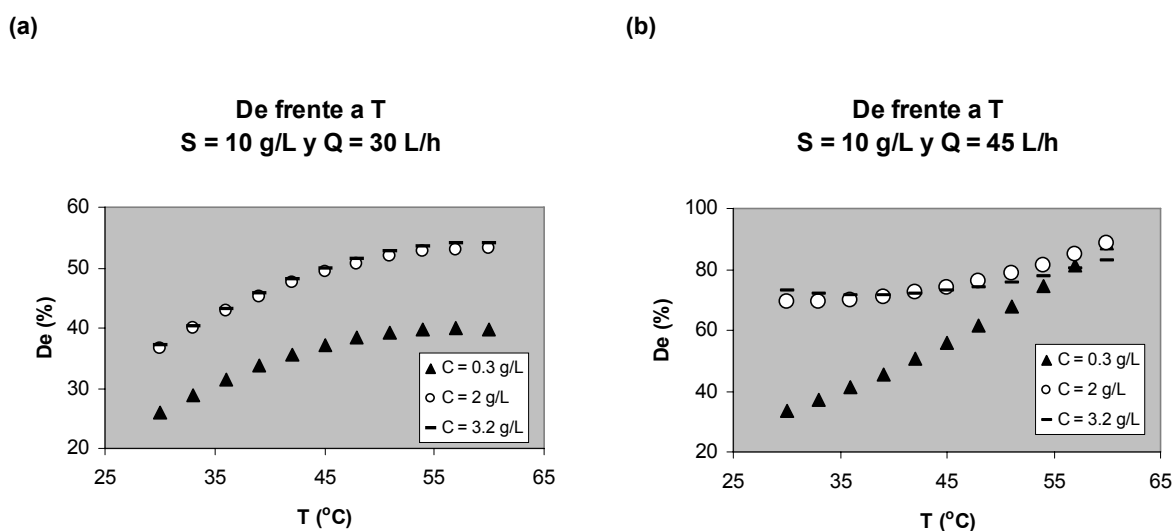


Figura V.13 – Efecto de la temperatura de lavado sobre la detergencia para una concentración de suciedad de 10 g/L y caudales de recirculación de (a) 30 L/h y (b) 45 L/h.

Asimismo, otro comportamiento común observado en estos gráficos es que, para una determinada temperatura, la detergencia no experimenta ninguna mejora al aumentar la dosis de tensioactivo de 2.0 a 3.2 g/L. Este hecho se atribuye a que la concentración micelar crítica del Berol se encuentra próxima a los 2 g/L. El

mecanismo de solubilización de la suciedad en las micelas solamente adquiere mayor importancia que la emulsificación cuando la concentración de tensioactivo en el baño es muchas veces superior a su concentración micelar crítica (LAI *et al.*, en: LAI, 1997).

Finalmente en la Figura V.14 se compara la variación de la detergencia frente a la concentración de suciedad para ambos diseños. Como se puede verificar, para las tres concentraciones de Berol presentadas (caso a, b y c), existe un punto en que las curvas correspondientes a $Q = 30$ L/h y $Q = 45$ L/h se interceptan, mostrando que para concentraciones de suciedad bajas ($S < 20$), un caudal de recirculación mas elevado mejora el lavado mientras que, para concentraciones de suciedad altas, es aconsejable disminuir el caudal para lograr un mayor poder detergente.

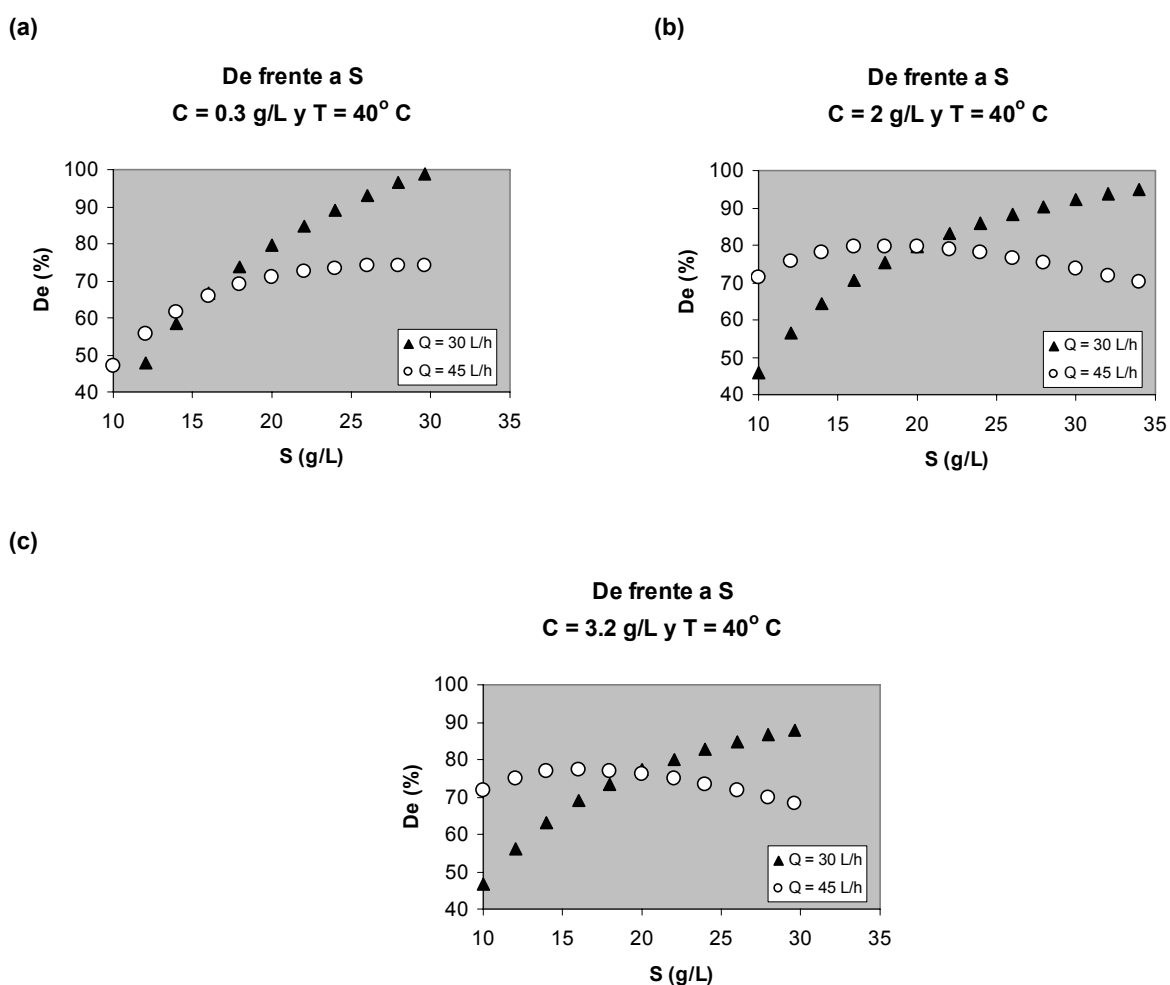


Figura V.14 – Efecto del caudal de recirculación sobre la detergencia utilizando una concentración de tensioactivo de 2 g/L y una temperatura de lavado de 40°C.

Resultados análogos se obtienen para las demás temperaturas de lavado. La Tabla V.5 recopila los valores de concentración de suciedad para los cuales estas dos curvas se cruzan. De forma general lo que se aprecia es que el aumento de temperatura conlleva una disminución de la concentración de suciedad correspondiente a dicho punto de intersección.

Tabla V.5 – Punto de intersección de las curvas referentes al diseño AO30 y AO45.

C (g/L)	T (°C)		
	30	40	50
0.2	16.2	15.28	18.0
2.0	---	20.00	16.8
3.2	---	19.63	15.8

Del análisis realizado se deduce que, independientemente de la concentración de tensioactivo y de la temperatura de lavado, para concentraciones de suciedad inferiores a los 20 g/L, la utilización de caudales de recirculación elevados (45 L/h) mejora el lavado, puesto que la capa de suciedad adherida al sustrato es más fina y se produce una mejor eliminación. Cuando la concentración de suciedad es elevada, un alto caudal de recirculación produce preferentemente un arrastre de la suciedad de las capas superficiales creándose caminos preferenciales que determinan una menor posibilidad de actuación del tensioactivo en el relleno y en consecuencia, valores menores para la detergencia.

5.2.2 Influencia del Tipo de Suciedad (Diseño EDO1)

Para analizar la influencia del tipo de suciedad en el sistema de lavado se realizó una nueva serie de experimentos denominada EDO1, que utiliza como suciedad una mezcla de ácido oleico y Edenor, que a temperatura ambiente, es una grasa semisólida y cuyo punto de fusión es de 40°C. En el diseño EDO1 se analiza la influencia de las mismas variables que cuando se utilizaba ácido oleico (Apartado 5.2.1): la temperatura (T), el logaritmo neperiano de la concentración de suciedad

(lnS) y el logaritmo neperiano de la concentración del tensioactivo Berol (lnC). El caudal de recirculación se mantuvo constante en 45 L/h. Los resultados experimentales obtenidos están recogidos en la Tabla IV.10 y las variables ensayadas en el apartado 3.9.2 de esta memoria.

5.2.2.1 Análisis Estadístico

En la Tabla V.6 se muestra la función polinómica obtenida para el diseño EDO1, expresada tanto en variables de diseño (valores codificados) como en variables ensayadas (variables decodificadas). Los experimentos números 6 y 13 (Tabla IV.10) han sido excluidos de este análisis por ser considerados anómalos.

Tabla V.6 - Funciones polinómicas obtenidas para el diseño EDO1.

Función polinómica: Variables de diseño	R²
$De = 79.5853 + 10.8935 \cdot \ln S - 3.008 \cdot \ln C + 5.063 \cdot T - 3.224 \cdot (\ln S)^2 + 4.115 \cdot (\ln C)^2 - 3.120 \cdot (T)^2 - 2.790 \cdot \ln S \cdot \ln C - 3.511 \cdot \ln S \cdot T - 7.814 \cdot \ln C \cdot T$	0.997
Función polinómica : Variables ensayadas (C: g/L, S: g/L, T:°C)	
$De = -328.497 + 172.258 \cdot \ln S + 73.600 \cdot \ln C + 5.660 \cdot T - 19.658 \cdot (\ln S)^2 + 8.643 \cdot (\ln C)^2 - 0.03120 \cdot (T)^2 - 9.980 \cdot \ln S \cdot \ln C - 0.867 \cdot \ln S \cdot T - 1.132 \cdot \ln C \cdot T$	

Con base a los tests de significación de la regresión y del fallo de ajuste, se verifica que la función ajustada es significativa al 95% de confianza (Tabla V.7) y que puede ser utilizada para describir los datos experimentales.

Tabla V.7 - Análisis de la varianza (ANOVA) para el diseño EDO1.

	g.l.	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	p-valor
Total	15	2429.89	161.99	
Regresión	9	2423.12	269.24	0.000
Residual	6	6.77	1.13	
Fallo de Ajuste	3	4.40	1.47	0.312
Error puro	3	2.37	0.79	

En la Tabla V.8 se presenta el resultado del test de significación de los coeficientes del modelo (p-valor), además de los valores de la desviación estándar (Desv. Est.) y el intervalo de confianza (Int. Conf.) correspondientes a cada término del modelo.

Tabla V.8 - Test de la significación de los coeficientes del modelo.

	Valor	Desv. Est.	Int. Conf.	p-valor
Constante	79.585	0.531	1.298	0.00
lnS	10.893	0.318	0.779	0.00
lnC	- 3.008	0.318	0.779	0.00
T	5.063	0.393	0.961	0.00
lnS ²	-3.224	0.311	0.762	0.00
lnC ²	4.115	0.311	0.762	0.00
T ²	-3.120	0.380	0.930	0.00
lnS*lnC	-2.790	0.442	1.082	0.00
lnS*T	-3.511	0.442	1.082	0.00
lnC*T	-7.814	0.442	1.082	0.00

En la Figura V.16 se muestra el gráfico de Pareto, que también indica la magnitud y la significación de los efectos. A través del análisis de la Tabla V.8 y del Gráfico de Pareto se verifica que todos los coeficientes del modelo son significativos. Tanto la temperatura como el logaritmo neperiano de la concentración de suciedad ejercen un efecto positivo sobre el lavado.

En la Figura V.16 se representan los valores experimentales frente a los predichos para todos los ensayos realizados, observándose una buena concordancia entre ellos. Las hipótesis de normalidad, independencia y homocedasticidad fueron verificadas (apartado 2.5.5.1) y son satisfechas.

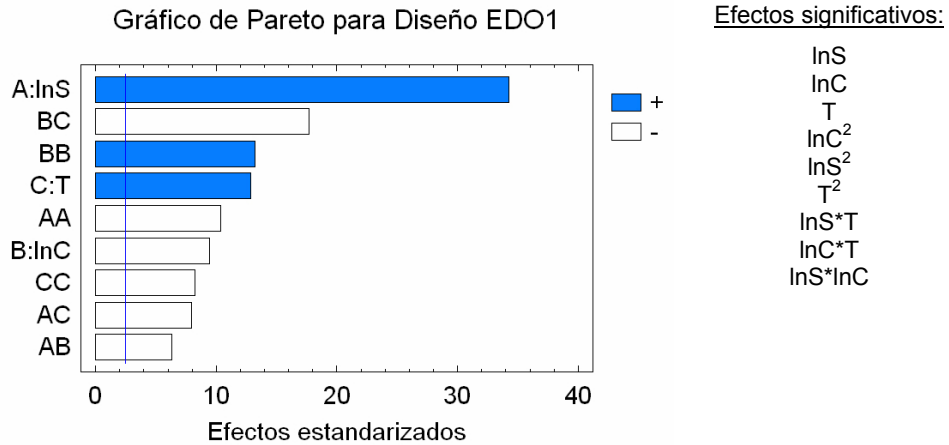


Figura V.15 – Análisis de la significación de los parámetros del modelo.

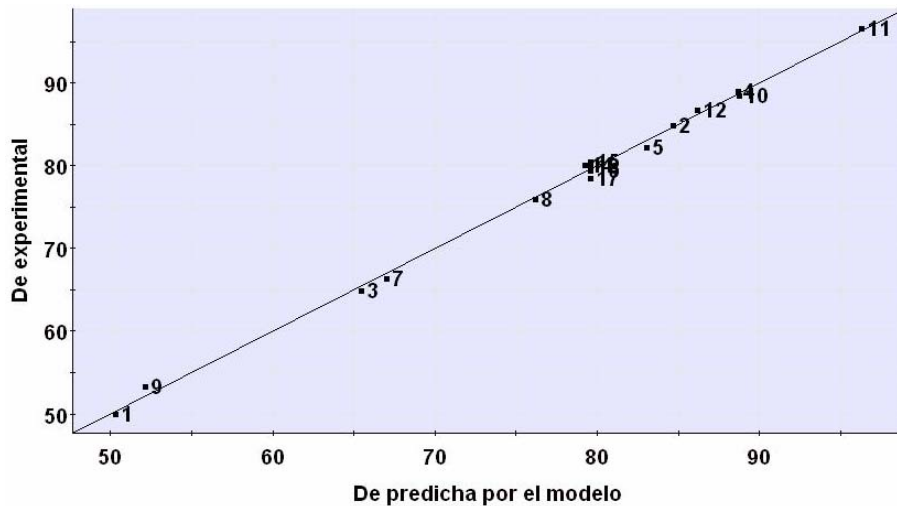


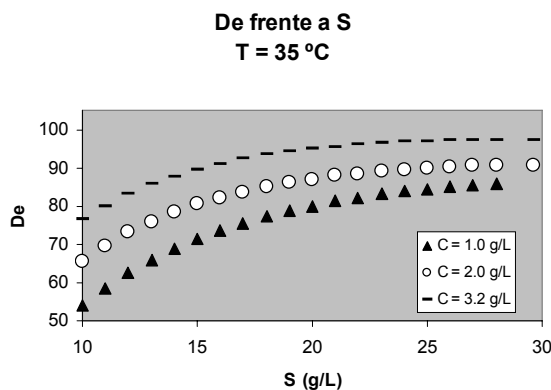
Figura V.16 - Valores de detergencia experimental frente a predichos por el modelo.

5.2.2.2 Simulación de la Detergencia Utilizando el Modelo Obtenido. Influencia de las Variables de Operación

En este diseño experimental se analizan los resultados obtenidos teniendo en cuenta que para temperaturas de lavado por debajo de la temperatura de fusión de la grasa (40°C) ésta se encuentra en estado sólido y a temperaturas superiores la suciedad es líquida. En la Figura V.17 se muestra la influencia de la concentración de suciedad en el sustrato sobre la detergencia a una temperatura de 35°C (inferior al punto de fusión de la grasa) y a 40°C (en el punto de fusión). Se observa que

cuando la suciedad es sólida, la detergencia aumenta con el incremento de las concentraciones de suciedad y de tensioactivo.

(a)



(b)

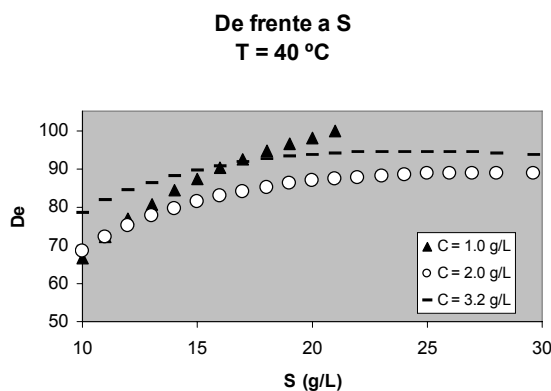


Figura V.17 – Influencia de la concentración de suciedad sobre la detergencia a distintos valores de concentración de Berol LFG61 y para las temperaturas de lavado de: (a) 35°C y (b) 40°C.

Cuando la suciedad es líquida, la influencia de la concentración de suciedad en el relleno es menos acusada, siendo menor esta influencia a mayores concentraciones de tensioactivo; por otro lado, la mayor eficacia detergencia se consigue a 40°C para a bajas concentraciones de Berol. Hay que destacar que para el único ensayo de lavado realizado a 28.2°C (experimento número 13, Tabla IV.10), prácticamente no hubo eliminación de suciedad del sustrato, aunque ya se ha indicado que este experimento fue eliminado del análisis.

Al igual que en los diseños AO30 y AO45, la Figura V.17 muestra que la eficacia detergente aumenta con la concentración de suciedad y con la temperatura, aunque para 40°C (y temperaturas superiores) los datos indican que se consigue un mejor lavado a concentraciones de tensioactivo bajas. El aumento de la detergencia con la concentración de suciedad no significa que se lava mejor cuando el sustrato está más sucio. Lo que ocurre es que la detergencia se determina en base a la suciedad que pasa al baño de lavado y no la que permanece en el sustrato después del lavado. Con respecto a la temperatura, cabe pensar que al acercarse a la temperatura de fusión de la grasa, el lavado será más efectivo puesto que, en la medida que se sobrepasa esta temperatura, la suciedad se encuentra más fluida y por lo tanto, es de más fácil eliminación.

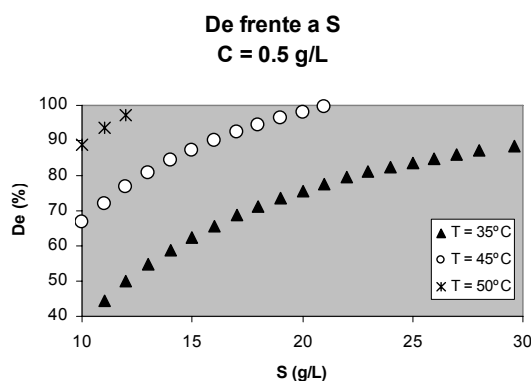
En la Figura V.18 se representa la detergencia frente a la concentración de suciedad para concentraciones de tensioactivo de 0.5 y 2.0 g/L, cercanas a las dos concentraciones micelares críticas del Berol. Se observa que a bajas concentraciones de tensioactivo, el incremento de la concentración de suciedad y de la temperatura determinan mayores valores de la detergencia ($De > 96\%$); en estas condiciones parece predominar el efecto del arrastre de la suciedad hacia el baño de lavado. Para concentraciones de tensioactivo superiores, el incremento de la temperatura favorece la dispersión de la grasa en el baño de lavado homogeneizándola y emulsionándola, por lo que el efecto de la concentración de suciedad es menos apreciable. Por otra parte al aumentar la concentración del detergente de 0.5 a 2.0 g/L, la eficacia detergente disminuye.

Figura V.19 muestra el efecto de la concentración de tensioactivo sobre la detergencia para diferentes temperaturas de lavado y concentraciones de suciedad (en base logarítmica). Como regla general se consigue un mejor lavado con la mezcla Edenor-ácido oleico utilizando bajas concentraciones de tensioactivo y mayores temperaturas; a medida que se aumenta la concentración de tensioactivo en el baño de lavado, la detergencia máxima se desplaza hacia zonas de menor temperatura para lograr un efecto similar en el lavado.

En la Figura V.20 se muestra el efecto de la concentración de tensioactivo sobre la detergencia a temperaturas por debajo y por encima del punto de fusión de

la suciedad grasa (40°C). Cuando la temperatura de trabajo es de 35°C, el efecto del incremento de la concentración de tensioactivo es positivo a todas las concentraciones de suciedad ensayadas, aunque se verifica que para $C < 1$ g/L, la detergencia parece permanecer constante. Para una temperatura de 45°C y $C > 1$ g/L, el aumento de concentración de tensioactivo conlleva un ligero aumento en la detergencia. Los mayores valores de detergencia se obtienen a concentraciones de tensioactivo inferiores al 1 g/L; dicho comportamiento también se observa para temperaturas de lavado superiores al 45°C.

(a)



(b)

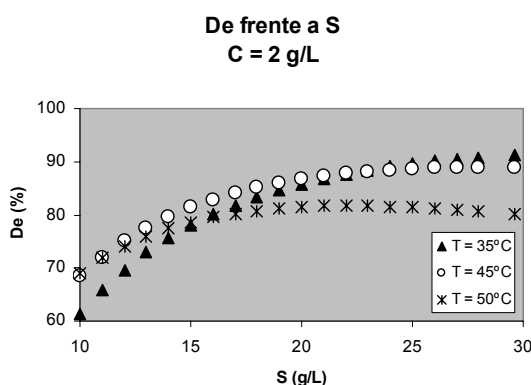
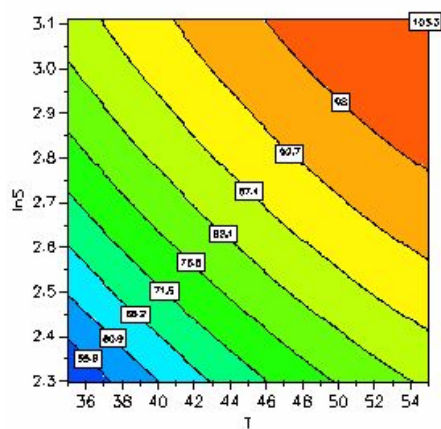
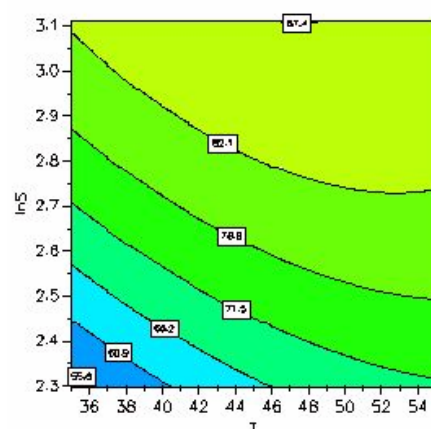


Figura V.18 – Influencia de la concentración de suciedad sobre la detergencia para concentraciones de Berol LFG61 de: (a) 0.5 g/L y (b) 2 g/L.

(a) $\ln C = -0.69$



(b) $\ln C = 0$



(c) $\ln C = 0.69$

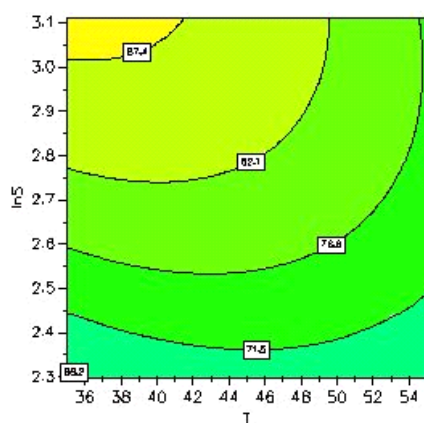
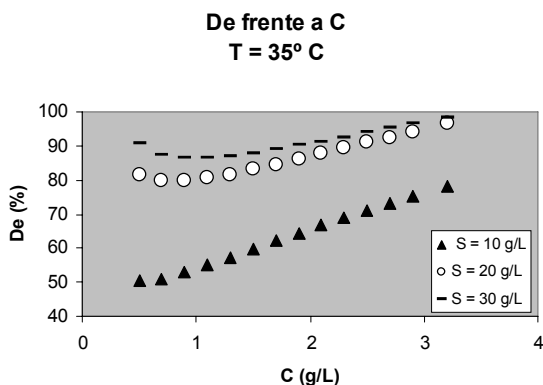


Figura V.19 – Efecto de la concentración de suciedad (base logarítmica) y de la temperatura de lavado sobre la eficacia detergente para diferentes concentraciones de Berol LFG61.

(a)



(b)

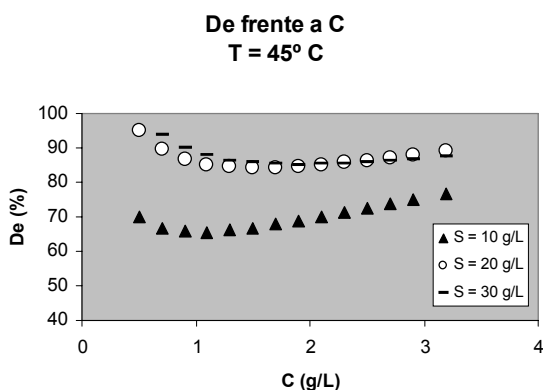


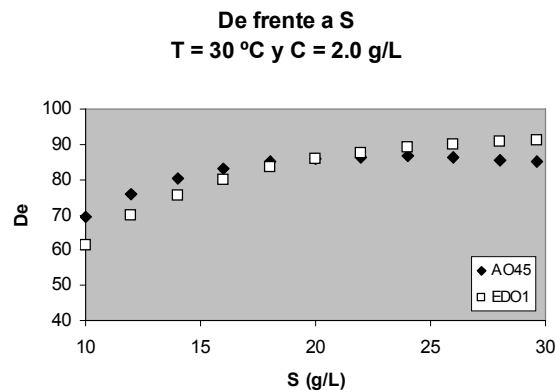
Figura V.20 – Influencia de la concentración de tensoactivo sobre la detergencia a temperaturas de lavado de: (a) 35°C y (b) 50°C, utilizando la mezcla Edenor – ácido oleico como suciedad.

Por último, en la Figura V.21 se comparan los resultados del diseño EDO1 con los resultados del diseño AO45 realizado con ácido oleico como suciedad bajo las mismas condiciones de lavado ($Q = 45 \text{ L/h}$ y $T = 30^\circ\text{C}$). Se aprecia en esta figura que prácticamente no existen diferencias importantes entre las curvas de detergencia frente a la concentración de suciedad; tal constatación indica que tanto el ácido oleico como la mezcla Edenor-ácido oleico se comportan de forma similar para una concentración de suciedad y temperatura constantes. Por otra parte, se verifica en los ensayos realizados a 30°C y 10 g/L de suciedad que: (a) para la suciedad semisólida (mezcla Edenor y ácido oleico 27:74%), la detergencia aumenta

con la concentración de tensioactivo; (b) cuando se utiliza el ácido oleico (diseño AO45), la detergencia no se modifica apreciablemente para concentraciones por encima de la CMC del Berol.

Asimismo cabe destacar que la influencia de la concentración de suciedad semisólida sobre la detergencia es más acusada que para el ácido oleico, lo que pone de manifiesto que el arrastre de la suciedad provocado por el caudal de recirculación es menor para la grasa semisólida ($S < 20$ g/L). Un comportamiento similar al de la Figura V.21 se obtiene para las demás concentraciones de tensioactivo y temperaturas ensayadas.

(a)



(b)

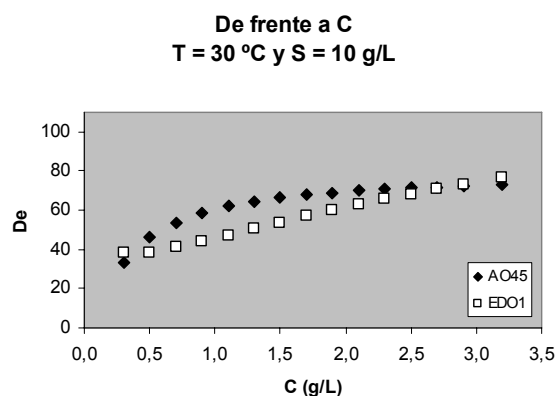


Figura V.21 – Comparación de los resultados obtenidos en los diseños AO45 y EDO1 para una temperatura de lavado de 30°C y un caudal de recirculación de 45 L/h.

5.3 FORMULACIONES DETERGENTES

Con el objeto de diseñar una formulación detergente con características óptimas se va a utilizar el dispositivo BSF y la técnica del diseño estadístico de experimentos para formular un detergente basado en los tensioactivos biodegradables Glucopon 650 (alquilpoliglucósido) y Findet 1214N/23 (alcohol graso etoxilado) y los agentes secuestrantes y dispersantes de la suciedad, Cellesh 100 y Cellesh 200, cuyas características ya han sido comentadas en el apartado 3.1 de esta memoria. Como suciedad a ensayar, se ha elegido una mezcla de la grasa Edenor y ácido oleico en la proporción 26:74%. Los ensayos fueron realizados a 45°C, pH inicial del baño de lavado igual a 8, una concentración de suciedad de 15 g/L y un caudal de recirculación de 30 L/h. Para poder determinar los valores de los parámetros del diseño de mezclas se planificaron los diseños estadísticos de experimentos EDO2 y EDO3, en los cuales se optimizaron por separado los valores de concentración de los tensioactivos y agentes secuestrantes/dispersantes y se determina la eficacia detergente de las formulaciones utilizadas.

5.3.1 Optimización de la Concentración de los Agentes Secuestrantes (Diseño EDO2)

5.3.1.1 Análisis Estadístico

Se han ensayado los agentes secuestrantes y dispersantes de suciedad Cellesh 100 (C1) y Cellesh 200 (C2) de Kao, para optimizar su utilización en aguas de diferentes niveles de dureza cálcica. Los resultados experimentales del diseño EDO2 se encuentran tabulados en la Tabla IV.11. Las condiciones experimentales se describen en el apartado 3.9.2. En estos experimentos se modificó la dureza cálcica del baño de lavado (DCa) de 132 a 468 mg/L CaCO_3 y las concentraciones de los agentes secuestrantes/dispersantes de 0.28 a 0.88 g/L.

En la Tabla V.9 se presenta la función polinómica que ajusta los valores de detergencia obtenidos en este diseño. Dicho ajuste ha resultado significativo a un

nivel de confianza del 95%, con un valor del coeficiente de determinación de 0.895. En la Tabla V.10 se muestra el análisis de la varianza para este diseño, cuyo test de la significación de la regresión ($p < 0.05$) y del test del fallo de ajuste ($p > 0.05$) demuestran que el modelo polinómico ajustado es adecuado para describir los datos experimentales.

Tabla V.9 - Funciones polinómicas para el diseño EDO2.

Función polinómica, variables de diseño	R ²
$De = 68.8179 + 1.40662 \cdot \ln C1 - 2.25284 \cdot \ln C2 - 4.56222 \cdot DCa - 6.99765 \cdot (\ln C1)^2 - 7.08071 \cdot (\ln C2)^2 - 7.18675 \cdot (DCa)^2 + 0.462504 \cdot \ln C1 \cdot \ln C2 + 6.9025 \cdot \ln C1 \cdot DCa + 2.9675 \cdot \ln C2 \cdot DCa$	0.895
Función polinómica, variables ensayadas (C1: g/L, C2: g/L, DCa: mg/L)	
$De = -102.646 - 140.108 \cdot \ln C1 - 116.93 \cdot \ln C2 + 0.588847 \cdot DCa - 61.7358 \cdot (\ln C1)^2 - 62.4686 \cdot (\ln C2)^2 - 0.000718675 \cdot (DCa)^2 + 4.08038 \cdot \ln C1 \cdot \ln C2 + 0.205021 \cdot \ln C1 \cdot DCa + 0.0881421 \cdot \ln C2 \cdot DCa$	

Tabla V.10 - Análisis de la varianza (ANOVA) para el diseño EDO2.

	g.l.	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	p-valor
Total	16	2125.54	132.85	
Regresión	9	1902.60	211.40	0.010
Residual	7	222.94	31.85	
Fallo de Ajuste	5	175.68	35.14	0.449
Error puro	2	47.25	23.63	

La significación de los diferentes parámetros del modelo se observa tanto en la Tabla V.11 como en la Figura V.23. Asimismo, en la Tabla V.11 también se presenta la desviación estándar (Desv. Est.) y el intervalo de confianza (Int. Conf.) asociado a cada uno de los parámetros del modelo. Aplicando el test de la significación de los factores sobre la respuesta se obtiene que solamente la dureza cálcica afecta de manera importante a la detergencia. Los terminos cuadráticos y de

interacción relacionados con los polímeros Cellesh 100 y Cellesh 200 no se consideran significativos en el modelo puesto que sus efectos principales no lo son.

Tabla V.11 - Test de significación de los coeficientes del modelo.

Coefficiente	Desv. Est.	Int. conf.	p-valor
Constante	3.252	7.690	0.000
lnC1	1.527	3.611	0.387
lnC2	1.527	3.611	0.184
DCa	1.527	3.611	0.020
(lnC1) ²	1.680	3.974	0.004
(lnC2) ²	1.680	3.974	0.004
(DCa) ²	1.680	3.974	0.004
lnC1*lnC2	1.995	4.718	0.823
lnC1*DCa	1.995	4.718	0.010
lnC2*DCa	1.995	4.718	0.180

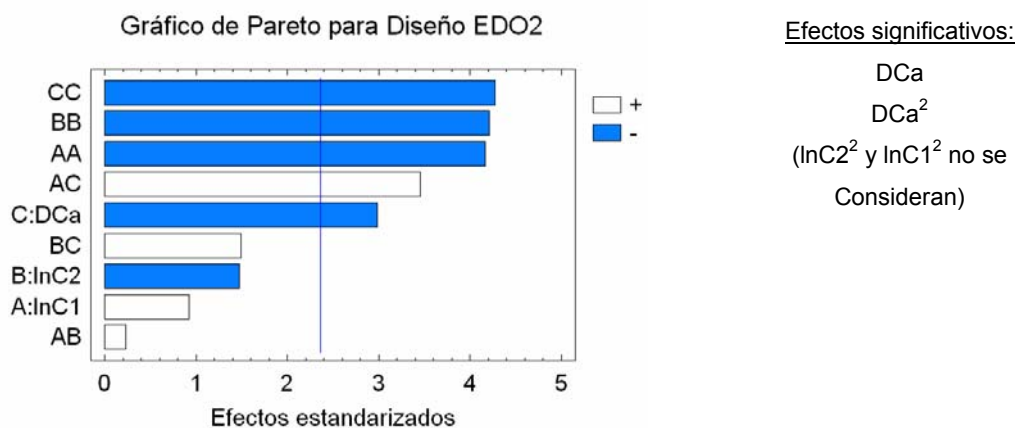


Figura V.22 – Verificación de la significación de los parámetros del modelo polinómico.

A través de la gráfica de Pareto (Figura V.22) se observa que la dureza cálcica y el agente Cellesh 200 afectan de forma negativa al lavado, mientras que el polímero acrílico Cellesh 100 ejerce un efecto favorable sobre el lavado.

En la Figura V.23 se representan los valores predichos por la función polinómica y los experimentales, observándose una buena concordancia entre ellos. Los números en los puntos marcados de la gráfica corresponden a los números de los ensayos de lavados de la Tabla IV.11. A través del análisis de los gráficos de los residuos (véase apartado 2.5.5.1), se considera que se cumplen las hipótesis de normalidad, homocedasticidad e independencia.

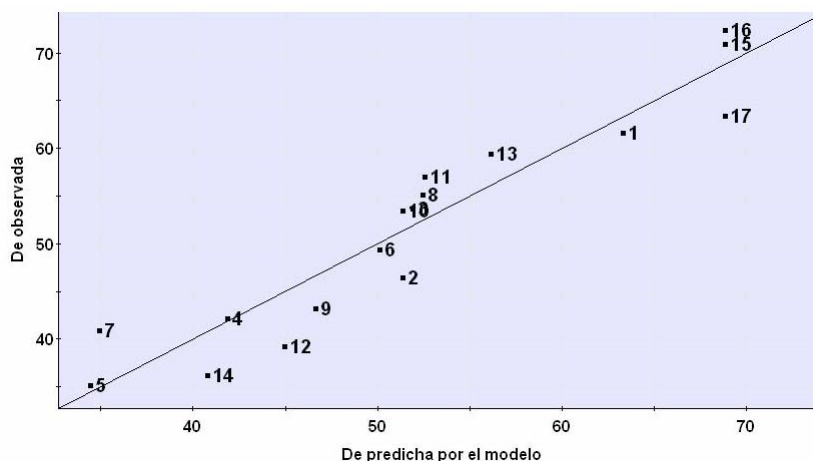


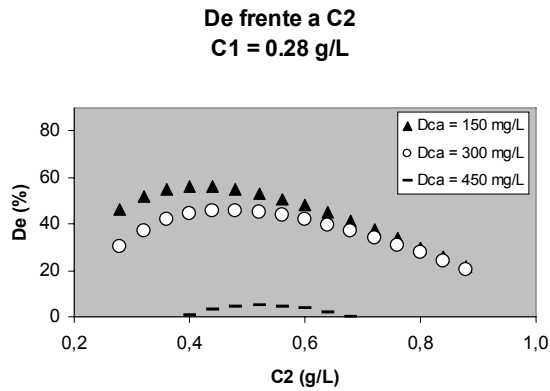
Figura V.23 - Detergencia observada frente a la predicha por el modelo polinómico.

5.3.1.2 Simulación de la Detergencia Utilizando el Modelo Obtenido

En las Figuras V.25 y V.26 se ha representado la detergencia frente a la concentración de secuestrantes Cellesh 100 (C1) y Cellesh 200 (C2) utilizada en el baño de lavado para durezas cálcicas de 150, 300 y 450 mg/L (CaCO_3). Se observa en estas figuras que para una determinada dureza cálcica, si se mantiene constante la concentración de uno de los secuestrantes, la detergencia aumenta hasta alcanzar un máximo con el incremento del otro secuestrante. Dicho máximo se desplaza hacia una mayor concentración del secuestrante a medida que se incrementa la dureza de las aguas de lavado. Por otra parte, aunque se aumente la

concentración de los secuestrantes, los valores de detergencia máxima disminuyen con el incremento de la dureza cálcica.

(a)



(b)

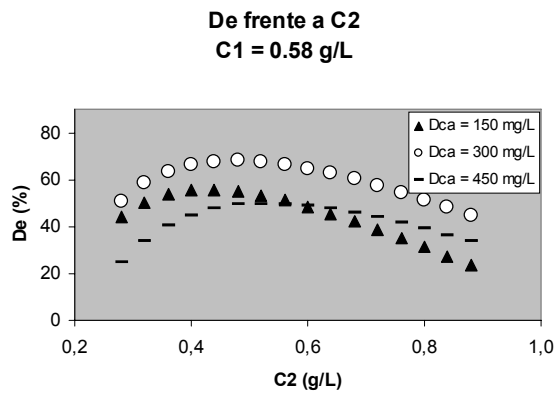
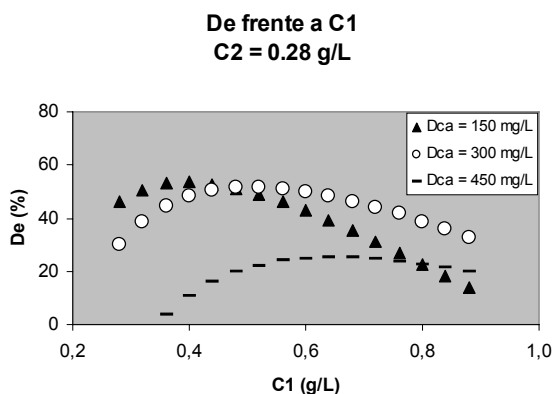


Figura V.24 – Influencia de la concentración de Cellesh 200 sobre la detergencia para distintos valores de dureza cálcica y concentraciones de Cellesh 100 de: (a) 0.28 g/L y (b) 0.58 g/L.

(a)



(b)

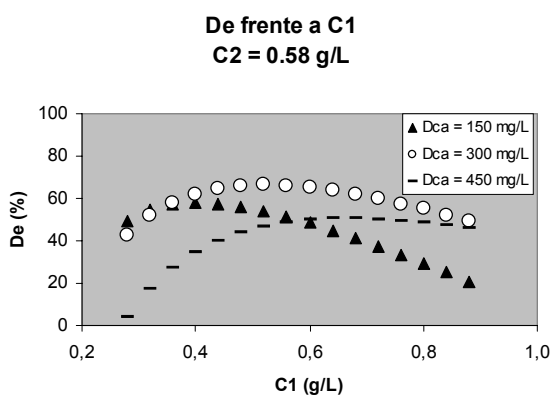


Figura V.25 – Influencia de la concentración de Cellesh 100 sobre la detergencia para distintos valores de dureza cálcica y concentraciones de Cellesh 200 de: (1) 0.28 g/L y (b) 0.58 g/L.

En la Tabla V.12 se presentan los valores detergencia máximos alcanzados en este diseño y los correspondientes valores de concentración de Cellesh 100, Cellesh 200 y dureza cálcica. Dichos valores se determinaron mediante el uso del programa Modde 6.0 (opción Optimizer). Se observa que los valores máximos de detergencia corresponden a una dureza cálcica próxima a 300 mg/L y a concentraciones de Cellesh 100 y Cellesh 200 en torno a 0.5 g/L.

Tabla V.12 - Valores óptimos de los secuestrantes en el baño de lavado.

DCa (mg/L)	C1 (g/L)	C2 (g/L)	Dem (%)
200.0	0.44	0.44	68.30
257.5	0.48	0.46	69.99
268.7	0.49	0.47	69.91
300.0	0.52	0.47	69.06
400.0	0.61	0.51	59.57

Los valores de detergencia máxima (Dem) alcanzados en los ensayos de lavado varían entre el 59.6 y 70.0%; en contrapartida, experimentos desarrollados con agua destilada como baño de lavado presentan un valor de detergencia medio alrededor del 70%. Dicha comparación indica que los secuestrantes no mejoran el lavado en sí pero evitan el efecto perjudicial de los iones calcio en el proceso de lavado.

La Figura V.26 presenta la superficie de respuestas para un valor de dureza calcica de 300 mg/L. La región de máxima detergencia (68.91 – 69.06%) se alcanza para las coordenadas: $-0.7102 \leq \ln C1 \leq -0.6604$ y $-0.7523 \leq \ln C2 \leq -0.7447$.

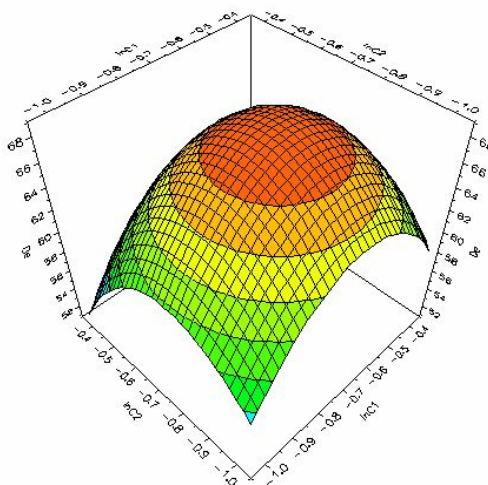


Figura V.26 - Superficie de respuesta para DCa = 300 mg/L.

Los valores de detergencia máxima obtenidos en esta figura (y en todo el diseño) son inferiores a los presentados en el diseño EDO1 cuando se utiliza sólo el agente de superficie Berol LFG61 (Tabla IV.10). Tal hecho vuelve a mostrar que para obtener una mayor eficacia detergiva se hace necesario la inclusión en la formulación detergente de un agente tensioactivo.

En la Figura V.27 se muestran los gráficos de contorno para los valores de dureza cálcica de 200, 300 y 400 mg/L. Se observa que, a medida que aumenta DCa, el valor de detergencia máxima se desplaza hacia una zona de mayor concentración de agentes secuestrantes. Asimismo, al aumentar el contenido de iones calcio en el sistema y las concentraciones de los secuestrantes, el valor de la detergencia disminuye.

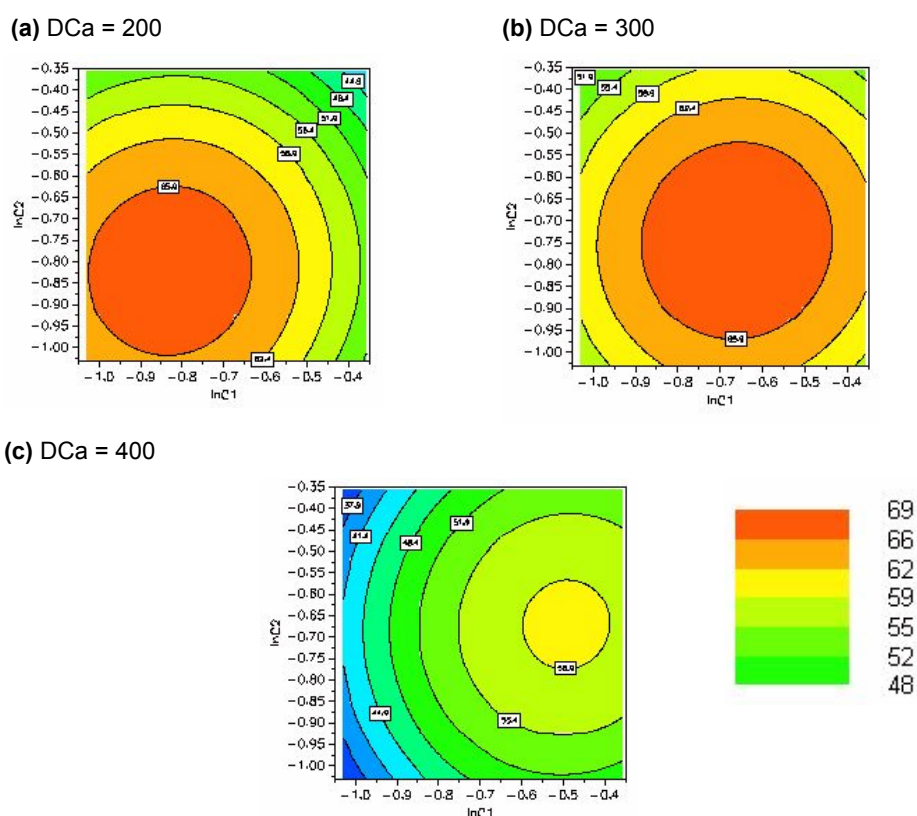


Figura V.27 – Gráficos de contorno para el Diseño EDO3.

Tal evidencia podría indicar que para los niveles más altos de DCa, las concentraciones utilizadas de los polímeros Cellesh 100 y Cellesh 200 no son suficientes para secuestrar la totalidad de los iones calcio presentes en el sistema.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que en la medida que se añaden más iones y agentes secuestrantes, más turbio se queda el baño de lavado debido al mayor número de partículas en suspensión; estas partículas precipitadas podrían estar interviniendo para fijar la suciedad en el sustrato.

5.3.2 Comparación de la Eficacia de Lavado de Diferentes Productos Tensioactivos: Glucopon 650 y Findet 1214N/23

Para establecer una comparación de la eficacia detergente alcanzada con diferentes baños de lavado se realizaron los ensayos recogidos en la Tabla IV.12, donde se determinó la detergencia para una dureza cálcica de 450 mg/L utilizando disoluciones de Findet 1214N/23 (0.5, 1.0 y 2.0 g/L), Glucopon 650 (0.07, 0.14 y 0.30 g/L), ácido dodecil becenosulfónico, LAS (1 g/L), Cellesh 100 (1 g/L) y agua destilada. Los resultados de detergencia para los distintos baños de lavado están representados en la Figura V.28.

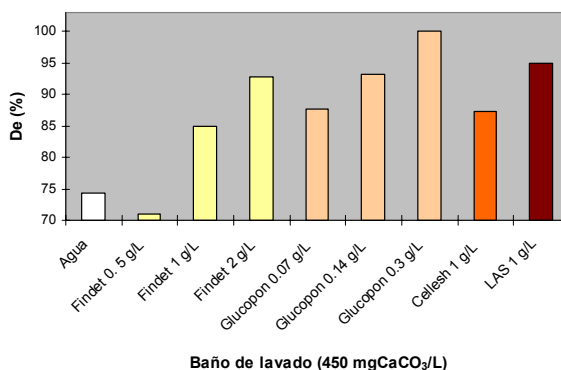


Figura V.28 - Ensayos complementarios al diseño EDOVF.

Se observa que el tensioactivo no iónico más eficaz es el alquilpoliglucósido Glucopon 650, incluso para concentraciones mucho menores que para el alcohol graso etoxilado. Los valores de detergencia alcanzados con disoluciones de Glucopon 650 ($C > 0.14$ g/L) son similares o mayores al obtenido para el tensioactivo aniónico LAS, ampliamente utilizado en formulaciones detergentes. El mayor valor

de eficacia detergente se consigue utilizando una disolución de 0.3 g/L de Glucocon 650.

De los resultados obtenidos se deduce que, según la concentración adoptada del tensioactivo Glucocon 650, éste por sí sólo es capaz de eliminar prácticamente el 100% de la suciedad adherida al sustrato; por otra parte, el uso de pequeñas cantidades de Glucocon podría complementar la acción de otros tensioactivos de menor precio, como es el caso de los alcoholes etoxilados y del propio LAS.

5.3.3 Eficacia de Lavado de los Agentes Tensioactivos (Diseño EDO3)

Para comprobar la eficacia de los agentes tensioactivos Glucocon 650 y Findet 1214N/23 que van a utilizarse en la formulación detergente para suciedades grasas se planificó un diseño de experimentos de superficie de respuesta (EDO3), donde se modificaron tres variables: la concentración de estos dos tensioactivos y el caudal de recirculación del baño de lavado. Los resultados experimentales obtenidos se encuentran tabulados en la Tabla IV.13 y las condiciones adoptadas en este diseño están recogidos en el apartado 3.9.2.

Asimismo es conveniente destacar que, en un primer momento este diseño se estructuró con base a un diseño compuesto central utilizando como variables de diseño, el logaritmo neperiano de la concentración total de tensioactivos, la fracción de Glucocon 650 y el caudal de recirculación. Posteriormente, para facilitar la interpretación de los resultados, los datos fueron tratados en términos de las variables concentración de Glucocon (CG), concentración de Findet (CF) y caudal de recirculación (Q).

5.3.3.1 Análisis Estadístico

En la Tabla V.13 se muestra la función polinómica obtenida al utilizar los resultados del diseño de experimentos EDO3 en función de las variables de diseño (valores codificados) y en función de las variables ensayadas (valores reales). En este análisis se han excluidos los experimentos números 4 y 11 de la Tabla IV.13 por ser considerados anómalos. En la Tabla V.14 se presentan los resultados de los tests de significación de la regresión y del fallo de ajuste; dichos resultados muestran

que el modelo ajustado puede ser utilizado para describir de forma adecuada los datos experimentales.

Tabla V.13 - Funciones polinómicas para el Diseño EDO3.

Función polinómica: variables de diseño	R²
De = 83.8555+ 0.973733*CG + 1.73916*CF - 9.62415*Q + 2.42317*CG ² + 3.65693*CF ² + 10.6618*Q ² - 10.275*CG*CF - 2.93074*CG*Q - 20.9627*CF*Q	96.02
Función polinómica: Variables ensayadas (Q: L/h)	
De = 137.662 + 33.9395*CG + 149.244*CF - 5.98747*Q + 8.15815*CG ² + 12.3118*CF ² + 0.120663*Q ² - 34.5929*CG*CF - 0.572075*CG*Q - 4.09189*CF*Q	

Tabla V.14 - Tabla ANOVA para el diseño EDO3.

	g.l.	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	p-valor
Total	15	683.500	45.567	
Regresión	9	656.335	72.926	0.002
Residual	6	27.165	4.527	
Fallo de Ajuste	4	19.262	4.816	0.497
Error puro	2	7.902	3.951	

La Tabla V.15 muestra la significación de los parámetros del modelo (p-valor), con sus correspondientes valores de desviación estándar e intervalos de confianza. Los parámetros cuyo p-valor son menores que 0.05 ejercen un efecto significativo sobre la detergencia; en este caso, de las tres variables ensayadas, solamente el caudal de recirculación ha presentado un efecto significativo sobre la detergencia.

Tabla V.15 - Test de significación de los coeficientes del modelo polinómico.

Parámetro	Desv. Est.	Int. Conf.	p-valor
Constante	1.590	3.891	0.000
CG	0.933	2.283	0.337
CF	1.440	3.523	0.273
Q	2.120	5.184	0.004
CG ²	1.433	3.507	0.142
CF ²	1.670	4.086	0.071
Q ²	1.818	4.449	0.001
CG*CF	1.424	3.486	0.000
CG*Q	1.905	4.662	0.175
CF*Q	3.640	8.901	0.001

En la Figura V.29 se muestra el gráfico de Pareto, que además de identificar la significación de los coeficientes del modelo a un nivel del 95% de confianza, indica también la magnitud de los efectos. Como se puede verificar en esta gráfica, las variables concentración de Findet y de GlucoPON afectan de forma positiva a la detergencia. Mediante el análisis de los gráficos valores de detergencia experimentales frente a predichos por el modelo (Figura V.30), probabilidad normal de residuos y valores residuos frente al orden de ejecución de los ensayos se verifica el cumplimiento de las hipótesis de homocedasticidad, normalidad e independencia.

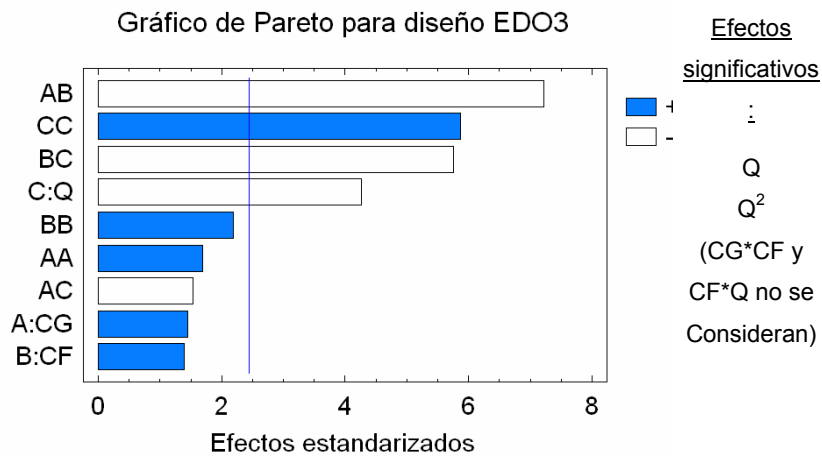


Figura V.29 - Significación de los parámetros del modelo.

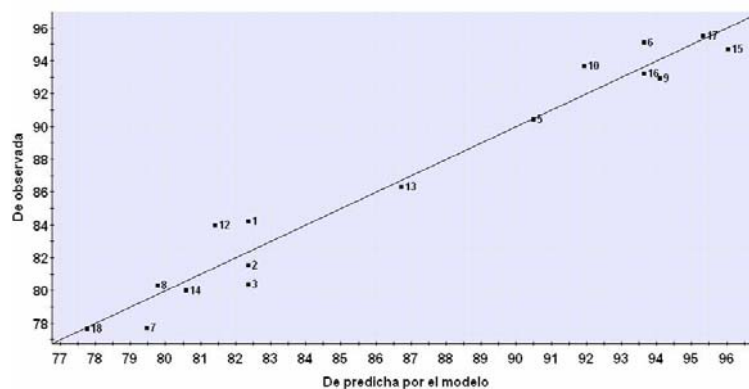
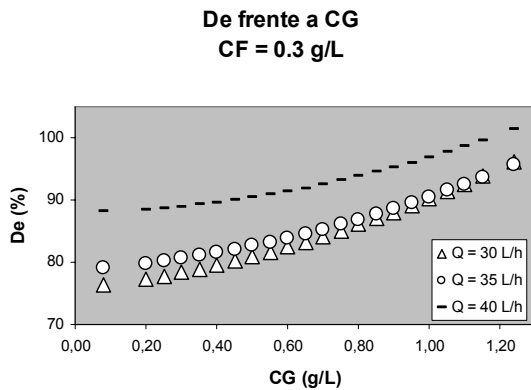


Figura V.30 - Detergencia observada y predicha por el modelo polinómico.

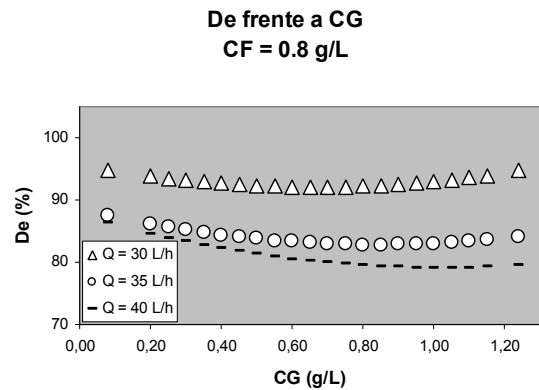
5.3.3.2 Simulación de la Detergencia Utilizando el Modelo Obtenido

En la Figura V.31 se muestra la influencia de la concentración de Glucopton 650 (CG) sobre la detergencia (De) obtenida a diferentes caudales, manteniéndose constante la concentración del tensioactivo alcohol graso etoxilado Findet 1214N/23 (CF) en 0.3 g/L (a), 0.8 g/L (b) y 1.24 g/L (c).

(a)



(b)



(c)

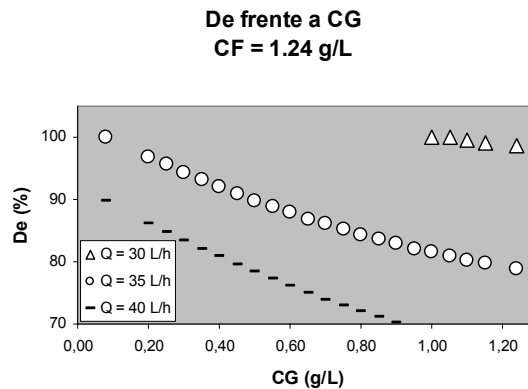


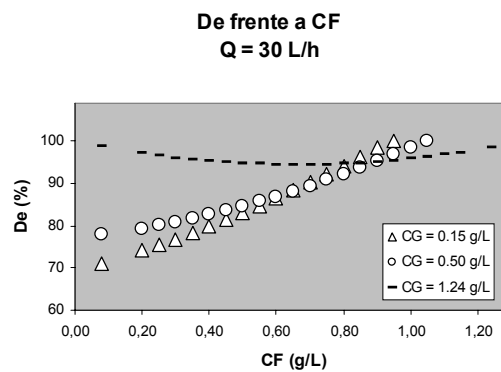
Figura V.31 - Influencia de la concentración de Glucopton 650 sobre la detergencia a distintos caudales de recirculación y concentraciones de Findet 1214N/23 de 0.3 (a), 0.8 (b) y 1.24 g/L (c) (T = 45°C, S = 15 g/L).

En la Figura V.31 (a) se observa que para una concentración baja de Findet 1214N/23, tanto el aumento del caudal de recirculación del baño como la concentración de Glucopton conllevan a un incremento en la detergencia; este efecto se presenta para concentraciones del tensioactivo Findet 1214N/23 inferiores a 0.8

g/L. En la Figura V.31 (b) y (c), se observa que cuando la concentración de Findet pasa de 0.8 a 1.24, la detergencia disminuye con el aumento del caudal y la concentración de Glucopon 650. Estos resultados parecen indicar que, a partir de una determinada concentración del aqluilpoliglucósido, existe un efecto de interacción negativa entre los dos tensioactivos considerados.

En la Figura V.32 se observa de forma clara el efecto de interacción entre los dos tensioactivos no iónicos.

(a)



(b)

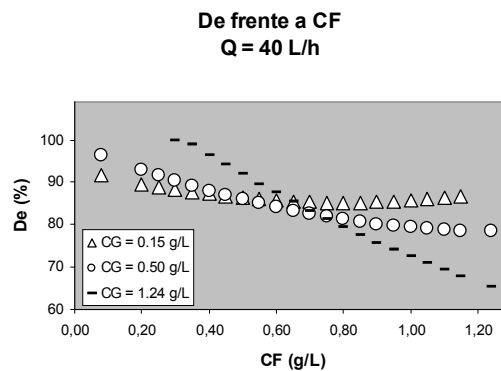


Figura V.32 - Influencia de la concentración del Findet 1214N/23 sobre la detergencia para diferentes concentraciones de Glucopon 650 y caudales de recirculación de: (a) 30 y (b) 45 L/h ($T = 45^{\circ}\text{C}$ y $S = 15 \text{ g/L}$).

Para una concentración de Findet 1214N/23 alrededor de 0.8 g/L, existe un cambio en el comportamiento del sistema, independientemente del caudal de recirculación utilizado. Para un caudal de recirculación de 30 L/h y $CF < 0.9$ g/L (Figura V.32, a), el aumento de la concentración de Glucocon 650 en el baño de lavado repercute en una mayor detergencia; por otro lado para $CF > 0.9$, la mayor eficacia detergiva se obtiene a bajas concentraciones de Glucocon. Para un caudal de recirculación del baño de 40 L/h (Figura V.32, b) se observa un comportamiento análogo al observado a 30 L/h, en el que para una concentración de Findet superior a 0.7 aproximadamente, el aumento de la concentración de Glucocon deja determina una reducción en la detergencia.

Dichas constataciones sugieren la posibilidad de dos tipos de formulaciones distintas con estos tensioactivos: una utilizando niveles de concentración de Glucocon altos y de Findet bajos, y otra con bajas concentraciones de Glucocon y altas de Findet.

5.3.4 Diseño de Mezclas con Variables de Proceso

5.3.4.1 Análisis Estadístico

El diseño de experimentos de mezclas que incorpora variables de proceso se convierte en una herramienta eficaz para la optimización de la composición de una formulación detergente bajo distintas condiciones de proceso. Este diseño, denominado EDOVFP, evalúa una formulación detergente compuesta por cuatro componentes que, por su capacidad detergiva y alta biodegradabilidad son, los tensioactivos Glucocon 650 y Findet 1214N/23, y los agentes secuestrantes/dispersantes de iones calcio, Cellesh 100 y Cellesh 200. También se han analizado el efecto de dos variables de proceso a tres niveles distintos: la concentración total de tensioactivos en las concentraciones 1.0, 1.5 y 2.0 g/L y la dureza cálcica del baño de lavado, a las concentraciones de 300, 450 y 600 mg/L. La superficie a limpiar la constituyen esferas de vidrio de 3 mm de diámetro y la suciedad grasa una mezcla de ácidos oleico, palmítico y esteárico, que forman una grasa semisólida.

Por otra parte, el diseño estadístico de mezclas con variables de proceso también está indicado cuando se quiere estudiar el efecto de los distintos componentes de la mezcla y de las variables de proceso sobre la variable respuesta (la detergencia, en este caso). Por esta razón, en todos los experimentos realizados en el diseño se cumple que la suma de las fracciones másicas de los componentes de la mezcla es la unidad ($\sum X_i = 1$).

El intervalo ensayado de las variables de formulación y de proceso han sido recogidos en la Tabla III.19. La temperatura de lavado (45°C), la velocidad agitación del baño (300 rpm), el pH inicial (8) y el caudal de recirculación (30 L/h, valor bajo para observar la influencia de los tensioactivos analizados) se mantuvieron constantes en todos los ensayos del diseño EDOVFP.

La matriz de experimentos, elaborada con el auxilio del programa Modde 6.0, consta de un total de 32 experimentos incluidos 4 réplicas del punto central (véase Tabla III.21). La mezcla de referencia (Tabla V.16) fue elegida para proporciones iguales del agente secuestrante Cellesh 100 (XC1) y los dos tensioactivos Glucopon (XG) y Findet (XF) en la formulación y de Cellesh 200 (XC2), la quinta parte de Cellesh 100.

Tabla V.16 - Mezcla de referencia del diseño EDOVFP.

XG	XF	XC1	XC2
0.3125	0.3125	0.3125	0.0625

Los resultados experimentales obtenidos para este diseño están recogidos en la Tabla IV.14. La modelización de la detergencia se establece mediante la combinación de los modelos matemáticos presentados en las ecuaciones V.1 y V.2. La función polinomial presentada en la Ec. V.1 es utilizada para modelizar las variables de formulación y tiene en cuenta los terminos referentes a los efectos principales de las variables y los efectos de interacción entre los componentes:

$$Y_1 = b_0 + \sum_{i=1}^{i=4} b_i X_i + \sum_{i < j}^4 b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^4 b_{ii} X_i^2 \quad \text{Ec. (V.1)}$$

donde X_i representa la fracción másica de los 4 componentes de la formulación.

El diseño aplicado para las variables de proceso es un factorial 2^2 con punto central y su modelo con interacción es

$$Y_2 = a_0 + a_1 Z_1 + a_2 Z_2 + a_{12} Z_1 Z_2 \quad \text{Ec. (V.2)}$$

donde Z_1 y Z_2 representan la concentración de detergente en el baño de lavado y la dureza cálcica del agua. El modelo del diseño de mezclas con variables del proceso se obtiene multiplicando ambos modelos, según muestra la ecuación V.3:

$$De = Y_1 * Y_2 \quad \text{Ec. (V.3)}$$

Aplicando el modelo de mezcla con variables de proceso (Ec. V.3) a los resultados experimentales de la Tabla IV.14 se obtiene la función polinómica presentada en la Tabla V.17, expresada tanto en variables codificadas (pseudocomponentes) como en variables ensayadas (reales). Las abreviaturas utilizadas para las variables están establecidas en la Tabla V.18.

Tabla V.17 - Función polinómica para el diseño EDOVFP.

Función polinómica, variables de diseño
$De (\%) = 77.1294 - 0.777475 * C - 0.142629 * DCa + 1.09825 * XG + 2.30734 * XF - 0.190484 * XC2 + 1.66486 * XC1 + 0.722948 * XF^2 + 0.909525 * C * DCa + 0.5597 * C * XG - 1.8666 * C * XF + 1.78048 * C * XC2 + 0.951009 * C * XC1 + 0.848085 * DCa * XG - 0.128032 * DCa * XF + 0.0932954 * DCa * XC2 - 0.754346 * DCa * XC1$
Función polinómica, variables ensayadas (C en g/L y DCa en mg/L):
$De (\%) = 81.5041 - 8.6449 * C - 0.0234599 * DCa - 41.0161 * XG + 43.1422 * XF - 72.0021 * XC2 + 12.277 * XC1 + 91.5529 * XF^2 + 0.0153572 * C * DCa + 14.0362 * C * XG - 46.8109 * C * XF + 44.651 * C * XC2 + 23.8495 * C * XC1 + 0.0723112 * DCa * XG - 0.0109165 * DCa * XF + 0.00795475 * DCa * XC2 - 0.0643186 * DCa * XC1$

Tabla V.18 - Abreviaturas utilizadas para las variables del diseño EDOVFP.

Abreviatura	Variable
C	Concentración total de detergente (g/L)
DCa	Dureza cálcica ensayada (mg/L CaCO ₃)
XG	Fracción másica del tensioactivo Glucopón 650
XF	Fracción másica del tensioactivo Findet 1214N/23
XC1	Fracción másica del secuestrante Cellesh 100
XC2	Fracción másica del secuestrante Cellesh 200

El análisis ANOVA divide la variabilidad de la respuesta en dos componentes: una debida a la regresión y otra a los residuos (Tabla V.19). El test de la significación de la regresión ($p < 0.05$) y del fallo de ajuste ($p > 0.05$) muestran que el modelo polinómico ajustado es válido para describir los datos experimentales. Los valores de los coeficientes R^2 (0.954) y Q^2 (bondad de predicción, 0.691) indican que el modelo podrá ser utilizado para predecir la respuesta dentro del dominio experimental investigado.

Tabla V.19 - Tabla ANOVA para el diseño EDOVFP.

	g.l.	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	p-valor
Total	31	758.094	24.455	
Regresión	13	723.598	55.661	0.000
Residual	18	34.495	1.916	
Fallo de Ajuste	15	28.895	1.926	0.567
Error puro	3	5.600	1.867	

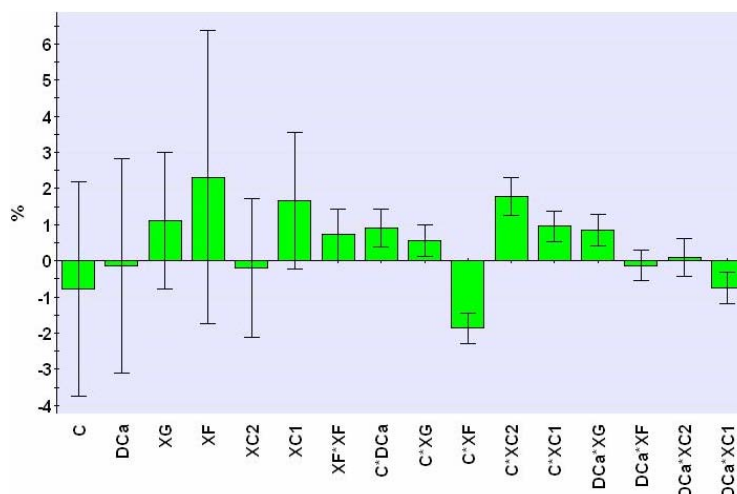


Figura V.33 - Efectos de los coeficientes del modelo polinómico sobre la detergencia.

La significación de los diferentes coeficientes del modelo se verifica a través de la Figura V.33 y de la Tabla V.20. Los coeficientes cuyo p-valor es inferior a 0.05 afectan de forma significativa a la respuesta. Un análisis de la función polinómica y de los coeficientes obtenidos determina que sólo son significativos los coeficientes cruzados que consideran la interacción entre las variables C*DCa, C*XG, C*XF, C*XC1, DCa*XG y DCa*XC1. Sin embargo, los términos del tipo X_i^2 , representan la concentración del componente considerado en el baño de lavado (concentración de Glucopon, concentración de Findet y concentración de Cellesh 100).

Tabla V.20 - Significación de los coeficientes del modelo polinómico.

Términos	Valor	Desv. Est.	Int. Conf.	p-valor
Constante	77.129	4.745	9.970	0.000
Lineales				
C	- 0.777	1.407	2.956	0.587
DCa	- 0.143	1.407	2.957	0.920
XG	+ 1.098	0.899	1.890	0.238
XF	+ 2.307	1.929	4.054	0.247
XC2	- 0.190	0.912	1.915	0.837
XC1	+ 1.665	0.897	1.885	0.080
Cuadrático				
XF ²	+ 0.723	0.340	0.714	0.047
Cruzados				
C*DCa	+ 0.909	0.245	0.515	0.002
C*XG	+ 0.560	0.207	0.436	0.015
C*XF	- 1.867	0.206	0.433	0.000
C*XC2	+ 1.780	0.252	0.530	0.000
C*XC1	+ 0.951	0.207	0.434	0.000
DCa*XG	+ 0.848	0.206	0.433	0.001
DCa*XF	- 0.128	0.204	0.428	0.538
DCa*XC2	+ 0.093	0.250	0.524	0.713
DCa*XC1	+ 0.754	0.206	0.433	0.002

El hecho de que no sean significativas las fracciones másicas de los distintos componentes sino la concentración de éstos en el baño de lavado, podría indicar que la acción detergente de la formulación no está relacionada con su proporción en la formulación sino con la concentración de los distintos componentes en el baño de lavado. Asimismo, cuando se efectúa un ajuste utilizando un modelo lineal, las fracciones másicas de estos componentes resultan significativas al 95% de confianza.

La aplicación de la función polinómica para el estudio de la respuesta está limitada cuando se trabaja con diseños de mezclas (DM), ya que el incremento de una variable del tipo formulación determina la disminución del valor de, por lo menos, una segunda variable para que la suma de total de las fracciones permanezca igual a la unidad ($\sum X_i = 1$). Así, el análisis de un diseño de mezclas resulta más complicado puesto que, en principio, el efecto observado sobre la detergencia puede ser debido tanto al incremento de la variable analizada como a la disminución del valor de las demás variables.

La aplicación de un DM utilizando la técnica de las superficies de respuesta para el estudio de la detergencia permite conocer el comportamiento de una formulación detergente cuando se varían las proporciones de sus componentes, además de identificar la mezcla óptima. Para ello, se utilizan los gráficos de contorno que permiten localizar las regiones que determinan los valores máximos de detergencia.

En la Figura V.34 se representan los valores de detergencia predichos por el modelo frente a los valores experimentales. Con respecto a las hipótesis de normalidad, homocedasticidad e independencia, estas fueron verificadas mediante el análisis del gráfico de probabilidad normal de residuos, del gráfico de valores predichos frente a observados y del gráfico de residuos versus orden de ejecución de los experimentos (apartado 2.5.5.1) y son satisfechas.

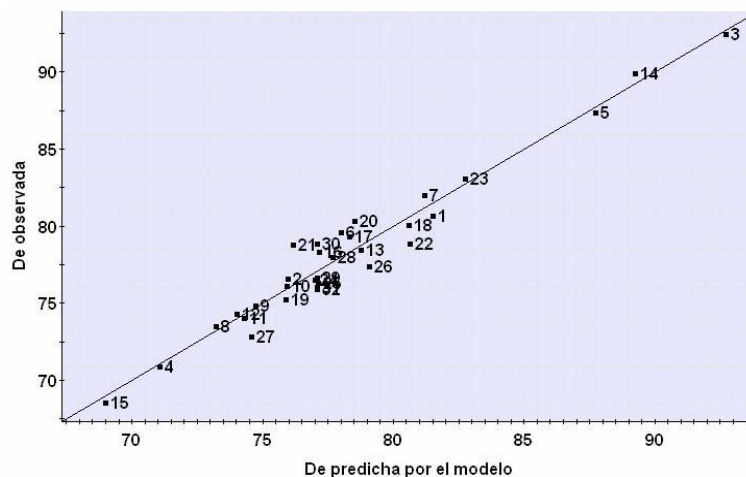


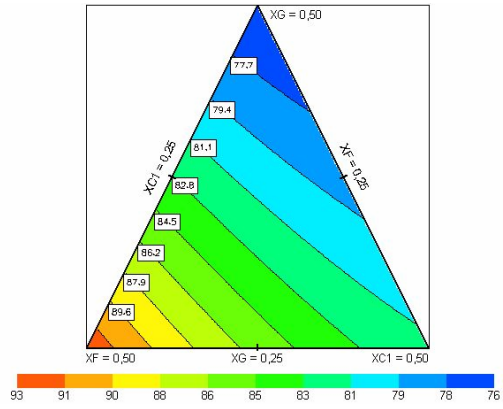
Figura V.34 - Valores de detergencia observados frente a valores predichos por el modelo.

5.3.4.2 Influencia de las Variables de Formulación

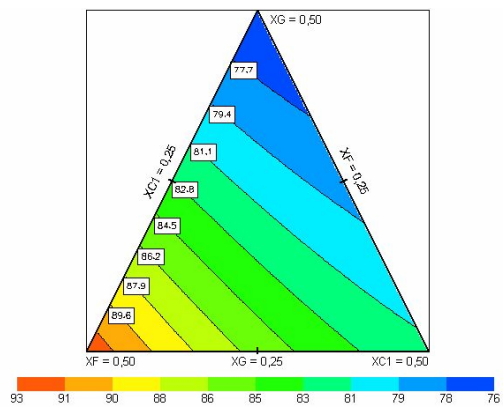
Para estudiar la influencia de las variables de formulación se ha analizado los gráficos de contorno elaborados en base a los resultados obtenidos en los 32 experimentos realizados, fijándose la proporción de uno de los componentes de la mezcla y las dos variables de proceso (C y DCa) y variándose la fracción másica de los otros tres componentes.

En las Figuras V.35, V.36 y V.37 se muestran los gráficos de contorno para diferentes proporciones de los componentes GlucoPON 650, Findet 1214N/23 y Cellesh 100, así como la dureza cálcica y la concentración total de detergente en el baño de lavado. La fracción másica del Cellesh 200 se mantuvo igual a cero, puesto que esta afecta de forma negativa a la detergencia.

(a) C = 1.0 g/L



(b) C = 1.5 g/L



(c) C = 2.0 g/L

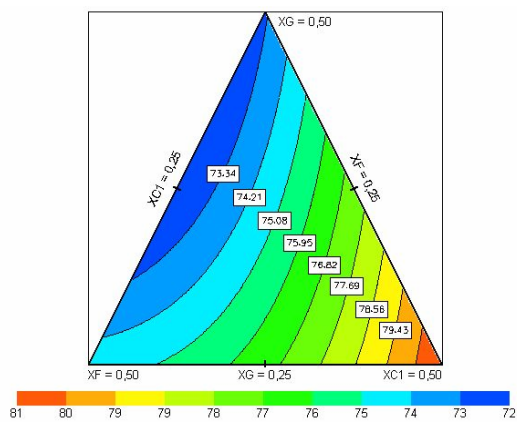
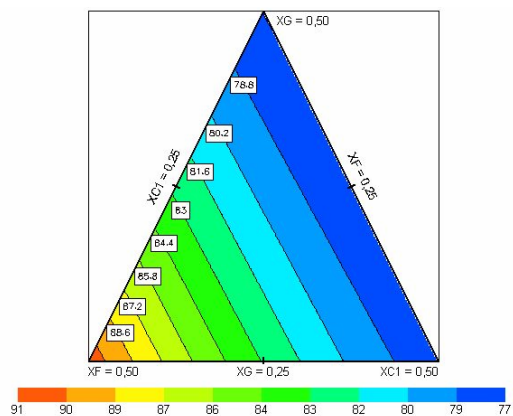
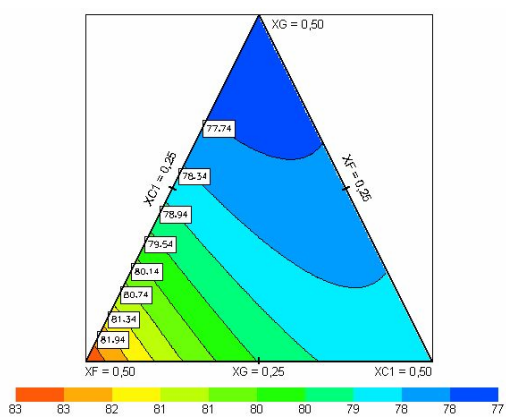


Figura V.35 - Efecto de las fracciones másicas de Glucocon 650, Findet 1214/N23 y Cellesh 100 sobre la detergencia (XC2 = 0) para DCa = 300 mg/L

(a) $C = 1.0 \text{ g/L}$



(b) $C = 1.5 \text{ g/L}$



(c) $C = 2.0 \text{ g/L}$

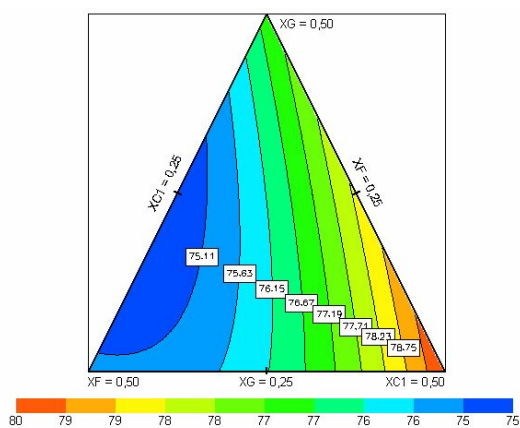
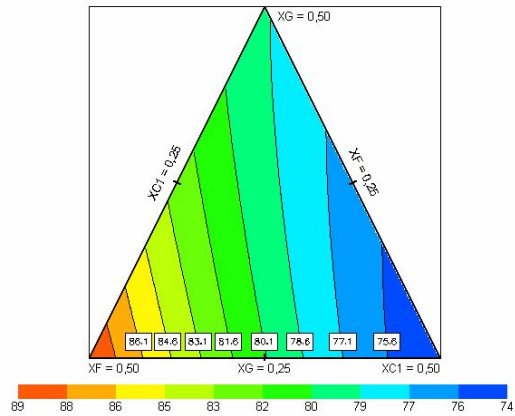
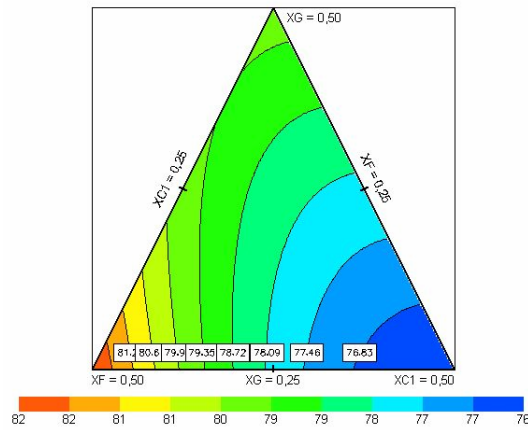


Figura V.36 – Efecto de las fracciones másicas de Glucopon 650, Findet 1214/N23 y Cellesh 100 sobre la detergencia ($XC2 = 0$) para $DCa = 450 \text{ mg/L}$.

(a) C = 1.0 g/L



(b) C = 1.5 g/L



(c) C = 2.0 g/L

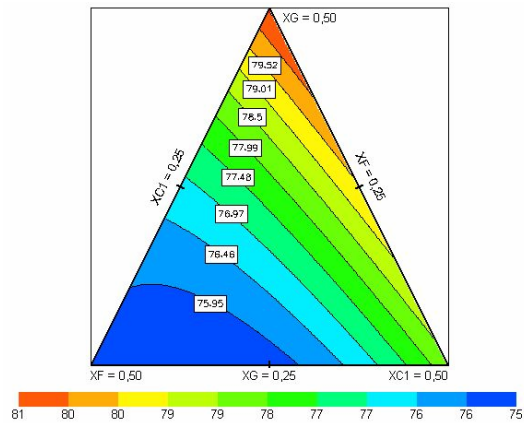


Figura V.37 – Efecto de las fracciones másicas de Glucopon 650, Findet 1214/N23 y Cellesh 100 sobre la detergencia ($XC2 = 0$) para $DCa = 600$ mg/L

Los mayores valores de detergencia se alcanzan para los niveles más bajos de concentración de detergente y de dureza cálcica, correspondiendo a una formulación que contiene una mayor proporción del Findet 1214N/23 (0.5) y bajas fracciones másicas del Glucopon 650 y del Cellesh 100 (0.25). Por otro lado, para

niveles de concentraciones de detergente y de dureza cálcica elevadas, el incremento de XG favorece el lavado, obteniéndose la detergencia máxima para fracciones de Glucopon, Findet y Cellesh 100 alrededor de 0.5, 0.25 y 0.25, respectivamente.

En la Tabla V.21 se muestran las formulaciones que determinan valores óptimos de detergencia. Independientemente de la concentración total de detergente y de la dureza cálcica del baño de lavado, los valores de detergencia máxima se obtienen en ausencia de Cellesh 200.

Tabla V.21 - Valores óptimos de detergencia.

C	DCa	XG	XF	XC2	XC1	De (%)
1.00	300.00	0.25	0.50	0.00	0.25	92.73
1.00	334.00	0.25	0.50	0.00	0.25	92.33
1.00	573.90	0.25	0.46	0.00	0.28	86.74
1.34	599.60	0.25	0.49	0.00	0.25	84.59
2.00	600.00	0.41	0.25	0.09	0.25	79.84

Estos resultados se explican si se considera que la CMC de los tensioactivos Glucopon 650 y Findet 1214N/23 alcanzan valores de 0.15 g/L y 2.0 g/L, respectivamente, a una temperatura de 40°C (véase Tabla III.1). Los valores de concentración total de detergente ensayados, junto con la composición del mismo, determinan unas concentraciones de tensioactivo en el baño de lavado siempre superiores a la CMC en el caso del Glucopon 650, e inferiores a la misma, en el caso del Findet 1214N/23. Así, para C y DCa bajos, las condiciones óptimas de lavado se alcanzan cuando la concentración de Findet tiende a su CMC, lo que implica bajas fracciones de Glucopon. Por el contrario, para durezas cálcicas elevadas, se hace necesario incrementar la concentración del tensioactivo Glucopon (con mayor capacidad emulsionante) para mantener dispersa la suciedad y los precipitados que se forman como consecuencia de la elevada concentración de iones calcio presentes.

Los resultados obtenidos determinan que en presencia de estos tensioactivos no es necesario utilizar niveles muy elevados de agentes secuestrantes para conseguir valores de detergencia alrededor del 90%, siendo suficiente para el caso del Cellesh 100 una concentración próxima a 0.25 g/L. En el caso del Cellesh 200 su utilización se hace innecesaria en la formulación. Dichos resultados están de acuerdo con el observado por JAKOBI & SCHWUGER (1987), según el cual el ácido poliacrílico (Cellesh 100) presenta una mayor capacidad secuestrante de iones calcio que el Cellesh 200 (véase Tabla II.2).

5.3.4.3 Influencia de las Variables de Proceso

En este apartado se analiza la influencia de las variables concentración de tensioactivo y dureza cálcica para varias composiciones de detergente, utilizando la función polinómica y representando los resultados en coordenadas lineales.

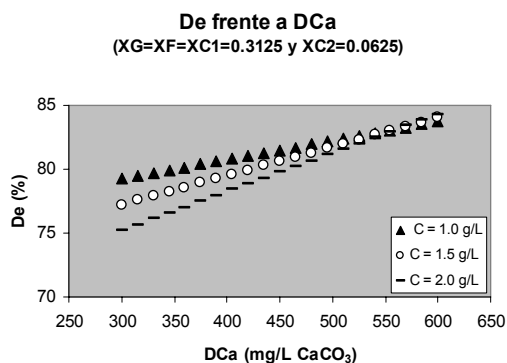
La Figura V.38 muestra la influencia de la concentración de detergente y de la dureza cálcica para distintas composiciones del detergente. Para la mezcla de referencia (Figura V.38, a), la detergencia se mantiene prácticamente constante e igual al 78% (con una variación máxima entre el 75% y el 84%) para todos los valores de concentración de detergente y de dureza cálcica estudiados en el diseño. Para los casos (b) y (c) presentados en esta Figura, el aumento de la dureza cálcica y la concentración de tensioactivo tampoco afectan de forma importante a la detergencia.

Esta observación está de acuerdo con los datos disponibles en la literatura que describen el bajo efecto de la dureza cálcica sobre la eficacia detergente de los tensioactivos no iónicos (SALAGER, 1993). La principal conclusión que se deriva de estos estudios es que una concentración de 1 g/L de detergente es suficiente para emulsionar la suciedad grasa de forma eficiente. Desde el punto de vista estadístico, la disminución de la detergencia observada con respecto al aumento de la concentración total del detergente no llega a representar un efecto significativo.

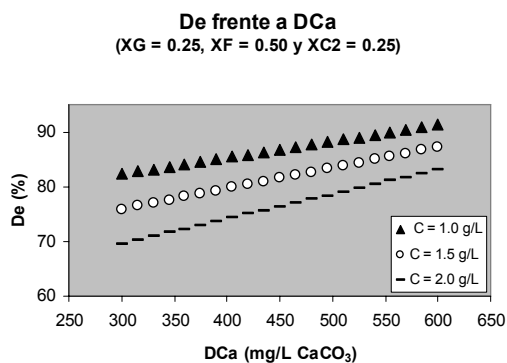
En la Figura V.39 se presenta el gráfico de contorno que muestra la variación de la detergencia frente a la concentración total de detergente y la dureza cálcica

para la formulación óptima $XG = 0.25$, $XF = 0.50$, $XC1 = 0.25$ y $XC2 = 0$. Se verifica en esta figura que la dureza cálcica prácticamente no afecta el lavado, demostrando la acción beneficiosa del agente secuestrante; por otro lado, los mayores valores de detergencia se consiguen a bajas concentraciones de detergente.

(a)



(b)



(c)

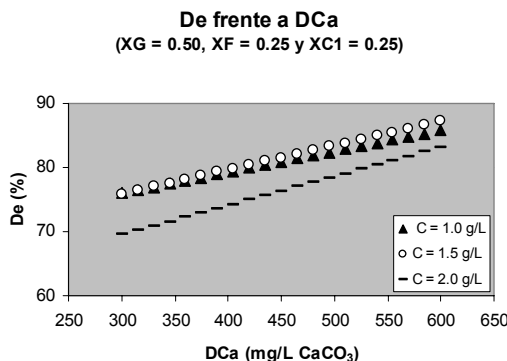


Figura V.38 – Efecto de las variables de proceso sobre la detergencia.

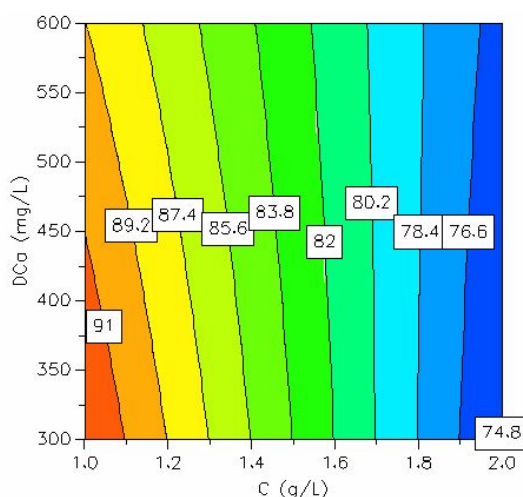


Figura V.39 – Gráfico de contorno para la formulación detergente óptima: XG = 0.25, XF = 0.50, XC1 = 0.25 y XC2 = 0.

5.3.5 Diseño de Mezclas

El diseño de mezclas con variables de proceso anteriormente analizado (EDOVFP) permite verificar que los mayores valores de detergencia se alcanzan a una concentración total de detergente de 1 g/L, cuya composición óptima varía en función de la concentración de iones calcio presentes en el baño de lavado. Asimismo, se ha comprobado que el agente secuestrante Cellesh 200 no aporta una mejora al lavado.

En base a estos resultados se planificó un nuevo diseño de mezclas, considerando una concentración de detergente fija en 1 g/L y una dureza cálcica intermedia de 450 mg/L, modificando las fracciones másicas de los tensioactivos Glucopon 650 (XG) y Findet 1214N/23 (XF), así como el agente secuestrante de iones Cellesh 100 (XC1) de forma que: $0.0 \leq XG \leq 0.25$; $0.45 \leq XF \leq 0.80$; $0.0 \leq XC1 \leq 0.30$.

De acuerdo con la metodología del diseño de mezclas, la formulación detergente seleccionada como mezcla de referencia (punto central) corresponde a proporciones de Glucopon 650, Findet 1214N/23 y agente secuestrante Cellesh 100 de 0.14, 0.70 y 0.16, respectivamente. Las condiciones del diseño, la matriz de experiencias, así como las variables e intervalo utilizados están recogidos en las Tablas IV.15 y III.22. La función polinómica obtenida tanto en variables de diseño

(pseudocomponentes) como en variables ensayadas (reales) se presenta en la Tabla V.22.

Tabla V.22 - Función polinómica para el diseño EDOVFP.

Función polinómica, variables de diseño	R ²	Q ²
De = 88.703 + 5.328*XG - 2.526*XF + 4.065*XC1 - 4.073*XG ² - 0.421*XF ² + 1.690*XC1 ² + 3.070*XG*XF - 3.180*XG*XC1 - 0.0091*XF*XC1	0.920	0.652
Función polinómica, variables ensayadas		
De = 86.344 + 86.300 *XG - 25.637*XF + 36.651*XC1 - 493.663*XG ² - 26.999 *XF ² + 141.662*XC1 ² + 270.736*XG*XF - 320.56 *XG*XC1 - 0.648*XF*XC1		

Los resultados de las pruebas de significación de la regresión y del fallo de ajuste presentados en la Tabla V.23, indican que la función polinómica puede ser utilizada para describir los resultados experimentales a un nivel de confianza del 95%.

Tabla V.23 - Tabla ANOVA para el diseño EDOVFP.

De	g.l.	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	p-valor
Total	11	1068.630	97.148	
Regresión	5	983.328	196.666	0.003
Residual	6	85.305	14.217	
Fallo de Ajuste	3	67.573	22.520	0.150
Error puro	3	17.732	5.911	

A través del análisis de la Tabla V.24 y de la Figura V.40 se deduce que los coeficientes significativos del modelo son los correspondientes a las fracciones másicas de Glucopon, Findet y Cellesh 100, los términos cuadráticos XG² y XF², así como las interacciones XG/XF y XG/XC1.

Tabla V.24 - Significación de los coeficientes del modelo polinómico.

Términos		Valor	Desv. Est.	Int.Conf.	p-valor
Constante		88.703	4.542	11.114	0.000
Lineales	XG	5.328	1.039	2.542	0.002
	XF	-2.526	0.625	1.529	0.007
	XC1	4.065	1.494	3.656	0.034
Cuadráticos	CG ²	-4.073	1.006	2.462	0.007
	XF ²	-0.421	0.128	0.313	0.017
	XC1 ²	1.690	1.008	2.466	0.145
Cruzados	XG*XF	3.070	0.594	1.454	0.002
	XG*XC1	-3.180	1.179	2.860	0.035
	XF*XC1	-0.009	0.653	1.599	0.990

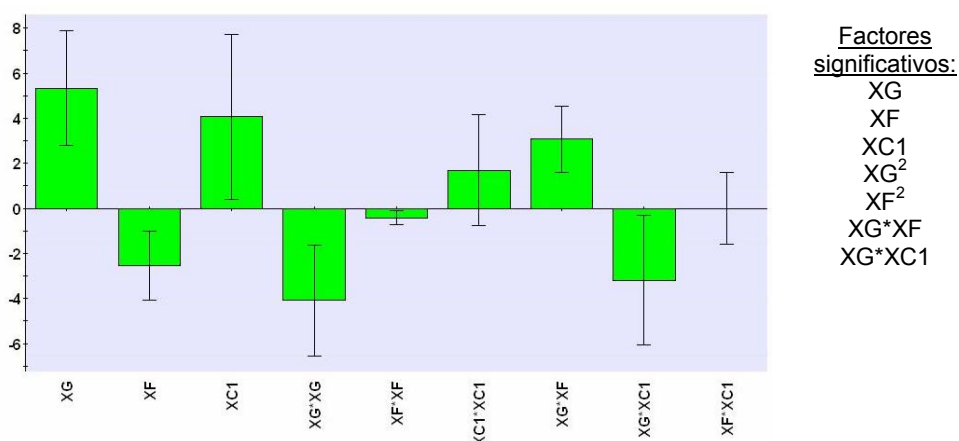


Figura V.40 – Significación de los coeficientes del modelo polinómico sobre la detergencia.

En la Figura V.41 se comparan los valores de detergencia predichos por el modelo frente a los valores experimentales. A través del análisis de los gráficos de probabilidad normal de los residuos, residuos *versus* orden de ejecución de los experimentos y residuos *versus* valores predichos (procedimientos descritos en el apartado 2.5.5.1) se verifica el cumplimiento de las hipótesis de normalidad, homocedasticidad e independencia.

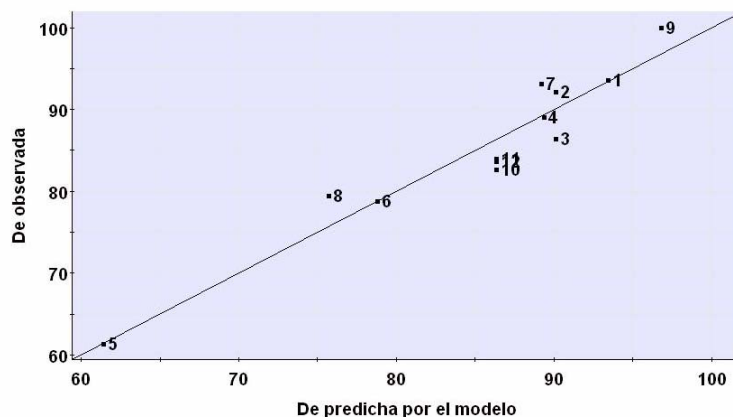


Figura V.41 - Valores de detergencia observados frente a valores predichos por el modelo.

En la Figura V.42 se presenta el gráfico de contorno para la detergencia en función de las fracciones másicas de los tres componentes del detergente; se observa que la detergencia alcanza su valor máximo (95.9%) en dos regiones distintas del diagrama triangular, ambas localizadas a fracciones másicas de Glucopon ligeramente superiores a su CMC (0.16 - 0.25 g/L). En la ausencia del Cellesh 100, es necesario utilizar mayores proporciones de Findet 1214N/23 y de Glucopon 650 para alcanzar una detergencia elevada.

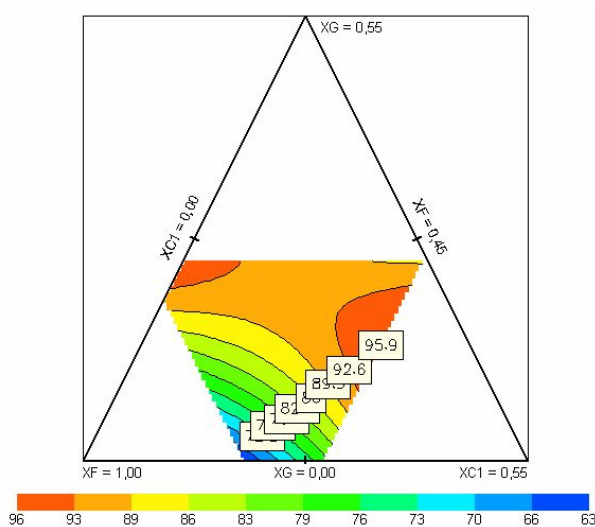


Figura V.42 - Gráfica de contorno para el diseño EDOVFP.

Estos resultados parecen indicar que los niveles máximos de detergencia se alcanzan a concentraciones del tensioactivo Glucopon 650 ligeramente superiores a su CMC, lo que está de acuerdo con lo publicado en la literatura (DORADO, 1996). Los otros componentes de la formulación detergente son de acción complementaria y actúan sinérgicamente con el alquilpoliglucósido.

Este hecho se ve reflejado en la Tabla V.25 donde se representan valores máximos de detergencia calculados con la función polinómica utilizando diferentes proporciones de los componentes del detergente.

Tabla V.25 - Efecto de la fracción másica del Glucopon 650 sobre la detergencia máxima.

XG	XF	XC1	De (%)
0.050	0.650	0.300	88.96
0.100	0.600	0.300	95.19
0.150	0.555	0.295	97.02
0.153	0.547	0.300	97.47
0.200	0.500	0.300	95.78
0.200	0.800	0.000	89.38

El mayor valor de detergencia predicho por el modelo para una dureza cálcica de 450 mg/L (CaCO_3) es de 97.47%, alcanzado para los valores de XG, XF y XC1 de 0.153, 0.547 y 0.300 respectivamente. La composición de la formulación que conlleva a una detergencia mínima 61.45%, estaría formada por XG = 0.0, XF = 0.8 y XC1 = 0.2, comprobándose nuevamente la relevancia del tensioactivo alquilpoliglucósido en la mezcla.

5.4 CINÉTICA DE LAVADO

El efecto detergente puede estar motivado por uno o la combinación de varios mecanismos que se pueden clasificar en:

- **Acción mecánica:** las partículas de suciedad son eliminadas del sustrato gracias a la acción mecánica del baño de lavado. El arrastre depende

fundamentalmente de las condiciones hidrodinámicas que se establecen en el baño de lavado.

- Solubilización: este mecanismo consiste en la solubilización de suciedades grasas insolubles en el baño de lavado por la acción de tensioactivos.
- Reacción química: algunas suciedades fuertemente adheridas al sustrato sólo pueden eliminarse si sus moléculas se transforman en otras más fácilmente lavables. Este efecto se logra mediante hidrólisis alcalina, ácida o enzimática de la suciedad o por oxidación.
- Emulsificación: las partículas forman emulsiones y/o suspensiones debidas a la acción de los tensioactivos y la acción mecánica, ocurriendo este efecto cuando la cantidad de tensioactivo no es suficiente para la solubilización total de la suciedad o la hidrólisis es de extensión limitada.

Los experimentos cinéticos de lavado se han realizado con la suciedad Edenor más ácido oleico y dos tensioactivos no ionicos, el alquilpoliglucósido Glucopon 650 y el alcohol graso etoxilado Findet 1214N/23. Se ha evaluado la detergencia en función del tiempo hasta los 10 minutos de lavado y se ha modificado la concentración de suciedad, la concentración de los tensioactivos y la temperatura de lavado, el caudal de recirculación se ha mantenido en 35 L/h para observar mejor el comportamiento cinético en los minutos iniciales del proceso. También se han realizado experimentos utilizando la trioleína como suciedad y la lipasa comercial Lipolase 100L con el objetivo de estudiar los efectos de la hidrólisis enzimática de la suciedad sobre la evolución de proceso de lavado.

5.4.1 Influencia de las Variables de Proceso

5.4.1.1 Influencia del Tensioactivo

En las Figuras V.43 y V.44 se comparan los valores de detergencia obtenidos a 45 y 50°C en los ensayos de lavado realizados con disoluciones de 0.1 g/L del Glucopon 650 (Tabla IV.17), 0.1 g/L del Findet 1214N/23 (Tabla IV.16) y agua destilada (Tabla IV.22), como baños de lavado. El efecto de los tensioactivos sobre

la detergencia se hace notar a partir de los 0.5 minutos del lavado, siendo el alquilpoliglucósido mas eficaz en cuanto a emulsificación de la suciedad grasa en el baño de lavado. Cuando se utiliza el Findet 1214N/23 y el agua destilada como baños de lavado parecen predominar los efectos hidrodinámicos de arrastre y redeposición de la suciedad. Resultados similares a los presentados en las Figuras V.43 y V.44 se obtienen para las temperaturas de 40 y 55°C.

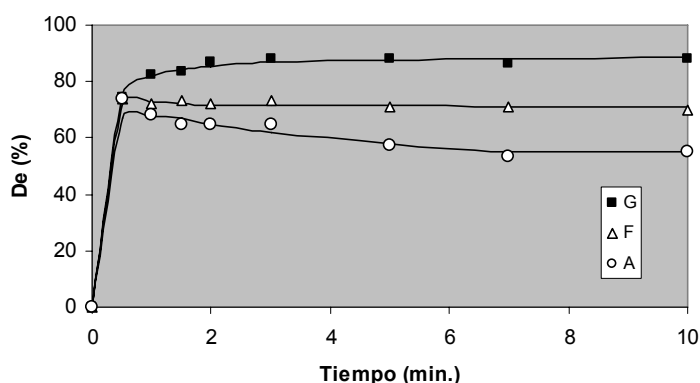


Figura V.43 - Valores de detergencia obtenidos en los ensayos realizados con la mezcla Edenor-ácido oleico a 45°C, utilizando agua destilada y disoluciones (0.1 g/L) de Findet 1214N/23 y Glucopon 650.

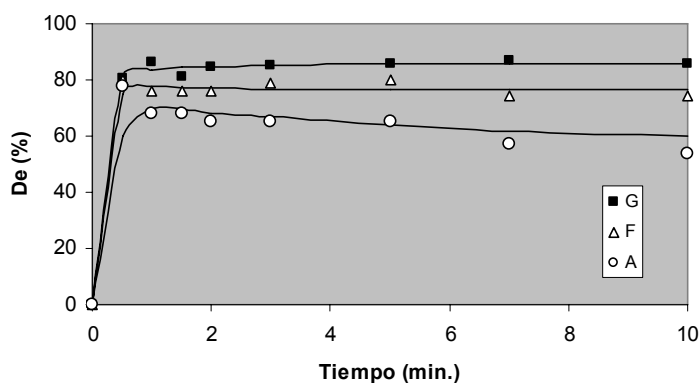


Figura V.44 - Valores de detergencia obtenidos en los ensayos realizados con la mezcla Edenor-ácido oleico a 50°C, utilizando agua destilada y disoluciones de 0.1 g/L Findet 1214N/23 y 0.1 g/L Glucopon 650.

La Figura V.45 muestra la eficacia deterativa obtenida en los ensayos de lavado realizados con agua destilada (A), Glucopton 650 (G, 0.14 g/L) y Findet 1214N/23 (F, 2.4 g/L) a 40°C a concentraciones próximas a la CMC de ambos tensioactivos. Se observa en estas figuras que incluso en estas condiciones, el Glucopton presenta una eficacia deterativa superior a la del Findet.

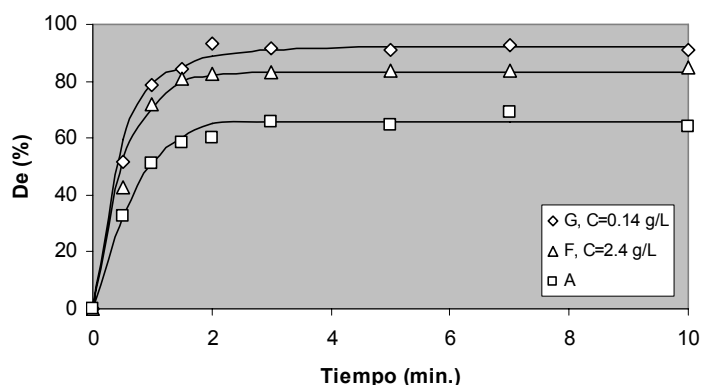


Figura V.45 - Ensayos de lavado a 40°C con agua destilada, 0.14 g/L de Glucopton 650 y 2.4 g/L de Findet 1214N/23 utilizando la mezcla Edenor-ácido oleico como suciedad.

5.4.1.2 Efecto de la Concentración de Tensioactivo

En las Figuras V.46 y V.47 se representan los resultados de cinética de lavado recogidos en las Tablas IV.16 y IV.17 para las distintas concentraciones empleadas de los tensioactivos Glucopton 650 y Findet 1214N/23 a una temperatura de 40°C.

Se observa que para el caso del tensioactivo alquilpoliglucósido los valores de detergencia aumentan con la concentración de tensioactivo hasta alcanzar una concentración de 0.14 g/L, cercana a su CMC (Tabla III.1); concentraciones superiores de tensioactivo (0.3 g/L) no determinan un aumento apreciable en la eficacia de lavado. En los instantes iniciales, incrementos pequeños de la concentración de tensioactivo repercuten en cambios importantes en la detergencia.

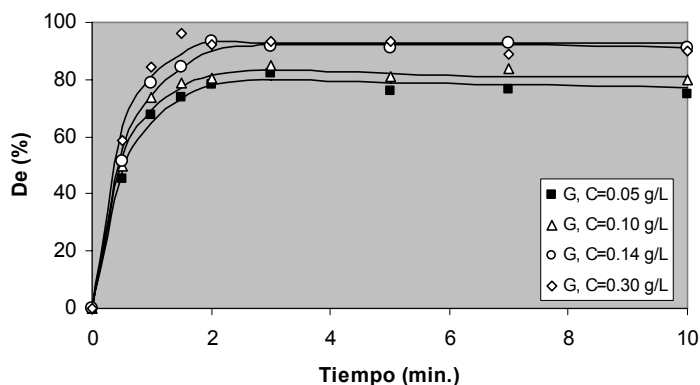


Figura V.46 - Cinética de lavado a 40°C para distintas concentraciones de Glucopon 650 utilizando la mezcla Edenor-ácido oleico como suciedad.

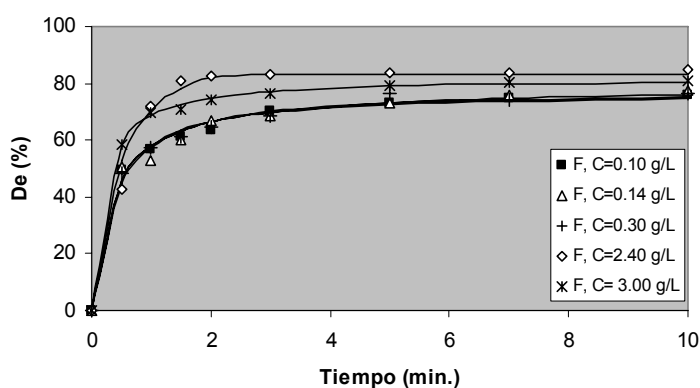


Figura V.47 - Cinética de lavado a 40°C para distintas concentraciones de Findet 1214N/23 utilizando la mezcla Edenor-ácido oleico como suciedad.

Para el caso del tensioactivo alcohol graso etoxilado Findet 1214N/23 (Figura V.47), se observa también un incremento de la detergencia con la concentración de tensioactivo hasta concentraciones de 2.4 g/L, próxima a su CMC (Tabla III.1); posteriores incrementos (3 g/L) no conllevan a un aumento en la detergencia. Por otro lado, tampoco se observa que el aumento de la concentración de tensioactivo desde 0.1 a 0.3 g/L modifique de forma apreciable la eficacia detergente para los diferentes tiempos ensayados y especialmente en los instantes iniciales.

El importante efecto observado en la detergencia al aumentar la concentración de tensioactivo hasta su la CMC está de acuerdo con lo encontrado en Bibliografía por diferentes autores (KISSA en: CUTLER & KISSA, 1987; DORADO, 1996; LAI *et al.*, en: LAI, 1997). Tanto para el Glucocon como para el Findet, la utilización de concentraciones de tensioactivo ligeramente superiores a la CMC no implica un aumento importante en la detergencia (ver Tablas IV.16 y IV.17).

5.4.1.3 Efecto de la Concentración de Suciedad

En la Figura V.48 se observa el efecto de la concentración de suciedad sobre la detergencia alcanzada a los 10 minutos de proceso en los ensayos desarrollados con los tensioactivos no iónicos Glucocon 650 y Findet 1214N/23 (datos presentados en las Tablas IV.18 y IV.19).

Para los ensayos realizados con Glucocon 650, la Figura V.48 muestra que no existe apenas una variación entre los valores de detergencia obtenidos en los experimentos realizados con 10 g/L de suciedad y aquellos con 15 g/L. Por otro lado, a partir de 15 g/L, se detecta un incremento apreciable en la detergencia con respecto a la concentración de suciedad. Para el alcohol etoxilado, se observa que el aumento de la concentración de suciedad en el sistema repercute en un aumento de la detergencia para todo el rango estudiado (10 – 22 g/L).

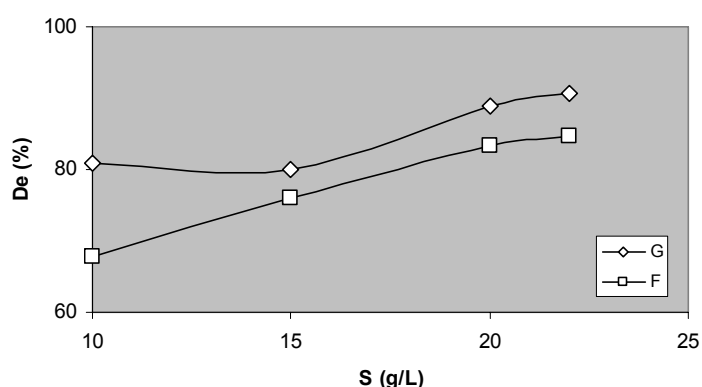


Figura V.48 - Valores de detergencia alcanzados a los 10 minutos de lavado ($T = 45^{\circ}\text{C}$, $Q = 30 \text{ L/h}$, $C = 0.1 \text{ g/L}$).

El hecho de que la detergencia prácticamente no varíe en los ensayos con GlucoPON para concentraciones de suciedad de 10 y 15 g/L puede ser atribuida a que parte de la suciedad esté siendo solubilizada en las micelas del tensioactivo, teniendo en cuenta que se está trabajando a una concentración de tensioactivo próxima a su CMC (Tabla III.1). En la medida que se sobrepasa esta capacidad de solubilización, el arrastre de la suciedad gana importancia sobre la eliminación de la suciedad.

Para el Findet 1214N/23 como su concentración en el baño se encuentra muy distante de su CMC, el aumento de la detergencia con la concentración de suciedad se debe fundamentalmente a la acción de fuerzas hidrodinámicas. Al disponerse de más cantidad de suciedad adherida al sustrato, mayor es la facilidad de arrastre de la suciedad hacia el baño.

Las Figuras V.49 y V.50 presentan las cinéticas de eliminación de la suciedad adherida al sustrato para los experimentos desarrollados con GlucoPON 650 y Findet 1214N/23 en presencia de diferentes concentraciones de suciedad.

Tanto para el tensioactivo alquilpoliglucósido como para el alcohol graso etoxilado las diferencias más importantes con respecto a la eliminación de la suciedad se observan en el periodo comprendido entre 0 y 3 minutos de lavado.

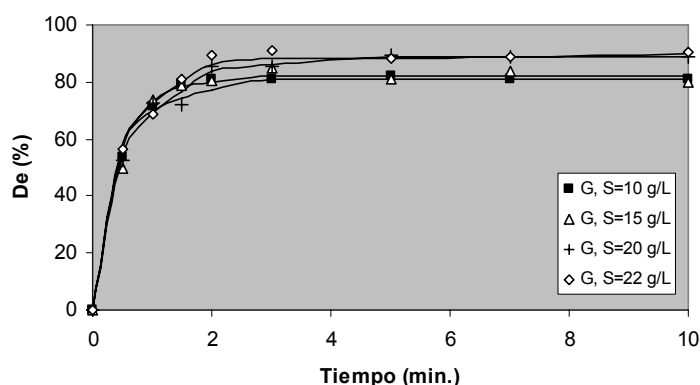


Figura V.49 - Efecto de la concentración de suciedad (mezcla Edenor-ácido oleico) sobre la detergencia en los ensayos desarrollados a 45°C con 0.1 g/L de GlucoPON 650.

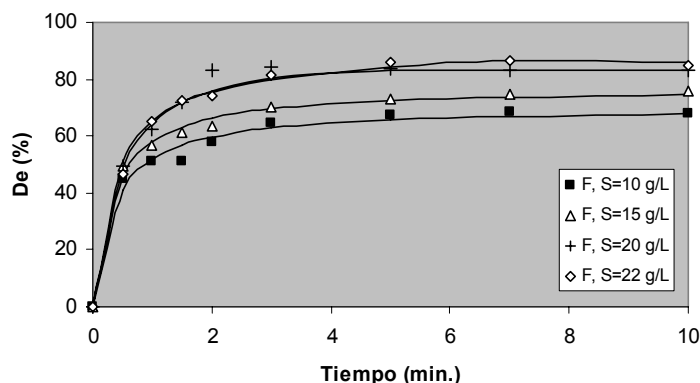


Figura V.50 - Efecto de la concentración de suciedad (mezcla Edenor-ácido oleico) sobre la detergencia en los ensayos desarrollados a 45°C utilizando 0.1 g/L de Findet 1214N/23.

5.4.1.4 Efecto de la Temperatura

En las Figuras V.51 y V.52 se presentan los valores de detergencia recopilados en las Tablas IV.20 y IV.21 (intervalo 0 – 3 minutos) para los tensioactivos Glucopon 650 y Findet 1214N/23 a temperaturas de lavado de 40, 45 y 50°C. En ambas figuras se observa un efecto importante de la temperatura hasta los 2 minutos iniciales del lavado, a partir del cual la detergencia prácticamente no varía. En líneas generales, tanto para el Glucopon 650 como para el Findet 1214N/23, el mayor efecto de la temperatura se observa en el intervalo 40 – 45°C.

A partir de los tres minutos de lavado los ensayos realizados con el Glucopon 650 en el intervalo 40 – 50°C presentan valores de detergencia próximos entre sí (81.70 – 85.86%). Sin embargo, una mayor separación entre las curvas cinéticas se verifica en los instantes iniciales del proceso, en que se observa una mayor eliminación de la suciedad en aquellos ensayos cuya temperatura era superior. El aumento de la temperatura de lavado de 50 a 55°C, no repercutió en una diferencia apreciable de la detergencia.

El Findet 1214N/23 determina un comportamiento análogo (Figura V.52), aunque en general los valores alcanzados para la detergencia son inferiores.

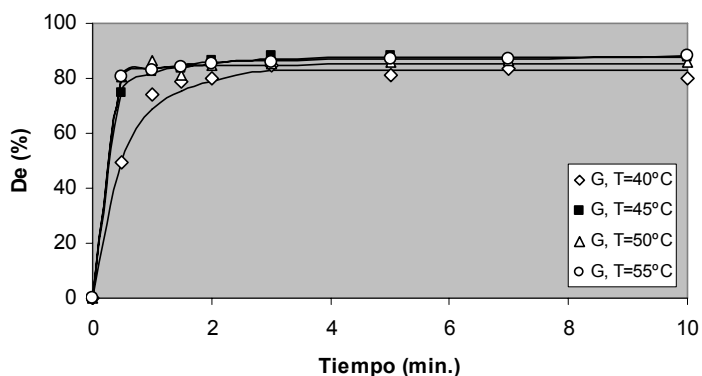


Figura V.51 - Efecto de la temperatura para ensayos realizados con 0.1 g/L de Glucopon 650 y 15 g/L de suciedad (mezcla Edenor-ácido oleico).

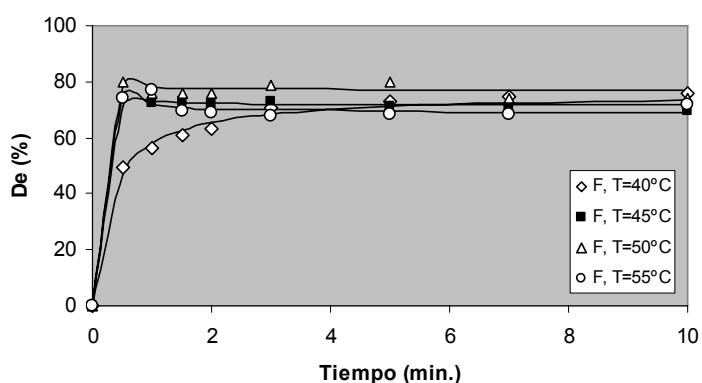


Figura V.52 - Efecto de la temperatura para ensayos realizados con 0.1 g/L de Findet 1214N/23 y 15 g/L de suciedad (mezcla Edenor-ácido oleico).

La determinación en el dispositivo BSF de la concentración de suciedad grasa (eliminada del sustrato) en el baño de lavado en función del tiempo permite el desarrollo de modelos cinéticos de lavado que van a servir para profundizar en el estudio teórico del proceso detergente de superficies duras.

En todos los desarrollos se va a considerar que:

- 1º La suciedad está formada por un único componente (S);
- 2º La temperatura permanece constante a lo largo de cada experimento;
- 3º Los solutos se hallan homogéneamente dispersos en el baño de lavado;

4° La toma de muestra es representativa: el reactor de donde se retiran las muestras se considera perfectamente agitado;

5° La cantidad de líquido que se retira del sistema a lo largo del tiempo en la toma de muestra es despreciable y no afecta en el proceso de lavado.

5.4.2 Modelos Cinéticos de Lavado

5.4.2.1 Modelo de PEDERSON (1958) y de VAUGHN *et al.* (1941) para el Tiempo de Lavado

Para establecer un modelo cinético de lavado se aplicaron inicialmente los modelos propuestos por VAUGHN *et al.* (1941) (Ec. V.4) y PEDERSON (1958) (Ec. V.5) para el estudio de la detergencia en función del tiempo de lavado:

$$De = 1 - e^{-kt} \quad \text{Ec. (V.4)}$$

$$De = k_1 + k_2 \log(t) \quad \text{Ec. (V.5)}$$

La Tabla V.26 recopila los valores de las constantes cinéticas obtenidas para el modelo de VAUGHN *et al.* (1944) mediante la metodología de los mínimos cuadrados. También se presenta en esta tabla los valores de los coeficientes de correlación que relacionan la detergencia observada y la calculada por el modelo. Teniendo en cuenta que los valores de detergencia alcanzados en los ensayos con 0.10, 0.14 y 0.30 g/L de Findet 1214N/23 son muy similares se ha correlacionado también conjuntamente los valores de detergencia alcanzados a estas concentraciones indicándose como intervalo en la Tabla V.26.

Los valores del coeficiente de correlación obtenidos no son del todo satisfactorios, puesto que el modelo de VAUGHN *et al.* (1941) es muy simple. Asimismo, un análisis de la Tabla V.26 muestra que, en los ensayos realizados con el Glucopon 650, el valor de la constante k disminuye (se torna más negativa) con el incremento de temperatura (40 – 55°C) y de concentración de tensioactivo (0.05 – 0.3 g/L), lo que supone un incremento de la detergencia calculada como cabía esperar. Para los ensayos realizados a 40°C y $C = 0.1$ g/L utilizando distintas concentraciones de suciedad, se observa que los valores de k prácticamente no

varían, indicando la misma velocidad de lavado con el tensioactivo alquilpoliglucósido para los diferentes niveles de suciedad ensayados.

Tabla V.26 - Ajuste del modelo de VAUGHN *et al.* (1941).

Variable	Glucopon 650		Findet 1214N/23	
	R ²	k	R ²	K
Temperatura, °C (C = 0.1 g/L; S = 15 g/L)				
40	96.18	-1.12	83.56	-0.65
45	95.97	-1.90	74.34	-1.08
50	96.80	-3.00	85.31	-2.02
55	97.15	-3.01	72.58	-1.20
Concentración de tensioactivo, g/L (T = 40°C; S = 15 g/L)				
0.05	95.77	-0.95	---	---
0.10	96.18	-1.12	88.09	-0.67
0.14	97.27	-1.31	88.20	-0.65
0.30	99.47	-1.75	83.08	-0.65
0.1- 0.3	---	---	86.77	-0.64
2.4	---	---	96.87	-1.07
3.0	---	---	91.51	-0.90
Concentración de suciedad, g/L (T = 40°C; C = 0.1 g/L)				
10.0	94.60	-1.14	75.43	-0.53
15.0	96.18	-1.12	83.56	-0.65
20.0	95.87	-1.10	98.04	-0.95
22.0	96.21	-1.19	97.15	-0.85

Para el Findet 1214N/23 se determina un comportamiento parecido al del Glucopon 650. En líneas generales se observa que tanto el aumento de temperatura como el de concentración de tensioactivo determinan una disminución de k.; sin embargo, parece observarse una disminución de la constante cinética (aumento de la detergencia) con el incremento de la concentración de suciedad.

En la Tabla V.27 se muestran los valores calculados de las constantes cinéticas k_1 y k_2 para el modelo propuesto por PEDERSON, así como los respectivos coeficientes de correlación.

Tabla V.27 - Ajuste del modelo de PEDERSON (1958).

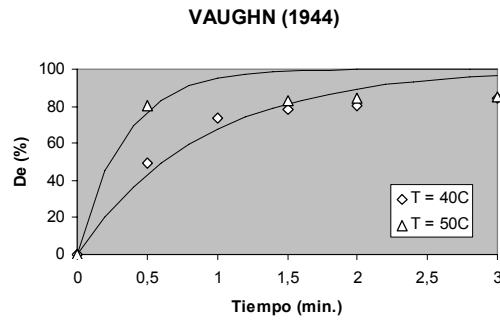
Variable	Glucopon 650			Findet 1214N/23		
	R ²	k ₁	k ₂	R ²	k ₁	k ₂
Temperatura (°C)						
40	98.30	67.68	43.86	99.89	56.73	26.19
45	99.73	79.62	21.57	99.88	70.43	4.00
50	100.00	82.47	5.86	99.14	76.52	-0.42
55	100.00	82.83	7.18	99.88	72.50	-2.18
Concentración de tensioactivo (g/L)						
0.05	98.67	63.29	46.21	---	---	---
0.10	98.30	67.68	43.87	99.52	56.29	33.24
0.14	97.53	71.25	45.43	98.71	55.25	34.12
0.30	98.31	76.94	43.69	99.97	56.60	25.57
0.1-0.30	---	---	---	99.78	55.35	31.29
2.4	---	---	---	96.59	65.38	52.91
3.0	---	---	---	98.39	62.84	36.69
Concentración de suciedad (g/L)						
10.0	98.59	68.54	36.47	98.91	52.53	18.48
15.0	98.30	67.68	43.86	99.89	56.73	26.19
20.0	98.54	67.39	45.14	98.87	62.90	54.65
22.0	98.75	69.72	44.40	99.22	60.07	52.33

Como se observa en las Tablas V.26 y V.27, el modelo de PEDERSON parece ajustar mejor los datos experimentales de detergencia frente al tiempo que el modelo de VAUGHN *et al.* (1941), aunque supone un aumento de uno a dos en los parámetros de la correlación. Por otro lado, se observa tanto para el tensioactivo Glucopon como para el Findet que:

- el valor de k₁ tiende a aumentar con la temperatura, con la concentración de tensioactivo y con la concentración de suciedad en el caso del Findet 1214N/23;
- el valor de k₂ disminuye con la temperatura y aumenta con la concentración de suciedad;

A título de ejemplo, en la Figura V.53 se comparan los ajustes realizados con los modelos de VAUGHN *et al.* (1941) y PEDERSON (1958) para los ensayos a 40 y 50°C, utilizando 0.1 g/L de Glucopon y 15 g/L de suciedad (mezcla Edenor-ácido oleico). Se observa que el modelo propuesto por PEDERSON ajusta mejor los datos experimentales.

(a)



(b)

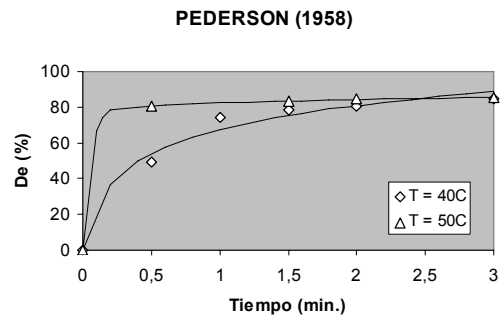
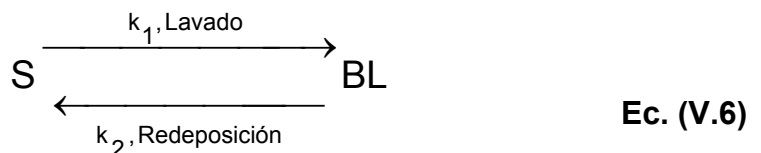


Figura V.53 – Comparación entre los ajustes realizados con los modelos de VAUGHN *et al.* (1941) y PEDERSON (1958).

5.4.2.2 Modelo de Equilibrio de la Suciedad entre la Superficie del Substrato y el Baño de Lavado

Se considera que el proceso de lavado se establece una tendencia hacia el equilibrio entre los fenómenos de eliminación de la suciedad grasa inicialmente adherida al sustrato y la posterior redeposición de la suciedad presente en baño sobre la superficie del sustrato (DIMOV *et al.*, 2000). La ecuación (V.6) representa dicho equilibrio:



donde S corresponde a la suciedad adherida al sustrato y BL a la suciedad presente en el baño de lavado.

Si se tiene en cuenta que la masa total de suciedad se reparte entre la superficie del sustrato y el baño de lavado:

$$m = m_S + m_B \quad \text{Ec. (V.7)}$$

siendo m la masa de suciedad total, m_S la masa de suciedad en la superficie del sustrato (kg) y m_B , la masa de suciedad del baño de lavado (kg).

Si se designa por A_S la superficie sucia (m^2), V el volumen de baño de lavado (m^3) y S la concentración de suciedad en el baño (kg/m^3), la masa total de suciedad puede expresarse por:

$$m = \rho_S * A_S + S * V \quad \text{Ec. (V.8)}$$

donde ρ_S es la densidad superficial de suciedad en el sustrato (kg/m^2).

De forma que la concentración de suciedad total en el sistema

$$M = \frac{m}{V} \quad \text{Ec. (V.9)}$$

se podrá expresar mediante

$$M = \rho_S * a_S + S \quad \text{Ec. (V.10)}$$

siendo $a_S = A_S/V$, la superficie específica del sistema de lavado expresada en m^2 de superficie por m^3 de baño de lavado.

Teniendo en cuenta que el mecanismo propuesto y aceptando cinéticas de primer orden para los procesos de lavado y redeposición se deduce que:

$$\frac{dS}{dt} = k_1 \frac{m_S}{V} - k_2 \frac{m_B}{V} = k_1 \rho_S A_S - k_2 S \quad \text{Ec. (V.11)}$$

y considerando la ecuación V.10 se obtiene:

$$\frac{dS}{dt} = k_1 * M - (k_1 + k_2) * S \quad \text{Ec. (V.12)}$$

Separando variables e integrando la Ec. (V.12) resulta:

$$\ln\left(\frac{k_1 * M - (k_1 + k_2) * S}{k_1 * M}\right) = -(k_1 + k_2) * t \quad \text{Ec. (V.13)}$$

y por lo tanto:

$$S = \frac{k_1 * M}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right) \quad \text{Ec. (V.14)}$$

que permite establecer la detergencia

$$\frac{S}{M} = \frac{m_B}{m} = \frac{De}{100} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right) \quad \text{Ec. (V.15)}$$

Aplicando las condiciones limite

$$t = 0 \rightarrow De = 0 \quad \text{Ec. (V.16)}$$

$$t = \infty \rightarrow De_m = \frac{k_1}{k_1 + k_2} * 100 \quad \text{Ec. (V.17)}$$

y sustituyendo en la ecuación (V.15)

$$(De_m - De) = De_m * e^{-(k_1 + k_2)t} \quad \text{Ec. (V.18)}$$

por tanto una representación de $\ln(De_m - De)$ en función del tiempo de lavado conduciría a líneas rectas de pendientes negativas. Como valor de detergencia máxima De_m para cada experimento realizado se ha tomado la media de los valores finales de detergencia a partir de los 3 minutos del ensayo.

En las Figuras V.54, V.55 y V.58, a título de ejemplo, se efectua dicha representación para ensayos realizados a 40°C con GlucoPON 650, Findet 1214N/23 y agua destilada, se observa que el modelo se cumple hasta tiempos próximos a la detergencia máxima encontrada a los 3 minutos.

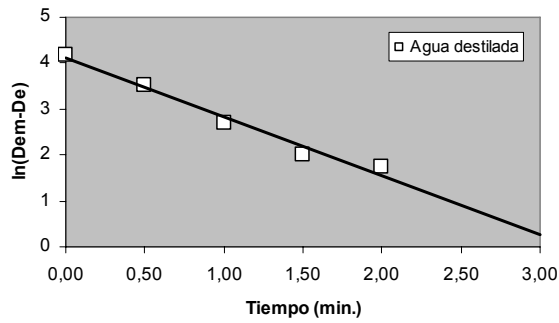


Figura V.54 - Utilización de la Ec.(V.18) para el ensayo desarrollado a 40°C, con agua destilada y 15 g/l de la suciedad.

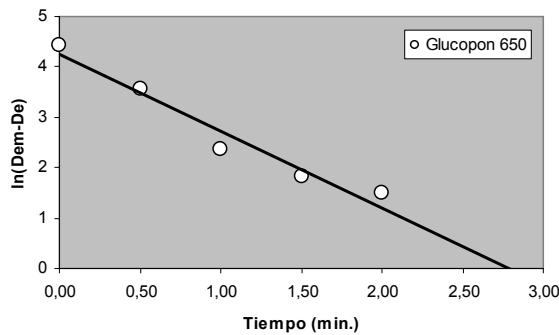


Figura V.55 - Utilización de la Ec.(V.18) para el ensayo desarrollado a 40°C, con 0.1 g/L de Glucopon 650 y 15 g/L de la suciedad.

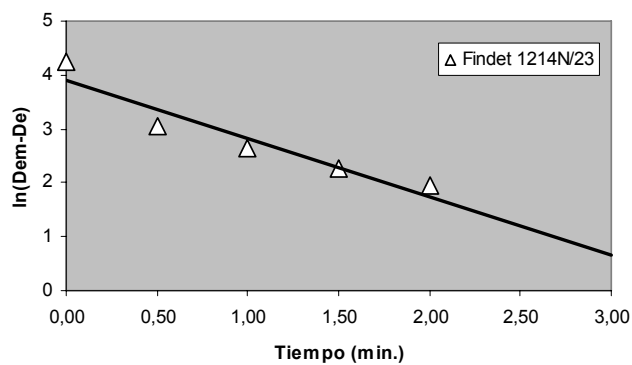


Figura V.56 - Utilización de la Ec.(V.18) para el ensayo desarrollado a 40°C, con 0.1 g/L de Findet 1214N/23 y 15 g/L de la suciedad.

Para la determinación óptima de los parámetros cinéticos del modelo planteado se ha recurrido a la regresión no lineal tomando como parámetros iniciales

los correspondientes a la linealización anteriormente realizada y considerando tiempos de lavado hasta los tres minutos.

En la Tabla V.28 se recogen estos parámetros para todos los experimentos cinéticos realizados, también se incluye el coeficiente de correlación R^2 que relaciona los valores de detergencia máxima observada (De_{m-exp}) y la detergencia calculada (predicha por el modelo, De_{m-calc}).

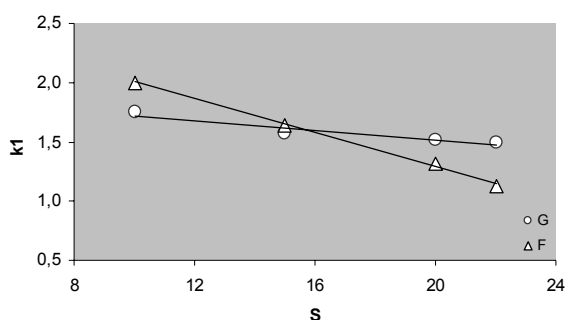
Tabla V.28 - Constantes del modelo cinético (Ecuación V.18).

Variable	R^2	De_{m-exp} (%)	De_{m-calc} (%)	k_1 (1/s)	k_2 (1/s)
Concentración de Glucon 650, g/L (S = 15 g/L, T = 40°C)					
0.05	99.91	81.00	81.96	1.3474	0.3012
0.10	99.72	84.72	84.15	1.5729	0.2963
0.14	99.32	88.89	88.15	1.6809	0.2260
0.30	99.44	93.17	95.82	1.9432	0.0849
Concentración del Findet 1214N/23, g/L (S = 15 g/L, T = 40°C)					
0.1 - 0.3	98.58	69.17	67.60	1.3385	0.6470
2.40	99.18	83.12	86.54	1.3596	0.2114
3.00	99.65	76.61	76.26	1.5451	0.5050
Concentración de suciedad, g/L (Glucon 650, C = 0.1 g/L, T = 40°C)					
10	99.97	81.00	81.78	1.7463	0.3890
15	99.72	84.72	84.14	1.5732	0.2964
20	98.78	85.55	84.72	1.5129	0.2728
22	97.96	90.13	90.09	1.4962	0.2043
Concentración de suciedad, g/L (Findet 1214N/23, C = 0.1 g/L, T = 40°C)					
10	96.37	64.36	57.32	2.0018	1.4904
15	98.29	70.47	65.21	1.6434	0.8770
20	99.43	83.38	84.88	1.3200	0.2546
22	99.88	76.97	82.37	1.1557	0.2473
Temperatura, °C (Glucon 650, C = 0.1 g/L, S = 15 g/L)					
40	99.72	84.72	84.15	1.5730	0.2963
45	99.84	88.19	86.24	2.9449	0.4698
50	99.97	85.12	84.33	5.3056	0.9855
55	99.90	86.17	84.62	5.1359	0.9466
Temperatura, °C (Findet 1214N/23, C = 0.1 g/L, S = 15 g/L)					
40	96.28	70.47	68.62	1.1306	0.4767
45	95.64	73.12	72.31	2.1939	0.7359
50	92.32	78.62	75.73	2.3483	0.5313
55	97.42	73.46	73.85	2.9306	1.0105
Temperatura, °C: agua destilada (S = 15 g/L)					
40	99.75	65.68	68.95	0.8855	0.4352
45	---	---	---	---	---
50	---	---	---	---	---
55	---	---	---	---	---

Se observa en esta tabla que para el Glucopton 650, como cabría esperar, la constante cinética k_1 (velocidad de eliminación de la suciedad hacia el baño de lavado) aumenta, y k_2 (velocidad de redeposición), disminuye a medida que incrementa la concentración de tensioactivo. Para el alcohol graso etoxilado Findet 1214N/23, el efecto es prácticamente el mismo pero menos acusado en el caso de k_1 , siendo los valores de la constante de redeposición k_2 mayores en el caso de este tensioactivo, lo que indicaría una mayor redeposición de la suciedad cuando se utiliza el alcohol graso etoxilado en el proceso de lavado.

En cuanto al efecto de la concentración de suciedad (S), se observa para ambos tensioactivos que las constantes k_1 y k_2 disminuyen al aumentar S . Esta disminución sigue una relación aproximadamente lineal (Figura V.57), siendo el efecto mas acusado en el caso del tensioactivo Findet.

(a) k_1 frente a S



(b) k_2 frente a S

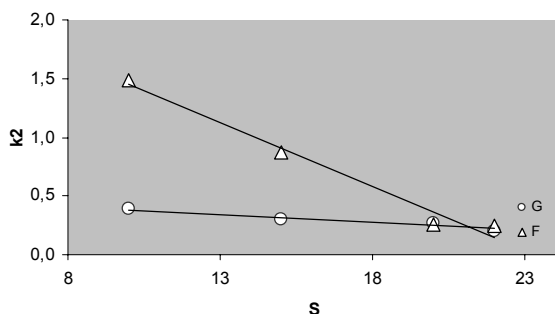
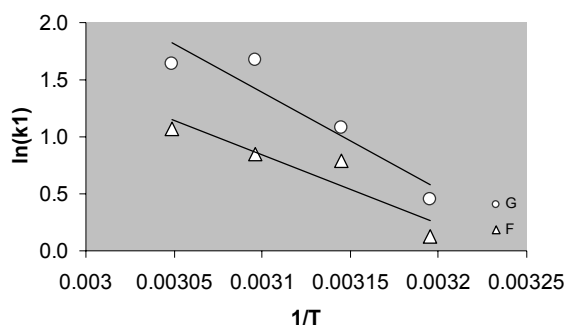


Figura V.57 – Relación entre k_1 y k_2 con la concentración de suciedad.

El efecto de la temperatura sobre las constantes cinéticas se aproxima al comportamiento previsto por la ecuación de Arrhenius, tal y como se observa en la Figura V.58, donde se representa el logaritmo neperiano de las constantes frente a la inversa de la temperatura absoluta.

(a) $\ln(k_1)$ frente a $(1/T)$



(b) $\ln(k_2)$ frente a $(1/T)$

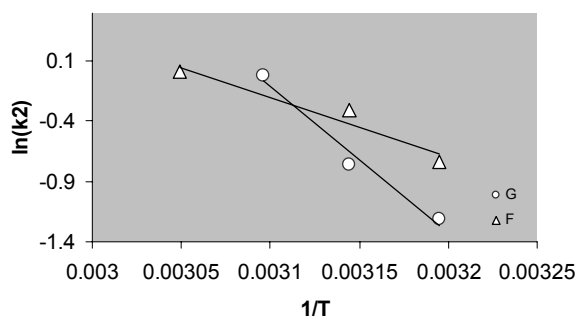


Figura V.58 – Relación entre $\ln(k_1)$ y $\ln(k_2)$ con la inversa de la temperatura.

La Tabla V.29 recopila las ecuaciones que relacionan la constante cinética k_1 y el inverso de la concentración de suciedad, así como el logaritmo neperiano de la constante k_2 y el inverso de la temperatura para ambos tensioactivos.

Tabla V.29 – Funciones que relacionan las constantes cinéticas k_1 y k_2 con la concentración de tensioactivo y temperatura.

Tensioactivo	Función	Coefficiente de Correlación
Glucopon 650	$k_1 = -0.020 (S) + 1.924$	0.920
	$\ln(k_2) = -1233 (1/T) + 37.498$	0.980
Findet 1214N/23	$k_1 = -0.069 (S) + 2.694$	0.999
	$\ln(k_2) = -4899.9 (1/T) + 14.988$	0.930

La relación obtenida para las constantes en función de la temperatura es:

$$k = f \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ec. (V.19)}$$

siendo f el factor de frecuencia, E_a la energía de activación asociada a la cinética de lavado, R la constante universal de los gases y T , la temperatura ($^{\circ}\text{K}$). Con respecto a la constante cinética k_1 , se obtiene que los valores de la energía de activación para el Glucopon y Findet son de 53.9 y 55.5 KJ/mol, respectivamente. En cuanto a la constante cinética k_2 , resulta similar para ambos tensioactivos; los valores obtenidos son 58.5 KJ/mol para el Glucopon y 58.6 KJ/mol para el Findet 1214N/23.

La aplicación del modelo cinético a los ensayos realizados con agua destilada como baño de lavado no ha permitido obtener una respuesta adecuada y sólo el experimento realizado a 40°C se ajusta adecuadamente al modelo de lavado (Tabla V.28).

En las Figuras V.60 a V.65 se comparan los resultados obtenidos al aplicar el modelo (Ec. V.18) y los valores experimentales para los tensioactivos Glucopon y Findet; se observa una buena concordancia entre ellos siendo el ajuste mejor en todos los casos para el tensioactivo Glucopon 650.

Por tanto, el modelo cinético propuesto de equilibrio de la suciedad entre la superficie dura y el baño de lavado (ecuación V.18) puede ser utilizado para predecir la detergencia hasta los tres minutos iniciales del proceso de lavado para ambos tensioactivos, Glucopon 650 y Findet 1214N/23, en el sistema experimental utilizado. En ausencia de tensioactivo, el modelo parece no ser adecuado.

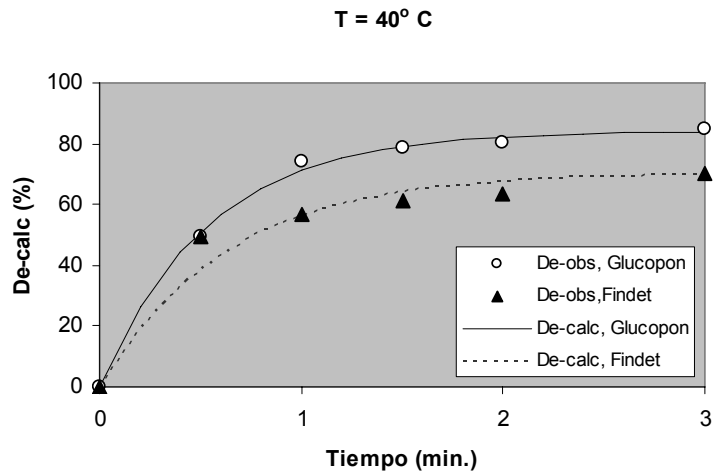


Figura V.59 - Comparación de los valores observados (De-obs) y predichos (De-calc) por el modelo para los ensayos realizados a 40°C, con 0.1 g/L de tensioactivo y 15 g/L de suciedad.

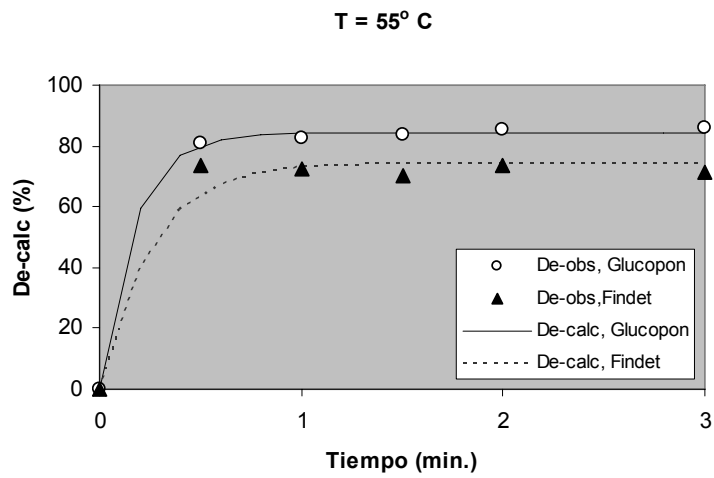


Figura V.60 - Comparación de los valores observados (De-obs) y predichos (De-calc) por el modelo para los ensayos realizados a 55°C, con 0.1 g/L de tensioactivo y 15 g/L de suciedad.

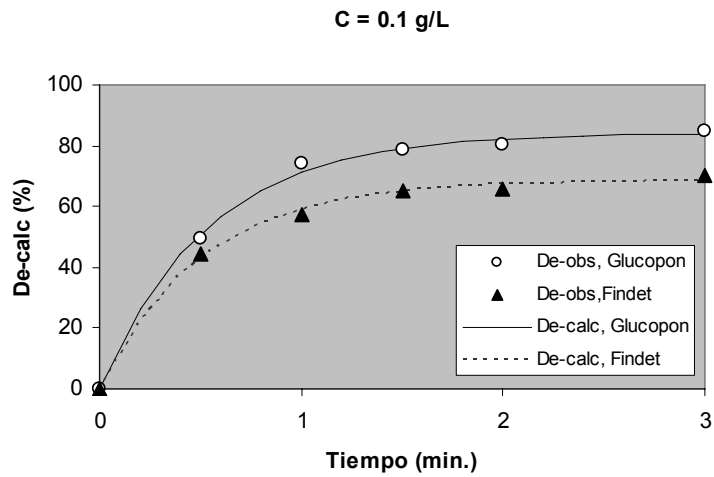


Figura V.61 - Comparación de los valores observados (De-obs) y predichos (De-calc) por el modelo para los ensayos realizados a 40°C y 15 g/L de suciedad utilizando concentraciones de tensioactivo de 0.1 g/L.

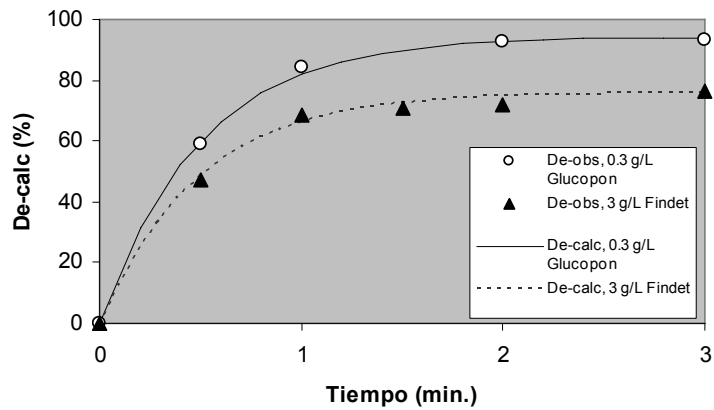


Figura V.62 - Comparación de los valores observados (De-obs) y predichos (De-calc) por el modelo para los ensayos realizados a 40°C y 15 g/L de suciedad, utilizando concentraciones de Glucopton 650 y Findet 1214N/23 de 0.3 y 3 g/L respectivamente.

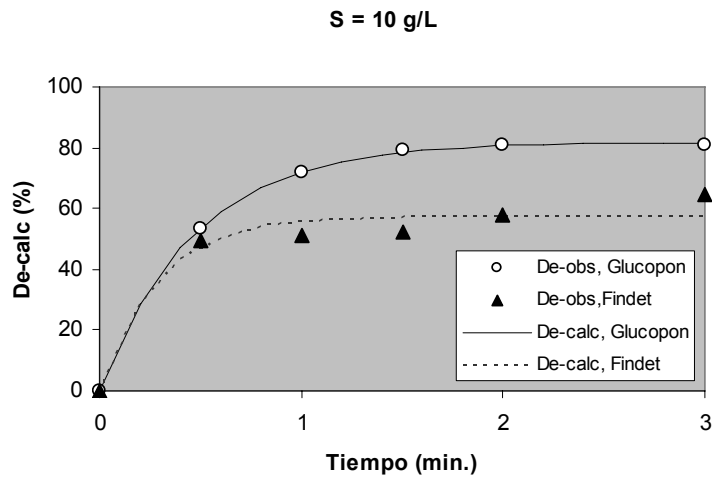


Figura V.63 - Comparación de los valores observados y predichos por modelo para los ensayos realizados a 40°C, 0.1 g/L de tensioactivo y 10 g/L de suciedad.

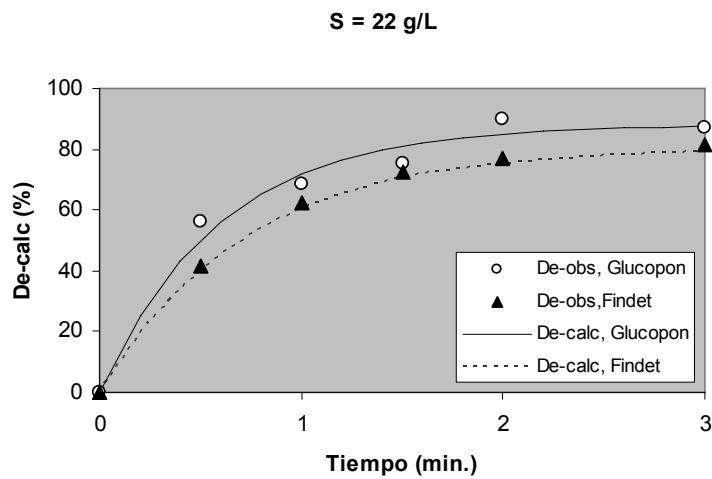
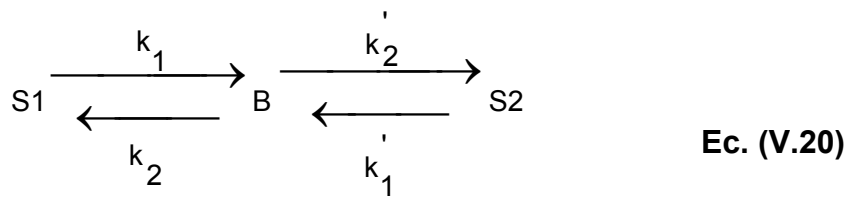


Figura V.64 - Comparación de los valores observados (De-obs) y predichos (De-calc) por modelo para los ensayos realizados a 40°C, 0.1 g/L de tensioactivo y 22 g/L de suciedad.

5.4.2.3 Modelo de Equilibrio Considerando el Resto de las Superficies de Lavado en el Sistema BSF

Este modelo cinético considera que el proceso detergente es el resultado de la tendencia hacia la distribución de equilibrio que se establece entre la suciedad adherida al sustrato, baño de lavado y demás superficies del dispositivo BSF:



Desarrollando un balance de materia global de carácter diferenciado para la suciedad en el dispositivo BSF considerando que la masa de suciedad se distribuye entre el baño de lavado, la superficie a limpiar (m_{S1}) y el resto de las superficies (m_{S2}):

$$\frac{dm_{S1}}{dt} + \frac{dm_{S2}}{dt} + \frac{dm_B}{dt} = 0 \quad \text{Ec. (V.21)}$$

siendo:

$$m_{S1} = \rho_{S1} * A1 \quad \text{Ec. (V.22)}$$

$$m_{S2} = \rho_{S2} * A2 \quad \text{Ec. (V.23)}$$

$$m_B = V * S \quad \text{Ec. (V.24)}$$

El balance de materia global de carácter integral para la suciedad en el dispositivo BSF vendrá dado por:

$$m_{S1} + m_{S2} + m_B = m \quad \text{Ec. (V.25)}$$

Los términos del balance de materia diferencial (Ec. V.21) de acuerdo con el mecanismo propuesto y aceptando cinéticas de primer orden para todas las etapas implicadas, se pueden expresar mediante:

$$m_{S1}: \quad \frac{dm_{S1}}{dt} = -k_1 * m_{S1} + k_2 * m_B \quad \text{Ec. (V.26)}$$

$$m_{S2}: \quad \frac{dm_{S2}}{dt} = k_2' * m_B - k_1' * m_{S2} \quad \text{Ec. (V.27)}$$

$$m_B: \quad \frac{dm_B}{dt} = k_1 * m_{S1} + k_1' * m_{S2} - k_2 * m_B - k_2' * m_B \quad \text{Ec. (V.28)}$$

Utilizando la Ec. (V.25) para expresar m_{S2} y sustituyendo en la ecuación Ec. (V.28) se obtiene:

$$\frac{dm_B}{dt} = (k_1 - k_1') * m_{S1} - (k_1' + k_2 + k_2') * m_B + k_1' * m \quad \text{Ec. (V.29)}$$

Derivando con respecto al tiempo se deduce:

$$\frac{dm_{S1}}{dt} = \frac{1}{k_1 - k_1'} \left[\frac{d^2 m_B}{dt^2} + (k_1' + k_2 + k_2') \frac{dm_B}{dt} \right] \quad \text{Ec. (V.30)}$$

ecuación que se puede igualar con la Ec. (V.26) y obtener

$$m_{S1} = \frac{k_2}{k_1} m_B - \frac{1}{k_1(k_1 - k_1')} \left[\frac{d^2 m_B}{dt^2} + (k_1' + k_2 + k_2') \frac{dm_B}{dt} \right] \quad \text{Ec. (V.31)}$$

que permite eliminar m_{S1} en la Ec. (V.29) y deducir finalmente

$$\frac{d^2 m_B}{dt^2} + 2p \frac{dm_B}{dt} + q m_B = k_1 k_1' m \quad \text{Ec. (V.32)}$$

siendo:

$$2p = k_1 + k_2 + k_1' + k_2' \quad \text{Ec. (V.33)}$$

$$q = k_1 * (k_1' + k_2') + k_2 * k_1' \quad \text{Ec. (V.34)}$$

La ecuación (V.32) es una ecuación diferencial de segundo orden, con solución general:

$$m_B = C_1 * e^{r_1 * t} + C_2 * e^{r_2 * t} + k_1 * k_1' * m \quad \text{Ec. (V.35)}$$

donde:

$$r_1 = -p + \sqrt{p^2 - q} \quad \text{Ec. (V.36)}$$

$$r_2 = -p - \sqrt{p^2 - q} \quad \text{Ec. (V.37)}$$

Puesto que $\frac{De}{100} = \frac{m_B}{m}$, la Ec. (V.35) se puede expresar como:

$$\frac{De}{100} = C_1 * e^{r_1 * t} + C_2 * e^{r_2 * t} + k_1 * k_1' \quad \text{Ec. (V.38)}$$

Cuando t tiende a cero, la Ec. (V. 38) se transforma en:

$$\frac{D_{e,0}}{100} = C_1 + C_2 + k_1 * k_1' = 0 \quad \text{Ec. (V.39)}$$

y por lo tanto la suma de los parámetros C_1 , C_2 y $k_1 * k_1'$ debe ser igual a cero, lo que permite reformular la ecuación (V.38) en la forma:

$$\frac{De}{100} = C_1(e^{r_1 * t} - 1) + C_2(e^{r_2 * t} - 1) \quad \text{Ec. (V.40)}$$

La ecuación (V.40) puede ser utilizada para ajustar los datos experimentales de detergencia en función del tiempo de lavado. La Tabla V.30 resume los valores obtenidos para los parámetros de la Ec. (V.40) así como los del coeficiente de correlación R^2 que relaciona los valores de detergencia experimentales con los predichos por el modelo. Los parámetros C_1 , C_2 , r_1 y r_2 se determinan mediante regresión no lineal (método de los mínimos cuadrados), asumiéndose las siguientes restricciones:

- los valores de r_1 y r_2 deben ser siempre negativos o cero (Ec. V.36 y V.37);

- los valores r_2 son, en valor absoluto mayores que r_1 (Ec. V.36 y V.37);
- la suma de los parámetros ($C_1 + C_2$) es siempre negativa (Ec. V.39).

Tabla V.30 - Constantes del modelo cinético (Ec. V.40).

Variable	R ²	C ₁	C ₂	r ₁	r ₂
Concentración de Glucocon 650, g/L (S = 15 g/L, T = 40°C)					
0.05	99.43	-0.03	-0.87	-0.15	-1.92
0.10	99.68	0.75	-0.85	-0.01	-1.85
0.14	99.41	0.20	-0.89	0.00	-1.85
0.30	99.86	0.15	-1.05	-0.41	-1.82
Concentración del Findet 1214N/23, g/L (S = 15 g/L, T = 40°C)					
0.1	99.92	-0.33	-0.43	-0.54	-7.38
0.14	99.55	-0.36	-0.41	-0.50	-18.99
0.3	99.79	-0.32	-0.44	-0.50	-5.44
0.1 – 0.3	97.87	3.07	-3.79	-1.70	-5.44
2.40	99.98	-2.20	1.36	-2.87	-4.98
3.00	99.66	-0.13	-0.70	-0.22	-2.29
Concentración de suciedad, g/L (Glucocon 650, C = 0.1 g/L, T = 40°C)					
10	99.97	0.77	-0.82	0.00	-2.11
15	99.68	0.75	-0.85	-0.01	-1.85
20	98.79	0.75	-0.88	0.00	-1.62
22	98.37	0.75	-0.88	0.00	-1.71
Concentración de suciedad, g/L (Findet 1214N/23, C = 0.1 g/L, T = 40°C)					
10	99.57	-0.29	-0.43	-0.35	-30.28
15	99.92	-0.33	-0.43	-0.54	-7.38
20	99.66	-1.75	0.91	-1.80	-2.21
22	99.96	-0.07	-0.80	-0.14	-1.46
Temperatura, °C (Glucocon 650, C = 0.1 g/L, S = 15 g/L)					
40	99.68	0.75	-0.85	-0.01	-1.85
45	99.92	-0.19	-0.69	-1.32	-4.69
50	99.97	-0.08	-0.78	-0.86	-23.90
55	99.99	-0.08	-0.80	-0.41	-8.96
Temperatura, °C (Findet 1214N/23, C = 0.1 g/L, S = 15 g/L)					
40	99.92	-0.33	-0.43	-0.54	-7.38
45	99.59	-2.33	1.61	-8.03	-8.13
50	99.02	-4.38	3.61	-28.87	-29.03
55	99.72	12.91	-13.64	-25.89	-28.62
Temperatura, °C: agua destilada (S = 15 g/L)					
40	99.49	0.35	-0.67	0.00	-1.36
45	99.41	0.23	-0.76	-0.31	-24.77
50	98.47	0.24	-0.75	-0.19	-30.67
55	99.88	0.29	-0.90	-0.68	-30.67

Para los ensayos realizados con concentraciones de Glucocon 650 comprendidas entre 0.05 y 0.30 g/L manteniéndose constantes las demás variables, se observa en la Tabla V.30 que, excluyendo el ensayo realizado con 0.1 g/L de

tensioactivo, la suma de los parámetros ($C_1 + C_2$) presenta un valor prácticamente constante para los experimentos de esta serie, por lo que es posible calcular un valor medio para ella; dicho valor (-0.83) equivale al producto de las constantes cinéticas con signo negativo ($-k_1 \cdot k_1'$) (Ec. V.39).

Por otra parte, dado que prácticamente r_2 tampoco varía con el incremento de la concentración de tensioactivo, es posible determinar un valor de r_2 medio para el intervalo estudiado (0.05 - 0.30 g/L de Glucocon 650), que a su vez, en valor absoluto, es siempre mayor que r_1 .

Considerando que los parámetros r_2 y r_1 están relacionados con los procesos de lavado del sustrato (S1) y del resto de las superficies (S2), respectivamente, el hecho de que r_2 sea mayor que r_1 (valores absolutos) implica que el proceso de lavado del sustrato es más importante que el lavado de las demás superficies del dispositivo BSF. Dicha constatación es bastante lógica teniendo en cuenta que la velocidad de flujo de la solución de lavado a través de la columna (Figura III.1) que contiene el sustrato es superior a la alcanzada en las demás partes del dispositivo BSF; hecho este que produce un mayor arrastre de la suciedad adherida al sustrato.

Para el caso de los experimentos con Findet, el valor medio relativo de la suma de los parámetros ($C_1 + C_2$) corresponde a un valor de -0.78; valor éste cercano al obtenido para el Glucocon. Por otra parte, si se excluye del análisis el ensayo con 3 g/L de tensioactivo, también se podría considerar que r_2 permanece constante en el intervalo estudiado (0.1 y 2.4 g/L).

En cuanto a los ensayos realizados con el alquilpoliglucósido Glucocon 650 modificando la concentración de suciedad en el sistema se observa que el valor calculado para el parámetro r_1 en los distintos experimentos es aproximadamente igual a cero; hecho del cual se deduce la importancia del proceso de lavado del sustrato (S1) frente al lavado de las demás superficies (S2). En cuanto a r_2 , su valor disminuye ligeramente al incrementar la concentración de suciedad, aunque podría ser considerado como constante. La suma de las constantes C_1 y C_2 presenta valores inferiores a 0.13. Para el caso del Findet, dicha suma toma valores entre 0.72 y 0.87, siendo r_1 y r_2 superiores a los alcanzados para el Glucocon.

Tanto en los experimentos realizados con Findet 1214N/23 y Glucocon 650, como con agua destilada, se observa que r_1 y r_2 aumentan (en valor absoluto) con la

temperatura. Por otra parte, la brusca variación que se puede observar especialmente en el caso del agua destilada al pasar de 40 a 45 ó 50°C, se debe a la fusión de la suciedad grasa (punto de fusión 40°C), lo que repercute principalmente sobre r_2 . En cuanto al valor medio de la suma ($C_1 + C_2$), se obtienen valores de -0.87, -0.74 y -0.49 para los experimentos con Glucopon, Findet y agua destilada, respectivamente, indicando que la eficacia del lavado del sustrato aumenta en el siguiente orden: alquilpoliglucósido > alcohol etoxilado > agua destilada.

A modo de ilustración, se presenta en las Figuras V.65 y V.65 la comparación entre los valores de detergencia experimentales (De-obs) y los valores de detergencia predichos por el modelo (De-calc) correspondiente a la Ec.(V.40) para los experimentos realizados con 15 g/L de suciedad, 0.1 g/L de tensioactivo y una temperatura de lavado de 40°C.

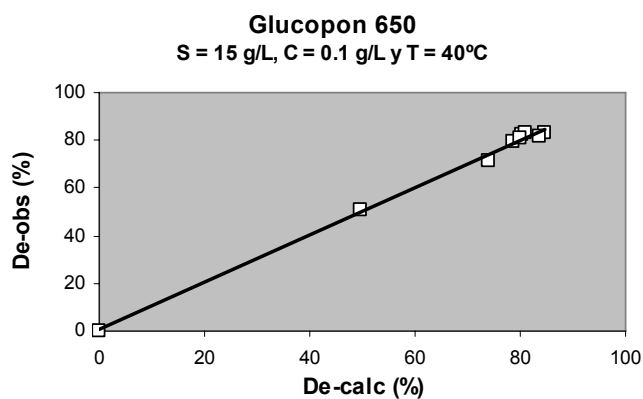


Figura V.65 – Comparación entre los valores observados y predichos por el modelo correspondiente a Ec. (V.40) para el ensayo de lavado realizado con el Glucopon 650.

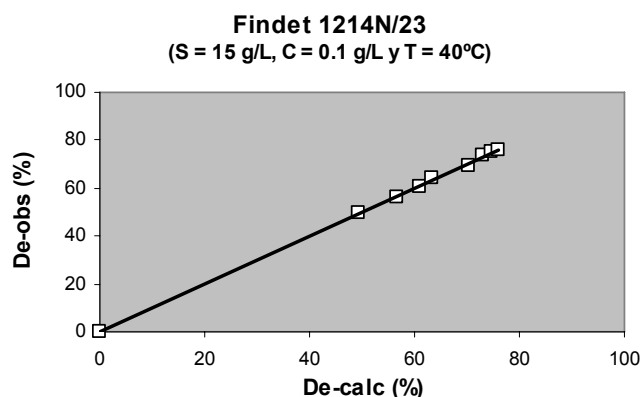
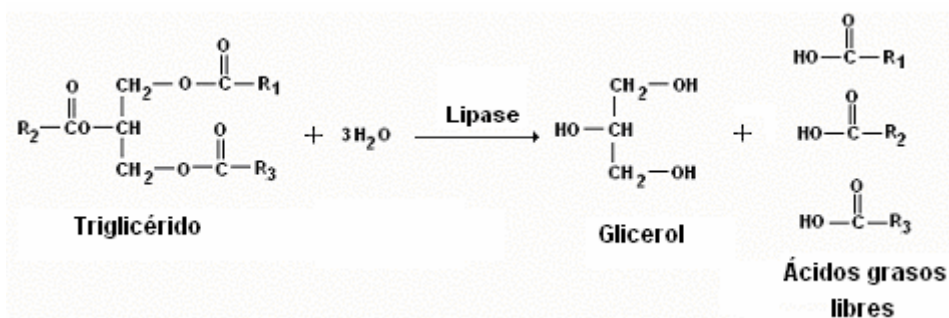


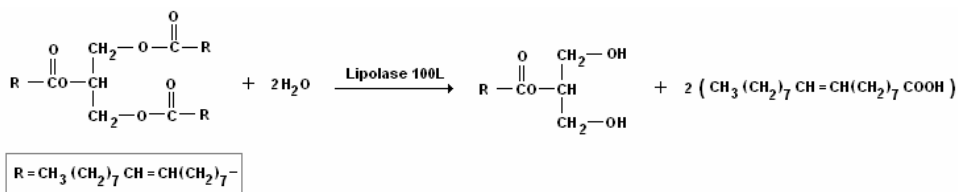
Figura V.66 - Comparación entre los valores observados y predichos por el modelo correspondiente a Ec. (V.40) para el ensayo realizado con el Findet 1214N/23.

5.5 ENSAYOS CON LA ENZIMA LIPOLASE 100L

La presencia de lipasas en el baño de lavado hace que los triglicéridos se hidrolicen a glicerol y ácidos grasos libres (AGL), presentándose también compuestos intermedios como diglicéridos y monoglicéridos, según el esquema:



En el caso de que la suciedad grasa sea la trioleína y la enzima Lipolase 100L (lipasa que rompe de forma específica los enlaces 1-3), la reacción completa de lipólisis es la siguiente:



produciendo ácido oleico y una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. El ácido oleico se determina utilizando el método propuesto por KWON & RHEE (1986) (apartado 3.4.3). El método del índice de saponificación se utiliza para evaluar la detergencia (grasa total) en el ensayo de lavado (Apartado 3.4.2).

5.5.1 Diseño Factorial

5.5.1.1 Análisis Estadístico

El presente diseño (TRET) se utilizó para estudiar la influencia de la concentración de enzima, Ce, (0.0, 0.1 y 0.2 g/L) y de la temperatura, T, (40, 45 y 50°C) sobre el lavado, cuando se emplea la trioleína como suciedad. Los valores seleccionados para estas variables corresponden a los utilizados habitualmente en las formulaciones detergentes.

En todos los experimentos realizados se consideraron dos variables de respuesta: la concentración de ácido oleico y la detergencia. La matriz de experiencias (elaborada con el programa Modde 6.0) y las condiciones de proceso se muestran en las Tablas III.24 y III.25 (apartado 3.9.4). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla IV.23. El ensayo número 2 se excluyó de este análisis por ser considerado un valor anómalo.

Tanto la concentración de ácido oleico (Co) generado a partir de la hidrólisis de la trioleína como la detergencia pueden ser descritas utilizando funciones lineales que tengan en cuenta el término de interacción entre variables (Tabla V.31). La Tabla V.32 muestra el análisis de la variancia para ambas respuestas. El test del fallo de ajuste ($p > 0.05$) y el test de la significación de la regresión ($p < 0.05$)

demuestran que ambos modelos son válidos para representar los datos experimentales.

Tabla V.31 - Funciones polinómicas para el diseño TRET.

Funciones polinómicas, variables codificadas	R ²
De (%) = 50.955 + 17.299*Ce + 8.184*T - 0.200*Ce*T	0.962
Co (g/L) = 0.372 + 0.239*Ce + 0.076*T + 0.029*Ce*T	0.986
Funciones polinómicas, variables de diseño	
De (%) = -83.3814 + 252.46*Ce + 2.51756*T - 0.755367*Ce*T	
Co (g/L) = -0.477719 - 1.94843*Ce + 0.0126085*T + 0.109486*Ce*T	

Tabla V.32 - Análisis de la varianza para las dos respuestas consideradas en el diseño TRET.

	g.l.	Detergencia			Concentración de ácido oleico		
		Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	p-valor	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	p-valor
Total	11	4238.79	385.34		0.71	0.06	
Regresión	3	4079.27	1359.76	0.000	0.70	0.23	0.000
Residuos	8	159.52	19.94		0.01	0.00	
Fallo de Ajuste	4	108.74	27.18	0.239	0.01	0.00	0.355
Error puro	4	50.78	12.69		0.01	0.00	

En la Tabla V.33 y en la Figura V.67 se muestra la significación de los factores Ce y T sobre la concentración del ácido oleico liberado durante el proceso de lavado y la detergencia.

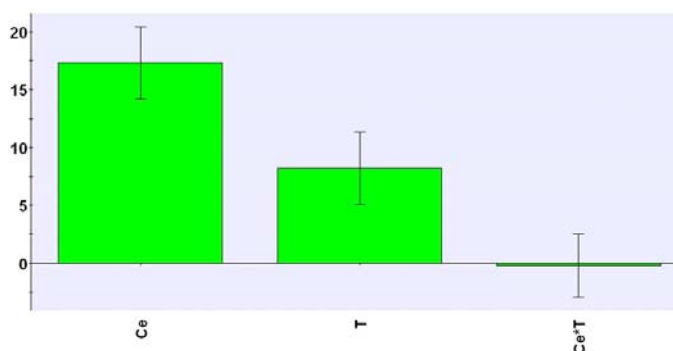
Se observa en la Tabla V.33 que cuando se analiza la variable respuesta concentración de ácido oleico, tanto la temperatura como la concentración de enzima y la interacción entre ambas variables resultan ser significativas a un nivel de confianza del 95% (los intervalos de confianza no cruzan el eje de abscisas en la Figura V.67, p-valor < 0.05). Asimismo el efecto más importante es la concentración de la enzima utilizada. La importancia del término referente a la interacción ó dependencia entre la temperatura y la concentración de enzima en el modelo

matemático se atribuye al hecho de que la temperatura afecta también a la actividad enzimática y por tanto a la capacidad de hidrólisis de la enzima, resultando ésta mayor a 50°C que a 40°C.

Tabla V.33 – Análisis de los coeficientes del modelo.

Respuesta	Coficiente	Desv. Est.	Int. Conf.	p-valor
Detergencia	Constante	1.289	2.972	0.000
	Ce	1.354	3.124	0.000
	T	1.352	3.118	0,000
	Ce*T	1.184	2.729	0,870
Concentración de ácido oleico	Constante	0.010	0.024	0.000
	Ce	0.011	0.025	0.000
	T	0.011	0.025	0,000
	Ce*T	0.009	0.022	0,015

(a)



(b)

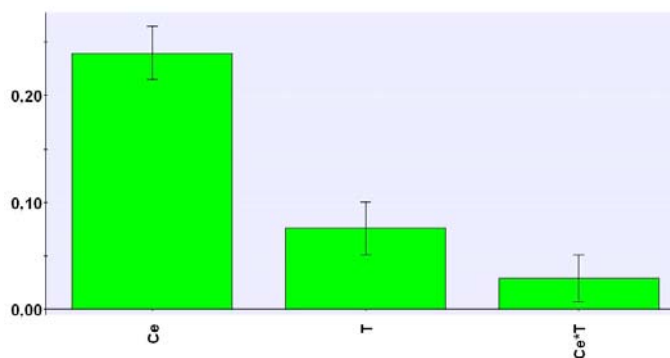


Figura V.67 - Verificación de la significación de los parámetros de los modelos para: (a) detergencia y (b) concentración de ácido oleico en el baño de lavado.

Cuando la variable de respuesta es la detergencia, también se observa en la Figura V.67 que Ce y T son significativas. La concentración de enzima sigue siendo el factor que más influye, seguido de la temperatura. La interacción temperatura-concentración de enzima no afecta de forma significativa a la detergencia.

En las Figura V.68 y V.69 se representan los valores experimentales obtenidos tanto para detergencia como para la concentración de ácido oleico a los 10 minutos de lavado frente a los valores predichos por las respectivas funciones, apreciándose una buena concordancia entre ellos.

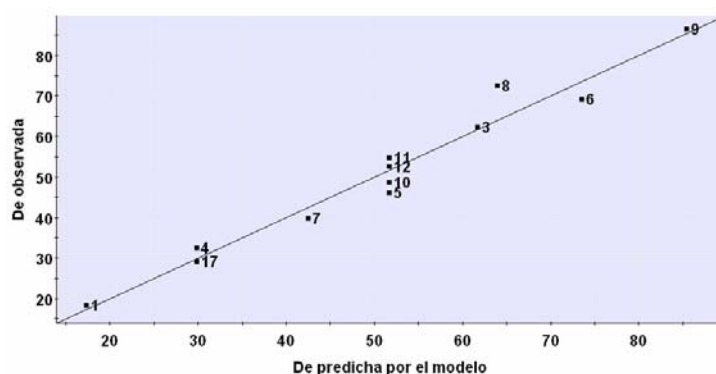


Figura V.68 – Valores de detergencia observados frente a los valores predichos por el modelo.

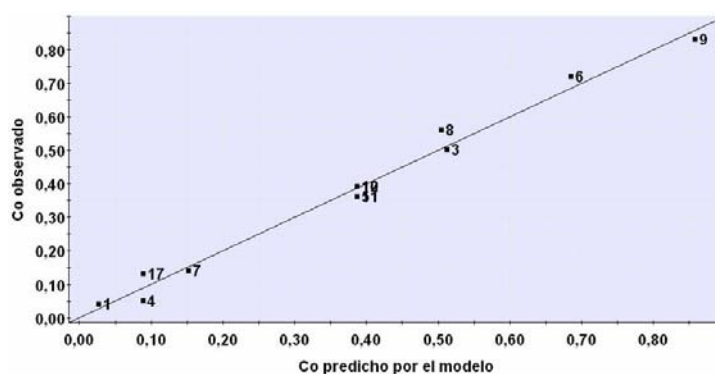


Figura V.69 – Valores de concentración de ácido oleico observados frente a los valores predichos por el modelo.

El análisis del gráfico de probabilidad normal de los residuos, del gráfico de residuos *versus* número de ejecución de los experimentos y del gráfico de residuos *versus* valores predichos (apartado 2.5.5.1) confirman las hipótesis de homocedasticidad, independencia y normalidad.

5.5.1.2 Simulación de los Datos Utilizando los Modelos Obtenidos

En la Figura V.70 se muestran los gráficos de contorno para la concentración de ácido oleico (C_o) y la detergencia (De) obtenidos en este diseño en función de la temperatura (T) y de la concentración de enzima ensayada (C_e). En ambos gráficos se observa que tanto la concentración de ácido oleico como la detergencia incrementan considerablemente con la concentración de enzima y la temperatura del ensayo.

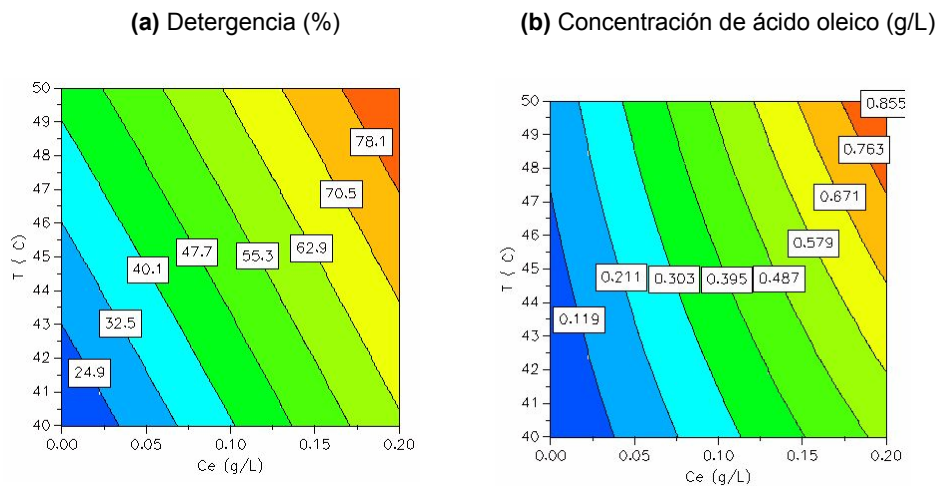
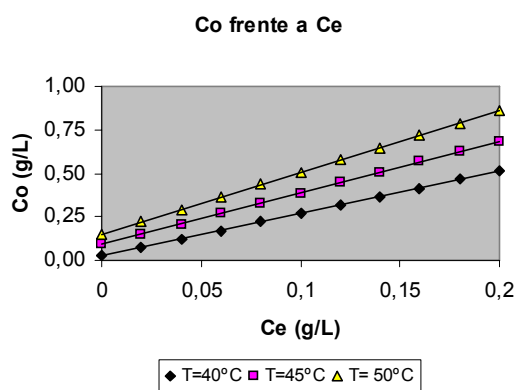


Figura V.70 – Graficas de contorno para las respuestas detergencia y concentración de ácido oleico.

En la Figura V.71 (a) se presenta la variación de la concentración de ácido oleico en el baño de lavado al incrementar la temperatura y la concentración de enzima. Cuando la concentración de enzima es cero, los ensayos de lavado con

agua destilada, se verifica que el aumento de temperatura conlleva un aumento de la concentración de ácido oleico en el baño de lavado; esto se debe a la mayor facilidad de arrastre del oleico presente en la trioleína hacia el baño de lavado (el reactivo contiene 1.5% de ácido oleico). Por otra parte, al incrementar la temperatura del baño, el efecto de la enzima es más acusado.

(a)



(b)

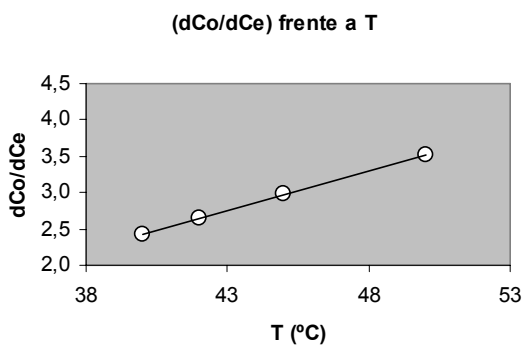


Figura V.71 - Influencia de la concentración de enzima sobre la concentración de ácido oleico en el baño de lavado (a), y variación (dCo/dCe) con la temperatura (b).

Estos resultados están de acuerdo con los presentados por FUJII *et al.* (1986), que observan un efecto positivo del aumento de la temperatura (10 - 60°C) y de la concentración de lipasa sobre la lipólisis. Estudios realizados por TATARA *et al.* (1985) utilizando medios acuosos compuestos por trioleína y diferentes tipos de

lipasas también corroboran dichos resultados. Por otra parte el efecto que la temperatura ejerce sobre la liberación de ácido oleico por la enzima no es muy acentuada (véase Tabla V.32), lo que está de acuerdo con los datos facilitados por el fabricante de la enzima Lipolase 100L y por GARCÍA-ROMAN (2002), según los cuales la actividad de la misma no se ve afectada de forma acentuada con la temperatura en el intervalo ensayado ($T < 60^{\circ}\text{C}$).

En la Figura V.71 (b) se representa la variación de la concentración de ácido oleico con respecto a la concentración de enzima en función de la temperatura encontrándose la siguiente relación lineal:

$$\frac{dC_o}{dC_e} = 0.11T - 1.95 \quad \text{Ec. (V.41)}$$

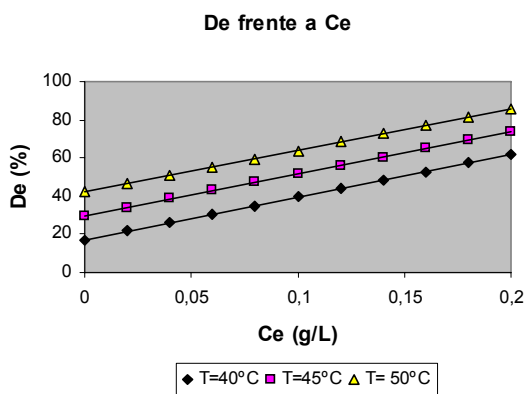
El aumento de la concentración de enzima, da lugar a un mayor grado de hidrólisis de la trioleína, lo que provoca que la concentración de oleico en el baño sea mayor. Por otro lado, hay que tener en cuenta que la mayor cantidad de ácido oleico en la superficie del sustrato conlleva a un mayor gradiente de concentración con respecto al baño de lavado, lo que puede contribuir a un incremento de la difusión y arrastre de este componente al seno del baño. Asimismo, el aumento de la temperatura también produce un mayor arrastre de suciedad oleosa al baño, ya que disminuye la viscosidad y las fuerzas de adhesión de la suciedad al sustrato, lo que se traduce en un aumento de la concentración de oleico en el baño de lavado.

En la Figura V.72 se simula el comportamiento de la detergencia cuando se incrementa la concentración de enzima y la temperatura, se observa claramente un incremento notable de la detergencia con la concentración de enzima, siendo el incremento similar a todas las temperaturas ensayadas. Esto indica que en el rango de temperatura ensayado, al introducir la enzima en la formulación se incrementa la detergencia con respecto a la concentración de enzima para cualquier temperatura de lavado no necesitando de temperaturas altas para conseguir buenos resultados de limpieza. La presencia de 0.1 g/L de enzima en el baño de lavado puede aumentar la detergencia de suciedades grasas en un 20% a todas las temperaturas ensayadas. También se observa que el incremento de la detergencia es mas importante cuando se aumenta la concentración de enzima para una temperatura

dada que cuando se incrementa la temperatura a una concentración de enzima determinada.

Teniendo en cuenta que, los mayores valores de detergencia y de concentración de ácido oleico se alcanzan para las mismas condiciones de lavado, se deduce la existencia de una relación entre ambas respuestas. Resultados similares fueron obtenidos por OBENDORF *et al.* (2001) utilizando el Terg-O-Tomer como sistema de lavado. Según estos investigadores, los productos de hidrólisis enzimática (ácidos grasos, diglicéridos, monoglicéridos) son más solubles en el baño de lavado que el triglicérido de partida, y por lo tanto, más prontamente arrastrados y/o convertidos en jabones, facilitando los mecanismos de emulsificación, rolling up, solubilización, saponificación y formación de fases mesomórficas, repercutiendo en un mejor lavado.

(a)



(b)

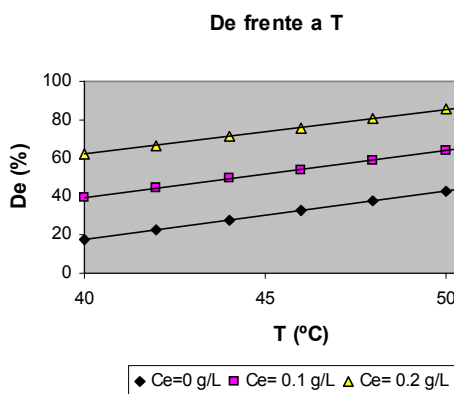


Figura V.72 – Efecto de la concentración de enzima y de la temperatura sobre la detergencia.

5.5.2 Cinética de Lavado con la Enzima Lipolase 100L en el Sistema BSF

Para comprobar la cinética de lavado en el sistema BSF se realizaron también experimentos donde se determinó la concentración de ácido oleico en función del tiempo de lavado modificando la concentración de la enzima Lipolase 100L y la temperatura; asimismo, también se evaluó la distribución del tamaño de las gotas de grasa generadas durante el proceso de lavado, los resultados experimentales obtenidos de la concentración de ácido oleico están recogidos en la Tabla IV.24 (apartado 4.6.2).

En la Figura V.73 se muestran los resultados obtenidos cuando se utiliza agua como baño de lavado y diferentes temperaturas. En esta figura se observa que el aumento de temperatura determina un incremento de la concentración de ácido oleico en el baño ya que existe una mayor facilidad de arrastre de la suciedad del sustrato con la temperatura; por otro lado también se observa un efecto de redeposición de la suciedad sobre el sustrato a medida que transcurre el tiempo de lavado.

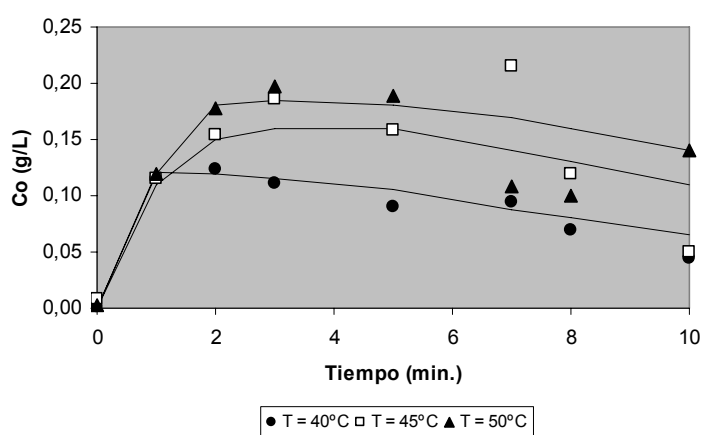


Figura V.73 - Ensayos de lavado realizados con agua destilada a diferentes temperaturas utilizando trioleína como suciedad ($S = 15 \text{ g/L}$, $Q = 30 \text{ L/h}$).

En la Figura V.74 se comparan dos experimentos realizados uno de ellos con 0.2 g/L de enzima y el otro con agua destilada como baño de lavado, en las mismas condiciones de temperatura (50°C), caudal de recirculación (30 L/h) y concentración de trioleína (15 g/L). Se observa que en la primera fase de lavado (0 - 3 minutos) la concentración de ácido oleico aumenta con el tiempo, de una forma similar en los dos experimentos. La concentración de ácido oleico, se estabiliza posteriormente y a partir de los 5 minutos de lavado incrementa de forma considerable con el tiempo cuando se utiliza enzima como baño de lavado (debido a la hidrólisis enzimática de la grasa). En el caso de utilizar agua destilada como baño de lavado, la concentración de ácido oleico disminuye en esta última fase por efecto de la redeposición.

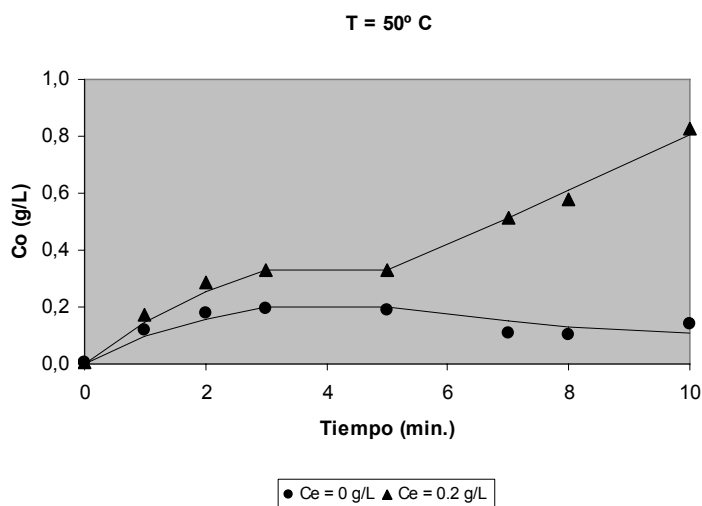


Figura V.74 - Comparación entre los ensayos de lavado realizados a 50°C, utilizando la trioleína como suciedad, en presencia (0.2 g/L) y ausencia de la enzima Lipolase 100L.

En la Figura V.75 se muestra la evolución de la concentración de ácido oleico en el sistema BSF para todos los ensayos realizados con la enzima Lipolase 100L; tal y como se indica en la línea continua de dicha figura, cuando se incrementa la concentración de enzima y la temperatura de lavado, los datos sugieren nuevamente la existencia de tres etapas durante el proceso de lavado: una primera etapa donde crece rápidamente en el baño de lavado la concentración de ácido oleico; una

segunda etapa donde parece permanecer prácticamente constante y una última etapa en la que la concentración de ácido oleico vuelve a aumentar con el tiempo.

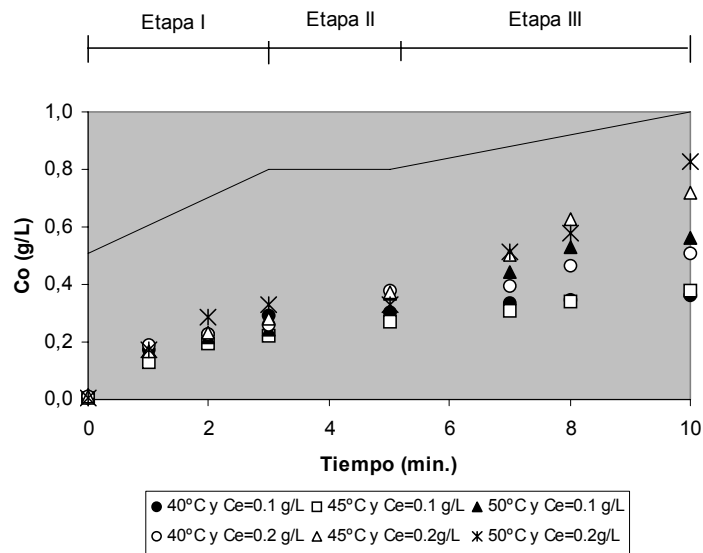


Figura V.75 - Variación de la concentración de ácido oleico en el sistema BSF frente al tiempo cuando se incrementa la concentración de enzima y la temperatura (Q = 30 L/h, S = 15 g/L).

Para estudiar el comportamiento de la suciedad grasa durante el proceso de lavado se determinó la distribución del tamaño de las gotas de trioleína utilizando el dispositivo Coulter LS230 (véase apartado 3.6) para diferentes tiempos de lavado. Para caracterizar al sistema disperso formado durante el proceso de lavado también se ha determinado el diámetro de Sauter de las gotas a partir de la expresión:

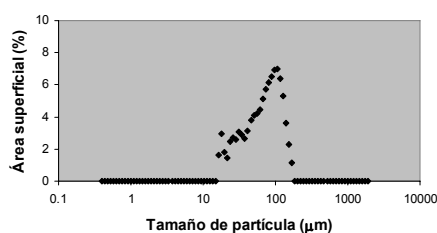
$$D_S = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{Ec. (V.42)}$$

donde n_i es el número de partículas pertenecientes a la especie i y d_i , el diámetro de las partículas de especie i . El diámetro de Sauter (D_S) representa un diámetro basado en la relación volumen/área superficial de las gotas.

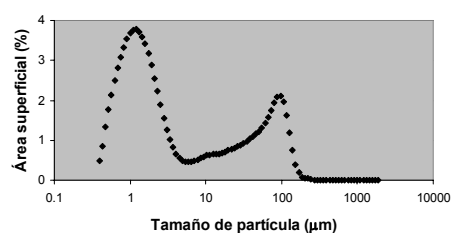
En la Figura V.76 se muestran las distribuciones de tamaños de gota de suciedad en el baño en función del tiempo de lavado para un experimento realizado con 0.1 g/L de Lipolase 100L, 40°C y un caudal de recirculación de 30 L/h. En la Figura V.77 se representa el diámetro de Sauter para este mismo experimento en función del tiempo de lavado.

En la Figura V.76 se observa que a los tres minutos de lavado predominan gotas grandes comprendidas en el intervalo 10 y 120 μm , mientras que a partir de los cinco minutos aparece una importante proporción de gotas pequeñas (1 μm) y la distribución de las gotas de suciedad pasa a ser bimodal (2 picos). En la Figura V.77 se verifica que, a partir de los 5 minutos de lavado, existe una disminución del tamaño medio de las gotas y una estabilización de la emulsión de lavado.

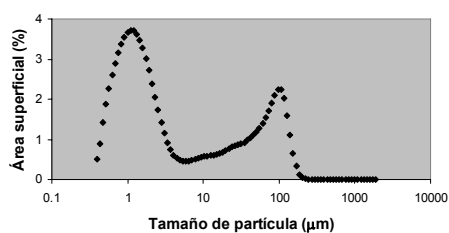
(a) t = 3 min.



(b) t = 5 min.



(c) t = 7 min.



(d) t = 10 min.

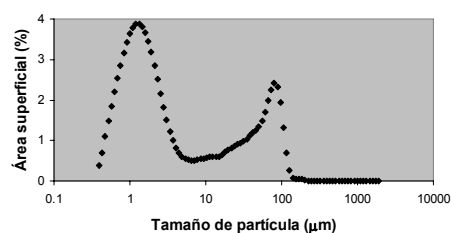


Figura V.76 - Distribuciones de tamaños de gota de suciedad según el tiempo de lavado en el dispositivo BSF.

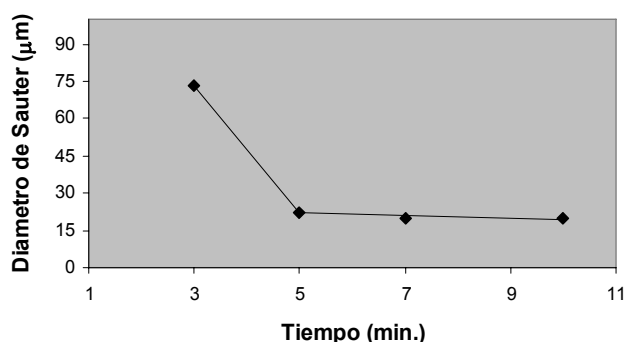


Figura V.77 - Variación del diámetro de Sauter con el tiempo para un ensayo de lavado realizado en el dispositivo BSF utilizando trioleína como suciedad y una disolución de 0.1 g/L de Lipolase 100L como baño de lavado ($T = 40^{\circ}\text{C}$, $Q = 30 \text{ L/h}$ y $S = 15 \text{ g/L}$).

De estos resultados se deduce que, en un proceso de lavado rápido como el hasta ahora desarrollado de 3 minutos, la Lipolase 100L no contribuye de forma importante en el proceso detergente. Solamente a partir de los 5 minutos, se observa un incremento considerable en la concentración de ácido oleico en el sistema BSF, lo que está relacionado con una mayor detergencia. Esta constatación apunta en la misma dirección que las informaciones disponibles en la literatura, que destacan la importancia del tiempo de lavado como factor limitante del empleo de lipasas en formulaciones detergentes (NOVO, 2004).

En líneas generales los resultados indican que los ensayos de lavado realizados en el dispositivo BSF con disoluciones de enzima Lipolase 100L como baños de lavado, presentan 3 fases (reflejadas en las Figuras V.75 a V.77):

- Una primera fase (0 a 3 minutos), en la que la eliminación de la suciedad se atribuye principalmente al efecto de arrastre de la misma por acción del flujo del baño de lavado, predominando al principio gotas oleosas grandes cuyo tamaño disminuye con el paso del tiempo (actividad enzimática reducida en función de la pequeña área interfacial);
- En la segunda fase (entre 3 e 5 minutos, aprox.) ocurren una serie de cambios en el tamaño de las gotas de suciedad que dan lugar a un baño de lavado con distribución más homogénea y con partículas finamente

divididas; en esta fase, la importancia del arrastre de la suciedad debido al flujo del baño es menor que en la etapa I y la accesibilidad de la trioleína a la enzima aumenta debido al incremento del área interfacial de contacto;

- En la tercera fase es cuando el área interfacial de contacto enzima/suciedad prácticamente alcanza su valor máximo (casi no varía) y la enzima adquiere una mayor capacidad de hidrólisis, liberando mayores cantidades de ácido oleico, siendo este efecto mas acusado a medida que se aumenta la concentración de enzima.

5.5.3 Formulaciones Enzimáticas con la Enzima Lipolase 100L y Tensioactivos

5.5.3.1 Influencia del Tensioactivo sobre la Detergencia

Se realizaron ensayos de lavado a un pH inicial de 8, a 45°C utilizando trioleína como suciedad (15 g/L) y distintas disoluciones tensioactivas (1g/L): (a) alquilpoliglucósidos Glucocon 215 (G215), Glucocon 600 (G600), Glucocon 650 (G650); (b) alcoholes grasos etoxilados Findet 10/18 (F10/18), Findet 10/15 (F10/15), Findet 1214N/23 (F1214N/23), y Nonilfenol etoxilado (NF), (c) un tensioactivo aniónico ampliamente utilizado en el mercado, el ácido dodecibenceno sulfónico (LAS). Los resultados experimentales se recogen en la Tabla IV.25 y las condiciones experimentales adoptadas se presentan en la Tabla III.27. En la Figura V.78 se comparan los valores de detergencia obtenidos para diferentes productos tensioactivos bajo las mismas condiciones experimentales.

En líneas generales se observa en la Figura V.78 que, con excepción del Glucocon 215, todos los tensioactivos ensayados determinan valores de detergencia altos (82 - 98%). Dichos resultados indican que estos tensioactivos son adecuados para su utilización en formulaciones detergentes para suciedades grasas. Los mejores resultados de detergencia se han obtenidos con los tensioactivos Glucocon 600, Glucocon 650 y el Nonilfenol etoxilado con 9.5 moles de OE, aunque el uso de este último tensioactivo actualmente está siendo cuestionado debido a la toxicidad de sus productos de degradación (JURADO *et al.*, 2002^b).

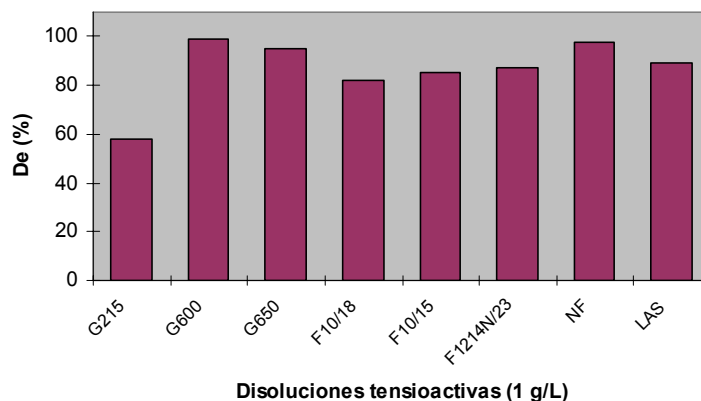


Figura V.78 - Valores de detergencia obtenidos a los 10 minutos de lavado en el dispositivo BSF utilizando diferentes tensioactivos (ausencia de la enzima Lipolase 100L).

Estudios desarrollados por WEERARDENA *et al.* (2000) con tensioactivos comerciales a base de mezclas de APGs (ECOTERIC AS10 y PLANTAREN 1200, compuestos fundamentalmente por decil α y β -D-glucósido y dodecil α y β -glucósido) obtuvieron valores de detergencia mayores con el producto cuyo tamaño de cadena carbonada era superior. Los resultados obtenidos en esta investigación confirman este hecho, ya que a medida que se incrementa el tamaño medio de la cadena carbonada del tensioactivo alquilpoliglucósido, $G600 > G650 > G215$, aumenta la eficacia detergencia. Este efecto puede estar relacionado con el hecho de que, una vez alcanzada su CMC, las micelas presentan un mayor poder de solubilización con el incremento de la cadena hidrofóbica.

Con respecto a los tensioactivos alcoholes grasos etoxilados, se han utilizado dos productos con la misma cadena carbonada y diferentes moles de óxido de etileno incorporados, los tensioactivos F10/15 y F10/18 con cadena alquímica de 10 átomos de carbono; la eficacia detergencia era menor en aquél tensioactivo cuyo número de unidades de óxido de etileno era mayor; en este caso, el F10/18 con 6 unidades de óxido de etileno presentó menor detergencia que el F10/15 con 3 unidades de óxido de etileno (OE). Este resultado está de acuerdo con la información disponible en literatura (CARRION, 1989), de que el aumento del número de unidades de OE en tensioactivos no iónicos, implica un mayor carácter

hidrofílico para el tensioactivo y una disminución del poder detergente, debido a una disminución de la capacidad de adsorción del surfactante sobre el sustrato.

Un parámetro importante que define el carácter detergente de un tensioactivo es el valor del balance hidrófilo-lipófilo del tensioactivo (HLB), dependiendo de su valor pueden ser diferentes la utilización y las aplicaciones del tensioactivo. En la Figura V.81 se recogen los valores HLB que determinan las diferentes aplicaciones tensioactivas (ADAMSON & GAST, 1997).

Los valores HLB suministrados por los fabricantes de los tensioactivos y los valores determinados experimentalmente (apartado 3.8) se muestran en la Tabla V.34.

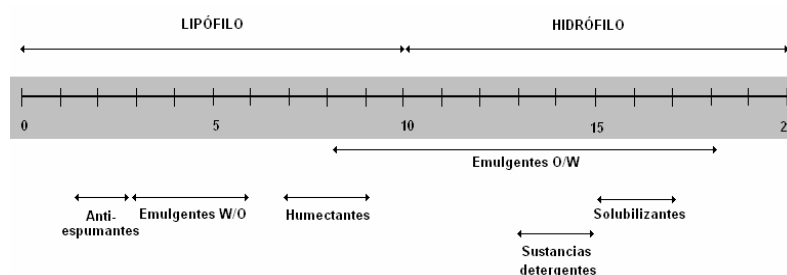


Figura V.79 – Balance Hidrófilo- Lipófilo.

Tabla V.34 - Valores de HLB suministrados por el fabricante y determinados experimentalmente.

Tensioactivo	Valores del HLB	
	Fabricante	Experimental
G650	---	12.8
G600	---	12.7
G215	---	12.6
F10/15	9.2	8.4
F10/18	12.8	---
F1214N/23	14.3	---
Berol LFG61	--	11.8

En la Figura V.80 se representan los valores de detergencia obtenidos en los experimentos de lavado realizados con 1 g/L de los tensioactivos alcoholes etoxilados F10/15, F10/18 y F1214N/23 frente a los valores de HLB suministrados por el fabricante de los mismos. En esta figura no se consigue apreciar la existencia de una relación directa entre la detergencia encontrada en el sistema BSF y el valor de HLB de los tensioactivos.

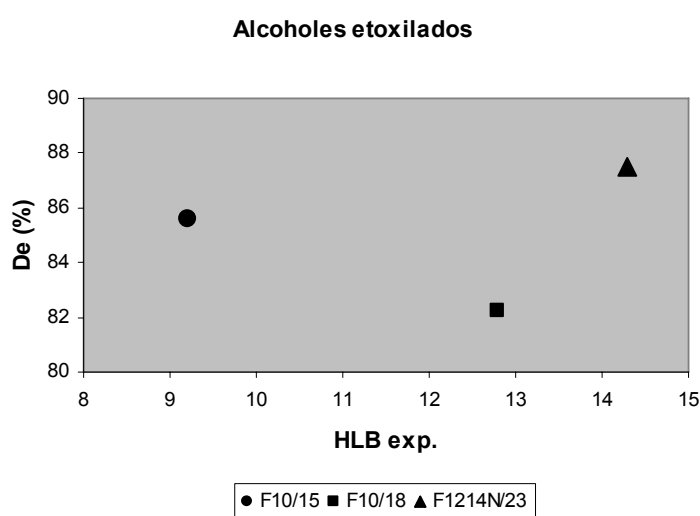


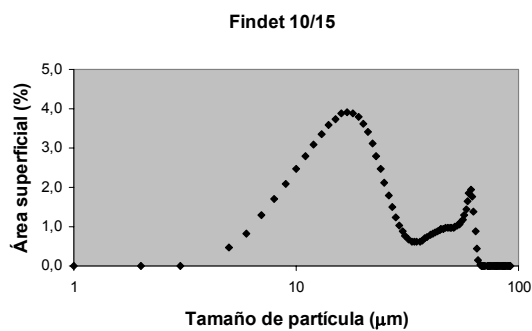
Figura V.80 – Valores de HLB experimentales frente a la detergencia para los tensioactivos alcoholes etoxilados Findet 10/15, Findet 10/18 y Findet 1214N/23.

Por otra parte también se ha determinado la distribución de tamaños de partículas a los diez minutos del ensayo de lavado así como el diámetro medio de Sauter para los diferentes tensioactivos ensayados. En la Figura V.81 se muestra el porcentaje de área interfacial frente a la distribución del tamaño de las partículas para estos tensioactivos.

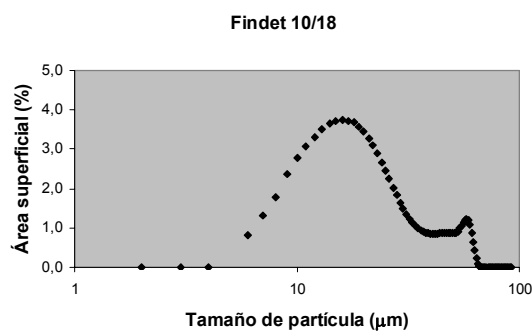
En la Tabla V.35 se representa la detergencia frente al diámetro de Sauter para los distintos tensioactivos ensayados. Tal y como se observa, no es posible establecer una relación directa entre el diámetro de Sauter de las gotas de suciedad en el baño y la detergencia. En líneas generales, no se ha observado una diferencia importante en el D_s para los ensayos con los tensioactivos alquilpoliglucósidos y

alcoholes grasos etoxilados. El LAS y el NF son los tensioactivos que consiguieron emulsionar la grasa con un menor tamaño de gota.

(a)



(b)



(c)

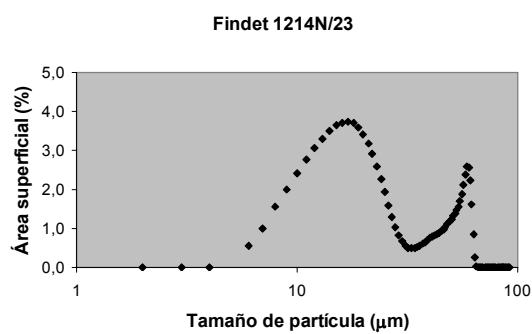
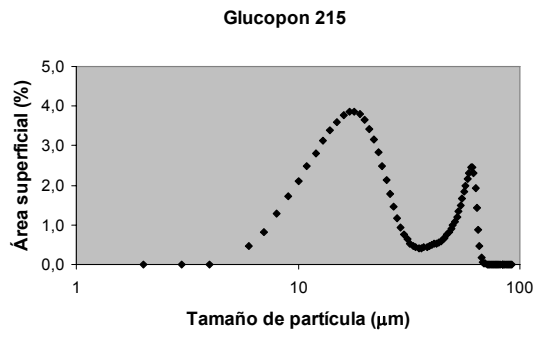
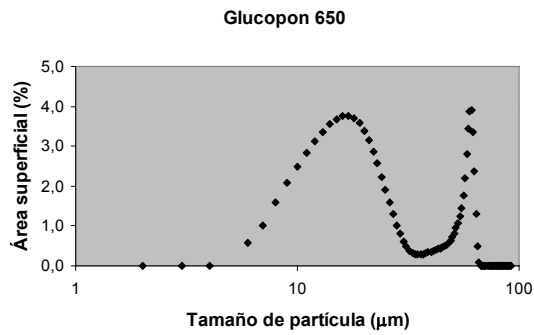


Figura V.81 - Distribución del tamaño medio de partículas a los 10 minutos del lavado.

(d)



(e)



(f)

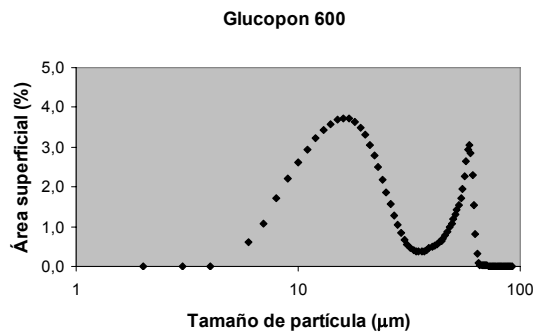
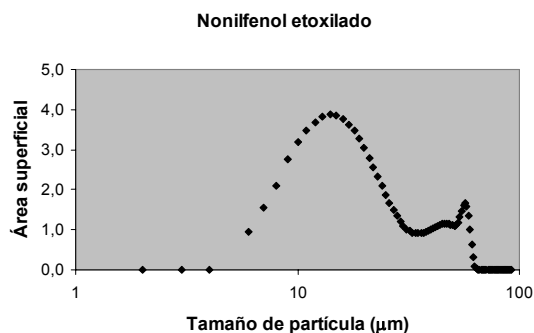


Figura V.81 (cont.) - Distribución del tamaño medio de partículas a los 10 minutos del lavado.

(g)



(h)

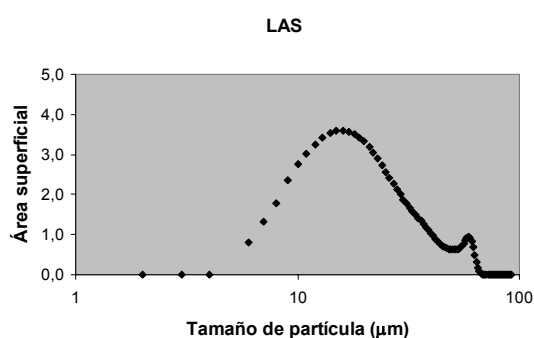


Figura V.81 (cont.) - Distribución del tamaño medio de partículas a los 10 minutos del lavado.

Tabla V.35 - Variación de la detergencia con el diámetro de Sauter (D_s) a los 10 minutos de lavado en el dispositivo BSF.

Tensioactivo	D_s (μm)	De (%)
G215	18.52	57.72
G600	15.50	98.78
G650	19.70	94.76
F10/18	9.216	82.24
F10/15	14.80	85.59
F1214N/23	14.99	87.47
NF	9.56	97.43
LAS	8.32	89.44

5.5.3.2 Ensayos de Lavado con Tensioactivos y Lipolase 100L

Se realizaron experimentos de lavado en las mismas condiciones experimentales utilizadas en los ensayos anteriores con distintas disoluciones

tensioactivas (1 g/L), pero añadiendo también 0.1 g/L de enzima Lipolase 100L al baño de lavado. Los resultados experimentales obtenidos se presentan en la Tabla IV.26.

En la Figura V.82 se comparan los valores de detergencia obtenidos a los 10 minutos del lavado utilizando agua destilada y disoluciones de 1 g/L de diferentes tensioactivos, tanto en presencia (0.1 g/L) como en ausencia de enzima.

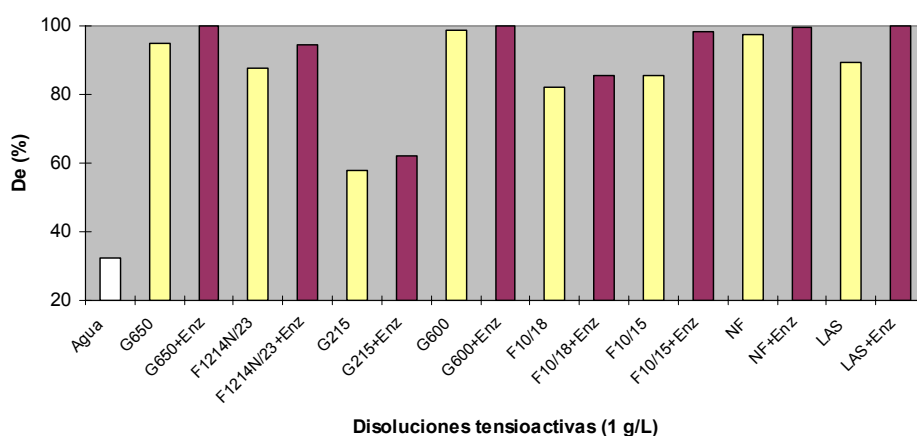


Figura V.82 – Valores de la detergencia alcanzados a 45°C utilizando diferentes disoluciones de lavado y trioleína como suciedad (S = 15 g/L, Q = 30 L/h, ABL = 300 rpm y t = 10 min.)

En los ensayos de lavado realizados en ausencia de enzima se observa que:

(a) el valor de detergencia alcanzado cuando se utiliza agua destilada como baño de lavado resulta bajo (32%); dicha constatación demuestra que es más difícil eliminar de la superficie del sustrato la trioleína que el ácido oleico ($De \cong 70\%$);

(b) los alcoholes etoxilados Findet 10/15, Findet 10/18 y Findet 1214N/23 presentan valores de detergencia próximos entre sí (82 – 87%);

(c) de los alquilpoliglucósidos ensayados, el Glucopon 215 es el que presenta una menor capacidad detergente;

(d) el Glucopon 650 exhibe un poder detergente superior al del Findet 1214N/23, hecho este que corrobora los datos obtenidos en diseños anteriores.

Por otra parte, la adición de 0.1 g/L de Lipolase 100L al baño influye de forma positiva sobre el lavado, no obstante este efecto es más o menos pronunciado dependiendo del tensioactivo utilizado. Asimismo, cabe destacar que en los experimentos realizados con los tensioactivos Glucopon 600, Glucopon 650 y Nonilfenol etoxilado en ausencia de enzima, se alcanzaron valores de detergencia superiores al 95%, lo que hace prescindible su incorporación.

Para observar la influencia de la lipasa sobre el lavado en presencia de tensioactivo, se ha evaluado el efecto de la enzima mediante la siguiente expresión:

$$\text{Efecto Lipolase100L} = \left(\frac{De - De_{0.1}}{De} \right) * 100$$

dónde De y De_{0.1} son los valores de la detergencia obtenidos en ausencia y en presencia de la enzima Lipolase 100L (0.1 g/L). El efecto de la enzima sobre la detergencia para cada tensioactivo ensayado se muestra en la Tabla V.36 junto con el valor del diámetro de Sauter (D_S) obtenido en el sistema compuesto por tensioactivo/enzima.

Tabla V.36 - Efecto de la adición de 0.1 g/L de Lipolase 100L a los ensayos de lavado realizados a 45°C utilizando trioleína como suciedad.

Tensioactivo	Efecto de la enzima (%)	D _S (µm)
G215	7.5	16.96
G600	1.2	16.37
G650	5.5	15.63
F10/18	4.1	8.97
F10/15	14.7	14.14
F1214N/23	8.2	14.21
NF	2.2	10.07
LAS	11.8	8.06

Analizando la Tabla V.36 se observa que para los tensioactivos F10/15 y LAS, la adición de 0.1 g/L de Lipolase 100L afecta de forma importante al valor de la detergencia, resultando un aumento del 14.7 % y 11.8 %, respectivamente. Para el

Glucopon 600, GlucoPON 650, Findet 10/18, Nonilfenol etoxilado, la adición de lipasa al baño no modificó de forma importante la eficacia del lavado (< 6%). En algunos casos, la alta detergencia que presentan los tensioactivos empleados aisladamente es difícilmente incrementable, por lo que la adición de enzima no produce una mejora apreciable en el lavado. Por otro lado, la adsorción del tensioactivo sobre la superficie de las gotas podría generar un impedimento estérico que interfiriera en la actuación de la enzima, o esta podría inhibirse por la presencia de algunos tensioactivos, aspectos estos que deberían confirmarse con experimentos complementarios.

Por otro lado se aprecia también en la Tabla V.37, que el diámetro de Sauter así como la distribución de tamaños de gota de la emulsión producida cuando se utiliza 0.1 g/L de Lipolase 100L (datos no mostrados) son prácticamente los mismos que los obtenidos en ausencia de ésta (Tabla V.35). Tal evidencia indica que la presencia de enzima prácticamente no afecta la distribución de tamaños de gota de suciedad en el baño ni contribuye a mejorar el efecto de emulsificación.

Por tanto una formulación detergente para suciedades grasas y superficies duras efectiva podría estar compuesta por el tensioactivo LAS ó Findet 1214N/23 con la enzima Lipolase 100L, o bien por el GlucoPON 600 ó 650 en ausencia de enzima, aunque habría que comprobar la estabilidad de la formulación en función del tiempo y de las condiciones de almacenamiento. A pesar de los excelentes resultados obtenidos con el tensioactivo Nonilfenol etoxilado en ausencia de enzima, su utilización en formulaciones detergentes se encuentra en desuso al cuestionarse en recientes estudios (SCOTT *et al.*, 2000) los aspectos relativos a su impacto ambiental.

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo de Tesis Doctoral son las siguientes:

1ª Se ha diseñado y puesto a punto un sistema experimental, Sistema BSF, para el estudio de formulaciones detergentes que permite modificar todos los parámetros que influyen en un proceso de lavado de superficies duras: Baño de lavado, Sustrato, Suciedad y el Flujo del baño de lavado sobre la superficie a limpiar. Este sistema que permite realizar el proceso de lavado en tiempos menores de 5 minutos, puede ser utilizado tanto para optimizar formulaciones detergentes a nivel industrial como para profundizar en los mecanismos de lavado.

2ª El diseño estadístico de experimentos ha resultado ser una herramienta de trabajo eficaz para la comprensión del proceso detergente, analizar la eficacia detergente de diferentes formulaciones detergentes y para detectar las variables importantes que intervienen en el proceso de lavado. Todo ello con un número mínimo de experimentos.

3ª Los diseños de experimentos realizados utilizando el tensioactivo Berol LFG61 y una grasa líquida, ácido oleico como suciedad, modificando el caudal de circulación y analizando las variables concentración de suciedad, temperatura y concentración de tensioactivo (Diseños AO30 y AO45), permitieron obtener funciones polinómicas donde la detergencia es función exclusiva de la concentración de suciedad en el relleno y la temperatura ensayada del tipo

$$De = a_1 + (a_2) \cdot \ln S + (a_3) \cdot C$$

El efecto detergente obtenido al modificar las diferentes variables, es menos acusado a medida que incrementa la concentración de tensioactivo, la temperatura y el caudal de recirculación del baño de lavado, obteniéndose que para la

concentración máxima de Berol LFG61 ensayada de 2 g/L y un caudal de recirculación de 45 L/h, a partir de una concentración de suciedad de 15 g/L no se observa un efecto importante de la temperatura sobre los valores de la detergencia, siendo en este caso el arrastre de suciedad con el caudal de recirculación el factor predominante en el mecanismo de lavado

4^a Los resultados obtenidos en el diseño de experimentos cuando se utiliza Berol LFG61 como tensioactivo y la suciedad semilíquida compuesta por la mezcla de Edenor y ácido oleico (24:76) ponen de manifiesto que el efecto de las diferentes variables ensayadas concentración de suciedad, concentración de tensioactivo y temperatura, son significativas obteniéndose expresiones polinómicas del tipo

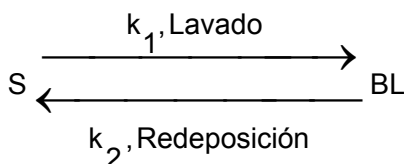
$$De = a_1 + (a_2) \cdot \ln S + (a_3) \cdot \ln C + (a_4) \cdot T - (a_5) \cdot (\ln S)^2 + (a_6) \cdot (\ln C)^2 + (a_7) \cdot (T)^2 + (a_8) \cdot \ln S \cdot \ln C + (a_9) \cdot \ln S \cdot T + (a_{10}) \cdot \ln C \cdot T$$

Los resultados muestran que a temperaturas inferiores a 40°C la detergencia incrementa con la concentración de tensioactivo utilizada y con la concentración de suciedad, para temperaturas superiores a 40°C (punto de fusión de la grasa) se consigue una mayor eficacia de lavado utilizando concentraciones de tensioactivo menores y mayores temperaturas. Los máximos efectos de lavado se consiguen o bien con bajas temperaturas y concentraciones de tensioactivo altas o altas temperaturas y concentraciones bajas de tensioactivo.

5^a En el diseño de experimentos realizado para optimizar la composición de agentes secuestrantes en la formulación detergente Cellesh 100 y Cellesh 200 modificando la dureza cálcica en el baño de lavado (Diseño EDO2), se comprobó que los valores óptimos de los agentes secuestrantes que determinan máximos en detergencia dependen de la dureza cálcica ensayada obteniéndose para cada dureza una composición óptima de secuestrantes mostradas en la Tabla V.12.

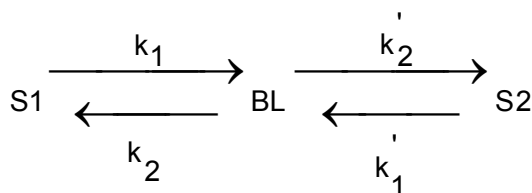
6° Realizando diseños de experimentos de mezclas con variables de proceso, se han conseguido formulaciones detergentes óptimas que contienen los tensioactivos biodegradables Findet 1214N/23 y Glucocon 650 y un agente secuestrante Cellesh 100, eficaces a $\text{pH} = 8$ y temperatura de lavado de 40°C para diferentes durezas cálcicas. Para aguas blandas, la formulación óptima se obtiene con 1 g/L de concentración total de principios activos y con fracciones másicas: 0.5 de Findet, 0.25 de Glucocon y 0.25 de Cellesh 100. Para aguas duras ($\text{DCa} = 600 \text{ mg/L CaCO}_3$) la formulación óptima requiere aumentar a 1.3 g/L la concentración de principios activos aunque manteniendo la misma proporción de los distintos componentes (0.50 de Findet, 0.25 de Glucocon y 0.25 de Cellesh 100).

7ª Para la interpretación cinética de los experimentos de lavado realizados con Glucocon 650 y Findet 1214N/23, se propone un modelo cinético válido hasta los 3 minutos de lavado que considera la tendencia hacia una distribución del equilibrio de la suciedad entre la superficie del relleno y el baño de lavado



La aplicación del modelo determina que la constante de lavado de eliminación de la suciedad k_1 es mayor y la constante de redeposición k_2 menor para el tensioactivo comercial Glucocon 650 que para el Findet 1214N/23, lo que implicaría una mayor redeposición de la suciedad cuando se utiliza el alcohol graso etoxilado en el proceso de lavado que cuando se utiliza el tensioactivo alquilpoliglucósido.

8ª La aplicación de un modelo cinético de lavado donde se considera un equilibrio de adsorción de la suciedad sobre el relleno y otro equilibrio de adsorción sobre el resto de las superficies del sistema de lavado BSF, de la forma



determina un modelo de 4 parámetros que reproduce los resultados experimentales, para los dos tensioactivos ensayados GlucoPON 650 y Findet 1214N/23 y para los experimentos realizados con agua destilada, en todo el intervalo de aplicación de 10 minutos de lavado.

9ª La utilización de una enzima lipasa Lipolase 100L como baño de lavado, a diferentes concentraciones, 0.1 - 0.2 g/L, determina un incremento de los valores de detergencia de suciedades grasas en el sistema del 20% respecto al agua destilada, este incremento es análogo a todas las temperaturas ensayadas. Este hecho puede hacer especialmente útil la incorporación de la enzima en formulaciones detergentes que puedan actuar a bajas temperaturas.

10ª El análisis de la hidrólisis enzimática de trioleína en el sistema BSF por la enzima Lipase 100L, determina la existencia de tres etapas fundamentales en función del tiempo durante el proceso de lavado. Una primera etapa, hasta 3 minutos, en que predomina el arrastre de la grasa del sustrato al baño de lavado, una segunda etapa donde se realiza el proceso de emulsificación de la grasa en el sistema y una tercera etapa, a partir de los 5 minutos de lavado, donde la hidrólisis enzimática de la trioleína es el efecto predominante.

11ª La utilización de formulaciones con la enzima Lipolase 100L con diferentes tensioactivos a concentración de 1 g/L (alquilpoliglucósidos, alcoholes grasos etoxilados, alquilfenoles etoxilados y aniónicos), ha puesto de manifiesto los efectos positivos de la incorporación de la enzima sobre los valores de detergencia de los

tensioactivos, excepto para GlucoPON 600, GlucoPON 650, Findet 10/18 y nonilfenol etoxilado con 9.5 moles de óxido de etileno, con los que prácticamente no se modifica la eficacia detergente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W.; GADT, A.P. (1997). Physical chemistry of surfaces. John Wiley & Sons, 6a. Ed., 784 p.
- AGUIAR, P.F.; BOURGUIGNON, B.; MASSART, D.L.; PHAN-THAN-LUU, R. (1995). Tutorial: D-optimal designs. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 30, p. 199 - 210.
- AHMED, F.U.; DURBUT, P.; DRAPIER, J. (inventores)^a Patente E92401476 de 29-05-92. Título: Compuesto líquido no acuoso con contenido en enzimas para lavavajillas automático. Solicitante: Colgate-Palmolive Company.
- AHMED, F.U.; DURBUT, P.; DRAPIER, J. (inventores)^b Patente E92401478 de 29-05-92. Título: Compuesto líquido no acuoso con contenido en enzimas para lavavajillas automático. Solicitante: Colgate-Palmolive Company.
- AKIBA, S.; KIMURA, Y.; YAMAMOTI, K.; KUMAGAI, H. (1995). Purification and Characterization of a Protease-Resistant Cellulase from *Aspergillus-Niger*. Journal of Fermentation and Bioengineering, vol. 79, no. 2, p. 125-130.
- ALAM, F.; STRICKLAND, W.C.JR; WAELE, J.K.E.; SCOTT, L.G. (inventores). Patente no. AU1308992 de 07-10-1993. Título: Method and diluted cleaning composition for the cleaning of hard surfaces. Solicitante: PROCTER & GAMBLE
- AMBUTER, H.; ALWART, T.S. (inventores). Patente E94919327 de 03-06-94. Título: Composiciones de detergente de lavavajillas automáticas de líquido sin-fosfato concentrado que contienen enzimas. Solicitante: The Procter & Gamble Company.
- ANDREE, H.; MÜLER, W.R.; SCHMID, R.D. (1980). Lipases as detergent components. Journal Applied Biochemistry, vol. 2, no. 3, p. 218 - 229
- ANWAR, A.; SALEEMUDDIN, M. (1997). Alkaline-pH-Acting Digestive Enzymes of the Poliphagous Insect Pest *Spilosoma-Obligua* – Stability and Potential as Detergent Additives. Biotechnology and Applied Biochemistry, vol 25, p.43-46.
- APHA/AWWA/WEF (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association.
- ARAI, H. (1966). Study of Detergency. I. Effect of the Concentration and the Kind of detergent in Hard Water. The Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 43, p. 312 - 314.
- ARONSON, M.P.; GUM, M.L.; GODDARD, E.D. (1983). Behaviour of Surfactant Mixtures in Model Oily-Soil Detergency Studies. The Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 60, p. 1333 - 1339.
- BACON, O.C.; SMITH, J.E. (1948). Detergent action-mechanical work as a measure of efficiency of surface-active agents in removing soil Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 40, no. 12, p. 2361 – 2370.
- BAILÓN MORENO, R. (2003). Ingeniería del Conocimiento y Vigilancia Tecnológica Aplicada a la Investigación en el Campo de los Tensioactivos. Desarrollo de un Modelo Ciencimétrico Unificado. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada.
- BALZER, D.; BECK, R.; GASBER, W. (inventores). Patente EP0474915 de 18-03-1992. Título: Laundry detergents containing alkyl polyglycosides. Solicitante: HUELS CHEMISCHE WERKE AG (Alemania).

BALZER, D.; BECK, R.; GASBER, W. (inventores). Patente no. US5370816 de 06-12-1994. Título: Detergent composition containing a mixture of alkyl polyglycosides. Solicitante: HUELS CHEMISCHE WERKE AG (Alemania)

BANERJEE, U.C.; SANI, R.K.; AZMI, W., SONI, R. (1999). Thermostable alkaline protease from *Bacillus brevis* and its characterization as a laundry detergent additive. *Process Biochemistry*, vol. 35, p. 213 - 219.

BATRA, A.; PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K.C. (2001). Removal of Surface Adhered Particles by Surfactants and Fluid Motions. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, vol. 47, no. 11, p. 2557 – 2565.

BATTERSBY, N.S.; SHERRIN, A.J.; BUMPUS, R.N.; EAGLE, R.; MOLADE, I.K. (2001). The fate of linear alcohol ethoxylates during activated sludge sewage treatment. *Chemosphere*, vol. 45, p. 109 – 121.

BEAUDOIN, S.P.; GRANT, C.S.; CARBONELL, R.G. (1995). Removal of Organic Films from solid-surfaces using aqueous-solutions of nonionic surfactants. I. Experiments. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no. 10, p. 3307 - 3317.

BEDIAKO, M.K.B.; GHOSH, B.P. (1972). Preliminary studies of the evaluation of detergent efficiencies of soaps from kinetic data. *Textile Research Journal*, vol. 42, no. 3, p. 147 - 149.

BJERREGAARD, S.; SÖDERBERG, I.; VERMEHREN, C.; FROKJAER, S. (1999). Formulation and evaluation of release and swelling mechanism of a water-in-oil emulsion using factorial design. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 193, p. 1-11.

BLEZARD, M.; MCALLISTER, W.H. (inventores). Patente no. IE53660 de 27-07-1983. Título: Composition and Method for Cleaning Oil From Hard Surfaces. Solicitante: ALBRIGHT & WILSON (GB)

BOURNE, M.C.; JENNINGS, W.G. (1963). Kinetic Studies of Detergency I. Analysis of Cleaning Curves. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 40, p. 517 - 523.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. (1978). *Statistics for experimenters. An introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. John Wiley & Sons, 652 p.

BOYD, B.J.; DRUMMOND, C.J.; KRODKIEWSKA, I.; WEERAWARDENA, A.; FURLONG, D.N.; GRIESER, F. (2001). Alkyl Chain Positional Isomers of Dodecyl β -D-Glucoside: Thermotropic and Lyotropic Phase Behaviour and Detergency. *Langmuir*, vol. 17, p. 6100 - 6107.

BRAMBILLA, A.M.; CALVOSA, L.; MONTEVERDI, A.; POLESELLO, S.; RINDONE, B. (1993). Ozone oxidación of polyethoxilated alcohols. *Water Research*, vol. 27, no. 8, p. 1313 – 1322.

BRIGITTE, A. (Inventor). Patente E92304513 de 19-05-92. Título: Composiciones detergentes tipo gel, sin fosfatos, para lavavajillas automáticos. Solicitante: Colgate-Palmolive Company.

BROUILLET, R JR. (inventores). Patente no. US6290781 de 18-09-2000. Título: Method for removing deposits from hard surfaces. Solicitante: PAMELA BROUILLET (E.E.U.U.).

BROZE, G. (1995). Solubilization and Detergency. En: Christian, S.D., Scamehorn, J.F. (ed). *Solubilization in Surfactant Aggregates*, 105-Dekker.

BYK-Gardner (2004). Descripción del dispositivo BYK-Gardner Mechanical Drive incluida en la página web de la empresa BYK-Gardner en que se describe el dispositivo (consultada el día 19/07/2004): https://byk-gardnerusa.com/cgi-bin/ncommerce3/ExecMacro/pages/AG-3860.D2W/REPORT?STORE=BYK&CGRY_NUM=18081

- CAMACHO, F.; GONZÁLEZ, P.; ALAMEDA, E.; ROBLES, A. (1998). Enzymatic Hydrolysis of Carboxymethyl Cellulase. *International Chemical Engineering*, vol. 25, p. 618-626.
- CAMPISI, B.; CHICCO, D.; VOJNOVIC, D.; PHAN-TAN-LEE, R. (1995). Experimental design for a pharmaceutical formulation: optimization and robustness. *Journal Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 18, p. 57 - 65.
- CARPENTIER, B. (1993). Biofilms and their consequences, with particular reference to hygiene in the food industry. *Journal of Applied Bacteriology*, p. 499 - 511.
- CARRION, J.F. (1989). Tensioactivos y sus Aplicaciones (Curso). Modulo II. Aplicaciones Industriales de los Tensioactivos. Volumen I. Detergencia, Capitulo 4, p. 4.1 – 4.21. Departamento de Tecnología Química/Instituto de Tecnología Química y Textil, C.S.I.C., Barcelona.
- CARRION, F.J.; SERRA, M. (1999). Detergency of ecological formulations in the removal of fats and protein from finished cotton fabrics treated with different softeners. Comunicaciones presentadas a las 29 Jornadas del Comité Español de la Detergencia, p. 337 - 350.
- CARROLL, B. (1993). Physical aspects of detergency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 74, p. 131 – 167.
- CARROLL, B. (1996). The direct study of oily soil removal from solid substrates in detergency. *Journal of Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 114, p. 161-164.
- CAYLE, T. (1981). Enzymes. En: CUTLER, W.G., DAVIS, R.C. (ed.), *Detergency – Theory and Test Methods*. Parte I, Marcel Dekker Inc., Cap. 16, p. 664-678.
- CHAN, A.F.; EVANS, D.F.; CUSSLER, E.L. (1976). Explaining solubilization kinetics. *AIChE Journal*, vol. 22, no. 6, p. 1006 -1012.
- CHEN, J.P.; KIM, S.L.; TING, Y.P. (2003). Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *Journal of membrane Science*, vol. 219, p. 27 - 45.
- CHOE, H.K. (inventor). Patente KR138204 de 15-05-1998. Título: Shampoo composition. Solicitante: LG Chemical Co. Ltd.
- COHEN, L.; MORENO, A.; BERNA, J.L. (1993). Influence of Calcium Concentration in the Washing Liquor on Detergency Performance of Linear Alkylbenzene Sulfonate. *Journal of American Oil Chemists Society*, vol. 70, p. 79 - 82.
- CORNELL, J.A. (1988). Analysing Mixture Experiments Containing Process Variables: A Split Plot Approach. *Journal of Quality Technology*, vol. 20, p. 2 - 25.
- CROCK, T.; MOLL FRANK, J. (inventores). Patente no. US6129094 de 10-10-2000. Título: Method of high pressure cleaning. Solicitante: VALLEY SYSTEMS INC (E.E.U.U.).
- CUEVAS ARANDA, M. (2001). Caracterización de tensioactivos para formulación de detergentes líquidos. Trabajo de investigación. Memoria del Programa de Doctorado Tecnología y Calidad de los Alimentos. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada.
- CUTLER, W.G., DAVIS, R.C. (ed.) (1981). *Detergency – Theory and Test Methods*, Surfactants Science Series, vol. 5, Partes I, II y III, Marcel Dekker Inc., 1060 p.
- CUTLER, W.G., KISSA, E. (ed.) (1987). *Detergency: Theory and Technology*, Surfactant Science Series, vol. 20, Marcel Dekker Inc., 550 p.

- DAVIS, A.N.; MORTON, S.A.; COUNCE, R.M.; DePAOLI, D.W.; HU, M.Z.C. (2003). Ionic strength effects on hexadecane contact angles on a gold-coated glass surface in ionic surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, no. 221, p. 69 - 80.
- DEAN, A.; VOSS, D. (1999). *Design and Analysis of Experiments*. Springer-Verlag, 740 p.
- DEPYPERE, F., VERBEKEN, D., THAS, O., DEWETTINCK, K. (2003). Mixture design approach on the dynamic rheological and uniaxial compression behaviour of milk desserts. *Food Hydrocolloids*, vol. 17, p. 311 - 320.
- DIALLO, M.S.; ABRIOLA, L.M.; WEBER, W.J. (1994). Solubilization of Nonaqueous Phase Liquid Hydrocarbons in Micellar Solutions of Dodecyl Alcohol Ethoxylates. *Environmental Science & Technology*, vol. 28, no.11, p. 1829 -1837.
- DIBNAH, C; JAMES, T.A.; WELLER, J.M.; ALDEN, T.; NGUYEN, L.; ASHLEY, C.; FERRI, L.; NEIMAN, D.; SPITZER, L.; BELANSKY, C.A.; CORKHILL, I.J.; LOVE, M.D.; STUDER, J.E. (inventores). Patente no. WO03082048 de 09-10-2003. Título: Cleaning Apparatus and Method for Using the Same. Solicitante: BENCKISER UK LTD (GB)
- DILLAN, K.W.; GODDARD, E.D.; MCKENZIE, D.A. (1980). Examination of the parameters governing oily soil removal from synthetic substrates. *Journal of American Oil Chemists Society*, vol. 57, no.7, p. 230 – 237.
- DIMOV, N.K.; AHMED, E.H.; ALARGOVA, R.G.; KRALCHEVSKI, P.A.; DURBT, P.; BROZE, G.; MEHRETEAB, A. (2000). Deposition of Oil Drops on a Glass Substrate in Relation to the Process of Washing. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 224, p. 116 - 125.
- DOMINGUEZ, J.J.G. (1986). *Tensioactivos y Detergencia*. Editorial Dossat, S.A., Madrid, 166 p.
- DORADO, A.P. (1996). *Detergentes*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Lerko Print, S. A. 208 p.
- DRAVA, G.; LEARDI, R.; PORTESANI, A.; SALES, E. (1996). Application of chemometrics to the production of friction materials: Analysis of previous data and search of new formulations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 32, p. 245 - 255.
- DUNGAN, S.R.; TAI, B.H.; GERHARDT, N.I. (2003). Transport mechanisms in the micellar solubilization of alkanes in oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 216, p.149 - 166.
- DURBUT, P.; AHMED, F. U.; DRAPIER, J. (inventores). Patente E92401479 de 29-05-92. Título: Compuesto líquido no acuoso, libre de fosfatos y con contenido de enzimas para lavavajillas automático. Solicitante: Colgate-Palmolive Company.
- DURHAM, K. (1961). *Surface Activity and Detergency*. Macmillian & Co Ltda. 250 p.
- EICHHORN, P.; KNEPPER, T.P. (1999). Investigations on the metabolism of alkyl polyglucosides and their determination in waste water by means of liquid chromatography - electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A*, vol. 854, P. 221 - 232.
- ELIBOL, M.; OZER, D. (2002). Response surface analysis of lipase production by freely suspended *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry*, vol. 38, p. 367 - 372.
- ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; WIKSTRÖM, C. (1998). Mixture design-design generation, PLS analysis, and model usage. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 43, p. 1 - 24.

- ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; KETTANEH-WOLD, N.; WIKSTRÖM, C.; WOLD, S. (2001). Design of Experiments. Principles and Applications. Umetrics Academy (Suecia), 320 p.
- FERNANDEZ, A., SALAGER, J.L., SCORZZA, C. (2004). CUADERNO FIRP S303-PP: Surfactantes IV. Surfactantes Noionicos. Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería Química, Merida, Venezuela.
- FISHER, J.J.; HALEY, K.S. (inventores). Patente no. EP0673994 de 27-09-1995. Título: Concentrated all-purpose light duty liquid cleaning composition and method of use. Solicitante: AMWAY CORP (E.E.U.U.).
- FLORESCU, S.; LECA, M.; GOLGOJAN, A.; STOICA, G. (2003). Enzymes: A Way to Increase the Efficiency of Detergents and Protect the Environment. 33 Comunicaciones presentadas a las 33 Jornadas del Comité Español de la Detergencia, p. 231-242.
- FOLEY, P.R. (inventor). Patente E94927990 de 01-09-94. Título: Composición lavavajillas a máquina que comprende enzimas lipolíticas y proteolíticas. Solicitante: The Procter & Gamble Company.
- FRANK J.F.; KOFFI R.A. (1990). Surface-adherent growth of *Listeria monocytogenes* in associated with increased resistance to surfactant sanitizers and heat. *Journal of Food Protection*, vol. 53, no. 7, p. 550 - 554.
- FRIEDLI, F.E. (ed). Detergency of Specially Surfactants. *Surfactants Science Series*, vol. 98, Marcel Dekker Inc., p. 284.
- FRISTAD, W.E.; HELD T.D III; CORMIER, G.J. (inventores). Patente no. WO0154836 de 02-08-2001. Título: Process for Removing Fine Particulate Soil from Hard Surfaces. Solicitante: HENKEL CORP (E.E.U.U.).
- FUJII, T.; TATARA, T.; MINAGAWA, M. (1986). Studies on Application of Lipolytic Enzyme in Detergency I. Effect of Lipase from *Candida cylindracea* on Removal of Olive Oil from Cotton fabric. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 63, p. 796 – 799.
- GABRIELSSON, J.; LINDBERG, N.O.; LUNDSTEDT, T. (2002). Review: Multivariate methods in pharmaceutical applications. *Journal of Chemometrics*, vol. 16, p. 141 - 160.
- GARCIA, M. T.; RIBOSA, I.; CAMPOS, E.; SANCHEZ-LEAL, J. (1997). Ecological properties of alkylglucosides. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 3, p. 545 - 556.
- GARCÍA-ROMÁN, M. (2002). Medida de la actividad de lipasas. Trabajo de investigación. Memoria del Programa de Doctorado Tecnología y Calidad de los Alimentos. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada.
- GIBSON, K. (1998). The importance of detergent amylases for whiteness maintenance. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, vol. 75, no. 4, p. 207 - 211.
- GINN, M.E.; DAVIS, G.A.; JUNGGERMANN, E. (1966). Statistical Approach to Detergency III. Effect of Artificially Soiled test Cloth. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 43, p. 317 - 320.
- GOLÇALVES, D.A.; CARMINI, M.A.M. (1996). GlucoPON: Vantagens e Benefícios em Produtos de Limpeza pesada e Cuidados para Autos. *Revista Espuma (Brasil)*, no. 41, p. 43 - 50.
- GORLIN, P.A., LAI, K.Y., DIXIT, N. (1997). Liquid Automatic Dishwasher Detergents. En: LAI, K.Y. (ed.). *Liquid Detergents Surfactant Science Series*, vol. 67, Cap. 9, p. 325 – 379.
- GRIFFIN, W.C. (1949). Classification of surface active agents by HLB. *Journal Soc. Cosmetic Chemists*, vol. 1, p.311.

- GROSS, S.F. (inventor) de Patente no. WO9704056 de 06-02-1997. Título: The use of alkoxyated alcohols to control foaming of alkyl polyglycosides in cleaning compositions. Solicitante: HENKEL CORP (E.E.U.U.).
- GROSS, S. F.; MORRIS, T. C. (inventores). Patente WO9814544 de 04-09-1998. Título: Use of alkyl polyglycoside for improved hard surface detergency. Solicitante: HENKEL CORP (E.E.U.U.).
- GUPTA, A. (2001). Optimization of product performance of a paint formulation using a mixture experiment. *Journal of Applied Statistics*, vol. 28, no. 2, p. 199 - 213.
- HARRIS, J.C.; BROWN, E.L. (1950). Detergency Evaluation. I. Wash Test Methods. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, p. 564 - 570.
- HARRIS, J.C. (1952). Detergency Evaluation III. Adjustment of Terg-O-Tometer and Launderometer Wash test Methods to Produce Comparable Soil Removal Data. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, p. 110 - 113.
- HELISTÖ, P.; KORPELA, T. (1998). Effects of detergents on activity of microbial lipases as measured by the nitrophenyl alkanoato esters method. *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 22, p. 113 - 117.
- HERMOSO, J.; PIGNOL, D.; KERFELEC, B.; CRENON, I.; CHAPUS, C.; FONTECILLACAMPS, J.C. (1996). Lipase Activation by Nonionic Detergents – The Crystal-Structure of the Porcine Lipase-Colipase-Tetraethylene Glycol Monoethyl Ether Complex. *Journal of Biological Chemistry*, vol. 271, no. 30, p. 18007 - 18016.
- HERRERA, C.G. (1996). Detergencia. Sus principales mecanismos. *Revista Grasas y Aceites*, vol. 47, no. 6, p. 419 - 435.
- HEUCH, R. (1987). Emulsions, En: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, 5a. Ed., vol. A9, p. 297 - 309.
- HILL, K.; VON RYBINSKI, W.; STOLL, G. (1997). Alkyl Polyglucosides – Technology, Properties and Applications. *Verlag Chemie*, 242 p.
- HOPKE, P.K. (2003). The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, vol. 500, p. 365 - 377.
- INE (2003). Instituto Nacional de Estadística. Pagina web: http://www.ine.es/pls/nomen/eip_entrada.
- IUPAC (1964)^a. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps 1964. II. D. 1.
- IUPAC (1964)^b. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps 1964. II. D. 2.
- JACKSON, R.J.; POLICICCHIO, N.J.; RHAMY, P. J.; WILLMAN, K..W.; DUSING, M.W. (inventores). Patente no. WO0027271 de 18-05-2000. Título: Cleaning Composition, Pad, Wipe, Implement, and System and Method of Use Thereof. Solicitante: PROCTER & GAMBLE (E.E.U.U.).
- JAKOBI, G.; LÖHR, A., (1987). Detergents, En: KAUNDY, L.; PFEFFERKORN, R.; ROUNSAVILLE, J.F. (Ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, 5a. Ed., Vol. A8, Cap. 1, 3-5, 7-9, 12, 13, p. 297 - 308.
- JAKOBI, G.; SCHWUGER, M.J. (1975). Significance of complexing agents and ion exchangers for the washing process. *Chemiker-Zeitung*, vol. 99, no. 4, p. 182 – 193.
- JENNINGS, W.G. (1959). Circulation cleaning. III. The kinetics of a simple detergent system. *Journal of Dairy Science*, vol. 42, p. 1763 -1771.

JENSEN, J. (1999). Review: Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *The Science of Total Environment*, vol. 226, p. 93 - 111.

JUMAA, M.; KLEINEDUDDE, P.; MÜLLER, B.W. (1998). Mixture experiments with the oil phase of parenteral emulsions. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 46, p. 161 - 167.

JURADO-ALAMEDA, E.; BRAVO-RODRIGUEZ, V.; BAILON-MORENO, R.; NUÑEZ-OLEA, J.; ALTMAJER-VAZ, D. (2002)^a. Método BSF (baño-sustrato-flujo) y dispositivo para evaluación de la eficacia detergente y dispersante de tensioactivos, de coadyuvantes de la detergencia y de composiciones de detergentes de superficies duras. Patente Española P2002002/02364.

JURADO, E., FERNÁNDEZ-DERRANO, M., NUÑEZ-OLEA, J., KUZON, G., LECHUGA, M. (2002)^b. Biodegradación y Toxicidad de Tensioactivos no iónicos. Comunicación presentada a las XXXI Jornadas del Comité Español de la Detergencia. P. 261 – 273.

JURADO-ALAMEDA, E.; CAMACHO, F.; LUZÓN, G.; VICARIA J.M. (2002)^c. A new kinetic model proposed for enzymatic hydrolysis of lactose by a β -galactosidase from *Kluyveromyces fragilis*. *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 31, p. 300 - 309.

JURADO-ALAMEDA, E.; BRAVO-RODRÍGUEZ, V.; BAILÓN-MORENO, R.; NUÑEZ-OLEA, J., VAZ, D. A. (2003)^a. Bath-substrate-flow method for evaluating the detergent and dispersant performance of hard-surface detergents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, no. 19, p. 4303 - 4310.

JURADO, E.; BRAVO, V.; BAILÓN; R.; NUÑEZ-OLEA, J.; ALTMAJER, D., GARCÍA-ROMAN, M., SANCHEZ-SÁNCHEZ, M.C. (2003)^b. Free fatty acids determination using a colorimetric method: application to triglyceride enzymatic hydrolysis and cleaning processes. 4th European Congress of Chemical Engineering, Granada – España. Libro de Resúmenes: Topico 4.

KABIN, J.A.; SÁEZ, A.E.; GRANT, C.S.; CARBONELL, R.G. (1996) Removal of organic films from rotating disks using aqueous solutions of nonionic surfactants: Film morphology and cleaning mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, p. 4494 - 4506.

KABIN, J.A.; TOLSTEDT, S. L.; SÁEZ, A.E.; GRANT, C.S.; CARBONELL, R.G. (1998). Removal of Organic Films from Rotating Disk Using Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants: Effect of Surfactant Molecular Structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 206, p.102 - 111.

KAME, M.; KODA, H.; KATO, A.; KOMA, T. (1973). Detergency and Mechanism of Soil Removal in Detergent-Enzyme System. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 50, p. 464 - 469.

KARATEPE, N. (2003). Adsorption of a non-ionic dispersant on lignite particle surfaces. *Energy Conversion and management*, vol. 44, p. 1275 - 1284.

KARMOUN, A.; CHAHBOUNI, M.; SERGENT, M.; PHAN-TAN-LUU, R. (2002). Mixture design applied to the formulation of hydrotopes for liquid detergents. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 63, p. 69 - 79.

KETTANEH-WOLD, N. (1992). Analysis of mixture data with partial least squares. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 14, p. 57 - 69.

KIERMEIER, F.; MROZEK, H. (2000). *Limpieza y Desinfección en la industria alimentaria*. Editorial Acribia S. A. Zaragoza. (España) Coordinador Gerhard Wildebrett.

- KIRAN, K.R.; MANOHAR, B.; DIVAKAR, S. (2001). A central composite rotatable design analysis of lipase catalysed synthesis of lauroyl lactic acid at bench-scale level. *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 29, p. 122 - 128.
- KISSA, E. (1987). Evaluation of Detergency; Kinetics and Mechanisms of Soiling Detergency. En: CUTLER, W.G., KISSA, E. (ed.). *Detergency: Theory and Technology, Surfactant Science Series*, vol. 20, Marcel Dekker Inc. Cap. 1 y 4, p. 1 – 89, 191 - 330.
- KLING (1949). *Kolloid Z*, vol. 155, p. 37.
- KOLEV, V.L.; KOCHIJASHKY, I.I.; DANOV, K.D.; KRALCHEVSKY, P.A., BROZE, G.; MEHRETEAB, A. (2003). Spontaneous detachment of oil drops from solid substrates: governing factors. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 257, p. 357 - 363.
- KWON, D.Y; RHEE, J.S. (1986). A Simple and Rapid Colorimetric Method for Determination of Free Fatty Acids for Lipase Assay. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 63, no.1, p. 89 – 92.
- LAI, J. Y. (ed.) (1997). *Liquid Detergents. Surfactants Science Series*, vol. 67, Marcel & Dekker Inc., 563 p.
- LAI, K. Y., McCANDLISH, E.F.K., ASZOMAN, H. (1997). Light Duty Liquid Detergents. (Cap. 7) En: LAI, K. Y. (ed.). *Liquid Detergents Surfactant Science Series*, vol. 67, p. 207 – 259.
- LAWSON, J.; MADRIGAL, J.L.; ERJAVEC, J. (1992). Estrategias experimentales para el mejoramiento de la calidad en al industria. Grupo editorial Iberomérica, 378 p.
- LI, B.; MORRIS, J.; MARTIN, E. (2002). Model selection for partial least squares regresión. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 64, p. 79 - 89.
- LIM, W.H.; AHMAD, S. (2002). Dishwashing Performance of Mixed Palm Stearin Sulfonated Methyl Esters and Polyoxyethylene Sorbitan Esters. *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 5, no.1, p. 33 - 38.
- LINDGREN, A.; SJÖSTRÖM, M.; WOLD, S. (1996). PLS modelling of detergency performance for some technical nonionic surfactants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 32, p. 11 - 124.
- LINFIELD, W.M.; JUNGEMANN, E.; SHERRILL, J.C. (1962) Establishment of a Standardized Detergency Evaluation Method. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 39, p. 47 - 50.
- LLOPIS, A.; GONZÁLEZ, F.; GONZÁLEZ, N., GONZÁLEZ-ARRAEZ, J.I.; CORTINA-CREUS, P. (1987). Problemática de la presencia de detergentes en las aguas de consumo de la provincia de Valencia. *Ars Pharmaceutica*. Tomo XXVIII. nº 1.
- LOPEZ, E.A.; SENDRA, J.M.B.; RODRÍGUEZ, L.C.; GRACIA, L.G.; CAMPAÑA, A.M.G.; CASADO, A.G. (2002). *Quimiometría: Optimización de un método de análisis químico (9ª. Edición)*. Curso del Centro de Formación Continua de la Universidad de Granada. Granada, España.
- LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETERSEN, J.; BERGAMAN, R. (1998). Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 42, p. 3 - 40.
- MACBEATH, F.S.; SMITH, A.M.; YOU, J.F.; CARAVAJAL, G.S.; HAEGGBERG, D.J. (inventores). Patente E95901074 de 28-10-1994. Título: Composiciones detergentes. Solicitante: The Procter & Gamble Company. Composiciones detergentes.

- MADSEN, T.; PETERSEN, G.; SEIEROE, C.; TOERSLOEV, J. (1996). Biodegradability and aquatic toxicity of glycoside surfactants and a nonionic alcohol ethoxylate. *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 73, no. 7, p. 929 - 933.
- MANKOWICH, A.M. (1962). Correlation of Hard Surface Detergency, Soil and Surfactant. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 39, p. 206 - 210.
- MARTI-MESTRES, G. ; NIELLOUND, F. ; MARTI, R. ; MAILLOLS, H. (1997). Optimization with experimental design of non-ionic, anionic, and anphoteric surfactants in a mixed system. *Drug Develop. Ind. Pharm.*, vol. 23, p. 993 - 998.
- MARTINEZ, M.; ARACIL, J. (1989). Uso de los diseños factoriales en la síntesis de productos de química fina. Aplicación de la síntesis de un homólogo del aceite de jojoba. *Revista Ingeniería Química*, nov/1986, p. 163 - 168.
- McFARLAND, J.H.; KINKEL, P.R. (1964). Performance and Properties of Nonionic Surfactants form Linear Secondary Alcohols. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 41, p. 742 - 745.
- MCMINN, P.V.JR (inventor). Patente no. WO0049220 de 24-08-2000. Título: System and method for Vent Hood Cleaning and Comprehensive Bioremediation of Kitchen Grease. Solicitantes: ALLIED DIRECTIVES LLC (E.E.U.U.); MCMINN P. V. JR (E.E.U.U.).
- MEINE, G.; GIESEN, B.; ZIGANKE, K. (inventores). Patente WO2001072149 de 27-12-2001. Título: Washing of fruit and vegetables. Solicitante: Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien (Alemania)
- MEZZANOTTE, V.; BOLZACCHINI E.; ORLANDI, M.; ROZZI, A.; RULLO S. (2002). Anaerobic removal of linear alcohol ethoxylates. *Bioresource technology*, vol. 82, no. 2, p. 151 – 156
- MEZZANOTTE, V.; CATIGLIONE, F.; TODESCHINI, R.; PAVAN, M. (2003). Study on anaerobic and aerobic degradation of different non-ionic surfactants. *Bioresource Technology*, vol. 87, p. 97 - 91.
- MILLER, C.A.; RANEY, K.H. (1993). Solubilization-emulsification mechanisms of detergency. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 74, no.2-3, 23, p. 169-215
- MILLER, J.N. ; MILLER, J.C. (2000). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Ed. Prentice Hall. 296 p.
- MIZUNO, W.G. (1981). Dishwashing, En: CUTLER, W.G., DAVIS, R.C. (ed.) *Detergency: Theory and Test Methods*. *Surfactant Science Series, Parte III, Capitulo 21*, p. 815 - 897.
- MONTGOMERY, D.C. (2002). *Diseño y Análisis de experimentos*. Editorial Limusa Wiley, 686 p.
- MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. (1990). *Química Orgánica*. Addison-Wesley Iberoamericana, p. 804.
- MURPHY, S.C.; GILROY, D.; KERRY, J.F.; BUCKLEY, D.J.; KERRY, J.P. (2004). Evaluation of surimi, fat and water content in a low/no added pork sausage formulation using response surface methodology. *Meat Science*, vol. 66, p. 689 - 701.
- NARDI, J.V.; ACCHAR, W.; HOTZA, D. (2004). Enhancing the properties of ceramic products through mixture design and response analysis. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, p. 275 - 379.
- NICKEL, D.; NITSCH, C.; KURZENDÖRFER, P.; von RYBINSKI, W. (1992). Interfacial properties of surfactant mixtures with alkyl polyglycosides. *Progress in Colloid & Polimer Science*, vol. 89, p. 249 - 252.

- NIELLOUND, F. ; MARTI-MESTRES, G. ; LAGET, J.P. ; MAILLOLS, H. (1997). Simple centroid design with surfactant mixture. *STP Pharm. Sci.*, vol. 7, p. 372 - 376.
- NIST/SEMATECH (2004). NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. Pagina web: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>
- NORMA UNE 55-844-91. Determinación de la biodegradabilidad de agentes tensioactivos no iónicos empleados en la fabricación de formulaciones detergentes.
- NOVO (2004). e-Handbook of enzymes. <http://www.novozymes.com>
- OBENDORF, S.K.; MEJLDAL, R.; VARANASI, A.; THELLERSEN, M. (2001). Kinetic Study of lipid Distribution After Washing with Lipases: Microscopy Analysis. *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 4, no.1, p. 43 - 55.
- OLSEN, H. S.; FALHOLT, P. (1998). The role of enzymes in modern detergency. *Journal of Surfactants and Detergents*, vol 1, no. 4, p. 555 - 567.
- OYA, M. (1999). Kinetic equation for detergency of fatty acid soil as a function of solubilization capacity of washing liquid. *Nihon Yukagakkaishi*, vol. 48, no. 12, p. 1403-1406.
- PARIA, S.; MAHOMAR, C.; KHILAR, K. C. (2004). Effect of cationic surfactant on the adsorption characteristics of anionic surfactant on cellulose surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 232, p. 139-142
- PASSWATER, D.K.; RANEY, K.H. (1999). Radiotracer Detergency Testing in a Horizontal-Axis Washing Machine. *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 2, no. 2, p. 167 - 173.
- PATIST, A.OH.S.G.; LEUNG, R.; SHAH, D.O. (2001). Kinetics of micellization: its significance to technological processes. *Journal of Colloids and Surfaces .A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 176, p. 3 -16.
- PEDERSEN, L. (1958). *Ingenioremn*, vol. 67, p.681.
- PEÑA, D. (2002). *Regresión y Diseño de Experimentos*. Alianza Editorial S.A., Madrid., 744 p.
- PEREZ, C. (2001). *Estadística práctica con Statgraphics*. Ed. Prentice Hall. 691 p.
- PIEPEL, G.; REDGATE, T. (1997). Mixture experiment techniques for reducing the number of components applied for modelling waste glass sodium release. *Journal American Ceramic Society*, vol. 80, no. 12, p. 3038 - 3044.
- POON, G.K.K. (1995). Sequential experimental study and optimisation of an acid copper pattern plating process. *Circuit World*, vol. 22, 7-9 y 13.
- PRINDERRE, P.; PICCERELLE, P.H.; CAUTURE, E.; KALANTZIS, G.; REYNIER, J.P.; JOACHIM, J. (1998). Formulation and evaluation of o/w emulsions using experimental design. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 163, p. 73 - 79.
- RATHI, P.; SAXENA, R.K.; GUPTA, R. (2001). A novel alkaline lipase from *Burkholderia cepacia* for detergent formulation. *Process Biochemistry*, vol. 37, p. 187 - 192.
- REN, Y.; SOMASUNDARAN, P. (1998). Enzymes in detergency, edited by Jan H. Van Ee, Onno Misset and Erik J. Baas. *Journal of Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 139, no. 1, p. 119
- REYNOLDS, P.J.; YOUNG, W.; MASCARENHAS, R. (1997). Study on the possible problems for the aquatic environment related to surfactants in detergents. EEC Report No. EC 4294, 66 p.

- RHODES, F.H.; BRAINARD, S.W. (1929). Detergent action of soap. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Washington, D. C.), vol. 21, p. 60 - 88.
- RIBEIRO, A.C.B.; DE ALMEIDA, I.R. (2000). Study on high performance roller compacted concrete. *Materials and Structures*, vol. 33, no. 230, p. 398 - 402.
- ROBERTS, F.L.; MOHAMMAD, L.N.; WANG, L.B. (2002). History of hot mix asphalt mixture design in the United States. *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 14, no. 4, p. 279 - 293.
- ROSO, A.; AMALRIC, C.; MICHEL, N.; BOITEUX, J. P.; ROLLAND, H.; TABACCHI, G.; MILIUS, A. (inventores). Patente WO2003035657 de 02-05-2003. Título: Use of alkylpolyglycosides as emulsifying agents for the preparation of oil-in-water emulsions containing mineral pigments or fillers. Solicitante: Societe d'Exploitation de Produits pour les Industries Chimiques SEPPIC, Francia.
- RULAND, A., KAHL, R.D., NÖRENBERG, R. (2002). New Spray-Cleaning Equipment for Testing the Efficiency in Cleaning Processes. Comunicaciones presentadas a las 33 Jornadas del Comité Español de la Detergencia, p. 107 - 118.
- RUSSELL, G.L.; BRITTON, L.N. (2002). Use of certain alcohol ethoxylates to maintain protease stability in presence of anionics surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 5, no. 1, p. 5 - 10.
- RUTROWSKI (1981). Recent changes in Laundry Detergents. En: CUTLER & DAVIS (ed.) *Detergency – Theory and Test Methods*. Parte III, Cap. 23, Marcel Dekker Inc., p. 1006.
- SABAHI, N (2004). Caracterización de Tensioactivos: Poder Espumante y Tensiones Superficiales. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada.
- SACHDEV, A., KRISHNAN, S. (1997). Heavy-Duty Liquid Detergents. En: LAI, K. Y. (ed.). *Liquid Detergents*. Surfactant Science Series, vol. 67, Cap. 8, p. 261 - 324 .
- SADLOWSKI, E.S (inventor). Patente E94931336 de 11-10-1994. Título: Control de la precipitación de carbonato de calcio en un lavavajillas automático. Solicitante: The Procter & Gamble Company.
- SALAGER, J.L. (1993). Surfactantes en Solución acuosa. Cuaderno FIRP S201A, Universidad de los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Mérida, Venezuela, p.10.
- SALAGER, J.L. (1999). Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte. Parte A. Cuaderno FIRP S747A. Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela). 18 p.
- SALAGER, J.L. (2004). Surfactantes III. Surfactantes Anionicos. Cuaderno FIRP S302-PP. Universidad de los Andes, Escuela de Ingeniería Química, Mérida, Venezuela, 28 p.
- SALKA, B. (1993). Alkyl polyglycosides: properties and applications. *Cosmetics & Toiletries*, vol. 108, no.3, p. 89 - 94.
- SAWADA, K.; UEDA, M. (2000). Effect of protease activity on a non-aqueous detergent system. *Textile Research Journal*, vol 70, no. 2, p. 166 - 171.
- SCHABBACH, L.M.; FREDEL, M.C.; HOTZA, D. (2001). Three-component lead borosilicate frit. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 80, no. 7, p. 57 - 63.
- SCHMID, K.; TESMANN, H. (2001). Alkyl Polyglycosides. En: *Detergency of Specialty Surfactants* (FRIEDLI, F.E., ed.). Cap. 1, Marcel Dekker Inc., p. 1 – 68.

- SCHONFELDT, N. (1969). Surface active ethylene oxide adducts. Pergamon press. 940 p.
- SCHOTT, H. (1975). Kinetic study of fabric detergency. *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 52, no. 7, p. 225 - 229.
- SCHWARTZ, A.M. (1971). Recent Advances in Detergency Theory. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 48, p. 566 - 570.
- SCHWUGER, M.J. (1987). Detergents, En: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, 5a. Ed., vol. A8, Cap. 2, p. 323 - 338.
- SCOTT, M. J.; JONES, M. N. (2000). Review: The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 1508, p. 235 - 251.
- SEO, W. S.; JOO, K. S; KIM, C. W. (inventores). Patente KR9604492 de 06-04-1996. Título: Liquid detergent composition with less skin irritation and high detergency. Solicitante: CHEIL FOODS & CHEMICAL CO LTD (Republica de Korea).
- SIEGFRIED, M.; BAUMANN, KOLB, W. (1993). Biological degradability of alcohol ethoxylates. *Parfuemerie und Kosmetik*, vol. 74, no. 11, p. 692 -698.
- SINGH, B.P.; BESRA, L.; BHATTACHARJEE, S. (2002). Factorial design of experiments on the effect of surface charges on stability of aqueous colloidal ceramic suspension. *Journal of Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 204, p. 175 - 181.
- SKAGERLIND, P.; JANSSON, M.; BERGENSTAHL, B.; HULT, K. (1995). Binding of Rhizomucor miehei lipase to emulsion interfaces and its interference with surfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 4, p. 129 - 135.
- SOO, E.L.; SALLEH, A.B.; BASRI, M.; RAHMAN, R.N.Z.A.; KAMARUDDIN, K. (2003). Response surface methodological study on lipase-catalysed synthesis of amino acid surfactants. *Process Biochemistry*, in press.
- STEBER, J.; GUHL, W.; STELTER, N.; SCHROEDER, F.R. (1995). Alkyl polyglycosides - ecological evaluation of a new generation of nonionic surfactants. *Tenside, Surfactants, Detergents*. vol. 2, no.6, p. 515 - 521.
- STOLTE, P.D.; GRIFFIN, E.; KLOS, T.J.; ROLANDO, JOHN, J.; LUEDTKE, A.F (inventores). Patente no. US5716260 de 10-02-1998 Título: Apparatus and method for cleaning and restoring floor surfaces. Solicitante: ECOLAB INC (E.E.U.U.).
- SZYMANSKI, A.; WYRWAS, B.; SWIT, Z.; JAROSZYNSKI, T.; LUKASZEWSKI, Z. (2000). Biodegradation of fatty alcohol ethoxylates in the continuous flow activated sludge test. *Water Research*, vol. 34, no. 16, p. 4101 - 4109.
- TATARA, T.; FUJII, T.; KAWASE, T.; MINAGAWA, M. (1985). Studies on Application of Lipolytic Enzyme in Detergency II. Evaluation on Adaptability of Various Kinds of Lipases in Practical Laundry Conditions. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 62, p. 1053 - 1058.
- TAYLOR, T.J.; RICHTER, A.F. (inventores). Patente US5798329 de 25-08-1998. Título: Germicidal liquid laundry detergent compositions. Solicitante: RECKITT & COLMAN INC (E.E.U.U.).
- THOMPSON, L. (1994). The Role of Oil Detachment Mechanisms in Determining Optimum Detergency Conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 163, p. 61 - 73.
- THOMPSON, L.; WALSH, J.M.; TIDDY, G.J.T. (1996). A Comparison of Physical Chemistry and Oily Soil Detergency Properties of Primary and Secondary Alcohol Ethoxylates. *Journal of Colloids and Surfaces. A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 106, p. 223 - 235.

TOWNSEND, R.P.; COKER, E.N. (2001). Ion exchange in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 137 (Introduction to Zeolite Science and Practice, 2ª Edición), p. 467 - 524.

TROWBRIDGE, J.R. (1971). Use of Experimental Design in Detergency Tests with a Natural Soil. . *The Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 48, p. 584 - 587.

URFER, A.D.; LAZAROWITZ, V.L. (inventores). Patente no. KR274476 de 19-07-1994. Título: Method for increasing the efficiency of a disinfectant cleaning compsoition using alkyl polyglycosides. Solicitante: HENKEL CORP (E.E.U.U.)

UTERMOHLEN, W.P.; WALLACE, E.L. (1947). Detergency Studies. *Textile Research Journal*, vol. 17, no. 12, p. 670 - 688.

VAN EE (1997). Historical Overview. En: VAN EE, J.H.; MISSET, O.; BAAS, E.J. (ed.). *Enzymes in Detergency. Surfactants Science Series*, Cap. 1, vol. 69, Marcel & Dekker Inc., p. 1- 59.

VAN EE, J.H.; MISSET, O.; BAAS, E.J. (ed.) (1997). *Enzymes in Detergency. Surfactants Science Series*, vol. 69, Marcel & Dekker Inc., 389 p.

VAUGHN, T. H.; VITTONI, A. Jr.; BACON, L.R. (1941). Properties of detergent solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D.C.)* vol. 33, p. 1011-1019.

VERMA, S.; KUMAR, V.V. (1998). Relationship between Oil-Water Interfacial Tension and Oil Soil removal in Mixed Surfactant Systems. *Journal of Colloid and Interfacial Science*, vol. 207, p. 1-10.

VILAR, J. (2004). Material didáctico para el estudio de Estadística. http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/estadistica_2.htm

VILLENUEVE, P.; MUDERHWA, J.M.; GRAILLE, J.; HASS, M.J. (2000). Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 9, p. 113 - 148.

VOIGT, R. (1982). *Tratado de tecnología Farmaceutica* . Editorial Acribia. 769 p.

WARREN, P.B., BUCHANAN, M. (2001). Kinetics of surfactant dissolution. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, no.3, p. 287 - 293

WEERAWARDENA, A.; BOYD, B.J.; DRUMMOND, C.J.; FURLONG, D.N. (2000). Removal of a solid organic soil from a hard surface by glucose-derived surfactants: effect of surfactant chain length, headgroup polymerisation and anomeric configuration. *Journal of Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 169, p. 317 - 328.

WELLS, M.L.; TONG, W.Q.; CAMPBELL, J.W.; MSSORLEY, E.O. (1996). A four-component study for estimating solubilities of a poorly soluble compound in multisolvent systems using a Scheffé-type model. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol. 22, p. 881 - 889.

WEN, T.C.; CHEN, W.C. (2000). Blending thermoplastic polyurethanes and poly(ethylene oxide) for composite electrolytes via a mixture design approach. *Journal Applied Polymer Science*, vol. 77 (3), p. 680 - 692.

WILDEBRETT, G. (1990). *Reinigung und Desinfektion lebensmittelberthrender Oberfláccgen Erfordernisse und Risiken*, Bayer. *Landwirtsch. Jahrbuch* 67, Sonderheft 2, p. 159 -170.

- WILDEBRETT, G. (2000). Limpieza y Desinfección en la industria alimentaria. Editorial Acribia S. A., 362 p.
- WILHELM, K.; FISHER, P.G. (1987). Detergents. En: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, 5a. Ed., Vol. A8, Cap. 10, p. 408 - 412.
- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. (2001). PLS-regression: a basic tool of chemometrics. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 58, p. 109 - 130.
- WOLFROM, R.E. (1958). General Detergency. The Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 35, p. 652 - 664.
- WOOLLATT, E. (1985). The manufacture of soaps, other detergents and glycerine. John Wiley & Sons, 473 p.
- XIA, J.; CHEN, X.; NNANNA, I.A. (1996). Activity and Stability of Penicillium cyclopium Lipase in Surfactant and Detergent Solutions. The Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 73, no. 1, p. 115 - 120.
- YOU, J.F.; CARAVAJAL, G.S.; HAEGGBERG, D. J. (inventores). Patente E94930703 de 11-10-1994. Título: Composición para lavavajillas automáticos compactos, sin fosfato que tiene un perfil controlado de pH. Solicitante: The Procter & Gamble Company.
- ZAID, T.A.; BENSARI, L.; BENMAZA, K.; CHITOUR, C.E.; CANSÉLIER, J.P. (2003). Response surface methodology as an approach to optimization of a dishwashing detergent. Comunicaciones presentadas a las 33 Jornadas del Comité Español de la Detergencia
- ZIMMICH, J.; SZYMANOWSKI, J.; BOROWIAK-RESTERNA, A.; APOSTOLUK, W. (2000). Modelling of detergency of oxyethylated alcohols. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol.75, p. 403 - 409.

NOMENCLATURA

A:	Agua destilada
ABL:	Velocidad de agitación en el baño de lavado (rpm)
AGL:	Ácidos grasos libres
ANOVA:	Análisis de la varianza
AO:	Ácido oleico
AO30:	Diseño de experimentos realizado con ácido oleico (suciedad) y el producto comercial Berol LFG61 a un caudal de recirculación fijo en 30 L/h
AO45:	Diseño de experimentos realizado con ácido oleico (suciedad) y el producto comercial Berol LFG61 a un caudal de recirculación fijo en 45 L/h
APE:	Tensioactivos del tipo alquil fenoles etoxilados
APG:	Tensioactivos del tipo alquilpoliglucósidos
A_s:	Área superficial cubierta por la suciedad (m ²)
a_s:	Superficie específica del sistema de lavado expresada en m ² de superficie por m ³ de baño de lavado.
ASTM:	American Society for Testing and Materials
B:	Disolución acuosa del producto comercial Berol LFG61
BL:	Baño de lavado
BSF:	Dispositivo de lavado Baño-Substrato-Flujo
c_i:	Constante
C:	Concentración del detergente (g/L)
C1:	Producto comercial Cellesh 100
C2:	Producto comercial Cellesh 200
CC1:	Concentración del producto comercial Cellesh 100 (g/L)
CC2:	Concentración del producto comercial Cellesh 200 (g/L)
CCC:	Diseño de experimentos compuesto central circunscrito
CCF:	Diseño compuesto central de cara centrada
CCI:	Diseño compuesto central inscrito
Ce:	Concentración de enzima Lipolase 100L (g/L)
CF:	Concentración del Findet 1214N/23 (g/L)

CG:	Concentración del Glucocon 650 (g/L)
CMC:	Concentración micelar crítica (g/L)
Co:	Concentración de ácido oleico (g/L)
k_i:	Constante cinética del modelo de lavado
CP:	Punto de enturbiamiento del tensioactivo
CT:	Concentración total del detergente en el baño de lavado (g/L)
DCa:	Dureza cálcica del baño de lavado (mg/L de CaCO ₃)
De:	Detergencia ó eficacia detergiva (%)
De_{0.1}:	Detergencia obtenida el la presencia de 0.1 g/L de la enzima Lipolase 100L (%)
De_m:	Detergencia máxima (%)
Desv. Est.:	Desviación estándar
DF:	Diseño de experimentos factorial
d_i :	Diámetro de las partículas de especie i.
DM:	Diseño estadístico de mezclas
DMP:	Diseño con mezclas con variables de proceso
DP:	Grado de polimerización en la molécula del tensioactivo
D_s:	Diámetro de Sauter (μm)
DSR:	Diseño de superficie de respuesta
E:	Enzima comercial Lipolase 100L
Ea:	Energía de activación asociada a la cinética de lavado (KJ/mol)
ED:	Producto comercial Edenor L2SM GF
EDO:	Mezcla Edenor ácido oleico, en las proporciones 24:76%
EDO1:	Diseño de experimentos realizado con la mezcla Edenor-Ácido oleico modificando la temperatura, la concentración de suciedad y la concentración de tensioactivo Berol LGF61
EDO2:	Diseño de experimentos realizado con la mezcla Edenor-Ácido oleico modificando la dureza cálcica del baño y concentración de los agentes Cellesh 100 y Cellesh 200
EDO3:	Diseño de experimentos realizado con la mezcla Edenor-Ácido oleico modificando la concentración de los tensioactivos Glucocon 650 y Findet 1214N/23, así como el caudal de recirculación del baño de lavado
EDOVF:	Diseño de experimentos realizado con la mezcla Edenor-Ácido oleico modificando las fracciones másicas de los productos comerciales Findet 1214N/23, Glucocon 650 y Cellesh 100
EDOVFP:	Diseño de experimentos realizado con la mezcla Edenor-Ácido oleico que utiliza como factores

las fracciones másicas de los productos comerciales Findet 1214N/23, GlucoPON 650, Cellesh 100 y Cellesh 200, así como la concentración total del detergente en el baño y la dureza cálcica

F:	Factor de frecuencia
F:	Fuerza mecánica
F10/15:	Findet 10/15
F10/18:	Findet 10/18
F1214N/23:	Findet 1214N/23
Factor:	Variable independiente en un experimento y cuyos niveles son definidos pelo investigador.
FAES:	Sulfatos éteres de alcoholes grasos
Y_{predicho}:	Valor de la respuesta predicha por el modelo de regresión para el ensayo i
Y_{medio}:	Media global de la respuesta para todas observaciones
FAEO:	Alcoholes grasos etoxilados
FAS:	Sulfatos de alcoholes grasos
Fcalc:	Estadístico calculado
Ftab:	Estadístico tabulado
F_v:	Factor de corrección entre los volúmenes de la muestra y del sistema
m_{muestra}:	Masa de suciedad presente en la muestra
g.l.:	Número de grados de libertad
g.l.ep:	Número de grados de libertad asociados al error puro
g.l.faj:	Número de grados de libertad asociados al fallo de ajuste
G215:	Tensioactivo comercial GlucoPON 215
G250:	Tensioactivo comercial GlucoPON 250
G600:	Tensioactivo comercial GlucoPON 600
G650:	Tensioactivo comercial GlucoPON 650
H:	Peso molecular de la parte hidrófila del tensioactivo
HLB:	Balance hidrófilo-lipófilo del tensioactivo
IA:	Índice de acidez
IA_{REF}:	Valores de índice de acidez ofrecidos por los fabricantes
Int. Conf.:	Intervalo de confianza
IS:	Índice de saponificación
ISO:	International Organization for Standardization

K:	Número de factores considerados en un diseño de experimentos
K₁:	Velocidad de eliminación de la suciedad hacia el baño de lavado
K₂:	Velocidad de redeposición
L:	Peso molecular de la parte lipófila del tensioactivo
LAS:	Tensioactivo comercial Ácido dodecibenceno sulfónico
L_i:	Límite inferior del intervalo que comprende la fracción másica de componente i
lnC:	Logaritmo neperiano de la concentración de tensioactivo
lnS:	Logaritmo neperiano de la concentración de suciedad
L_s:	Límite superior del intervalo que comprende la fracción másica del componente i
M:	Concentración de la suciedad total en el sistema (Kg/m ³)
m:	Masa (Kg)
m_B:	Masa de suciedad del baño de lavado (Kg)
m_{inicial}:	Masa de suciedad puesta inicialmente en el sistema
MLR:	Técnica de regresión lineal múltiple (MLR)
m_s:	Masa de suciedad en la superficie del sustrato (Kg)
m_{s1}:	Superficie a limpiar del sustrato (m ²)
m_{s2}:	Superficies del sistema Baño-Substrato-Flujo (m ²)
NF:	Nonilfenol etoxilado
N_{HCl}:	Concentración de la disolución de ácido clorhídrico (N)
n_i:	Número de partículas pertenecientes a la especie i
N_{NaOH}:	Concentración exacta de dicha disolución (N)
No.Exp:	Número asignado al experimento
O:	Contenido de óxido de etileno en la molécula del tensioactivo (% p/p)
OE:	Número de unidades de óxido de etileno en la molécula del tensioactivo
Ord. Ej.:	Orden de ejecución de los experimentos
P.A.:	Calidad del reactivo "para análisis"
P.A.I.:	Calidad del reactivo "para análisis instrumental"
P.S.:	Calidad del reactivo "para síntesis"
P:	Contenido de alcohol polihídrico en la molécula del tensioactivo (% p/p).
PE_{PHF}:	Peso equivalente (g/equivalente) del potasiohidrogenftalato
PF:	Punto de fusión del compuesto (°C)

PHF:	Potasiohidrogenftalato
PLS:	Método de los mínimos cuadrados parciales
PM:	Peso molecular del producto
PRS:	Calidad del reactivo "purísimo"
p-valor:	Umbral de rechazo de la hipótesis nula en un <i>test</i> estadístico
Q:	Caudal de recirculación del baño de lavado (L/h)
Q²:	Bondad de la predicción
R:	Constante universal de los gases
N_c:	Número promedio de átomos de carbono de la parte hidrófoba del tensioactivo
R²:	Coefficiente de determinación, medida de la bondad del ajuste del modelo matemático (%)
Residual:	Diferencia entre el valor observado y el valor predicho por el modelo de regresión para la variable respuesta
R_i:	Réplica de un ensayo
rpm:	Número de revoluciones por minuto
S:	Concentración de suciedad en el baño de lavado (g/L)
S_e:	Suciedad eliminada de la superficie del sustrato
SQ_R:	Cuadrado medio de la regresión
SQ_r:	Cuadrado medio de los residuos
T:	Temperatura (°C)
T:	Tiempo (min.)
TR:	Trioleína
TRIS:	Tris(hidroximetil)aminometano
UNE:	Una Norma Española
V_{(HCl)g}:	Volumen de la disolución de ácido clorhídrico gastado en la valoración de la muestra (L)
V_{(NaOH)g}:	Volumen de la disolución de KOH gastado en la valoración de la muestra (L)
V:	Volumen de baño de lavado (m ³)
Var:	Variable
VF:	Variables del tipo formulación
v_s:	Velocidad específica de eliminación de suciedad a partir de la superficie del sustrato
XC1:	Fracción másica del Cellesh 100
XC2:	Fracción másica del Cellesh 200
XF:	Fracción másica del Findet 1214N/23

XG:	Fracción másica del Glucocon 650
X_i:	Fracción másica del componente i
Y:	Variable respuesta
Z_i:	Variabes de proceso
ρ_S:	Densidad superficial de suciedad en el sustrato (Kg/m ²).
α:	Punto axial (nivel alfa) referente al diseño compuesto central
ε:	Diferencia entre el valor experimental de la variable respuesta y el valor predicho por el modelo
X_i^*:	Pseudocomponentes
β_i:	Termino de primer orden del modelo polinómico que relaciona la respuesta con la variable i
β_{ii}:	Termino de segundo orden del modelo polinómico que relaciona la respuesta con la variable i
β_{ij}:	Termino de interacción entre las variables i y j del modelo polinómico
β_0:	Termino independiente del modelo polinómico
Σ^2:	Varianza