

ACCIÓN DE LOS POLÍMEROS DE CARBOXILATO EN EL LAVADO SIN FOSFATOS DE TEJIDO DE ALGODÓN APRESTADO

F. J. Carrión*, R. R. Díaz** y R. Sans***

0.1. Resumen

A partir de un tejido de algodón sin apresto y aprestado con la resina DMDHEU, se evaluó la eficiencia detergente a 25 °HF obtenida con la inclusión de los copolímeros de ácido acrílico/ácido maléico (sal de sodio) y zeolita como coadyuvante en la formulación detergente.

Los indicados polímeros fueron estudiados variando el peso molecular y su proporción porcentual en peso en la cadena. Los tejidos fueron previamente ensuciados con impurezas del tipo ácido oleico/negro de humo.

En las formulaciones detergentes, además de los polímeros mencionados, se utilizaron el DBSS, alcohol graso etoxilado con 6 mOE y zeolita A. La eficiencia detergente se obtuvo mediante una planificación experimental de acuerdo a un diseño factorial central compuesto bajo la variación de dos factores: la concentración de polímero y zeolita.

Palabras clave: Polímeros, lavado, detergente, algodón, carboxilato, aprestado.

0.2. Summary.ACTION OF CARBOXYLATE POLYMERS IN DETERGENT WASHING WITHOUT PHOSPHATES OF FINISHED COTTON FABRIC

Untreated and DMDHEU resin-treated cotton fabric were used to evaluate detergency at 25° obtained by the inclusion of acrylic acid/maleic acid (sodium salt) co-polymers and zeolyte as a coagulant aid in the detergent formulation.

These polymers were studied by varying the molecular weight and its proportion in weight in the chain. The tissues were previously stained with oleic acid/carbon black type impurities.

In the detergent formulations, in addition to the above-mentioned polymers, DBSS, fatty alcohol ethoxylated with 6mOE, and zeolyte were used. Detergency was obtained by means of

experimental planning in accordance with a central factorial design composed under the variation of two factors: polymer and zeolyte concentration.

Key words: Polymers, washing, detergent, cotton, carboxylate, treated.

0.3. Résumé.ACTION DES POLYMERES DE CARBOXYLATE DANS LE LAVAGE SANS PHOSPHATE DE TISSUS EN COTON APPRÊTÉS

À partir d'un tissu en coton sans apprêt et d'un tissu apprêté avec de la resine DMDHEU, nous avons évalué l'efficacité détergente à 25 °HF obtenue en ajoutant des copolymères d'acide acrylique/acide maléique (sel de sodium) et de la zéolithe comme co-adjuvant dans la formulation détergente.

Ces polymères ont été étudiés en modifiant le poids moléculaire et leur proportion en pourcentage par rapport au poids de la chaîne. Les tissus ont été préalablement salis avec des impuretés du type acide oléique/noir de fumée.

Dans les formulations détergentes, en plus des polymères cités, nous avons utilisé le DBSS, un alcool gras éthoxylé avec 6 mOE et de la zéolithe A. Nous avons obtenu l'efficacité détergente à l'aide d'une planification expérimentale suivant une conception factorielle centrale composée, compte tenu de la variation de deux facteurs: la concentration en polymère et en zéolithe.

Mots clés: Polymères, lavage, détergent, coton, carboxylate, apprêté.

1. INTRODUCCIÓN

En las formulaciones detergentes actuales, se requiere la sustitución de los coadyuvantes convencionales a base de fosfatos dado el problema que presentan en la eutroficación en lagos y ríos. Esta sustitución se lleva a cabo con la adición de zeolitas, lo que hace necesario introducir otros aditivos capaces de alcanzar entre ambos unos comportamientos en la detergencia, similares a los fosfatos sustituidos^{1,2,3}. Uno de estos aditivos son los polímeros del tipo carboxilato que se empezaron a utilizar en Europa en 1978⁴. Estos polímeros, según su naturaleza química, peso molecular, proporción de co-monómeros en su macromolécula, biodegradabilidad y carencia de toxicidad, pueden llegar a presentar según su

* Dr. Ing. Fco. Javier Carrión Fité, Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.), Director del INTEXTER (U.P.C.), Jefe del Laboratorio de "Tensioactivos y Detergencia" del INTEXTER (U.P.C.) y Editor de este Boletín.

** Raúl Ricardo Díaz Contreras, Estudiante de Doctorado. Profesor en la Escuela Superior de Ingeniería Textil del Instituto Politécnico Nacional de México.

*** Dr. Ing. Ramon Sans Fonfría, Profesor del Departamento de Ingeniería Química. Catedrático en la E.U.I.T.I.T. (UPC).

característica estructural, unas prestaciones determinadas en el proceso de detergencia, tales como: a)secuestro de iones calcio; b)dispersión de impurezas sólidas; c)extracción de impurezas sólidas; d)inhibición de crecimiento de cristales de carbonato de calcio; e)anti-incrustación de sales sobre el tejido⁵⁾.

En el acabado de artículos de algodón y con el objeto de mejorar su mala recuperación al arrugado y su encogimiento elevado, se vienen aplicando resinas que mediante su reticulación con la celulosa, se consigue disminuir estos inconvenientes mencionados. Uno de estos tipos de resinas, son los reticulantes reactantes, con las que se consiguen buenos efectos al reticular la celulosa hinchada y alcanzar un buen efecto de acabado wash and wear⁶⁾.

Con esta reticulación de la celulosa, se limita el posible desplazamiento de las cadenas moleculares. Esto produce una buena recuperación al arrugado y una estabilidad dimensional del tejido, produciéndose al mismo tiempo una pérdida de suavidad del artículo.

El objetivo de este trabajo, fue obtener la influencia de polímeros acrílico/maléico^{7,8)} dada su fácil eliminación en las plantas depuradoras⁹⁾ en el lavado de tejido de algodón sin apresto y aprestado con DMDHEU. Tales tejidos fueron previamente ensuciados con impurezas del tipo oleico mezclado con negro de humo.

La influencia de tales polímeros en el lavado, se determinó en función de la concentración, variando el peso molecular y la proporción de acrílico/maléico en la macromolécula.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

2.1.1. Tejido

Se empleó un tejido de algodón 100% que tuvo un tratamiento de descrudado y blanqueo químico, suministrado por Acabados Castell (Barcelona). Este tejido tuvo las siguientes características: a)peso: 172.14 g.m⁻²; b)densidad del tejido: urdimbre: 28 hilos.cm⁻¹ y trama: 26 pasadas.cm⁻¹; c)los títulos de los hilados fueron: 26 Tex Z y 42 Tex Z; d)la estructura corresponde a tejido de calada, ligamento tafetán.

2.2. Productos químicos

2.2.1. Componentes del detergente

2.2.1.1. Tensioactivos utilizados

a)Tensioactivo aniónico: Dodecibenceno-sulfonato sódico (DBSS), reactivo para análisis, suministrado por Sigma.

b)Tensioactivo no iónico: Alcohol graso etoxilado con 6 m. OE (AE-6), suministrado por ICI

con la referencia Synperonic 91-6, con un índice de hidroxilo de 134.

2.2.1.2. Coadyuvantes

a)Zeolita A, suministrada por FMC foret, S.A (España)

b)Carbonato sódico, suministrado por Panreac, con una pureza de 99.8%

c)Silicato sódico, suministrado por Panreac, reactivo puro para análisis.

2.2.1.3. Sales para la preparación de agua de dureza conocida

Se preparó para los lavados, agua a 25 °HF mediante la utilización de agua bidestilada y sales de MgCl₂.6H₂O de Panreac, pureza del 99% y CaCl₂ de Panreac, de 95% de pureza.

2.2.1.4. Polímeros

Se utilizaron los polímeros del tipo acrílico/maléico CP-5 y CP-7, suministrados por Basf (Alemania) y el SP-O2 y 620N, suministrados por Norsohaas (Francia). Sus características se indican en la tabla 1¹⁰⁾.

TABLA 1
 Características de los polímeros utilizados

	CP-5	CP7	SP02	620N
ACRILICO/MALEICO (%en peso)	50/50	50/50	70/30	70/30
P.M. (g.mol)	70000	50000	77500	70000
SOLIDOS (%peso)	40	40	39.55	40
pH	8.0	8.0	8.3	8.4
VISCOSIDAD(MPa.s)	2800	1200	1550	1510

2.2.2. Resina para el apresto

Se utilizó la resina Fixapret CPN (DMDHEU), suministrada por Basf. Es un producto de metilización a base de glixalmonoureina.

2.2.2.1. Catalizador

Para la aplicación de la resina fue necesario un catalizador, se empleó el cloruro de magnesio, MgCl₂.6H₂O, suministrado por Panreac con una pureza de 99%.

2.2.3. Componentes de la fórmula de ensuciamiento

Se utilizó negro de humo Raven 1040, hecho por Columbian, con un diámetro de partícula de 29 nm y un área superficial de 85 m².g⁻¹, de carga negativa; ácido oleico puro suministrado por Merck y percloroetileno 99% puro (Panreac).

2.3. Aparatos utilizados

2.3.1. Aparatos de lavado

Para los ensayos de lavado se utilizó un terg-o-tometro modelo 7243S, USA Testing Co. INC., provisto de 6 botes de lavado.

2.3.2. Mediciones de la reflectancia del tejido

Las mediciones de la reflectancia del tejido utilizado, se realizaron en un espectrofotómetro MacBeth WE3000 (Inglaterra).

2.3.3. Aplicación de suciedades al tejido

Las suciedades líquidas se aplicaron con la ayuda de un foulard horizontal de dos cilindros (modelo FL, Benguerel, España)

2.3.4. Aplicación de la resina

Se utilizó la rama de apresto Benz, modelo KTF/m (Zurich), para secar y termofijar, con rodillos de 350 mm de ancho

2.3.5. Otros aparatos

El agua usada en la disolución de tensioactivos, carbonato de sodio y silicato de sodio, era bidestilada mediante un equipo Milli-Q plus de osmosis inversa.

2.4. Procedimientos

2.4.1. Ensuciado del tejido

El ensuciado del tejido de algodón suavizado se realizó en foulard mediante la impregnación al 90% en una solución compuesta de 0.25 g de negro de humo, 1.25 g de ácido oleico y 248.5 g de percloroetileno. Las reflectancias del tejido ensuciado fueron uniformes y similares a las obtenidas en un tejido estándar EMPA 101.

2.4.2. Aprestado del tejido

Al tejido se le hizo un lavado corto o pre-lavado en máquina lavadora doméstica (marca Miele) a las condiciones siguientes: 1 hora @ 40°C, usando 2 g/L de detergente normalizado ECE y agua destilada. Enseguida se le aplicó la resina DMDHEU en solución a la concentración de 100 g/L con el catalizador $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en solución a la concentración de 15 g/L mediante la utilización de un foulard ajustado a un 90% de exprimido. Posteriormente se aplicó un secado a 105 °C y se polimerizó dicha resina durante 4 minutos a 160 °C en una rama de laboratorio.

2.4.3. Metodología de lavado

Se preparó la fórmula detergente siguiente:

TENSIOACTIVO ANIONICO (DBSS)	8%
TENSIOACTIVO NO IÓNICO (AE-6)	14%
CARBONATO DE SODIO (99.8 % pureza, Panreac)	15%

SILICATO DE SODIO (puro, Na_2SiO_3 , Panreac)	5%
ZEOLITA (5 niveles)	0,5,10,15,20%
POLIMERO (5 niveles)	3,3.5,4,4.5,5%

El agua utilizada en el lavado fue de 25 °HF preparado a partir de agua bidestilada con 3 partes de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y 1 parte de $CaCl_2$.

La metodología de lavado fue la siguiente: se lavaron muestras de 10 cm x 10 cm de tejido sucio en terg-o-tometer durante 30 minutos a 30°C en un volumen de baño de 300 ml y con una dosis del detergente de 3 g/L. Se efectuaron 5 lavados repetidos por muestra de tejido; el secado final se realizó al aire. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

La evaluación de la eficacia detergente se realizó con el porcentaje de suciedad extraída como promedio de dos evaluaciones iguales, mediante la ecuación^{11,12}.

$$\% \text{DETERGENCIA} = \frac{Y_{LAVADA} - Y_{SUCIA}}{Y_{BLANCA} - Y_{SUCIA}} \times 100$$

en donde,

Y_{lavada} = Valor triestímulo de la muestra lavada

Y_{sucia} = Valor triestímulo de la muestra sucia

Y_{blanca} = Valor triestímulo de la muestra original limpia

3. ENSAYOS REALIZADOS

3.1. Ensayos de lavado

Los ensayos de lavado se planificaron de acuerdo a un plan central compuesto de dos factores variables: la concentración de polímero y de zeolita, y cinco niveles tal como se indica en la tabla 2.

TABLA 2
 Concentraciones de polímero y zeolita (% en peso)

Variables	Niveles				
	-2	-1	0	+1	+2
Zeolita (X_1)	0	5	10	15	20
Polímero(X_2)	3	3.5	4	4.5	5

Tal diseño central compuesto implicó la realización de 9 ensayos de lavado diferentes por modelo matemático¹³.

4. RESULTADOS

A partir del lavado de los tejidos pre-ensuciados de algodón 100% y aprestados, se obtuvieron las evaluaciones del poder detergente en % de impurezas extraídas según la planificación

experimental indicada en el apartado 3.1 variando el polímero CP-5, CP-7, SP-O2, y 620N y la concentración de zeolita A.

Las superficies de respuesta calculadas según el análisis estadístico del software Statgraphics versión 6.1, realizando las

correspondientes regresiones con criterio de significación de coeficientes basado en el método Stepwise con 'F to enter' y 'F to remove' igual a 4 y sus ANOVAS con un riesgo α de primera especie del 5%, se indican en las tablas 3, 4, 5 y 6.

TABLA 3

Superficies de respuesta según el plan central compuesto, para el polímero CP-5

REFERENCIA	MODELO	R ²	Significativo
TEJIDO (A) ORIGINAL	$Y=13.47-25.83X_1+15.02X_1^2+26.24X_1X_2^2$	0.9121	Sí
A+ apresto	$Y=23.97+0.32X_1+6.7X_2-0.75X_1X_2+2.9X_2^2-2X_1^2X_2-48X_1X_2^2$	0.9999	Sí

TABLA 4

Superficies de respuesta según el plan central compuesto, para el polímero CP-7

REFERENCIA	MODELO	R ²	Significativo
TEJIDO (A) ORIGINAL	$Y=19.9+15.3X_1-1.6X_2+7.9X_1^2+5.2X_1^2X_2-15.4X_1X_2^2$	0.9893	Sí
A+ apresto	$Y=23.41+1.6X_1-3.9X_1X_2-2.15X_1^2X_2$	0.9075	Sí

TABLA 5

Superficies de respuesta según el plan central compuesto, para el polímero SP-O2

REFERENCIA	MODELO	R ²	Significativo
TEJIDO (A) ORIGINAL	$Y=17.8+16.4X_2+7.85X_2^2-15.99X_1^2X_2$	0.9568	Sí
A+ apresto	$Y=20.98-1.17X_2+0.94X_2^2+2.6X_1^2X_2$	0.8719	Sí

TABLA 6

Superficies de respuesta según el plan central compuesto, para el polímero 620N

REFERENCIA	MODELO	R ²	Significativo
TEJIDO (A) ORIGINAL	$Y=20.7+2.2X_1$	0.5898	Sí
A+ apresto	$Y=25.9+1.17X_1+4.9X_1X_2$	0.8616	Sí

Los anteriores modelos matemáticos permiten efectuar su correspondiente representación tridimensional de las superficies de respuesta, que se indican en las figuras 1 a 8 donde se aprecia la evolución del poder detergente en función de la concentración de zeolita y la concentración de polímeros ensayados.

5. DISCUSIÓN

5.1. Poder detergente en el tejido de algodón

A partir de las superficies de respuesta de las figs. 1, 2, 3 y 4 correspondientes al poder

detergente obtenido al variar la concentración de polímero (CP-5, CP-7, SP02 y 620N) y la concentración de zeolita A, cabe indicar lo siguiente:

5.1.1. Influencia de la naturaleza y la concentración de acrílico/maléico

Manteniendo constante la concentración de zeolita en la fórmula detergente, el polímero CP-7 (de menor peso molecular), en general, dio mayor valor de poder detergente que el polímero CP-5 de mayor peso molecular, ambos con una proporción de acrílico/maléico del 50/50 % en

peso. El polímero SP-O2, en general dio mayores valores de poder detergente que el polímero 620N de peso molecular ligeramente inferior, ambos con una proporción de acrílico maléico del 70/30 % en peso.

5.1.2. Influencia de la concentración de zeolita

En la zona acotada dentro de las superficies de respuesta de 5% a 20%, en general, al

aumentar la concentración de zeolita, aumentó el poder detergente para una concentración constante de cualquiera de los polímeros utilizados. A concentraciones inferiores se manifestó el efecto contrario, excepto para el polímero 620N.

En general, al aumentar la concentración de polímero de 3,5% a 4,5%, aumentó el poder detergente en los polímeros ensayados manteniendo constante la concentración de zeolita.

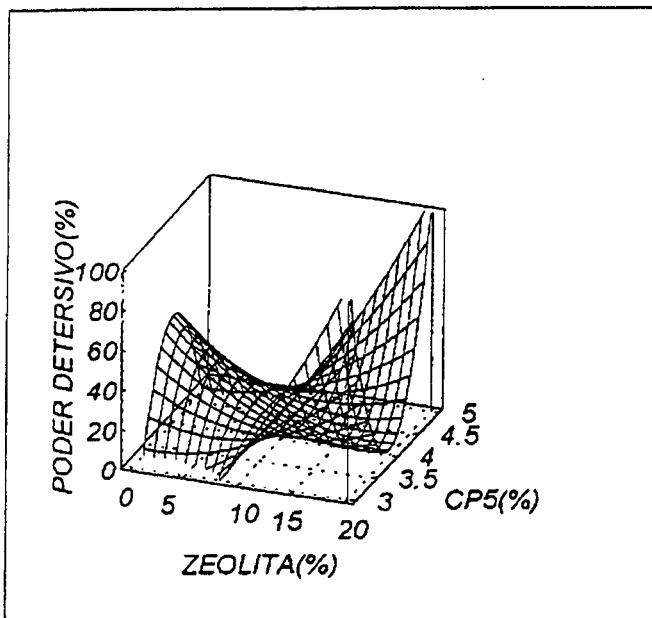


Fig.1 Poder detergente del tejido de algodón en función de niv. conc. del polímero CP-5 y zeolita (25°HF, 30°C)

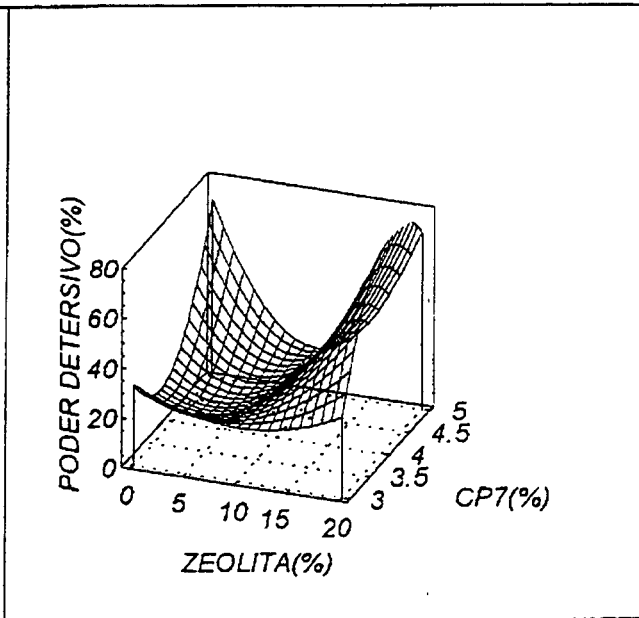


Fig.2 Poder detergente del tejido de algodón en función de niv. conc. del polímero CP-7 y zeolita (25°HF, 30°C)

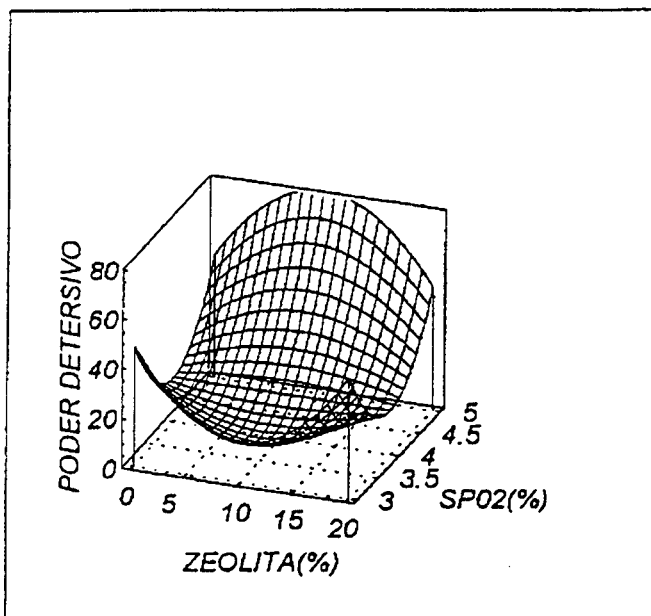


Fig.3 Poder detergente del tejido de algodón en función de niv. conc. del polímero SP-02 y zeolita (25°HF, 30°C)

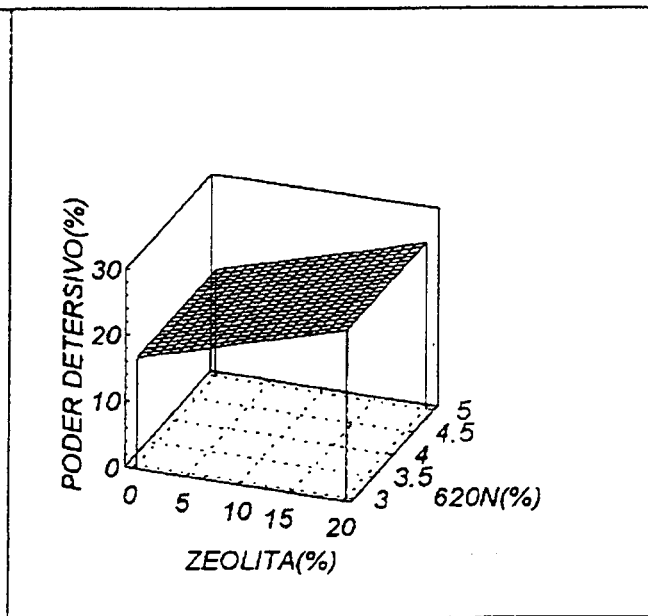


Fig.4 Poder detergente del tejido de algodón en función de niv. conc. del polímero 620N y zeolita (25°HF, 30°C)

5.2. Eficacia deterativa en el tejido de algodón aprestado

A partir de las superficies de respuesta de las figs. 5,6,7 y 8 correspondientes al poder detergente obtenido al variar la concentración de polímero (CP-5, CP-7, SP02 y 620N) y la concentración de zeolita A, cabe indicar lo siguiente:

5.2.1. Influencia de la naturaleza y la concentración de acrílico/maléico

Manteniendo constante la concentración de zeolita en la formula detergente, el polímero CP-5 en general dio mayores valores de poder deterativo que el polímero CP-7 de mayor peso molecular, ambos con una proporción de

acrílico/maléico de 50/50% en peso. El polímero SP-02, en general, dio valores similares de poder deterativo que el polímero 620N, de peso molecular un poco inferior, ambos con una proporción de acrílico/maléico del 70/30% en peso.

5.2.2. Influencia de la concentración de zeolita

En la zona acotada dentro de las superficies de respuesta de 3.5% a 4.5% de polímeros, en general, al aumentar la concentración de zeolita, aumentó el poder deterativo para los polímeros CP-5 y CP-7 a concentraciones de zeolita superiores al 4% y lo mismo para los polímeros SP-02 y 620N al aumentar su concentración al 4%

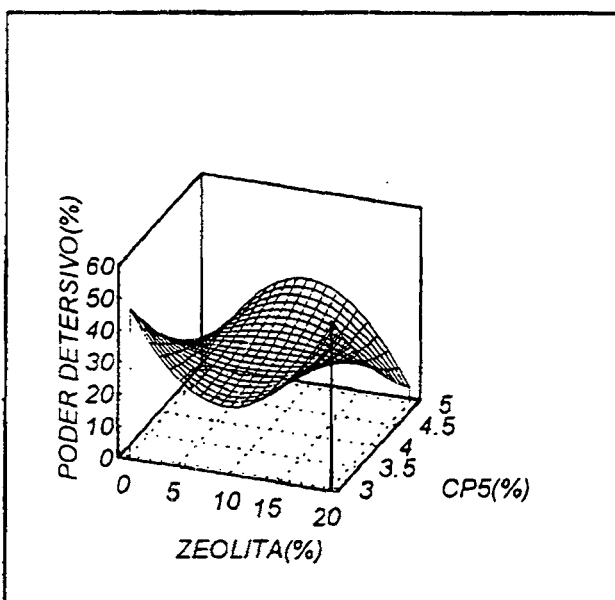


Fig.5 Poder deterativo del tejido de algodón aprestado en función de niv. conc. del polímero CP-5 y zeolita (25^oHF, 30^oC)

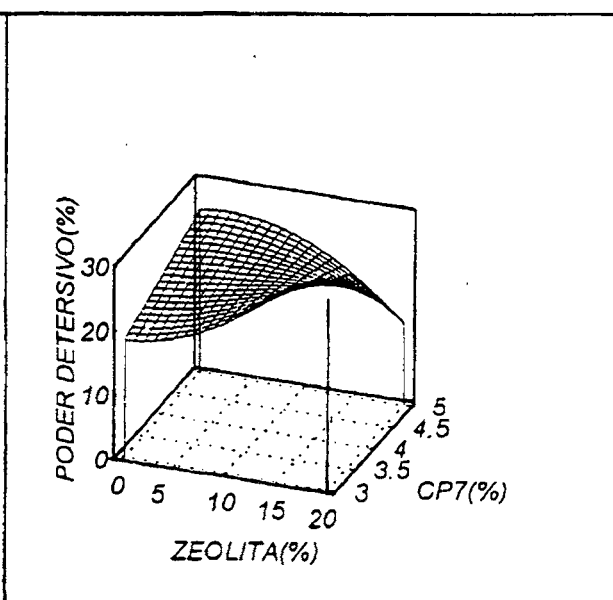


Fig.6 Poder deterativo del tejido de algodón aprestado en función de niv. conc. del polímero CP-7 y zeolita (25^oHF, 30^oC)

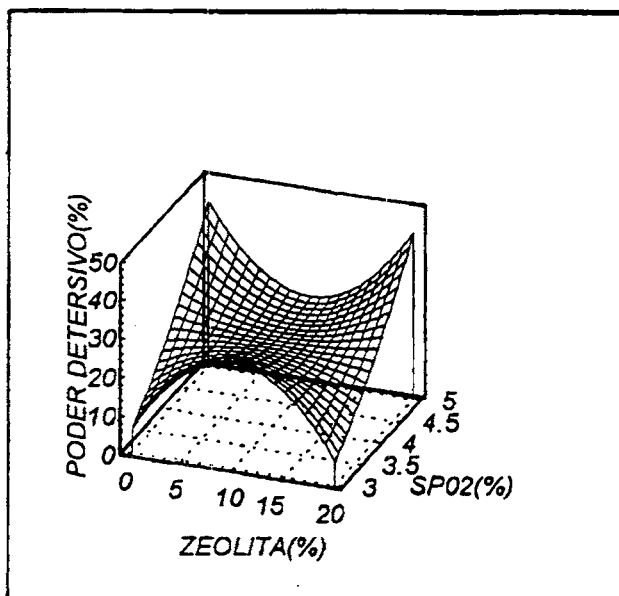


Fig.7 Poder deterativo del tejido de algodón aprestado en función de niv. conc. del polímero SP-2 y zeolita (25^oHF, 30^oC)

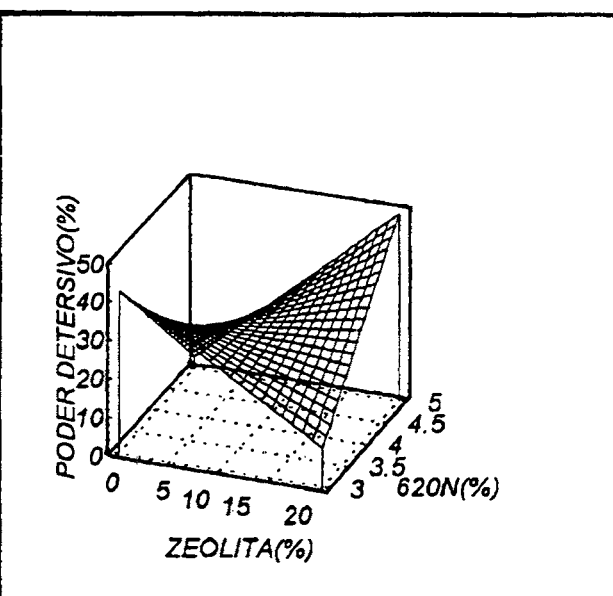


Fig.8 Poder deterativo del tejido de algodón aprestado en función de niv. conc. del polímero 620N y zeolita (25^oHF, 30^oC)

5.3 Comparación del poder detergente obtenido en el tejido sin aprestar respecto al aprestado.

En general, el poder detergente obtenido fue más acusado en todos los casos para el tejido de algodón aprestado respecto al tejido sin aprestar. Esto se ha atribuido a la menor accesibilidad de las impurezas de la zona amorfa de la fibra en el tejido aprestado que provocó su ubicación más superficial, lo que provocó su extracción con mayor facilidad por la acción de los componentes del detergente.

6. CONCLUSIONES

En el estudio efectuado de la aplicación de polímeros de carboxilato (acrílico/maleico) en la detergencia a 25°C y 30°C, de tejido de algodón sin aprestar y aprestado mediante la utilización de una formulación ecológica con zeolita A, cabe indicar lo siguiente:

6.1. Se aplicó un plan central compuesto, de dos factores variables: la concentración de polímero y de zeolita a cinco niveles para cada uno de los polímeros estudiados para su incorporación en la formulación detergente utilizada para lavar tejido de algodón sin aprestar y aprestado con DMDHEU.

6.2. En el tejido sin apresto, los polímeros que dieron un mayor poder detergente fueron el CP-7 (acrílico/maleico 50/50 y PM: 50000) y el SP-02 (acrílico/maleico 70/30 y PM: 77500).

6.3. En el tejido con apresto, el polímero CP-5 (acrílico/maleico 50/50 y PM: 50000) dio un mayor poder detergente.

6.4. En cuanto a la zeolita, en general, al aumentar su concentración, aumentó el poder detergente en una zona acotada de 3.5% a 4.5% de polímero.

6.5. En general, el poder detergente siempre fue mejor en todos los casos del tejido aprestado, respecto al no aprestado.

7. AGRADECIMIENTO

Se agradece a la Subdirección General de Formación y Promoción del Conocimiento del Ministerio de Educación y Ciencia, el soporte financiero del Proyecto PB 95-0770, en el que se incluye este trabajo.

Asimismo, expresamos nuestro agradecimiento a la Profa. Dra. M. Pepió por las sugerencias recibidas en la parte estadística de este trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Matzner et al., "Organic Builder Salts as Replacements for Sodium Triphosphate (I)", *Tenside Detergents*, **10**, 119-125 (1973)
2. Matzner et al., "Organic Builder Salts as Replacements for Sodium Triphosphate (II)", *Tenside Detergents*, **10**, 239-245 (1973)
3. Gauthier, F., et al., "New Polymer for Low Phosphate Laundry Formulation", *Jorn. Com. Esp. Deterg.*, **27**, 293-304 (1997)
4. Carrión, F.J., "Los Polímeros en Formulaciones Detergentes", *Boletín INTEXTER*, **113**, 55-60 (1998)
5. Zini, P., *SÖFW*, **113**:45-48 (1987)
6. Marsh, J.T., "An Introduction to Textile Finishing", Chapman & Hall, Ltd (1966)
7. Krawczyk, T., "Detergent Additives", Heinzman, S., "Small Molecule Polycarboxylate Builders", *JSD*, vol. **1**, no. **1**, 105-108 (1998)
8. Heinzman, S., "Small Molecule Polycarboxylate Builders", *JSD*, vol. **1**, no. **1**, 105-108 (1998)
9. Swift, G., "Polymeric Dispersants in Powdered Laundry Detergents", *Powdered Detergents*, Showell, M.S. Ed., *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, vol **71**, pág. 109 (1998)
10. Hojas técnicas de especificaciones de Basf (TI/1089 s, 1990) y Norsohaas.
11. Victor V.S., Maes, E.C., "Some experiments on Detergency...III", *Tenside Detergents*, **10**, 126-130 (1973)
12. Victor V.S., Maes, E.C., "Some experiments on Detergency...IV", *Tenside Detergents*, **10**, 290-296 (1973)
13. Myers, Montgomery, "Response Surface Methodology", Wiley Interscience (1984).

Trabajo presentado en: 1998.12.1.

Aceptado en: 1998.12.18.