

**COMPARACIÓN TEORICA DEL USO DE UN CUMPUERTO ACTIVO EN UN
DETERGENTE LÍQUIDO LAVAVAJILLAS DE ALTA BIODEGRADABILIDAD Y
BAJA TOXICIDAD A PARTIR DE TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS Y NO IÓNICOS**

AUTOR:

MARIO ALBERTO VELÁSQUEZ VILLADA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍAS

ESCUELA DE QUÍMICA

TECNOLOGÍA QUÍMICA

PEREIRA

2016

**COMPARACIÓN TEORICA DEL USO DE UN CUMPUERTO ACTIVO EN UN
DETERGENTE LÍQUIDO LAVAVAJILLAS DE ALTA BIODEGRADABILIDAD Y
BAJA TOXICIDAD A PARTIR DE TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS Y NO IÓNICOS**

AUTOR:

MARIO ALBERTO VELÁSQUEZ VILLADA

MONOGRAFÍA

DIRECTORA:

MARIBEL MONTOYA GARCÍA

Docente escuela de química – Facultad de Tecnologías

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍAS

ESCUELA DE QUÍMICA

TECNOLOGÍA QUÍMICA

PEREIRA

2016

DEDICATORIA

A mis padres desde lo más profundo de mi corazón

AGRADECIMIENTOS

Al macrocosmos por permitirme estar aquí, a mis padres por ser el medio, la motivación, el fin, en resumidas cuentas por ser mis padres. A mi tío Libardo y su exesposa gloria por ser ese motor de empuje al inicio del proceso. A mi esposa por su apoyo incondicional en los últimos años, a mi hermano y todos los seres maravillosos que me rodea por su apoyo constante.

A mi directora de trabajo de grado por ser tan presta, paciente, dispuesta a siempre instruirme con miras al cumplimiento de lo propuesto, y no solo por su aporte en la fase de mi trabajo de grado, sino también por esa orientación académica integral que me brindo mediante distintas asignaturas en el trascurso de mi formación académica, así como también a todo el cuerpo docente de la universidad y en especial de la escuela de química por su formación.

Como dejar de lado a la Universidad Tecnológica de Pereira, gobernación de Risaralda y la alcaldía municipal de Balboa, quienes mediante el programa Risaralda Profesional, me brindaron apoyo para el desarrollo de mi carrera.

CONTENIDO

	Pg
1. Objetivos.....	16
2. Introducción.....	17
2.1 Recuento histórico.....	17
2.2 Componentes típicos en los detergentes.....	20
2.3 Agentes tensioactivos.....	22
2.3.1 principales familias de tensioactivos.....	24
2.3.2 propiedades de los tensioactivos.....	26
2.3.3 producción y consumo de tensioactivos.....	33
2.3.4 implicaciones ambientales.....	34
2.4 Biodegradación en medio acuático.....	36
2.4.1 ensayos de biodegradación.....	37
2.4.2 técnicas analíticas para el seguimiento de la biodegradación.....	41
Capítulo 1	
3. Tensioactivos aniónicos.....	43
3.1 obtención.....	43
3.1.1 sulfatación y sulfatación.....	43
3.2 dodecil-benceno sulfonato: ABS y LAS.....	48
3.2.1 propiedades fundamentales.....	50
3.2.1.1 factores que afectan la CMC.....	51
3.2.1.2 influencia de la concentración y estructura en la detergencia.....	53
3.2.1.3 influencia de la dureza del agua en la detergencia.....	54
3.3 Biodegradación.....	55

3.3.1 Relación entre estructura y biodegradabilidad.....	56
3.3.2 Ensayos de biodegradabilidad.....	58
3.4 Toxicidad.....	64
3.4.1 ensayos de toxicidad aguda.....	65
3.4.1.1 resultados.....	65
3.4.2 toxicidad durante el proceso de biodegradación.....	71
Capítulo 2	
4. Tensioactivos no iónicos.....	75
4.1 principales tipos y cadena poli-EO.....	75
4.1.1 alcoholes lineales etoxilados.....	77
4.1.2 alquilfenoles etoxilados.....	80
4.1.3 tioles o mercaptanos etoxilados.....	82
4.1.4 surfactantes de origen natural.....	83
4.2 propiedades fundamentales.....	87
4.2.1 factores que afectan la CMC	88
4.2.2 influencia de la concentración y la estructura en la detergencia...	88
4.2.3 influencia de la dureza del agua en la detergencia.....	89
4.3 Biodegradación.....	89
4.3.1 alcoholes grasos etoxilados.....	89
4.3.2 alquilpoliglucósidos.....	92
4.3.3 relación entre la estructura y la biodegradabilidad.....	94
4.3.3.1 alcoholes grasos etoxilados.....	94
4.3.3.2 alquilpoliglucósidos.....	95
4.3.4 ensayos de biodegradación.....	95

4.4 toxicidad	112
4.4.1 alquopoliglucósidos	112
4.4.2 Alcoholes grasos etoxilados	132
4.5 toxicidad durante el proceso de biodegradación	127
4.5.1 alquilpoliglucósidos	127
4.5.2 alcoholes grasos etoxilados	130
Capítulo 3	
5. Análisis de resultados	133
5.1 biodegradación	133
5.2 toxicidad	138
5.3 toxicidad en el proceso de biodegradación	140
Conclusiones	142
Bibliografía	145

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 desarrollo histórico de los detergentes.....	19
Tabla 2 principales tipos de tensioactivos utilizados.....	23
Tabla 3 compuestos de aplicación de los tensioactivos en la industria.....	31
Tabla 4 composición de algunos detergentes.....	33
Tabla 5 Lista de métodos para determinar la biodegradabilidad final (mineralización) de compuestos.....	40
Tabla 6 Ensayo estático de Biodegradabilidad para LAS.....	58
Tabla 7 Ensayo estático de Biodegradabilidad para LAS.....	59
Tabla 8 Algunos resultados de biodegradación de LAS en ensayos con medio sintético y bajas concentraciones de inóculo (Perales, 2001).....	60
Tabla 9 Parámetros característicos de los perfiles de biodegradación (LAS).....	62
Tabla 10 Parámetros característicos de las curvas de crecimiento (LAS).....	62
Tabla 11 Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i> para el LAS.....	67
Tabla 12 Datos de toxicidad aguda para los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS en el ensayo con <i>V. fischeri</i> (EC50 y EC20 en mg/L).....	67
Tabla 13 Datos de toxicidad aguda para derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS en el ensayo con <i>D. magna</i> (valores de IC50 en mg/L) Tensioactivo IC50.....	68
Tabla 14 Datos de toxicidad aguda para los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS en el ensayo con <i>S. capricornutum</i> (EC50 en mg/L).....	69
Tabla 15 Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el LAS a 25 mg/L.....	72
Tabla 16 Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el LAS a 50 mg/L.....	73

Tabla 17 Valores de EC ₂₀ y EC ₅₀ en mg/L para distintos tensioactivos.....	74
Tabla 18 Principales tensioactivos no iónicos.....	76
Tabla 19 Ventajas y desventajas de los ensayos de biodegradación aeróbica...	103
Tabla 20 Propiedades de los alquilpoliglucósidos utilizado.....	104
Tabla 21 Equivalencia entre la concentración de los APG en mg/L y su concentración expresada como demanda teórica de oxígeno y en mg c/L para el ensayo respirométrico.....	109
Tabla 22 Propiedades de los alcoholes grasos etoxilados utilizados.....	110
Tabla 23 Parámetros característicos de los perfiles de biodegradación para los AGE.....	112
Tabla 24 Propiedades de los APG utilizados.....	113
Tabla 25 Datos de EC ₅₀ y EC ₂₀ para APG mediante ensayo con bacterias luminiscentes.....	115
Tabla 26 Datos de IC ₅₀ para APG mediante ensayo con <i>Daphnia magna</i>	117
Tabla 27 Datos de IC ₅₀ para APG mediante ensayo con microalgas.....	120
Tabla 28 Resumen datos de toxicidad para alquilpoliglucósidos.....	121
Tabla 29 Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i> para el tensioactivo GLUCOPÓN 215.....	122
Tabla 30 Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i> para el tensioactivo GLUCOPÓN 600.....	123
Tabla 31 Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i> para el tensioactivo GLUCOPÓN 650.....	124
Tabla 32 Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i> para el tensioactivo FINDET 1618A/18.....	125
Tabla 33 Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias <i>Vibrio fischeri</i> para el tensioactivo FINDET 1214N/23.....	126
Tabla 34 Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el GLUCOPÓN 215 a 12 mg/L.....	127

Tabla 35 Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el GLUCOPÓN 600 a 100 mg/L.....	128
Tabla 36 Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el GLUCOPÓN 650 a 20 mg/L.....	129
Tabla 37 Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el FINDET 1618A/18.....	130
Tabla 38 Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el FINDET 1214N/23.....	131
Tabla 39 Valores de EC ₂₀ y EC ₅₀ en mg/L para distintos tensioactivos.....	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura basica de un tensioactivo.....	22
Figura 2 propiedades de los tensioactivos.....	27
Figura 3 Modificacion de la tensión superficial en funcion de la concentracion de tensio activo y formacion de micelas.....	29
Figura 4 consumo de tensioactivos por regiones (IHS, 2013).....	34
Figura 5 Vías de emisión de detergentes al medio ambiente.....	35
Figura 6 Propiedades de los tensioactivos: (A) adsorción y (B) asociación.....	51
Figura 7 Efecto de la cocentración de tensioactivo sobre las propiedades fisicoquimicas de las disoluciones acuosas.....	53
Figura 8 Esquema dela ruta de biodegradacion aerobia del LAS.....	55
Figura 9 Resultados del ensayo estático de biodegradación. Influencia de la concentración inicial.....	58
Figura 10 Perfiles de biodegradación del LAS a 5, 25 y 50 mg/L.....	61
Figura 11 Curvas de crecimiento de microorganismos y perfiles de biodegradación primaria para el LAS a diferentes concentraciones iniciales de ensayo.....	63
Figura 12 Relación lineal entre la función Γ y la concentración de acuerdo a la Ecuación e.....	66
Figura 13 Relación lineal entre el % de efecto y la concentración para el ensayo con <i>D. magna</i>	68
Figura 14 Relación lineal entre en % de inhibición y concentración para los ensayos con <i>S. capricornutum</i>	69
Figura 15 Toxicidad para derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS con <i>V. fischeri</i> , <i>D. magna</i> y microalgas.....	70
Figura 16 Linealización entre la función gamma y la concentración para diferentes tensioactivos.....	73
Figura 17 Valores de EC20 y EC50 en mg/L para distintos tensioactivos.....	74

Figura 18 Mecanismo de biodegradación y metabolitos para la degradación aerobia de alcoholes grasos etoxilados.....	91
Figura 19 Rutas de biodegradación de los alquilpoliglucósidos.....	93
Figura 20 Resultados del ensayo estático de biodegradación. Influencia de la concentración inicial.....	97
Figura 21 Resultados del ensayo estático de biodegradación. Influencia de la longitud de la cadena alquílica y del grado de etoxilación.....	98
Figura 22 Resultados para el ensayo dinámico de biodegradación.....	98
Figura 23 Resultados para el ensayo respirométrico de biodegradación. Influencia de la longitud de cadena alquílica, grado de etoxilación y número medio de moléculas de glucosa.....	99
Figura 24 Resultados para el ensayo respirométrico de biodegradación. Influencia de la concentración inicial.....	100
Figura 25 Tiempos de latencia para la concentración inicial de 25 mg/L.....	101
Figura 26 Velocidad media de biodegradación para concentración de 25 mg/L.....	102
Figura 27 Ensayo respirométrico de biodegradación ultima para el tensioactivo GLUCOPON 215.....	104
Figura 28 Ensayo respirométrico de biodegradación ultima para el tensioactivo GLUCOPON 600.....	105
Figura 29 Ensayo respirométrico de biodegradación ultima para el tensioactivo GLUCOPON 650.....	106
Figura 30 Comparación de curvas respirométricas de los tres tensioactivos a una misma concentración.....	109
Figura 31 Variación de la concentración del tensioactivo residual y del porcentaje de biodegradación con el tiempo para los AGE ensayados.....	111
Figura 32 Linealización entre función gama y la concentración para el tensioactivo glucopon.....	114
Figura 33 Datos de EC ₅₀ y EC ₂₀ para APG mediante ensayo con bacterias luminiscentes.....	115

Figura 34	Linealización entre el % de efecto y concentración del tensioactivo...	117
Figura 35	Datos de IC ₅₀ para APG mediante ensayo con Daphnia magna.....	118
Figura 36	Linealización entre el % de inhibición y la concentración del tensioactivo.....	119
Figura 37	Datos de IC ₅₀ para APG mediante ensayo con microalgas.....	120
Figura 38	Resumen datos de toxicidad para alquilpoliglucósidos.....	121

GLOSARIO

Detergente: en términos generales un **detergente** es un producto que posee un poder limpiador de una superficie.[6]

Compuesto activo de un detergente: Sustancia a la cual se debe el efecto de detergencia en un detergente.

Detergencia: se refiere al proceso de limpieza de una superficie sólida o de una estructura fibrosa mediante un baño líquido, en el cual la acción limpiadora del solvente está considerablemente aumentada por procesos físico-químicos atribuible al surfactante y demás componentes del detergente.[6]

Tensioactivo: las sustancias que poseen la característica de modificar las interacciones interfaciales mediante la promoción de los fenómenos de absorción, son conocidas como agentes de superficie o tensioactivos, y están entre los productos más usuales y utilizados en la tecnología química moderna.[8]

Biodegradación: la biodegradación constituye uno de los principales procesos de transformación de los compuestos xenobióticos en el medio acuático. Durante dicho proceso, los microorganismos utilizan dichos compuestos como fuente de energía (procesos catabólicos) y/o sustrato (procesos anabólicos) (Ying, 2006).[19]

Toxicidad: es la capacidad inherente a un químico de producir un efecto nocivo sobre el organismo vivo.

RESUMEN

A través del tiempo, el hombre ha desarrollado una cantidad de estrategias que le permitan persistencia en el tiempo, una de estas estrategias apunta a garantizar las condiciones óptimas de salud a través de las medidas de asepsia, es así como se tienen reportes de las tablas sumerias que escriben formulaciones de jabones y que proceden del año 3000 a.c, estas medidas nos han permitido aumentar ostensiblemente nuestra calidad de vida y longevidad de la misma en comparación a la antigüedad. Así con el pasar del tiempo, el avance de la ciencia y el interés de la humanidad por mantener las características que se mencionan, se han ido desarrollando nuevas sustancias diseñadas para la remoción de la suciedad las cuales se denominan detergentes y se componen principalmente de un compuesto activo denominado tensioactivo encargado de alterar las características fisicoquímicas del agua en un baño de lavado; agua que tras cumplir con su objetivo de desprendimiento de partículas de suciedad en el baño de lavado, se reincorpora a los afluentes hídricos causando afecciones a las características naturales del ecosistema presente en dichos afluentes. Es por tanto que este trabajo se enfoca en hacer una recopilación bibliográfica con un carácter comparativo en torno a las características de biodegradación y toxicidad de tensioactivos aniónicos (LAS) y no iónicos (APG y AGE) para definir cuál de ellos es el más apropiado en términos de favorabilidad medioambiental. Para tener un criterio valedero se consultaron y se traen a colación métodos analíticos específicos para la determinación de la biodegradabilidad y toxicidad de tensioactivos, conforme a las normativas de orden nacional e internacional pertinentes; esta información ha sido consultada de diversas fuentes como tesis doctorales, trabajos de maestría entre otros. La comparación e interpretación teórica de la información arroja como resultado que el tensioactivo que menos perjudicial en la interacción con el medio ambiente, es un tensioactivo no iónico que pertenece a los alquopoliglucósidos más precisamente (APG₈₋₁₀-Dp_{1.4}) comercialmente conocido como glucopon 215; esto debido a su alta biodegradabilidad, baja toxicidad, baja toxicidad durante la biodegradación e incluso desde una perspectiva de producción, ya que el glucopon proviene de una fuente renovable a diferencia de los compuestos que se utilizan mayoritariamente en las formulaciones detergentes.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo general:

Comparar teóricamente el uso de un compuesto activo en un detergente líquido lavavajillas de alta biodegradabilidad y baja toxicidad a partir de tensioactivos aniónicos y/o no iónicos.

1.2 Objetivos específicos:

- Revisar bibliografía
- Describir teóricamente tensioactivos aniónicos y no iónicos desde una perspectiva de biodegradabilidad y toxicidad.
- Contrastar analíticamente los datos teóricos consultados para las distintas familias de tensioactivos, en términos ambientales (biodegradabilidad y toxicidad).

2. INTRODUCCION

2.1 RECUENTO HISTIRICO DE LOS DETERGENTES

En general, el término "detergentes" se aplica a los materiales y / o productos que permiten ofrecer las siguientes funciones:

1. Promover la remoción de material de una superficie, por ejemplo, manchas de una tela, restos de alimento de un plato, entre otros.
2. Dispersar y estabilizar los materiales a granel en una matriz, por ejemplo, la suspensión de gotas de aceite en una fase móvil como el agua.

La capacidad de un detergente para realizar cualquiera de estas funciones depende de la composición de su formulación, las condiciones de uso, la naturaleza de las superficies a tratar, la naturaleza de la sustancia que desea eliminar y/o dispersar, entre otros factores. En consecuencia, la formulación de detergentes es un proceso complejo impulsado por las necesidades específicas del usuario final, el aspecto económico, las consideraciones ambientales y la disponibilidad de determinados "activos" que puede proporcionar la funcionalidad requerida.[1]

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 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

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.

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. [2]

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 primer detergente formulado con sulfatos de alcoholes grasos fue introducido en el mercado por Henkel (Alemania) en 1932 y por Procter & Gamble en EEUU 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.

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.

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 y buen precio. 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. [3]

En la siguiente tabla se muestra a grosso modo un resumen del recorrido histórico de los detergentes

Tabla 1: Desarrollo histórico de los detergentes. [4]

ÉPOCA Y HECHOS CRONOLOGICOS	OBSERVACIONES
ERA ANTES DE CRISTO	
Año 3.000, en Sumeria	Tablilla sumeria de arcilla donde se habla de "azufre jabonoso"
Año 2.500, en Mesopotamia	Placa de arcilla con descripción de la fabricación de jabón (aceite + hierva jabonosa).
Año 1.500, en Egipto	Grabados y papiros, descripción (aceites animales + vegetales + sales)
Año 600	Intruducción en Europa
ERA CRISTIANA	
Primera Generación de Detergentes	
Imperio Romano Año 800, Almonas, Andalucía	Extractos de cenizas + grasas para unguentos. Fabricación con aceite de oliva y alcalis obtenido de las cenizas de combustión de los almarjos (solanácea de las marismas del Guadalquivir)
Año 1.000, Marcella y Valencia	Centros del negocio de fabricación del jabón periodo (siglos IX - XIV)
Año 1.300, Fundación de Gremios Europeos	Desarrollo importante de la fabricación del jabón
Año 1.791, Descubrimiento de LEBLANC	Método Leblanc para la preparación de cabonato sódico
Año 1.799, Aportación de TENNANT	Inicio de la industria Química obtención de cloruro de cal que permitiría obtener Cl ₂ para el blanqueamiento del algodón Composición de grasas y reacciones en fabricación de jabón
Año 1.823, Trabajos de CHEVREUL	Inicio de nuevas industrias. Repercución en el incremento exponencial de la población de Europa
Segunda Generación de Detergentes	
Año 1.917, Descubrimientos de HARKINS Y LANGMUIR	Sustancias sintéticas equiparables a los jabones.
Año 1.925, en Alemania después de la primera Guerra Mundial	Tensioactividad Alquilaurilsulfonatos y butilnaftalensulfonatos sódicos. No presipitan en aguas duras y actúan en medios ácidos
Año 1.928, Hidrogenación y posterior sulfatación del grupo carboxílico	Obetención de alcoholes grasos sulfatados
Año 1.93, Condensación de ácidos grasos	Desarrollo de tensioactivos no iónicos
Tercera Generación de Detergentes	
Período 1.950-1.980	Fabricación de Mersolatos. Desarrollo de los Builders. Principios de la Química- Física Interfacial
Año 2.000- Actualidad	Desarrollo de detergentes biodegradables

En la década de los años cincuenta el clásico jabón quedó casi desplazado por los detergentes sintéticos, como consecuencia de las ventajas que estos ofrecían en el proceso de limpieza (Dorado, 1996). El mayor problema asociado a la utilización de jabón es la precipitación en aguas duras, puesto que dicha precipitación hace perder al jabón sus propiedades limpiadoras. Los detergentes sintéticos actúan sin problema en aguas duras, porque aunque reaccionen con los iones metálicos presentes en éstas, forman compuestos solubles evitando las deposiciones. Además los detergentes actúan a menores temperaturas con óptimos resultados. [5]

En términos generales un detergente es un producto que posee un poder limpiador de una superficie. Los detergentes, tanto en polvo como líquidos, de uso doméstico o industrial, son formulaciones complejas en las cuales un surfactante (o una mezcla de surfactantes) juega un papel determinante en la combinación de efectos que se desean: mojabilidad, descenso de la tensión interfacial, adsorción en las interfaces líquido-líquido y sólido-líquido, solubilización y emulsión.

La detergencia se refiere al proceso de limpieza de una superficie sólida o de una estructura fibrosa mediante un baño líquido, en el cual la acción limpiadora del solvente está considerablemente aumentada por procesos físico-químicos atribuible al surfactante y demás componentes del detergente. [6]

2.2 COMPONENTES TÍPICOS EN DETERGENTES

En la actualidad los detergentes pueden tener 20 o más componentes, que contribuyen a su adecuado y objetivo funcionamiento, entre los principales se encuentran:

2.2.1 Surfactantes o tensioactivos

Los surfactantes son sin duda el ingrediente más común de las formulaciones de detergentes. Su función principal es modificar la interface entre dos o más fases, con el fin de promover la dispersión de una fase a otra.

2.2.2 Polímeros dispersantes

La suspensión de la suciedad después de ser eliminada de la superficie es importante en aplicaciones de limpieza, ya que se desea evitar la redeposición. A fin de mantener estable la fase dispersa es importante adsorber los activos funcionales en estas superficies función dada de los tensioactivos, no obstante se han desarrollado otra serie de compuestos activos para ayudar en la suspensión de partículas, estos son los polímeros dispersantes.

2.3.3 Los constructores y quelantes

El control de los iones metálicos es una necesidad común en muchas formulaciones de detergentes. Los constructores y quelantes son un término genérico usado para referirse a cualquier material cuya función principal sea la eliminación de iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} de soluciones acuosas, y son ampliamente utilizados en la formulación de diferentes detergentes.

2.2.4 Disolventes:

La selección del solvente en una formulación detergente, depende de la naturaleza de los activos, la finalidad de uso detergente y el aspecto económico.

2.2.5 Reforzadores de espuma.

En algunas aplicaciones, sobre todo en lavaplatos, es deseable para la formulación del detergente generar un gran volumen de espuma estable. Así la mayoría de los tensioactivos generan espuma estable en ausencia de material graso, pero en presencia de éste la espuma colapsa rápidamente. Las alcanolamidas son estabilizadores efectivos de espuma utilizada en lavavajillas líquidos y champús.

2.2.6 Otros aditivos

De forma complementaria a los componentes mencionados anteriormente los detergentes presentan otros aditivos en menores cantidades tales como:

- 2.2.6.1 **Conservantes:** mantienen la estabilidad evitando la contaminación bacteriana del detergente.
- 2.2.6.2 **Colorantes-esencias:** se utilizan para darle una terminación agradable al producto y disminuir posibles malos olores de los tensioactivo o algún otro componente.
- 2.2.6.3 **Espesante:** aumenta la viscosidad del detergente y mejora su apariencia.
- 2.2.6.4 **Aditivos protectores de la piel:** contrarrestan la acción nociva de los tensioactivos sobre la piel.
- 2.2.6.5 **Nacarantes - opacificantes:** Tienen como finalidad dar un aspecto opaco o perlado al detergente.

2.2.6.6 Regulador de pH: con el fin de obtener un detergente neutro, se dan adiciones ácidas o alcalinas según sea el caso. [7]

Dado que los tensioactivos son el componente activo y por ende principal de los detergentes, se aborda en términos generales especificaciones de los tensioactivos.

2.3 AGENTES TENSIOACTIVOS

Las sustancias que poseen la característica de modificar las interacciones interfaciales mediante la promoción de los fenómenos de absorción, son conocidas como agentes de superficie o tensioactivos, y están entre los productos más usuales y utilizados en la tecnología química moderna. Sus áreas de aplicación son muy extensas, casi se podría afirmar que cada aplicación industrial tiene un tensioactivo idóneo dada la gran versatilidad de este tipo de moléculas (Perales, 2001). [8]



Figura 1: Estructura básica de un tensioactivo

La parte hidrofóbica es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, mientras que la parte hidrofílica es un grupo iónico o fuertemente polar. [8]

En la actualidad a nivel general son unos cuantos tensioactivos los que abanderan el mercado mundial.

Tabla 2: Principales tipos de tensioactivos utilizados. [9]

Clase	Nombre Común	Acrónimo
Tensioactivos aniónicos	Lineal alquilbenceno sulfonatos	LAS
	Alcanos sulfonatos secundarios	SAS
	Alcoholes éter sulfatos (alquil etoxisulfatos)	AES
	Alcoholes sulfatos (alquil sulfatos)	AS
Tensioactivos no-iónicos	Alquilfenoles etoxilados	APE o APEO
	Nonilfenoles etoxilados	NPE o NPEO
	Octilfenoles etoxilados	OPE u OPEO
	Alcoholes etoxilados	AE o AEO
Tensioactivos catiónicos	Sales de amonio cuaternario	QAC
	Haluros de alquil trimetil amonio	TMAC
	Haluros de alquil dimetil amonio	DMAC
	Haluros de alquil bencil dimetil amonio	BDMAC
	Haluros de dialquil dimetil amonio	DADMAC
	Cloruro de bi(alquil grasa hidrogenada) dimetil amonio	DTDMAC
	Cloruro de dietil éster dimetil amonio	DEEDMAC

Los tensioactivos actuales pueden proceder de diferentes fuentes petroquímicas o renovables tales como aceites animales o vegetales o microorganismos, aunque hoy en día la mayoría de los tensioactivos proceden aún de fuentes petroquímicas; sin embargo, en los últimos años se están introduciendo en el mercado biosurfactantes producidos por microorganismos y se están desarrollando tensioactivos basados en fuentes renovables como los alquilpoliglucósidos que están basados en carbohidratos (Deleu, 2004). Estos se utilizan ampliamente en diferentes sectores, pues son biodegradables, no tóxicos y tiene propiedades especiales respecto a otros tipos de tensioactivos

Actualmente son numerosas las investigaciones orientadas a la obtención de nuevos tensioactivos, la razón más importante es que las principales clases de tensioactivos tradicionales tales como los etoxilados o los alquilbenceno sulfatos, a pesar de presentar una excelente actuación como tensioactivos, exhiben en algunos casos baja biodegradabilidad y un alto potencial de toxicidad acuática. Por estas razones se prevé un importante incremento en las nuevas generaciones de detergentes incluso aunque presenten un mayor precio en el mercado, entre ellos los alquilpoliglucosidos son los tensioactivos de gran éxito (Holmberg, 2001). [10]

2.3.1 Principales Familias de Tensioactivos

En una clasificación genérica de los agentes tensioactivos puede decirse que existen cuatro grandes grupos:

2.3.1.1 Tensioactivos aniónicos: poseen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones orgánicos con carga negativa y responsables de la actividad superficial. Contienen comúnmente grupos solubles, sulfatos y sulfonatos de sodio. Son los más utilizados en formulaciones detergentes en polvo para lavado de ropa y en productos líquidos para uso en lavavajillas.

2.3.1.2 Tensioactivos catiónicos: poseen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones orgánicos con carga positiva y responsables de la actividad superficial. Son principalmente compuestos cuaternarios de amonio. Presentan la ventaja de que son compatibles con los tensioactivos no iónicos y anfotéricos y la desventaja de que son incompatibles con los tensioactivos aniónicos. Asimismo su capacidad detergente y su biodegradabilidad es baja y su costo económico es más elevado que el de los tensioactivos aniónicos y no iónicos. Se suelen usar como agentes emulsionantes a pH inferiores a 7. Además presentan propiedades suavizantes y desinfectantes.

2.3.1.3 Tensioactivos no iónicos: en disolución acuosa no originan iones. Poseen grupos funcionales con elevada afinidad por el agua, lo que los hace solubles en ésta. Algunos son productos de condensación del óxido de etileno con materiales fenólicos o grasos. Son compatibles con todos los tipos de tensioactivos. Constituyen un grupo de amplia y variada aplicación. En general presentan bajo poder espumante y suelen ser productos líquidos o pastosos.

2.3.1.4 Tensioactivos anfotéricos: poseen grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa confiriendo al compuesto el carácter de aniónico o catiónico, según las condiciones del medio. No se utilizan mucho como materias primas para detergentes. Algunos proporcionan una excelente espumación y bajo nivel de irritabilidad cutánea y ocular, por lo que resultan muy apropiados en las formulaciones de champú. Son compatibles con todos los tipos de tensioactivos.
[11]

2.3.1.5 Otro tipo de tensioactivos

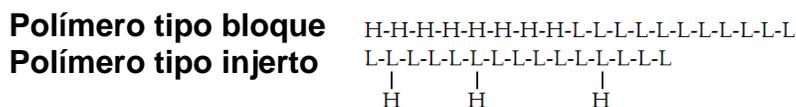
Existen otros tipos de tensioactivos diferentes a los convencionales porque poseen una característica excepcional, incluso si ellos pertenecen a los a los grupos

mencionados anteriormente: los tensioactivos siliconados, fluorados, de estructura polimérica y los biotensioactivos (biosurfactantes).

2.3.1.5.1 Tensioactivos siliconados: el carácter hidrófobo de las polisiliconas es bien conocido. Si se introducen grupos de órgano silicona en una molécula de tensioactivo, se aumenta el carácter hidrófobo de éste. Como consecuencia se puede fabricar una "cola" lipofílica siliconada más corta que su equivalente hidrocarbonado. Se consiguen prácticamente todos los equivalentes siliconados reemplazando varios átomos de carbono por uno de silicio. Muchos de estos tensioactivos pueden cristalizarse en acetona y por tanto obtenerse en forma muy pura. Algunos de ellos se utilizan en farmacia como agentes anti flatulentos ya que rebajan la tensión superficial y son totalmente inertes desde el punto de vista biológico.

2.3.1.5.2 Tensioactivos fluorados: la sustitución de átomos de hidrógeno en la cadena hidrocarbonada por átomos de flúor produce compuestos que se llaman fluorocarburos. Se conocen las propiedades extraordinarias de los fluorocarburos como el politetra fluoroetileno, más conocido como TEFLON: muy alta pasividad química, mecánica y térmica, muy baja energía por tanto muy fuerte hidrofobicidad. La introducción de hidrocarburos perfluorados en las partes lipofílica de los tensioactivos aumenta el carácter hidrófobo y disminuye la reactividad química. Se les utiliza por ejemplo en las espumas de extintores de incendio, donde su resistencia térmica es una ventaja suplementaria.

2.3.1.5.3 Tensioactivos poliméricos: hay dos tipos de configuración de base: el tipo bloque y el tipo injerto. En el esquema que sigue se designa por H y L los agrupamientos o eslabones hidrofílicos y lipofílicos.



En el primer caso los eslabones hidrofílicos se acoplan entre ellos para formar un grupo hidrofílico, y los eslabones lipofílicos hacen lo mismo. Se tiene por tanto un tensioactivo macromolecular pero con zonas bien definidas. El polímero bloque más conocido es el copolímero óxido de etileno - óxido de propileno. Sin embargo no se puede decir que estos grupos están completamente separados ya que existe un solo grupo metileno de diferencia entre ellos aunque uno sea hidrofílico mientras el otro sea lipofílico. Estos tensioactivos se venden como agentes humectantes y detergentes y como aditivos de deshidratación de petróleo.

La mayoría de los polímeros tensioactivos naturales son del segundo tipo, al igual que muchos de los productos de síntesis. Muchas moléculas de polielectrolitos poseen la estructura "injerto", aunque ellos no son estrictamente tensioactivos o no son utilizados como tales. De todas maneras se observa que estos polielectrolitos hidrosolubles o hidrodispersables se utilizan a menudo como aditivos por sus propiedades coloidales como agentes anti-redeposición o agentes viscosantes (carboximetil celulosa, ácido poliacrílico y sus derivados). Existe una gran variedad de polímeros tensioactivos del tipo "injerto". Para fabricarlos es suficiente producir un polímero con eslabones lipofílicos susceptibles de aceptar un grupo hidrofílico.

2.3.1.5.4 Biotensioactivos: se tratan de moléculas biológicas (orgánicas) con propiedades surfactantes o tensioactivos producidas sobre superficies vivas, mayormente superficies de células microbianas, o excretados al medio extracelular. Son moléculas complejas que cubren un amplio rango de estructuras químicas incluyendo péptidos, ácidos grasos, fosfolípidos, glicolípidos, antibióticos, lipopéptidos, entre otros. Los microorganismos también producen en algunos casos, tensioactivos que son combinaciones de muchas estructuras químicas como los tensioactivos microbianos poliméricos. Muchos tensioactivos microbianos han sido purificados y sus estructuras químicas son conocidas. Mientras que los de alto peso molecular son generalmente heteropolisacáridos polianiónicos que contienen tanto polisacáridos como proteínas, los de bajo peso molecular suelen ser glicolípidos.

Los tensioactivos de origen biológico presentan en general menor toxicidad y mayor biodegradabilidad que los tensioactivos sintéticos. Entre las aplicaciones más estudiadas de los biotensioactivos están aquellas relacionadas con la industria del petróleo y la biorremediación de sitios o residuos contaminados con hidrocarburos. En los últimos años ha crecido el interés por evaluar la potencial utilidad de los biosurfactantes en las disciplinas médicas y veterinarias, dado que existen estudios que demuestran propiedades antibacterianas, antimicóticas, antivirales e incluso antitumorales en estos compuestos. Además, los biotensioactivos también han mostrado contrarrestar la adhesión y la formación de biofilms de microorganismos patógenos. [12]

2.3.2 Propiedades tensioactivos

Los tensioactivos son compuestos anfífilos (en su estructura molecular poseen un grupo afín al disolvente y otro no), pero no todos los compuestos anfífilos se pueden considerar tensioactivos, así , el alcohol etílico es un compuesto anfífilo,

pero no es un tensioactivo. Para que un compuesto anfifílico pueda ser considerado tensioactivo es necesario que posea una longitud de cadena hidrófoba de ocho o más átomos de carbono (hidrofobicidad mínima) y que presenten una polaridad mínima (relación hidrófila/hidrófoba adecuada) dependiendo de las características del grupo o grupos polares presentes. Por otro lado estos compuestos anfifílicos deben presentar la posibilidad de formar agregados micelares para ser considerados compuestos tensioactivos. [13]

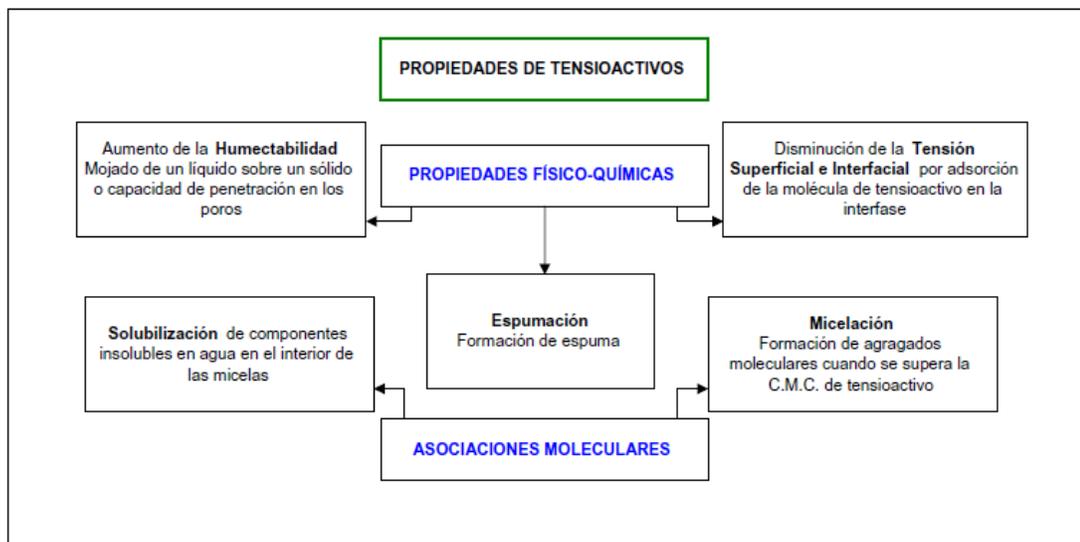


Figura 2: Propiedades de los tensioactivos. [13]

La adsorción en superficies y la asociación molecular determinan fenómenos dicientes en relación a la aplicación tensioactivo como:

Formación de espuma: La disminución de la tensión superficial entre un líquido y el aire, define una superficie como la superficie de contacto entre un gas y una fase condensada [14] y hace que la superficie del líquido pueda deformarse con extrema facilidad y provocar la inclusión de multitud de burbujas de aire (Hedreul, 2001). [15]

Formación de emulsiones, microemulsiones y liposomas: Cuando dos líquidos inmiscibles entre sí se encuentran en presencia de tensioactivos, uno de ellos, por disminución de la tensión interfacial (se define una interfase como la superficie de contacto entre dos fases condensadas) [14], puede dividirse, mediante la acción mecánica, en partículas de pequeño tamaño (1×10^{-6}). Este sistema de fase

dispersa sobre una fase continua se denomina emulsión. Es termodinámicamente inestable y termina separándose en sus dos fases (coalescencia). Cuando la fase dispersa es apolar y la continua polar se dice que la emulsión es aceite en agua (o/w) y viceversa (w/o).

Cuando la tensión interfacial es muy baja pueden darse sistemas dispersos con tamaños de gota inferiores a una micra, estos sistemas son termodinámicamente estables y se les denomina micro emulsión, tanto las emulsiones como las micro emulsiones son de gran uso en diversos campos.

Los liposomas son estructuras complejas huecas, similares a una estructura celular, formadas artificialmente mediante un sistema agua, aceite y tensioactivo (intervienen sustancias como el colesterol, fosfatidilcolina y la lecitina). Se caracterizan por poder transportar en su interior principios activos, y sobre todo por su capacidad de penetrar intactos a través de membranas biológicas y posteriormente liberar este principio activo.

Formación de micelas: En disoluciones acuosas las moléculas anfífilas forman micelas en las que los grupos polares están en la superficie y las partes apolares quedan inmersas en el interior de la micela en una disposición que elimina los contactos desfavorables entre el agua y las zonas hidrófobas y permite la solvatación de los grupos de las cadenas polares. En otro tipo de medios, las moléculas anfífilas se pueden organizar como micelas inversas. Cuando se tiene una baja concentración de tensioactivo, las moléculas están presentes como monómeros. A mayores concentraciones, la energía libre del sistema puede ser reducida mediante la agregación de moléculas en micelas con la parte hidrófoba localizada en el centro y la cabeza hidrófila hacia el solvente. La concentración a la que esto ocurre es conocida como "Concentración Micelar Crítica" (CMC). (Figura 3). El valor de la CMC depende del tipo de molécula, concretamente de su relación hidrófila/hidrófoba (y así moléculas con regiones hidrófobas largas tienen valores de CMC más bajos), fuerza iónica (los tensioactivos no iónicos tienen menor CMC que los aniónicos y catiónicos (Ying, 2006)), y de la temperatura. Es la formación de micelas en solución la que le confiere al tensioactivo sus propiedades de solubilización y detergencia. [16]

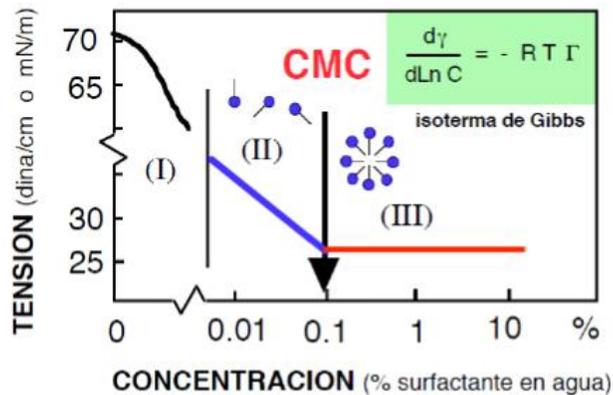


Figura 3: Modificación de la tensión superficial en función de la concentración de tensioactivo y formación de micelas. [16]

Solubilización: Si la cantidad de tensioactivo es suficientemente elevada, pueden llegar a solubilizar completamente sustancias inmiscibles entre sí. En el tránsito, pueden formarse no solo disoluciones verdaderas sino que pueden formarse estructuras complejas tipo coloide o gel. Fundamentales en las diversas aplicaciones cosmético, detergencia, plásticos y demás.

Detergencia: los tensioactivos pueden hacer que las partículas de suciedad dejen de adherirse a las superficies que “ensucian”, gracias a la modificación del equilibrio de tensiones interfaciales del sistema formado por sustrato (lo que está sucio), la suciedad y el baño de lavado (donde esta disuelto el tensioactivo). Por esta razón los tensioactivos son el componente principal de los detergentes.

Transferencia de oxígeno y otros gases: Otro de los efectos más interesantes de los tensioactivos es la modificación de la transferencia de oxígeno, de cualquier gas en general, a través de membranas.

Dos sistemas son de resaltar; el primero los pulmones, donde la transferencia de oxígeno solo es posible por la presencia de los denominados tensioactivos pulmonares (Hallman 1982). El otro caso es el de las agallas de los peces, cuando el medio acuoso en el que viven se contamina con ligeras cantidades de tensioactivos, los peces terminan muriendo. Esta es una de las razones por la que es imprescindible que los tensioactivos sean suficientemente biodegradables para que no alcancen los ríos, lagos y mares.

Ciertas propiedades, tales como la tensión superficial, la tensión interfacial, la presión osmótica, la conductividad equivalente o la detergencia, presentan curvas especiales frente a la concentración del tensioactivo en disolución. En todos los

casos hay una zona, más o menos estrecha de concentración donde la curva toma una forma singular (un máximo, un mínimo o cambio brusco). A esta concentración se le denomina concentración micelar crítica (CMC) y se asocia a la formación de unas estructuras, normalmente globulares, denominadas micelas. [15]

Las propiedades anteriormente mencionadas, confieren a los tensioactivos una gran variedad de aplicaciones en la industria química, las principales aplicaciones se mencionan en la siguiente tabla:

Tabla 3: Compuestos de aplicación de los tensioactivos en la industria. [17]

TIPO DE INDUSTRIA	TENSIOACTIVOS	CAMPOS DE APLICACIÓN
ALIMENTARIA	Acilgliceroles Esteres de sorbitano Copolímeros de óxido de etileno-propileno, Alquilsulfatos, Esteres de poliglicol	Emulsionantes Humectantes Antiespumantes Limpieza de instalaciones
CURTIDOS	Nonilfenoles polietoxilados Alcoholes grasos polietoxilados Monoésteres de ácidos grasos sulfatados Alquilsulfatos Alquilnaftalensulfonatos, Lignin-sulfonatos, Aceites saturados	Humectación/penetración Desengrase Curtición Tintura Engrase Pastas de pigmento
PINTURAS, LACAS Y TINTES	Condensados de naftalensulfonato y formaldehído Alquilsulfato, Dialquilsulfosuccinato sódico, Alcoholes grasos polietoxilados, Aminas polietoxiladas	Dispersión de pigmentos Modificadores de fluidez Emulsionantes de resinas
AGRICULTURA	Alquilbenceno sulfonatos Nonilfenoles polietoxilados, Esteres fosfatados, Poliglicoles, Aceites sulfatados	Emulsificación de plaguicidas y herbicidas Humectación y dispersión Emulsiones oleosas
COSMÉTICA	Esteres de poliglicol Óxidos de amina Alcoholes grasos polietoxilados Alquilpoliéter sulfatos, Alcanolamidas, Alquilbetainas, Dialquilsulfosuccinatos	Emulsiones de cremas cosméticas Champúes, geles Jabones de tocador Solubilizantes de perfumes Emulsionantes para aceites esenciales
DETERGENTES	Alquilbenceno sulfonatos Olefin-sulfonatos Parafin-sulfonatos Sulfatos de alcoholes grasos polietoxilados Alquil poliéter sulfatos Oxidos de amina, Alquilfenoles polietoxilados, Alcanolamidas, Sulfonatos de ácidos grasos, Sales de amonio cuaternario	Detergentes en polvo Detergentes líquidos Estabilizadores de espuma Productos limpieza de superficies duras sanitarios Productos lavavajillas Limpiadores textiles
PAPELERA	Esteres de poliglicoles Alcoholes grasos polietoxilados Polipropilén-glicoles, Aminas polietoxiladas, Nonilfenoles polietoxilados	Agentes humectantes de la pulpa Eliminación de espuma de la pulpa Emulsionantes de ceras Reutilización del papel

TIPO DE INDUSTRIA	TENSIOACTIVOS	CAMPOS DE APLICACIÓN
PETRÓLEO Y DERIVADOS	Alquilpoliéter sulfatos Lign-sulfonatos Alcanolamidas Imidazolinas, Poliglicoles, Ésteres sulfonados, Alquilbenceno sulfonatos	Solubilizantes del agua e inhibidores de corrosión Ruptura de emulsiones Dispersantes Recuperación del petróleo Eliminación de mareas negras
PLÁSTICOS Y GOMAS	Alquilbenceno sulfonatos Alcoholes grasos polietoxilados Alquilsulfatos Copolímeros óxido de etileno-propileno Amidas polietoxiladas, Dialquilsulfosuccinato sódico, Sales de amonio cuaternario	Emulsionantes para la producción de emulsiones de polímeros Agentes antielectrostáticos Modificadores de viscosidad Controladores del olor Polimerización en emulsión
TEXTILES	Alquilbenceno sulfonatos Nonilfenoles polietoxilados Sales de amonio cuaternario Aceites naturales polietoxilados, Alcoholes grasos polietoxilados, Ésteres de poliglicol, Ésteres sulfonados, Sulfonatos de petróleo	Detergentes y auxiliares de humectación Agentes antielectrostáticos Suavizantes y lubricantes Aceites autoemulsionables Jabones para limpieza en seco

Según la Norma UNE-EN ISO 862:1996 sobre agentes de superficie, un detergente es un producto especialmente formulado para la limpieza mediante un proceso que desarrolle fenómenos de detergencia, entendido por detergencia al proceso por el cual las suciedades son separadas del sustrato en que estaban retenidas y puestas en estado de disolución o dispersión. Un detergente está formado por uno o varios tensioactivos, que constituyen la materia activa, y por un conjunto de componentes complementarios (álcalis, secuestrantes de iones, dispersantes, oxidantes, blanqueantes, colorantes, perfumes, auxiliares de presentación, etc. (Méndez, 2008). [16]

Los detergentes al ser productos de síntesis, pueden ser diseñados estructuralmente para aplicaciones concretas permitiendo una flexibilidad en la fabricación, en la siguiente tabla se muestran algunos los usos detergentes y los componentes a groso modo que son utilizados en los mismos.

Tabla 4: Composición de algunos detergentes [17]

PRODUCTO	COMPOSICIÓN
Detergente textil lavadora	Tensioactivos aniónicos (LAS y FAS), 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 (LAS y LESS), 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.

2.3.3 Producción y consumo de tensioactivos

La producción mundial de tensioactivos alcanzó unos 13 millones de toneladas por año en 2008 (Rust, 2008; Levinson, 2009), se previó un crecimiento anual del 2,8% hasta 2012 y entre (3,5 – 4,0)% en adelante (Resnik, 2010; Torres, 2012). En 2012 el mercado mundial de tensioactivos generó 27040 millones de pesos, siendo Europa el área de mayor consumo (31% del total), seguido de Norteamérica (28%) y China (17%) (IHS, 2013). Para 2017 se espera que crezca hasta 36518 millones de pesos con una tasa anual de crecimiento del 6,19%, y que la región Asia-Pacífico pase a ocupar la segunda posición relegando a Norteamérica a la tercera (Markets and Markets, 2013). La Figura 4 muestra el consumo de tensioactivos por regiones en 2012. Considerando la producción total de tensioactivos, alrededor del 60% corresponde a tensioactivos utilizados en detergentes domésticos, mientras que un 30% es empleado en aplicaciones técnicas e industriales, un 7% en limpieza industrial y 6% en productos de higiene corporal (Edser, 2006).

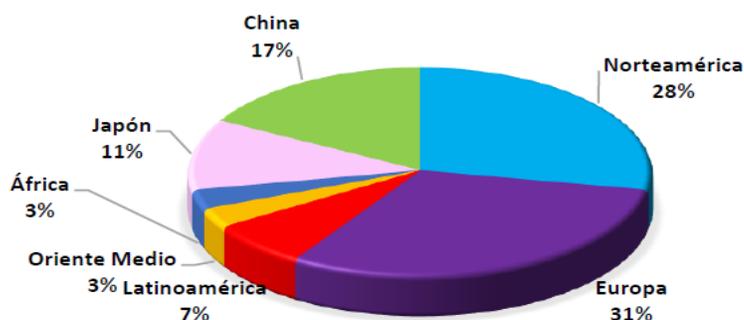


Figura 4: Consumo de tensioactivos por regiones (IHS, 2013). [18]

Según el tipo de tensioactivo (basado en su carga), los tensioactivos aniónicos y no iónicos son los más demandados, suponiendo un 85 % del total, y se prevé que los tensioactivos no iónicos sean los que más crezcan hasta 2018. (Ceresana, 2012). En Europa la producción de tensioactivos no iónicos fue de 1,40 millones de toneladas y de 1,22 millones para los aniónicos, mientras que para catiónicos y anfotéricos fue de 0,24 y 0,1 millones de toneladas respectivamente. La Figura 5 muestra la evolución de la producción de tensioactivos en Europa en el periodo 2010-2011. (CESIO, 2011) según su origen, los tensioactivos sintéticos/petroquímicos seguirán siendo lo más utilizados frente a los tensioactivos de base biológica durante los próximos 5 años, sin embargo se prevé que estos últimos crezcan fuertemente hasta 2017 debido a la creciente preocupación por impacto ambiental que pueden causar, unido a la concesión de la etiqueta ecológica para los tensioactivos de origen biológico y que demuestren ser respetuosos con el medio ambiente.

La demanda total de tensioactivos en un futuro próximo dependerá de ciertos factores como el aumento de las áreas de aplicación en diversos segmentos de la industria, nuevos/alternativos productos con un precio competitivo, el aumento del consumo en países en desarrollo y el aumento de conciencia hacia los productos ecológicos.

Los tensioactivos sintéticos se destacan por su disponibilidad, bajo precio y amplias áreas de aplicación, mientras que los tensioactivos de fase biológica se destacan por sus beneficios ecológicos, amplio rango de sustratos disponibles y el aumento de la conciencia sobre productos denominados “eco friendly”. [18]

2.3.4 Implicaciones ambientales de los tensioactivos

A pesar del gran número de aplicaciones y de las numerosas ventajas que presentan los tensioactivos tanto en el ámbito industrial como económico y

sanitario, desde un punto de vista ambiental, éstos son considerados como un importante contaminante del medio acuático. Una vez utilizados en jabones y detergentes, estos compuestos llegan a las estaciones depuradoras a través de las aguas residuales urbanas e industriales y en determinados casos son vertidos directamente a las aguas superficiales. Durante el tratamiento de las aguas residuales, un elevado porcentaje de estos compuestos es eliminado mediante procesos aeróbicos de biodegradación y adsorción en el material particulado, mientras que los metabolitos generados y los tensioactivos no degradados son dispersados en los diferentes compartimentos ambientales (Ying, 2006).

En la Figura 5 se observan las posibles vías de emisión de detergentes al medio ambiente; aunque en muchos estudios se han encontrado altos porcentajes de biodegradación de tensioactivos usando procesos aeróbicos (Di Croacia, 1999) (Scott, 2000), dicha biodegradación puede inhibirse a concentraciones por encima de 50 mg/L debido a su toxicidad (Lechuga, 2013). Muchos de los tensioactivos no son biológicamente biodegradables y, dependiendo de su concentración, pueden ser muy perjudiciales para la fauna y flora de aguas superficiales.

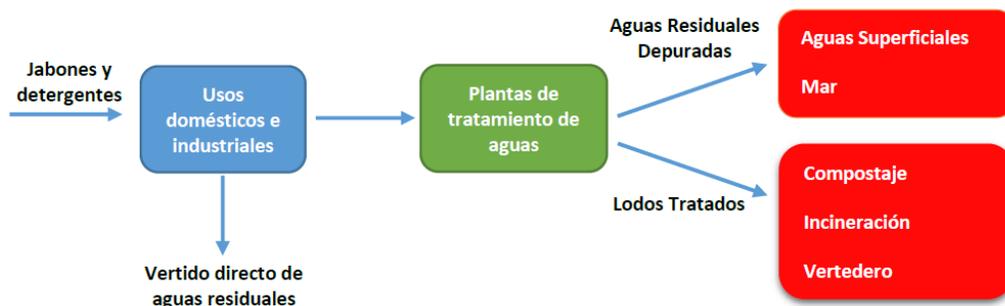


Figura 5: Vías de emisión de detergentes al medio ambiente. [18]

Los principales efectos atribuibles a los tensioactivos como consecuencia de su presencia en el medio acuático son:

1. Producción de espumas tanto en ríos como en estaciones depuradoras de aguas residuales.
2. Efectos indeseables sobre la aireación, coagulación y sedimentación en estaciones depuradoras de aguas residuales.

3. Pueden ser tóxicos para los microorganismos de lodos activados o biopelículas presentes en el tratamiento secundario de las estaciones de depuración de aguas residuales.
4. Contaminación de acuíferos (no es muy frecuente y suele ser consecuencia de otro tipo de contaminación más importante).
5. Producción de efectos tóxicos adversos sobre los organismos que habitan en el medio receptor. Algunos tensioactivos provocan la inhibición del crecimiento de algas incluso a concentraciones de 1mg/L, y las dosis tóxicas en peces suelen estar en el rango de 2 a 8 mg/L (Ledakowicz, 2005).
6. Provocan la disminución de la tasa de reoxigenación y del grado de oxigenación, que influye sobre la calidad del agua y la supervivencia de los organismos acuáticos, deteniendo la auto purificación del agua (Han, 2013).
7. Los productos de degradación de algunos tensioactivos pueden ser estrogénicos (Snyder, 2001; Snyder, 2003). Algunos estudios indicaron la presencia de peces que habitaban aguas abajo de las plantas de tratamiento de aguas residuales con importantes anomalías en la reproducción (Harries, 1996; Jobling, 1998).
8. Pueden generar residuos que al reaccionar con algunos compuestos presentes en el agua son tóxicos para el ser humano. Por ejemplo, casos de endometriosis o una disminución de la calidad del esperma pueden ser consecuencias (aunque aún sin confirmar) asociadas a la presencia de tensioactivos en el medio ambiente (Jurado, 2013). [18]

2.4 BIODEGRADABILIDAD EN EL MEDIO ACUÁTICO

La biodegradación constituye uno de los principales procesos de transformación de los compuestos xenobióticos en el medio acuático. Durante dicho proceso, los microorganismos utilizan dichos compuestos como fuente de energía (procesos catabólicos) y/o sustrato (procesos anabólicos) (Ying, 2006).

Los problemas medioambientales surgidos en la biodegradación de moléculas complejas, determinó la importancia de la distinción de diferentes tipos de biodegradabilidad, cuyo concepto está incorporado en la legislación vigente. Así, se distingue entre:

A. Biodegradación primaria se refiere a la que ocurre en el sustrato que permite la pérdida de las propiedades características de la molécula intacta. En el caso de

los tensioactivos, está relacionada con la pérdida de su capacidad para formar espuma o con la reducción de la tensión superficial.

B. Biodegradabilidad avanzada se alcanza cuando la molécula de sustrato se divide en segmentos más pequeños.

C. Biodegradación final, última o mineralización es la que, a través de una secuencia de ataques enzimáticos, reduce el sustrato a la estructura más simple posible. Bajo este término se engloban todos aquellos procesos realizados por agentes microbiológicos medioambientales que convierten la materia orgánica compleja en compuestos más simples que pueden ser utilizados como nutrientes y generar energía además de ser transformados en material inorgánico después de sufrir diferentes procesos químicos.

Cabe destacar que estos procesos se pueden llevar a cabo bajo diferentes niveles ambientales de oxígeno:

- Condiciones aerobias. El flujo de oxígeno excede a la demanda que la actividad bacteriológica pueda requerir.

- Condiciones anaerobias. Se pueden distinguir a su vez dos tipos de situaciones:

- * Aquellas donde la velocidad de consumo de oxígeno excede a la velocidad de difusión (condiciones anóxicas).

- * Aquellas donde el oxígeno es totalmente excluido (condiciones estrictamente anaerobias).

En el proceso de biodegradación de compuestos orgánicos intervienen numerosas variables tales como las características físico-químicas del medio (oxígeno disuelto, temperatura, pH, luz, concentración de nutrientes, etc.), las características físico-químicas del compuesto (estructura, solubilidad, concentración, etc.) y/o los microorganismos presentes (tipos, concentración, etc.).
[19]

2.4.1 Ensayos de biodegradación

Para medir o evaluar la biodegradabilidad se recurre a los ensayos de biodegradación. Los tres componentes esenciales en un ensayo de este tipo para tensioactivos son: el tensioactivo, el método analítico para seguir el curso de la biodegradación, y el agente biológico. Estos tres componentes se combinan en muy variadas formas para obtener los procedimientos de ensayo. Lo más importante en un ensayo de biodegradación es que sea un método biológicamente

correcto, que tenga en cuenta las propiedades especiales de los tensioactivos y que sea reproducible y adecuado para los trabajos de rutina.

Las normas UNE 55523:1990 (UNE 55523:1990) y UNE 55844:1991 (UNE 55844:1991), describen el procedimiento de ensayo de la biodegradabilidad de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos adoptando los requisitos que establecía la OCDE.

- **El ensayo estático o de selección (Screening Test):** consiste en un ensayo con un matraz abierto, es relativamente rápido y sencillo. Se considera un ensayo de aceptación y no de rechazo. En un principio se diseñó para la selección de tensioactivos aniónicos “blandos”.

- **El ensayo dinámico o de confirmación (Confirmatory Test):** está basado en la simulación de las condiciones existentes en una planta de depuración que opera mediante fangos activados. Es un ensayo que se usa para tensioactivos que no han superado el ensayo estático y permite confirmar o rechazar los resultados obtenidos en este ensayo.

El valor de biodegradación primaria para aceptar un tensioactivo se fijó en un 80% a los 19 días del ensayo (Reglamento CE Nº 648, 2004), y la cantidad de inóculo debe ser tal que un tensioactivo aniónico “blando” (Marlon A), como patrón se toma lineal alquilbenceno sulfonato, se degrade entre 90-95% en 14 días. El nivel de desaparición de un tensioactivo aniónico “duro” del tipo tetrapropilénbenceno sulfonato debe ser al menos del 35 % durante el tiempo de duración del ensayo. (UNE 55523:1990; UNE 55844:1991).

Existen otras metodologías de ensayo distintas basadas en el control de parámetros analíticos no específicos para seguir el curso de la biodegradación. Estas metodologías están recogidas en las denominadas “Guías de Ensayos” para la degradación y acumulación de compuestos tensioactivos que fueron elaboradas y recomendadas en 1981 (OCDE, 1981). Las metodologías desarrolladas fueron posteriormente incorporadas a las Directivas de la Unión Europea (CEE, 1973b; CEE, 1982a; CEE, 1982b).

Las guías de ensayos de la OCDE abarcan tres tipos de ensayos, que se realizan en fases sucesivas, para determinar: biodegradabilidad fácil, biodegradabilidad inherente, comportamiento en condiciones reales (ensayos de simulación)

A. Biodegradabilidad fácil (Ready Biodegradability): Son los llamados RBTs (Ready Biodegradability Tests). Están basados en parámetros de seguimiento de

la biodegradación no específicos tales como el carbono orgánico disuelto, consumo de oxígeno o producción de CO₂. Estos ensayos tienen en común con el ensayo estático que el tensioactivo es la única fuente de carbono y que éste se expone a una cantidad relativamente baja de biomasa microbiana.

Los ensayos recomendados para esta determinación son los siguientes:

- Ensayo estático o de selección modificado (Screening Test). Ensayo MITI modificado (I). Ensayo en reactor cerrado o botella cerrada (Closed Bottle Test). Ensayo de Sturm modificado. Ensayo AFNOR modificado

Si se utilizan estos ensayos puede considerarse que una sustancia es “fácilmente biodegradable” (Reglamento CE N° 648, 2004):

- Cuando la disminución de la materia activa, tras el ensayo, es superior al 80%. Cuando la disminución de algún otro parámetro no específico es superior al 60%, como son: COD (Carbono Orgánico Disuelto), DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), CO₂ (Dióxido de carbono).

B. Biodegradabilidad inherente (Inherent Biodegradability): Si alguna o todas las condiciones de los ensayos de biodegradabilidad fácil se suavizan, el ensayo pasa a denominarse “inherente biodegradabilidad”. Algunos de los factores que pueden incrementar la probabilidad de la degradación son: pre exposición del inóculo al compuesto ensayado, mayores densidades celulares, reinoculación, mayor duración del ensayo, etc.

En este grupo de ensayos se incluyen: Ensayo MITI modificado (II). Ensayo SCAS modificado (Semicontinuous Active Sludge). Ensayo de Zahn-Wellens modificado

Datos en torno al 20% de disminución de la materia activa tras el ensayo, pueden considerarse como evidentes de una biodegradación inherente primaria, y datos superiores al 70% en la disminución de parámetros no específicos (consumo de oxígeno y carbono orgánico disuelto) son indicativos de una biodegradación inherente total.

C. Pruebas de simulación: Dentro de este tipo de ensayos, encaminados a conocer el comportamiento de un tensioactivo en condiciones ambientales reales, cabe destacar: Ensayo del “Porous Pot”. Ensayo dinámico o de confirmación modificado (Confirmatory Test). Un tensioactivo, según este tipo de ensayos, es totalmente biodegradable en una EDAR con fangos activados, cuando su porcentaje de eliminación del carbono orgánico disuelto sea superior al 70%. [20]

Tabla 5: Lista de métodos para determinar la biodegradabilidad final (mineralización) de compuestos [21]

A. Métodos revisados de la OCDE (fácil biodegradabilidad)
301 A COD Die-Away
301 B Evolución en la Producción de CO ₂ (Test de Sturm modificado)
301 C Ensayo MITI ^c (I) (DBO)
301 D Ensayo en Reactor Cerrado (DBO)
301 E Ensayo estático de la OCDE Modificado (COD)
301 F Respirimetría Manométrica (DBO)
B. Métodos de ensayo de la Unión Europea (fácil biodegradabilidad)
C3 Ensayo estático de la OCDE modificado (COD)
C4 Ensayo AFNOR modificado (NF T90/302) (COD)
C5 Ensayo de Sturm modificado (CO ₂)
C6 Ensayo en reactor cerrado (DBO)
C7 Ensayo MITI ^c (I) modificado (DBO)
C8 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)
C. Métodos de la Organización Internacional para la Estandarización (ISO)^a
ISO 7827 Método mediante análisis de carbono orgánico disuelto
ISO 9408 Método mediante respirometría (demanda de oxígeno)
ISO 9439 Método mediante producción de CO ₂
ISO/CD 10,707 Método en reactor cerrado (aún sin implantar)
ISO/CD 10,634 Guía para sustancias insolubles
D. Métodos de la OCDE (inherente biodegradabilidad)
302 A Ensayo de lodos activos en discontinuo (SCAS) modificado (COD)
302 B Ensayo Zahn-Wellens-EMPA ^b modificado (COD o DQO)
E. Métodos de la Unión Europea (inherente biodegradabilidad)
Ensayo SCAS modificado
Ensayo Zahn-Wellens modificado
F. Métodos de la Organización Internacional para la Estandarización (ISO)^a
ISO 9887 Ensayo SCAS
ISO 9888 Ensayo Zahn-Wellens
G. Métodos de la OCDE (simulación)
303A Tratamiento aerobio de aguas residuales (COD)
H. Métodos de la Unión Europea (simulación)
Ensayo de simulación de lodos activos (COD)
I. Métodos de la Organización Internacional para la Estandarización (ISO)^a
ISO/TC147/SC5/WG4 N140 Ensayo de simulación de lodos activos (COD)

^a no se diferencia entre ensayos de fácil o inherente biodegradabilidad. ^b EMPA: Laboratorios Federales Suizos para el Ensayo e Investigación de Materiales. ^c MITI: Ministry of International Trade and Industry (Japón).

2.4.1.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA EL SEGUIMIENTO DE LA BIODEGRADACIÓN

Estas técnicas pueden hacer uso de propiedades físicas o químicas del propio tensioactivo o de sus intermedios de biodegradación. También es posible medir funciones relacionadas tales como la cantidad de oxígeno consumido o el CO₂ producido por los microorganismos. Cada uno de los métodos analíticos tiene ventajas para su aplicación, pero ninguno de ellos está exento de limitaciones. Muchos de estos métodos no son aplicables a concentraciones excesivamente pequeñas (0,1-10 mg/L), concentraciones de interés en investigación ambiental y en ensayos de biodegradabilidad.

→ *Métodos físicos o no específicos:*

Se basan en la medida de alguna propiedad física del sistema que contiene al tensioactivo, tales como la formación de espuma o la disminución de la tensión superficial. Se les denomina métodos no específicos por no distinguir entre los tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos.

→ *Métodos químicos o semiespecíficos:*

El principio de los métodos químicos consiste en la formación de un compuesto o complejo con el tensioactivo para extraerlo (por transferencia de fases o precipitación), seguido de una determinación colorimétrica o espectrofotométrica.

→ *Métodos físico-químicos o específicos:*

Son las técnicas instrumentales, basadas en la aplicación de técnicas físico-químicas, permiten distinguir entre los tensioactivos de una misma clase y determinar los diversos componentes (oligómeros, homólogos, isómeros). Las técnicas cromatográficas han resultado de gran utilidad por su selectividad, sensibilidad y versatilidad. Actualmente se utilizan una amplia variedad de técnicas analíticas como son: cromatografía de gases con espectrometría de masas, cromatografía líquida con detección UV (LC-UV), y con detección fluorescente (LC-FD), cromatografía de fluidos supercríticos, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear (RMN), electroforesis capilar con detección UV (CE-UV).

→ *Métodos metabólicos*

Algunas de estas técnicas son: DQO (Demanda Química de Oxígeno), DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) (técnicas de botella cerrada, respirometría), COD (Carbono orgánico Disuelto), CO₂, crecimiento bacteriano y toxicidad.

A continuación se cita en forma general algunos métodos utilizados para la determinación de la biodegradación primaria para tensioactivos iónicos y no iónicos.

Para los iónicos:

Azul de Metileno o MBAS (Sustancias activas al Azul de Metileno). El método del azul de metileno para tensioactivos aniónicos ha sido oficialmente adoptado en Europa (OCDE, 1976; CEE, 1982a).

Métodos cromatográficos: TLC (cromatografía de capa fina), GC (cromatografía gaseosa) y HPLC (cromatografía líquida de alta resolución).

Para los no iónicos:

Yoduro de Bismuto, BiAS o Método de Wickbold. Es el método oficial europeo (OECD, 1976; Reglamento CE N° 648, 2004) para análisis de tensioactivos no iónicos etoxilados en general, expresándose como contenido en BiAS (Sustancias activas al yoduro de bismuto).

Cobaltotiocianato o CTAS (Crabb, 1964).

Métodos cromatográficos: TLC (cromatografía de capa fina), GC (cromatografía gaseosa) y HPLC (cromatografía líquida de alta resolución).

Método propuesto por la American SDA (Matthijs, 1991).

Método europeo normalizado para la determinación de tensioactivos no iónicos (Matthijs, 1991).

Potasio picrato o PPAS.

Método colorimétrico del yodo/yoduro (Jurado, 2002).

Método de la antrona. Se utiliza una modificación del método de la antrona propuesto por Buschmann y col. (Buschmann, 1995) para el análisis de carbohidratos y por tanto idóneo para el análisis de alquilpoliglucósidos.

CAPITULO 1

3. TENSIOACTIVOS ANIÓNICOS

En el presente documento se aborda en general, una comparación teórica de la conveniencia en términos de biodegradación del uso de tensioactivos iónicos y/o no iónicos en la formulación de un producto detergente líquido lavavajillas manual con miras a obtenerlo de una alta biodegradabilidad, por tal motivo y con base a la bibliografía anteriormente mencionada, en éste capítulo se tratan las características, propiedades y demás temas concernientes a la familia de tensioactivos aniónicos, para dar una descripción que nos conduzca a un análisis pertinente.

Con el fin de ser mucho más objetivos se trabaja con el siguiente tipo de tensioactivo inmerso en esta familia: sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS).

3.1 OBTENCIÓN

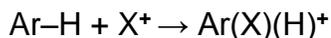
3.1.1 Sulfonación y sulfatación

Los productos sulfonados o sulfatados representan aproximadamente la mitad de la producción de surfactantes. Con pocas excepciones de menor importancia, se fabrican por sulfonación o sulfatación de alquil-bencenos, alfa-olefinas, y alcoholes con o sin grupos óxido de etileno. Los principales reactivos son el ácido sulfúrico, el óleum, el ácido clorosulfónico, y el trióxido de azufre desde hace dos décadas.

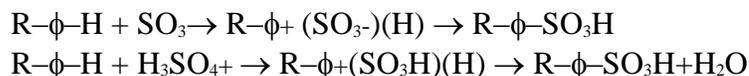
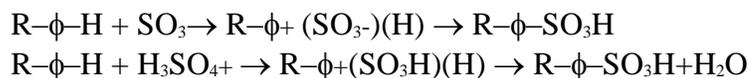
Mecanismos de sulfonación

Sustitución electrofílica sobre un aromático:

Se aplica a los alquil-bencenos, y se procede en dos etapas. Primero se produce un complejo sigma, el cual expulsa el protón en la segunda etapa.



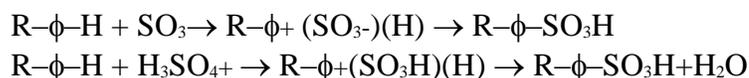
Donde X^+ es el electrófilo: SO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}^+$ ó SO_3H^+ según las condiciones de reacción la temperatura y la acidez del medio influyen la posición de la sulfonación. Sin embargo con alquilbencenos de cadena larga los efectos estéricos orientan la sustitución casi siempre en posición **para** respecto a la cadena alquil. Las reacciones pueden escribirse de diferentes formas según el medio.



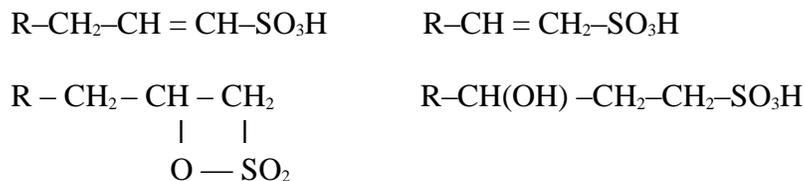
Adición sobre una olefina:

La reacción debe hacerse en presencia de trióxido de azufre o de un complejo concentrado de éste (óleum), ya que el ácido sulfúrico produce sulfatos. Dos mecanismos se han encontrado según los casos; uno con intermediario iónico, otro mediante radical libre.

El mecanismo iónico empieza por una adición electrofílica sobre el alqueno para producir un complejo iónico. Ya que el enlace C-S es muy estable, no se produce migración del grupo sulfonato, el cual está en extremidad de cadena según la regla de Markovnikov.

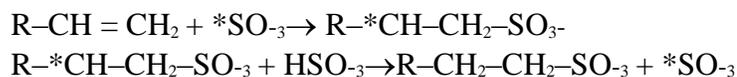


El complejo puede evolucionar, según las condiciones, para dar:



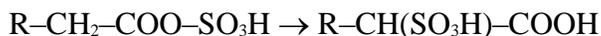
La sulfonación puede producirse de la misma forma con acetil sulfato (anhídrido acético/ácido sulfúrico) o ácido clorosulfónico (SO₃-HCl). Los ácidos insaturados como el ácido pueden también sulfonarse. Según las condiciones, el grupo ácido sulfónico sustituye el H del ácido, o un H en posición alfa del doble enlace. Con ésteres, se produce una adición sobre el doble enlace para producir sulfonatos, sulfatos o sulfosuccinatos.

La sulfonación puede también realizarse por un mecanismo que involucra un radical libre. Con bisulfato de amonio y con iniciador peracídico se obtiene la reacción:



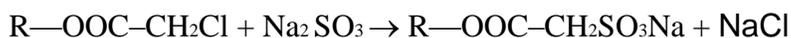
Sustitución sobre un carbono saturado:

Los ácidos grasos saturados con larga cadena reaccionan con el trióxido de azufre o el ácido clorosulfónico para producir un alfa-sulfoácido.



En presencia de un agente oxidante capaz de producir radicales por reacción fotoquímica (cloro, oxígeno), el dióxido de azufre puede combinarse con una parafina para producir un cloruro de sulfonilo RSO_2Cl o un perácido sulfónico.

La reacción de Strecker entre el ion sulfito y un cloroalcano permite también introducir un grupo ácido sulfónico sobre una parafina. Se calienta un bisulfito con el cloroalcano para producir el desplazamiento del cloro por sustitución nucleofílica S_{N2} . Esto permite sulfonar surfactantes con cadena polióxido de etileno, o grupos éster (por ejemplo alquil-1-sulfoacetato). [22]

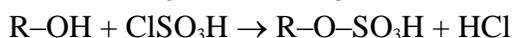
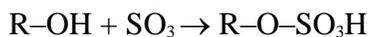
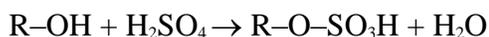


Mecanismo de sulfatación

La sulfatación o adición de un grupo sulfato se produce o bien sobre un doble enlace, o bien por esterificación de un alcohol.

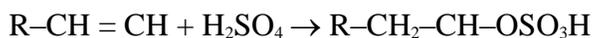
Esterificación de un alcohol:

Esta reacción se utiliza ampliamente para producir alcohol (éster) sulfato como el lauril sulfato, a partir de alcoholes derivado de ácidos grasos. La reacción puede producirse con trióxido de azufre, ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico (en laboratorio).



Adición sobre un doble enlace:

La adición de ácido sulfúrico sobre el etileno es la vía más utilizada para llegar al etanol sintético (por hidrólisis del éster). Con una alfa-olefina se obtiene el ácido alquil-1-sulfúrico.



Reacciones secundarias:

Varias reacciones secundarias pueden producirse, tales como:

- Producción de un éter.
- Deshidratación del alcohol (en particular un medio muy ácido).
- Oxidación del alcohol a aldehído o ácido.

Tecnología de la sulfonación-sulfatación

Problemas:

Hace unos 20 años se usaba principalmente el ácido sulfúrico y el óleum para sulfonar los alquilbencenos. Sin embargo se debe utilizar un exceso de ácido y por lo tanto el producto neutralizado (sulfonato) contiene una gran proporción de sulfato alcalino que no es más que un relleno. Se puede por supuesto lavar el ácido sulfónico con agua para remover el ácido sulfúrico libre, pero esto produce un problema de residuo ácido.

El ácido clorosulfónico reacciona estequiométricamente, pero produce un mol de HCl que también produce un problema de residuo ácido.

El trióxido de azufre gaseoso reacciona estequiométricamente, y en la práctica se requiere un exceso mínimo para asegurar una sulfonación cuantitativa de los alquil-bencenos, alfa-olefinas, alcoholes y ésteres grasos. El trióxido de azufre permite por lo tanto producir surfactantes con pocas sales inorgánicas y con muy alto porcentaje de materia activa. Sin embargo, el trióxido de azufre es extremadamente reactivo, y con el elevado calor de reacción puede también producir deshidrataciones que resultan en una coloración oscura del producto. Para evitar este problema, se han desarrollado varios procesos que eliminan el calor de reacción rápidamente y que diluyen el trióxido de azufre en una corriente de gas inerte. Típicamente se despoja un óleum con aire, o se usa la mezcla trióxido/aire residual de la oxidación catalítica del dióxido a trióxido en el llamado proceso de contacto.

Reactores:

Los diferentes procesos varían esencialmente en la forma de contactar el gas (trioxido de azufre/aire) con el hidrocarburo líquido, en el mezclado (intenso), en la remoción del calor de reacción, y en la protección de los productos para evitar la decoloración o la descomposición.

El proceso BALLESTRA se realiza en una serie de reactores que operan a la vez en cascada y en paralelo, con poderosos sistemas de enfriamiento. Consiste en contactar el trióxido con el hidrocarburo poco a poco.

La mayoría de los procesos (ALLIED, STEPAN, CHEMITHON, MAZZONI) usan un contacto a co-corriente entre una película líquida descendiente con una corriente de gas (trióxido/aire). El reactor se parece a un intercambiador de tubos y carcasa ubicado verticalmente. Los tubos a lo largo de cuya pared interna bajo la película está enfriado por un fluido denso en la parte externa para mejorar la transferencia. Mediante el proceso de co-corriente se evita la exposición del material ya sulfonado o sulfatado al trióxido fresco, y por lo tanto se reduce los problemas de descomposición de los productos.

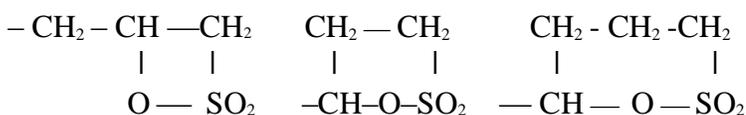
Recientemente se ha desarrollado un proceso de contacto rápido por atomización del hidrocarburo líquido en una corriente de trióxido y aire. Inmediatamente después del contacto se enfría la mezcla en un intercambiador de calor y se separan el gas y el líquido.

Neutralización:

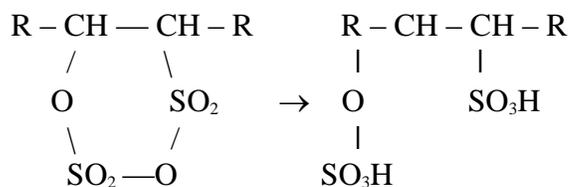
Los productos de sulfatación de alcoholes o etoxialcoholes son poco estables y deben neutralizarse inmediatamente después de la reacción. Se debe evitar zonas de bajo pH y alta temperatura, las cuales producirían la hidrólisis del éster-sulfato. Por eso se neutraliza en un sistema de gran capacidad, con reciclo y tanque enfriado; se produce una agitación intensa en el punto de adición de la solución alcalina, y se mantiene siempre una alta dilución con productos ya neutralizados, en presencia de un tampón a pH 7-8,5.

Con los ácidos alquil-benceno sulfónicos se forma generalmente una fracción de anhídrido; se completa la reacción adicionando hidrocarburo no-sulfonado a la mezcla saliendo del reactor que contiene anhídrido sulfónico y trióxido disuelto. Esta "digestión" se realiza en una cascada de reactores agitados que termina por una adición de agua para hidratar el anhídrido residual.

Con los sulfonatos de alfa-olefinas, se eliminan los problemas mayores con un tiempo de contacto muy corto en la reacción de sulfonación. Sin embargo, quedan siempre algunos subproductos de tipo éster de sulfona.

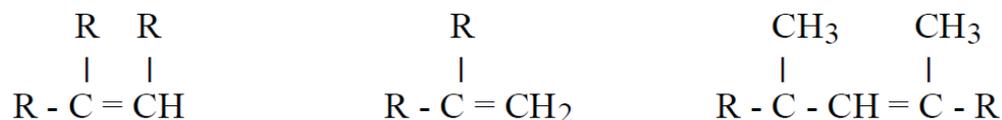


Los sulfonatos se hidrolizan en medio alcalino para producir monosulfatos de olefinas, hidróxi-monosulfatos, y en caso de adición de dos grupos sulfónicos, sulfato-sulfonato de olefina. [23]



3.2 Dodecil-benceno sulfonato: ABS y LAS

En el contexto de la industria de los surfactantes, el dodecil benceno sulfonatos no es una sustancia pura, sino una mezcla de compuestos alquil bencénicos con una cadena alquilo entre C10 y C15, la cual puede estar más o menos ramificada. Se llaman ABS (*alkyl benzene sulfonates*) los sulfonatos cuya cadena alquilo es cualquiera, es decir ramificada en la mayoría de los casos. Los ABS no son biodegradables fácilmente y se llaman también detergentes "duros". Los LAS (*linear alkyl benzene sulfonates*) son aquellos cuya cadena alquilo es lineal, o con muy poca ramificación. Estos son fácilmente biodegradables y se llaman detergentes "suaves". El agente principal de alquilación de las ABS es el tetrámero de propileno, el cual es en realidad una mezcla compleja de olefinas, con alta ramificación. Aún para un mismo peso molecular pueden existir numerosos isómeros:



La utilización de kerosene como agente de alquilación produce un alquilato relativamente ramificado, así como la pirólisis (craqueo térmico) del petróleo o de la lignina. La obtención de agentes de alquilación lineales requiere métodos particulares, o bien físicos, o bien esterosselectivos. El proceso Fisher-Tropsch (CO + H₂) produce olefinas poco ramificadas que se usan en Alemania y en África del Sur como base para LAS.

El proceso de oligomerización (del etileno) de Ziegler produce alfa-olefinas altamente lineales. Sin embargo el principio mismo de la policondensación resulta en una amplia distribución de pesos moleculares. El proceso es costoso y no se usa sino en casos particulares. La n-parafina puede separarse con tamices

moleculares o con el complejo de aducción con urea. Una vez separadas las n-parafina y ceras, se realiza un craqueo térmico para producir olefinas altamente lineales. Sin embargo el proceso de separación es costoso, y es a menudo parcial.

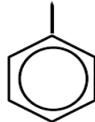
El proceso más utilizado para producir el alquilato de LAS consiste en seleccionar un corte de buena linealidad, eventualmente con una filtración sobre tamices moleculares, y producir una n-cloroparafina.

La cloración se realiza con una cantidad de cloro muy inferior a la estequiometría, para evitar las policloraciones. En vista de que el átomo de cloro aumenta considerablemente el peso molecular, es fácil separar las cloroparafinas y reciclar la fracción n-clorada. Las n-cloroparafinas pueden deshidroclorarse para producir una n-olefina directamente como agente de alquilación en una reacción de Friedel-Crafts.

Según la posición del doble enlace o del átomo de cloro, se obtienen varios isómeros, como por ejemplo:



4 - bencil n-dodecano



6 - bencil n-dodecano

La tendencia actual es usar el trióxido de azufre diluido como agente de sulfonación. Debido a impedimento estérico la sulfonación se hace en general en posición *para* de la posición del alquilato.

La neutralización se realiza en forma paulatina en aparatos previstos de sistemas de extracción del calor de reacción. Se usa en general el hidróxido de sodio en solución acuosa, lo cual hidroliza los anhídridos. Se utiliza también a veces el carbonato de sodio, el hidróxido de amonio o una etanolamina.

Se puede mejorar el color del sulfonato por blanqueo con hipoclorito de sodio o agua oxigenada, y luego estabilizarlo con pequeñas cantidades de amina o de úrea.

La pasta de sulfonatos puede usarse como tal en formulaciones líquidas, o transformarse en polvo en secadores de atomización. Los alquil benceno sulfonatos son sustancias muy solubles en agua en el rango de cadena C10-15. El máximo poder detergente y espumante corresponde a C12-C13 a temperatura

ambiente y C14 a 60°C. Las mezclas tienden a producir mejores detergentes pero es más difícil producir polvos, especialmente por la higroscopicidad de los sulfonatos de alto peso molecular. Los alquil-benceno sulfonatos en C9-12 se usan como humectantes, los C12-13 como detergentes y espumantes, los C15-18 como agentes tensioactivos y emulsionantes por ejemplo de polimerización, formulaciones pesticidas.

Los ABS son mejores emulsionantes y espumantes que los LAS, mientras que las propiedades detergentes son esencialmente idénticas.

Los alquil-bencenos sulfonatos tienen muchísimas aplicaciones como detergentes, espumantes, tensioactivos y emulsionantes. Fuera de los productos de uso doméstico se puede citar otras aplicaciones como la polimerización en emulsión, los concentrados agrícolas, los lodos de perforación, las espumas en cerámicas y cementos expandidos, los lubricantes para fibras textiles, los dispersantes de cal, los dispersantes de pigmentos en pinturas, la gelificación de hidrocarburos, los baños de galvanoplastia, los agentes anticorrosión, la recuperación mejorada del petróleo y la flotación de minerales. Ciertas sales de metales pesados se usan como detergente liposoluble para lava seco, como inhibidor de corrosión, o gelificador de grasa. [24]

3.2.1 Propiedades fundamentales

Como se hizo mención en la figura 2. los diferentes tipos de tensioactivos tienen diversidad de propiedades, pero son fundamentalmente dos: su capacidad de adsorberse (alteración de la tensión superficial, aumento de la humectabilidad y espumación) y su tendencia a asociarse para formar estructuras llamadas micelas (micelación y procesos de solubilización) dejando en claro que existen interrelaciones entre propiedades que favorecen o desfavorecen una u otra propiedad.

Cuando una molécula de tensioactivo se coloca en una interfase agua / aire o agua / aceite, ella puede orientarse de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras el grupo apolar se ubica fuera del agua, en el aire o en el aceite. Cuando una molécula de tensioactivo se ubica de forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe (situación (A) en la figura 6). La adsorción de un tensioactivo en una superficie produce en general una reducción de tensión superficial o interfacial, pero también interviene en los procesos de humectabilidad y espumación.

En cuanto a la propiedad de auto - asociarse puede decirse que las primeras moléculas de tensioactivos presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a emigrar hacia una interface y adsorberse en ella. La fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrofóbico, a saber la sustracción de la cola apolar del medio acuoso y la formación de un contacto más favorable con las partes apolares de otras moléculas de tensioactivo. Cuando la concentración de tensioactivo aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la sustracción del área interfacial y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada "Concentración micelar crítica" (CMC), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamada micelas (situación (B) en la figura 6) en las cuales el surfactante alcanza una posición energéticamente favorable.

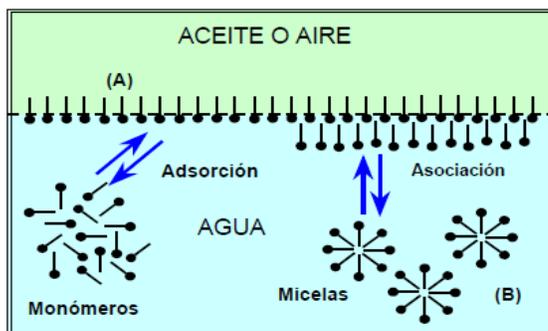


Figura 6: Propiedades de los tensioactivos: (A) adsorción y (B) asociación. [25]

La propiedad de tender a agregarse en solución en una interfase, conduce a micelización en soluciones acuosas y a películas superficiales estructuradas en la interfase. [25]

Las interacciones que desfavorecen la formación micelas son de dos tipos: las primeras, las que favorecen la solubilización monomolecular del tensioactivo en el agua, por efecto de solvatación del grupo polar: cuanto más polar sea este grupo, menor será la tendencia a formar micelas y por tanto mayor la CMC. El segundo tipo de interacciones que desfavorecen la formación de micelas son las de tipo electrostáticas, como las partes hidrofílicas de las moléculas asociadas en micelas. Si las fuerzas de repulsión electrostática son grandes, las moléculas no se acercan lo suficiente para que se produzcan las interacciones hidrófobas entre los grupos lipofílicos, por esta razón, los surfactantes iónicos forman micelas con mayor dificultad que los tensioactivos no iónicos.

3.2.1.1 Factores que afectan a la CMC de las especies tensioactivas

Estructura del tensioactivo: En primer lugar la CMC de un tensioactivo depende de su estructura. De la parte hidrofílica puede variar el tipo de grupo, su tamaño y concentración; de la parte lipofílica puede variar la longitud de la cadena hidrocarbonada y su ramificación.

Grupo lipofílico: En medios acuosos, la CMC decrece cuando el número de átomos de la cadena lipofílica del tensioactivo aumenta, esto debido a que las largas cadenas lineales tienden a doblarse sobre sí mismas y por lo tanto, disminuyen sus interacciones con el agua. Se ha reportado que la tendencia general para grupos lipofílicos lineales puede expresarse mediante la siguiente ecuación que describe una gráfica de la relación lineal entre logaritmo de la CMC en función del número de metileno.

$$\ln CMC = A - B \times N$$

Donde N representa el número de grupos $-CH_2-$ de la cadena lipofílica lineal, A es el intercepto de la línea con el eje de la ordenada ($\ln CMC$, cuando $N = 0$), que se ha reportado como una constante que depende del tipo de hidrófilo y B es la pendiente ($\Delta \ln CMC / \Delta N$), un factor de proporcionalidad cuyo valor depende del punto surfactante. La ramificación del grupo lipofílico incrementa el valor de la CMC ya que aumenta la solubilidad en agua

Grupo hidrofílico: Por otra parte, el tipo de grupo hidrofílico contra ion con factores determinantes para la CMC. Por ejemplo, la CMC de los surfactantes no iónicos es en general mucho más baja que la de los surfactantes iónicos que contienen cadenas lipofílicas equivalentes, debido a las repulsiones electrostáticas que presentan estos últimos. Los surfactantes aniónicos de cationes divalentes tienen una CMC más baja que aquellos cationes monovalentes, probablemente por el hecho de que tienen una menor ionización. [26]

3.2.1.2 Influencia de la concentración y la estructura del tensioactivo en la detergencia

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 solubilizando la suciedad. Aspectos importantes al respecto de 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 refiere la concentración del tensioactivo en el baño de lavado, como norma general, la detergencia aumenta con la concentración del tensioactivo y alcanza un valor máximo en los alrededores de la concentración micelar crítica (MANKOWICH, 1962. figura 7). 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 de la molécula (CARRION,1989).

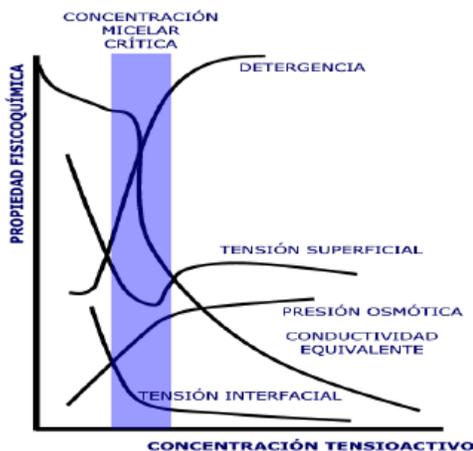


Figura 7: Efecto de la concentración de tensioactivo sobre las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones acuosas. [27]

Otros puntos importantes a considerar son los efectos de interacción entre el tensioactivo y suciedad, y entre dos o más tensioactivos. Estudios realizados por GINN et al. (1966) mostraron que para suciedades polares, los mejores 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 mucho más veces superior al alcanzado por sistemas formados por un único tensioactivo. [27]

3.2.1.3 Influencia de la dureza del agua en la detergencia

De forma general, la presencia de cationes polivalentes (sobre todo calcio y magnesio) provenientes de las propias aguas de lavado, de la suciedad y/o del sustrato 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 suciedad dispersas en el baño, provocando la floculación y redeposición de las mismas. (WOOLLATT 1985) destaca incluso la interferencia en la eliminación de ácidos libres presentes en la suciedad debido a la combinación de estos con los iones polivalentes.

Para evitar la pérdida de materia activa, se utilizan agentes que secuestran y/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 alcoholes etoxilados (DORADO, 1996). Así es evidente la presencia de una desfavorabilidad del LAS en términos de rendimiento detergente en comparación con tensioactivos no iónicos.

ARAI (1966) y COHEN et al. (1993) observaron la existencia de un valor de detergencia máxima asociado a un nivel de dureza cálcica en el agua, que a su vez varía con el tipo y concentración de del tensioactivo aniónico utilizado. Una vez alcanzado el máximo, la detergencia disminuye rápidamente. [28]

3.3 Biodegradación: Es un hecho demostrado que la ruta de biodegradación del LAS, conserva una serie de etapas en las que la pérdida de la actividad superficial en la secuencia bioquímica se corresponde con la pérdida de respuesta al método del azul de metileno para la determinación de tensioactivos aniónicos (Swisher 1963).

La labor de Swisher junto con las aportaciones de otro autores (Hammerston, 1956; Huddleston, 1963; Divo, 1980) han dado como resultado la posible ruta metabólica a través de la cual los microorganismos aerobios degradan y mineralizan los LAS. Esta ruta aparece recogida en la figura (8)

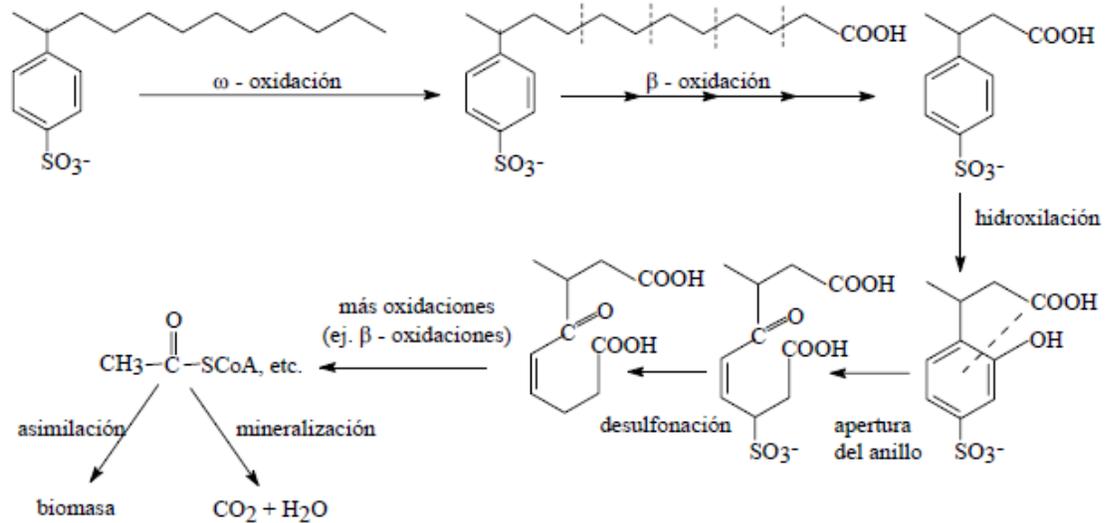


Figura 8: Esquema de la ruta de biodegradación aerobia del LAS.

En términos generales, se puede decir que el proceso es similar en el medio natural y en las plantas de tratamiento de aguas residuales, siendo posible distinguir los cuatro pasos fundamentales siguientes:

- Conversión de uno de los grupos metilos de la cadena alquílica un grupo carboxílico (ω -oxidación). (Hammerston 1956: Huddleston 1963).
- Acortamiento oxidativo de la cadena alquílica en dos unidades de átomos de carbono (β -oxidación).
- Escisión oxidativa del anillo.
- Ruptura del enlace carbono - azufre (C-S) con liberación del grupo sulfonato.

La ω y β -oxidación son las formas oxidativas predominantes en la biodegradación de la cadena, se identificaron diversos intermediarios como consecuencia de una combinación de estas oxidaciones, aunque no es la única ruta. Posteriormente se detectaron otras cinco vías de reacción diferentes a la propuesta anterior, las cuales se esquematizan a continuación.

- ω -oxidación con subsiguiente β -oxidación de la cadena alifática, pero no desulfonación ni degradación posterior.
- ω -oxidación con subsiguiente β -oxidación y simultánea desulfonación y escisión del anillo.

- Análoga al caso anterior pero acompañada por la reducción que supone la desulfonación. Así, en este caso, el fenilacetato es producido a partir del p-hidroxipentíalcanoato.
- α -oxidación seguida de β -oxidación y posterior desulfonación del anillo sin ataque a este.
- Si la cadena alquílica tiene un bajo número de átomos de carbono (< 4), la degradación comienza por el anillo bencénico por cualquiera de las rutas metabólicas citadas o, en algunos casos, por desulfonación reductiva del anillo.[29]

3.3.1 Relación entre estructura y biodegradabilidad

En el caso de los tensioactivos y otras moléculas orgánicas como los pesticidas, es ampliamente conocido el hecho de que una ligera modificación en la estructura de la molécula condiciona la susceptibilidad a la destrucción de esta en el medio ambiente (Alexander. 1994).

Es evidente que compuestos de corta vida son destruidos microbiológicamente, pequeñas alteraciones en la estructura química, tales como sustitución de un átomo, pueden alterar la adecuación de las moléculas como sustratos para el crecimiento o metabolismo de los microorganismos reinantes en el medio.

Debido a la enorme importancia económica de los tensioactivos y a su contribución al deterioro ambiental, si estos persisten en el medio ambiente, se han desarrollado numerosos estudios encaminados a establecer las características estructurales que gobiernan la susceptibilidad de estas moléculas para ser degradadas.

La biodegradación primaria de los diferentes homólogos del LAS (normalmente entre C_{10} y C_{13} , pero incluso entre C_6 a C_{16}), en general aumenta a medida que lo hace la longitud de la cadena alquílica (Swisher, 1987). De la misma forma, para los distintos isómeros, a medida que aumenta la distancia entre el grupo fenilo y el extremo metilo terminal de la cadena, la degradación es más rápida. Este efecto es conocido como el principio distancia (Swisher 1963).

Sin embargo hay excepciones a estas reglas generales, y parece ser que los factores determinantes de las velocidades relativas de degradación son complejos e interactivos (Perales, 2001). Entre ellos están:

- La concentración de los isómeros y homólogos del LAS.
- Los posibles efectos inhibitorios del LAS.

- La presencia de otros homólogos e isómeros.
- La concentración de sólidos en suspensión.
- El grado de aclimatación del inóculo

En la biodegradación de los tensioactivos aniónicos también hay que tener en cuenta un factor importante que es la ramificación de la cadena alquílica. (Hammerton 1965; 1956), sugirió después de diversos estudios con los alquilbencenos y alquil-sulfatos, que el factor más importante no solo es la velocidad, sino también en la extensión de la biodegradación, era la linealidad del grupo hidrófobo, y que la naturaleza química, además del modo de ataque a este grupo, eran solo factores de menor importancia, llegando a la conclusión que los tensioactivos lineales como el LAS eran fácilmente biodegradables mientras que los ramificados no.

De modo general, para tensioactivos aniónicos, en cuanto a la relación entre estructura química y biodegradación, es posible indicar las siguientes condiciones:

- La naturaleza del grupo hidrófilo no tiene excesiva importancia en la biodegradación. En igualdad de condiciones, los más biodegradables son los que poseen un grupo carboxílico seguido de los grupos sulfato y por último los del grupo sulfonato.
- Cuanto mayor sea la distancia entre el grupo sulfonato (si se trata de este grupo) y el extremo final de la cadena, mayor es la biodegradabilidad (principio distancia).
- El principal factor que determina la biodegradabilidad es la estructura hidrófobo. La biodegradabilidad está favorecida por un aumento de la linealidad del grupo hidrófobo, y deteriorada por su ramificación. Sin embargo, si la ramificación de la cadena está próxima al grupo hidrófilo, el tensioactivo es degradado a pesar de ser ramificado. Esto debido a que las bacterias atacan al tensioactivo empezando por el extremo opuesto al grupo hidrófilo. La destrucción de la cadena se paraliza cuando se llega a un carbono terciario. [30]

3.3.2 Ensayos de biodegradabilidad

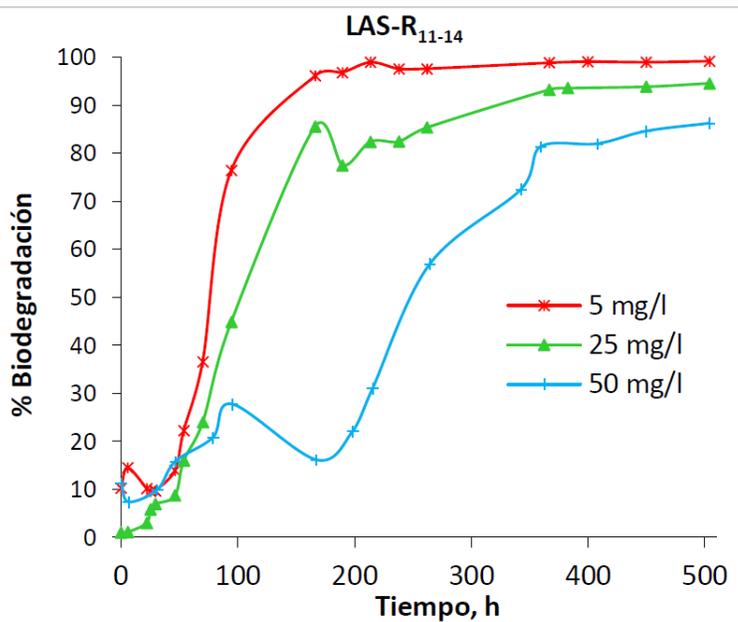


Figura 9: Resultados del ensayo estático de biodegradación. Influencia de la concentración inicial. [31]

Tabla 6: Ensayo estático de Biodegradabilidad para LAS. [32]

Tensioactivo:	LAS
Ensayo de Biodegradación:	ESTÁTICO
Medida de la concentración:	Método sustancias activas al azul de metileno
EXPERIMENTO: E-6	Concentración Inicial Tensioactivo, 5 mg/L
Tiempo, h	Conc, mg/L
0	4.38
24	3.89
48	3.91
120	0.28
145	0.06
168	0.07
289.5	0.06
311.5	-0.08
336	0.05
359.5	-0.06

Tabla 7: Ensayo estático de Biodegradabilidad para LAS. [33]

TENSIOACTIVO: LAS ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN: Método de Análisis Simplificado para Determinación de Sustancias Activas al Azul de Metileno MEDIDA DE LA BIOMASA: Recuento de UFC Identificación: L1, L2, L3 Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital								
Conc. inicial: 5 mg/L			Conc. inicial: 25 mg/L			Conc. inicial: 50 mg/L		
Tiempo, h	Conc., mg/L	Biomasa, UFC/ml	Tiempo, h	Conc., mg/L	Biomasa, UFC/ml	Tiempo, h	Conc., mg/L	Biomasa, UFC/ml
0.00	4.48	1512.500	0.00	29.83	1600	0.00	44.33	72
5.70	4.27	1422.500	4.50	27.89	15550	6.50	46.31	--
21.92	4.48	1977.500	20.50	27.38	22200	26.50	--	200
25.20	4.51	--	28.50	25.15	33.325	31.00	52.71	1700
29.50	4.51	3180	46.50	23.80	13850	46.50	42.11	78000
46.20	4.30	7650	53.00	23.40	176000	54.50	--	110500
53.75	3.88	7000	70.50	22.40	2800	78.75	39.61	245250
70.00	3.16	7000	93.50	22.26	103500	95.25	36.13	305500
94.50	1.17	30000	166.50	7.79	835000	167.50	41.94	--
166.25	0.19	18000	189.50	5.54	2705000	198.50	38.94	715500
189.75	0.15	3500	213.50	5.85	2970000	215.50	34.51	--
213.80	0.05	4000	237.50	4.12	1657500	264.50	21.54	--
238.25	0.12	5000	334.50	1.42	--	342.75	13.75	720250
262.25	0.11	--				359.50	9.32	364250
336.75	0.05	--				408.00	9.01	--

Los LAS son uno de los tensioactivos más estudiados en los últimos años, sobre todo en aspectos relacionados con su biodegradabilidad primaria y total. Alguno de los motivos por los que los LAS han alcanzado tanta importancia son, entre otros: la preocupación acerca de que el anillo bencénico de la molécula pueda ser biorresistente y acumularse en el agua, y por lo tanto que el compuesto no sea totalmente biodegradable, y además el elevado volumen que este tensioactivo alcanza en el medio natural.

En la Tabla 8 se recogen los resultados obtenidos por diversos autores para ensayos de fácil biodegradabilidad. El porcentaje de biodegradación se ha calculado midiendo la concentración de tensioactivo residual como MBAS. [34]

Tabla 8: Algunos resultados de biodegradación de LAS en ensayos con medio sintético y bajas concentraciones de inóculo (Perales, 2001). [34]

Compuesto	S ₀ (mg/L)	% Biodeg.	t, días	Referencia
LAS	5	100*	7	<i>Swisher (1966)</i>
JNQ sulfonato	15	90-97	10	<i>Painter (1978)</i>
JNQ sulfonato	20	75	8	<i>Brown (1976)</i>
Marlon A	20	99 93	28 7	<i>Brown (1976)</i>
LAS	5	100	21	<i>Sengul (1980)</i>
LAS	(2 - 5)	91 96	5 10	<i>Hrsak (1981)</i>
C ₁₂ -LAS	30	95	5	<i>Kravetz (1982)</i>
C ₁₃ -LAS	30	95	28	<i>Kravetz (1982)</i>
LAS	5.5	95	28	<i>Gerike (1987)</i>
LAS	32	99	4	<i>Boatman (1986)</i>

*sin adición de inóculo en medio no esterilizado. Marlon A: mezcla comercial de homólogos de LAS. [34]

Incluso en ausencia de inóculo, (Swisher, 1966) encontró que el 100% de MBAS fue eliminado en 7 días con una concentración inicial de LAS de 5 mg/L, solo con los microorganismos que puedan pasar al reactor provenientes de la atmósfera. Los grados de biodegradación más elevados (99% en 4 días) se deben probablemente a la pre aclimatación del inóculo y a que la concentración de éste es mucho más elevada que para el resto de ensayos.

El LAS se ha empleado en la investigación como patrón blando en los ensayos de biodegradación realizados por sus características de biodegradabilidad. Solo se han aceptado como válidos aquellos ensayos en los que la biodegradación del LAS ha sido mayor del 90% a los cinco días, (UNE 55-844-91).

Para el estudio de la biodegradación primaria del LAS se modificó la concentración inicial del ensayo. Los valores de concentración estudiados fueron: 5 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L y 100 mg/L. El seguimiento de la biodegradación se realizó aplicando el método simplificado de análisis para determinación de tensioactivos aniónicos (MBAS).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 10. Donde, para su comparación, la concentración de tensioactivo se ha expresado como tanto por ciento de tensioactivo residual. Se observó que durante el periodo de aclimatación de los microorganismos existía un ligero aumento de la concentración de tensioactivo debido su acumulación en la interface, fenómeno que intentó reducirse al mínimo agitando enérgicamente la disolución de tensioactivo antes de proceder a la toma de muestra.

A medida que se incrementa la concentración de tensioactivo se requiere un mayor tiempo para conseguir el mismo nivel de biodegradación; a concentraciones de tensioactivo bajas, hasta 25 mg/L, se produce una rápida biodegradación aproximadamente a los 2 días del ensayo; para concentraciones mayores, 50 mg/L, el proceso de biodegradación es más lento y se requiere un mayor tiempo de adaptación de los microorganismos al medio (8 días). En experimentos realizados a 100 mg/L, durante 9 días no se observó biodegradación alguna.

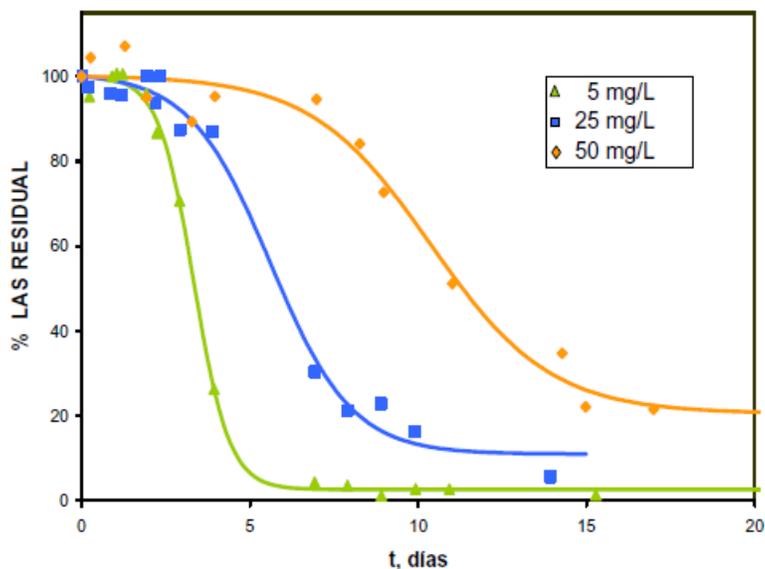


Figura 10: Perfiles de biodegradación del LAS a 5, 25 y 50 mg/L. [34]

En la Tabla 9. Se presentan los parámetros característicos de los perfiles de biodegradación. Para este tensioactivo se observa un mayor tiempo de adaptación de los microorganismos, lo que motiva que la biodegradabilidad alcanzada a las 50 horas sea mucho más baja que para los tensioactivos no iónicos etoxilados. El $t_{1/2}$ y V_M determinan una disminución de la velocidad de biodegradación y la concentración de tensioactivo residual aumenta con la concentración del tensioactivo ensayada.

Tabla 9: Parámetros característicos de los perfiles de biodegradación para el LAS. [34]

S_0 , mg/L	t_T , h	B, %	t_L , h	$t_{1/2}$, h	V_M , %/h	S_R , mg/L
5	366.75	18	38.50	78.23	0.710	0.098
25	334.50	5	96.23	142.74	0.342	1.426
50	408.00	17	182.61	251.44	0.214*	9.167

(*) Calculada para un valor de biodegradación del 60%

Durante los ensayos de biodegradación también se estudió el crecimiento de microorganismos junto con los perfiles de biodegradación primaria. El número de microorganismos viables se obtuvo mediante recuento heterótrofo en placa, expresándose el resultado como unidades formadoras de colonias por ml (UFC/ml). En la Tabla 10 se muestran los parámetros característicos de las curvas de crecimiento para las concentraciones estudiadas.

Tabla 10: Parámetros característicos de las curvas de crecimiento para el LAS. [34]

S_0 , mg/L	X_0 , UFC/ml	UFC/ml _{max}	k , h ⁻¹	Y_{ap} , UFC/g sustrato
5	$1.51 \cdot 10^3$	$3.00 \cdot 10^4$	0.031	$2.23 \cdot 10^4$
25	$1.60 \cdot 10^4$	$2.97 \cdot 10^6$	0.026	$1.38 \cdot 10^5$
50	72	$7.16 \cdot 10^5$	0.013	$8.39 \cdot 10^4$

La Figura 11 muestra las curvas de crecimiento de los microorganismos a las tres concentraciones estudiadas junto con sus perfiles de biodegradación correspondientes. Se observa que las curvas de crecimiento tienen forma de campana, con una fase de latencia, una etapa de crecimiento exponencial que

alcanza su máximo justo cuando finaliza la etapa de degradación del tensioactivo, para continuar una disminución exponencial cuando no hay más sustrato disponible. Nuevamente se pone de manifiesto que el sustrato, que es la única fuente de carbono disponible, soporta el crecimiento de los microorganismos y que cuando no hay más sustrato se produce una disminución de la población inicial. [34]

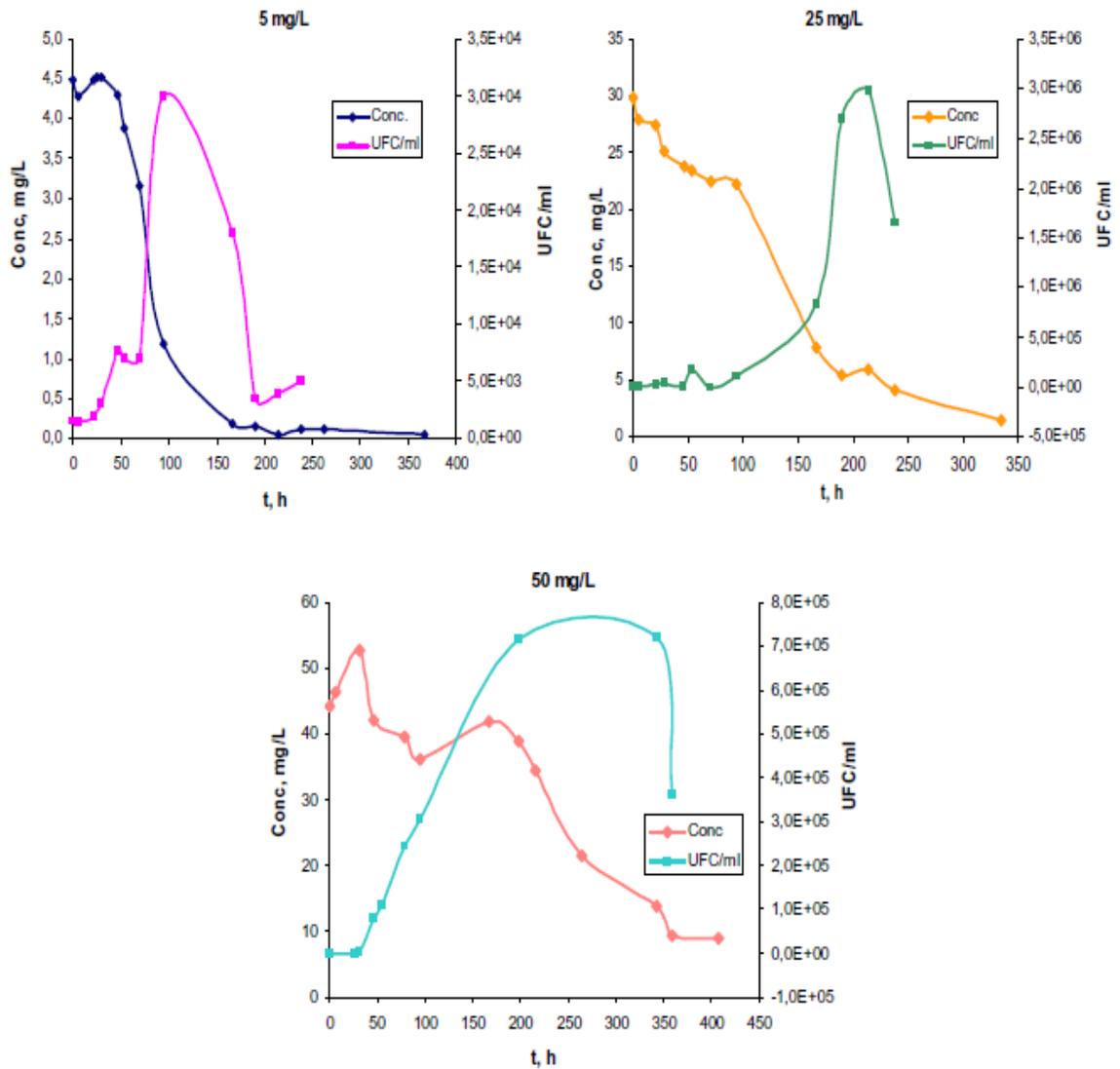


Figura 11: Curvas de crecimiento de microorganismos y perfiles de biodegradación primaria para el LAS a diferentes concentraciones iniciales de ensayo. [34]

3.4 TOXICIDAD

Existen muchos tipos de bioensayos válidos para establecer los niveles de toxicidad de los compuestos en organismos acuáticos, pero una gran parte de ellos conllevan mucho tiempo y no son rutinariamente aplicables. Además, el uso de organismos superiores como especies de ensayo puede ser éticamente indeseable. Por tanto existe la necesidad de sustituir los ensayos de toxicidad aguda con peces por otros ensayos más efectivos.

Aunque muchos bioensayos con microorganismos han sido descritos, la mayoría de los ensayos con bacterias se basan en medidas de luminiscencia, debido a que es una manera rápida, reproducible y simple de usar, no causa problemas éticos y es rentable (Farré, 2001). Características como la velocidad, fiabilidad y normalización de los resultados de toxicidad obtenidos a partir de bioensayos con bacterias luminiscentes los hacen ideales para obtener datos de toxicidad, los cuales pueden ser comparados y estudiados estadísticamente para establecer correlaciones entre toxicidad y estructura química y/o diferentes propiedades de los compuestos ensayados. Los ensayos que emplean bacterias luminiscentes están ganando una amplia aceptación para la determinación rápida y simple de la toxicidad de compuestos químicos en aguas superficiales y residuales, así como en extractos sólidas. Esto explica el hecho de que junto a los ensayos con *Daphnias*, estén aprobados como bioensayos para caracterizar residuos peligrosos, ya que el ensayo con *Daphnia magna*, es también un modelo de laboratorio simple y sensible para predecir estudios de toxicidad (Sandbacka, 2000).

De forma general, el uso de los datos de toxicidad se ha extendido a invertebrados y peces, considerándolos más importantes y representativos que los ensayos de toxicidad con productores primarios, siendo los primeros los más sensibles a los tóxicos. Sin embargo, algunos estudios (Rand, 1995) han mostrado que en ciertos casos, las plantas son mucho más sensibles, por ejemplo en ensayos con metales, efluentes industriales, pesticidas, y tensioactivos catiónicos.

Los ensayos de ecotoxicidad con bacterias luminiscentes, *Daphnia magna*, y microalgas se han aplicado a diferentes tensioactivos. La toxicidad de los tensioactivos se ha medido mediante el ensayo LumiStox® de acuerdo a la Norma UNE-EN ISO 11348-2 (UNE-EN-ISO 11348-2), en el que se usan bacterias luminiscentes de la cepa *Vibrio fischeri* como organismo de prueba, el ensayo de 24 h de inmovilización de *Daphnia magna* de acuerdo a la Norma UNE-EN-ISO 6341

(UNE-ENISO 6341) y usando el ensayo de 72 h inhibición del crecimiento para micro algas *Selenastrum capricornutum*. [35]

Los resultados indican que *Vibrio fischeri* es más sensible a los efectos tóxicos originados por AKYPO® y LAS-R11-14 que *Daphnia magna* y micro algas.

3.4.1 Ensayos de toxicidad aguda

Se han realizado tres ensayos de toxicidad: el ensayo LumiStox® 300 en el que se emplean

Bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri*, el ensayo de 24 h inmovilización de microcrustáceos de agua dulce *Daphnia magna* y el ensayo de 72 h de inhibición del crecimiento con micro algas *Selenastrum capricornutum*.

3.4.1.1 Resultados

La concentración inicial de tensioactivo estuvo entre 100 y 500 mg/L, dependiendo del tensioactivo ensayado. Para el sistema LumiStox®, los valores iniciales de intensidad luminosa fueron corregidos por un factor que tiene en cuenta la disminución natural de la intensidad luminosa, incluso en ausencia de tóxico.

$$f_k = \frac{I_t(0)}{I_0(0)} \quad \text{Ecuación 1}$$

$I_0(0)$ e $I_t(0)$ representan las lecturas de la intensidad luminosa en el vial de concentración 0 a tiempo 0 y t.

El porcentaje de inhibición (efecto de inhibición) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$H_t = \frac{(I_{0t}(c) - I_t(c))}{I_{0t}(c)} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

$$I_{0t}(c) = f_k I_0(c) \quad \text{Ecuación 3}$$

Con f_k siendo la media del factor de corrección de las muestras de control, e $I_0(c)$ and $I_t(c)$ las lecturas de la intensidad luminosa en el vial de concentración c a tiempo 0 y t . [36].

La función Gamma, la proporción entre la intensidad de luz pérdida por la solución de bacterias y la restante después de la exposición a muestra de tóxico, se puede determinar mediante la ecuación:

$$\Gamma = \frac{\overline{H_t}}{100 - \overline{H_t}} = \frac{f_k \cdot I_0(c) - I_t(c)}{I_t(c)} \quad \text{Ecuación 4}$$

De los resultados obtenidos, se puede deducir una relación lineal entre la función Γ y la concentración de tensioactivo utilizada, de la siguiente forma:

$$\text{Log}(c) = b \cdot \text{Log} \Gamma + \text{Log}(a) \quad \text{Ecuación 5}$$

La Figura 12 muestra un ejemplo de la linealización para EC-R12-14E10. Los valores para EC20 y EC50, expresados en mg/L, son las concentraciones de tensioactivo que inhiben el 20% y 50%, y se calculan dando a Γ los valores de 0.25 y 1 respectivamente. En la Tabla 11 se muestra los resultados para los tensioactivos estudiados en orden de toxicidad decreciente, para tiempos de incubación de 15 y 30 min. [36]

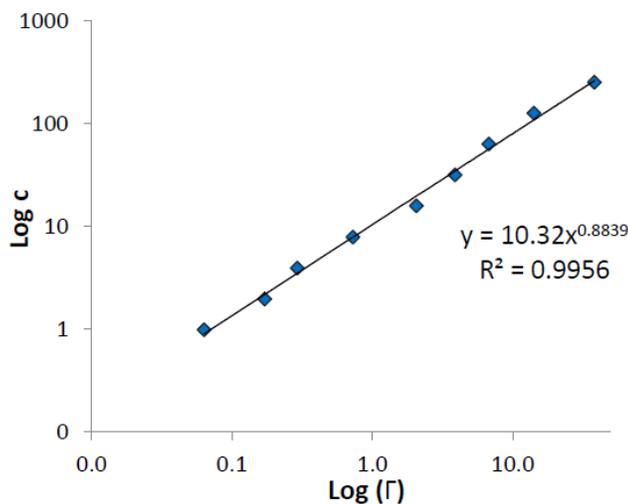


Figura 12: Relación lineal entre la función Γ y la concentración de acuerdo a la Ecuación e [36]

Tabla 11: Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri* para el LAS [38]

TENSIOACTIVO: LAS MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación de la inhibición mediante LUMISTox ORGANISMO DE PRUEBA: Photobacterium phosphoreum de la cepa <i>Vibrio fischeri</i> Identificación: T9							
Concentración inicial: 100 mg/L							
Tiempo de incubación: 15 min				Tiempo de incubación: 30 min			
Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$	Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$
1170.00	1208.00	0.00	--	1170.00	1091.00	0.00	--
1174.00	1305.00	-7.66	-0.071	1174.00	1288.00	-17.65	-0.150
1149.00	1296.00	-9.25	-0.085	1149.00	1276.00	-19.09	-0.160
1179.00	1287.00	-5.73	-0.054	1179.00	1240.00	-12.79	-0.113
1174.00	1207.00	0.42	0.004	1174.00	1133.00	-3.50	-0.034
1181.00	1178.00	3.39	0.035	1181.00	1099.00	0.20	0.002
1156.00	1071.00	10.27	0.114	1156.00	994.90	7.70	0.083
1138.00	870.90	25.88	0.349	1138.00	764.40	27.97	0.388
1171.00	691.00	42.85	0.750	1171.00	579.10	46.97	0.886
1192.00	532.10	56.76	1.313	1192.00	448.70	59.63	1.477
fc= 1.03				fc= 0.93			

Tabla 12: Datos de toxicidad aguda para los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS en ensayo con *V. fischeri* (valores EC50 y EC20 en mg/L)[36]

Los valores de IC50 a las 24 horas para el ensayo con *D. magna* se calcularon

Tensioactivo	EC ₂₀ (15 min)	EC ₅₀ (15 min)	EC ₂₀ (30 min)	EC ₅₀ (30 min)
EC-R ₁₂₋₁₄ E ₃	0.42	3.58	1.90	4.74
EC-R ₁₂₋₁₄ E ₁₀	4.51	14.18	4.39	15.19
LAS-R ₁₁₋₁₄	9.41	27.58	8.29	26.50
EC-R ₈ E ₈	22.93	134.59	36.44	181.65

mediante regresión lineal después de transformar las curvas de dosis-respuesta mediante la transformación logarítmica de la concentración (Figura 13). En la

Tabla 13 muestra en orden decreciente de toxicidad, los valores de IC50 a las 24 h para el ensayo con *D. magna*, para los tres tensioactivos estudiados.

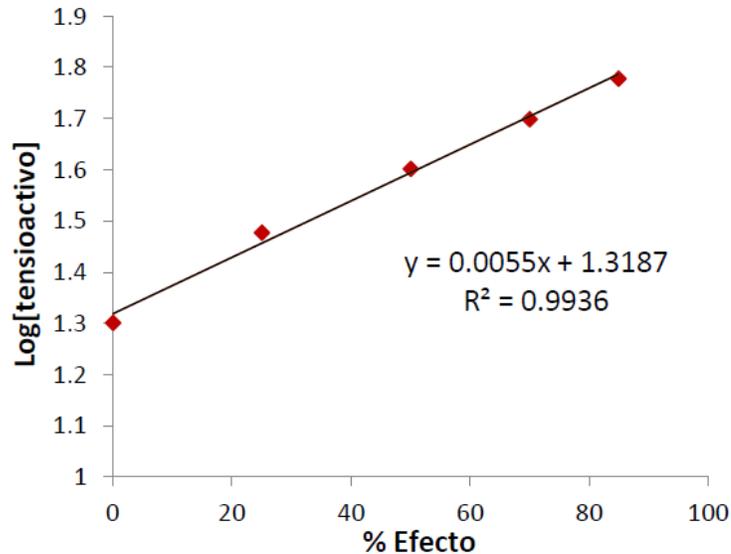


Figura 13: Relación lineal entre el % de efecto y la concentración para el ensayo con *D. magna*

Tabla 13: Datos de toxicidad aguda para derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS en el ensayo con *D. magna* (valores de IC50 en mg/L) Tensioactivo IC50

Tensioactivo	IC ₅₀
EC-R ₁₂₋₁₄ E ₃	3.478
LAS-R ₁₁₋₁₄	10.69
EC-R ₁₂₋₁₄ E ₁₀	18.74
EC-R ₈ E ₈	120.95

Los valores EC50 para los ensayos con micro algas se calcularon mediante regresión lineal basada en la curvas dosis-respuesta (Figura 14). La Tabla 14 muestra en orden decreciente de toxicidad los valores de EC50 para los ensayos con micro algas realizados para los tres tensioactivos estudiados.

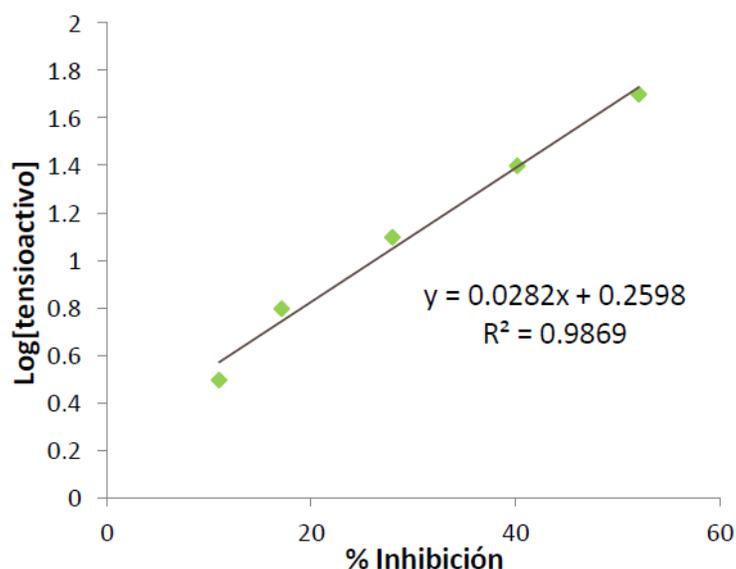


Figura 14: Relación lineal entre en % de inhibición y concentración para los ensayos con *S. capricornutum*

Tabla 14: Datos de toxicidad aguda para los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS en el ensayo con *S. capricornutum* (valores de EC50 en mg/L)

Tensioactivo	EC ₅₀
EC-R ₁₂₋₁₄ E ₃	7.08
EC-R ₁₂₋₁₄ E ₁₀	26.01
EC-R ₈ E ₈	76.26
LAS-R ₁₁₋₁₄	151.07



Los datos presentados en las Tablas 11, 12,13, y la Figura 15 muestran que las bacterias *Vibrio fischeri* son más sensibles a los efectos tóxicos de los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS que *D. magna* y micro algas, como también obtuvo García y col. (García, 1997) para los tensioactivos no iónicos alquilpoliglucósidos.

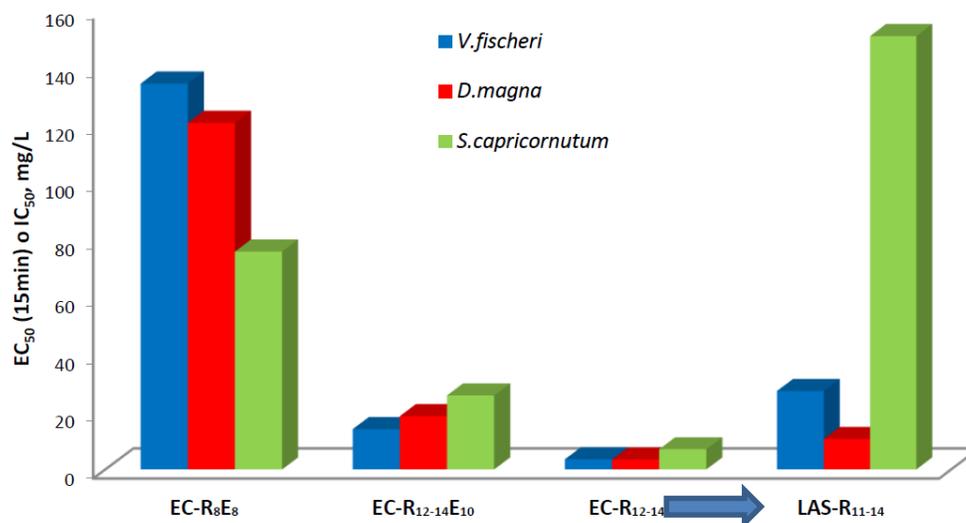


Figura 15: Toxicidad para derivados de ácidos alquil éter carboxílicos y LAS con *V. fischeri*, *D. magna* y micro algas

En los resultados se puede apreciar que la toxicidad es más baja para los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos de menor longitud de cadena alquílica. El grado de etoxilación (E) tiene el efecto contrario; cuanto mayor es el grado de etoxilación menor es la toxicidad. La relación entre la toxicidad de LAS- R11-14 y los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos depende del ensayo empleado. Con las bacterias luminiscentes *V. fischeri*, solo el EC-R8E8 es menos tóxico que el LAS-R11-14. Para *D. magna* EC-R8E8 y EC-R12-14E10 son menos tóxicos que el tensioactivo LAS-R11-14. Sin embargo, para el ensayo con micro algas, el LAS-R11-14 presenta la menor toxicidad. De hecho, como se aprecia en la Figura V.24 es el tensioactivo con los valores de toxicidad más dispersos.

Guilhermino y col. (Guilhermino, 2000) establecieron 0,22 mg/L como el valor límite para los ensayos *D. magna*. Por tanto, en vista de los resultados (Tabla V.7), todos los tensioactivos estudiados presentan un valor aceptable de toxicidad.

Los valores de toxicidad para los tres derivados de ácidos alquil éter carboxílicos de nombre comercial AKYPO® y para el bien conocido LAS han sido determinados usando tres ensayos de toxicidad: el ensayo 24 h de inmovilización para *D. magna*, el LumiStox® 300 con bacterias luminiscentes *V. fischeri* y el ensayo 72 h de inhibición del crecimiento con micro algas *S. capricornutum*. Los resultados obtenidos indican que *V. fischeri* es el más sensible a los efectos tóxicos de los tensioactivos estudiados que *D. magna* y micro algas. La influencia de la estructura de los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos es de modo que la toxicidad es menor para los de cadena alquílica más corta y de mayor grado de

etoxilación. La relación entre la toxicidad del LAS y la de los éteres carboxílicos depende del ensayo realizado, ya que el LAS presenta resultados de toxicidad muy dispersos. De acuerdo con Guilhermino y col. (Guilhermino, 2000) y los resultados obtenidos para *D. magna*, todos los tensioactivos estudiados presenta una toxicidad aceptable. [36]

3.4.2 Toxicidad del tensioactivo durante el proceso de biodegradación

Durante el proceso de biodegradación del tensioactivo se analizó la evolución de la toxicidad de los metabolitos generados. Los resultados obtenidos para este caso se determinaron como la dilución de la muestra, (expresada en tanto por ciento, D50) que produce una inhibición del 50%, unidades Equitox/m³. Esta forma de expresar la toxicidad presenta la ventaja de que su valor es mayor cuanto mayor es la toxicidad de la muestra. En estos casos la toxicidad de la muestra se calcula a partir de la expresión: [37]

$$TU = \frac{1}{D_{50}(\%)} 100, \text{Equitox/m}^3 \quad \text{Ecuación 6}$$

Para determinar la toxicidad de los tensioactivos durante el ensayo estático de biodegradabilidad se determinó la inhibición de la luminiscencia emitida por las bacterias marinas luminiscentes de la cepa *Vibrio fischeri* en contacto con el tóxico, en función del tiempo de duración del ensayo.

Tabla 15: Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el LAS a 25 mg/L [39].

TENSIOACTIVO: LAS ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación del porcentaje de inhibición Identificación: TB15 Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital						
Concentración inicial: 25 mg/L						
Tiempo de incubación: 15 min						
t, horas	I₀ blanco	I_t blanco	I₀ muestra	I_t muestra	f_k	% Inhibición
5.750	1647.00	2036.00	1725.50	1774.00	1.236	16.832
29.500	1647.00	2036.00	1705.50	1728.00	1.236	18.041
94.500	2158.00	2005.00	2183.00	1791.00	0.929	11.698
189.750	1879.00	2112.00	1930.00	1983.00	1.124	8.578
262.250	2058.00	2112.00	2120.00	1974.00	1.030	9.650

Tabla 16: Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el LAS a 50 mg/L [39]

TENSIOACTIVO: LAS ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación del porcentaje de inhibición Identificación: TB16 Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital						
Concentración inicial: 50 mg/L						
Tiempo de incubación: 15 min						
t, horas	I₀ blanco	I_t blanco	I₀ muestra	I_t muestra	f_k	% Inhibición
0.000	1331.00	1880.00	1347.00	1267.00	1.412	33.406
6.500	1331.00	1880.00	1401.00	1266.34	1.412	36.062
31.000	1331.00	1880.00	1379.00	1313.00	1.412	32.590
78.750	1480.00	1774.00	1500.00	1178.00	1.198	34.481
95.250	1846.00	2253.00	1884.00	1434.00	1.220	37.635
167.500	1846.00	2253.00	1874.00	1502.50	1.220	34.306
198.500	1846.00	2253.00	1860.00	1508.00	1.220	33.556
359.500	1846.00	2253.00	1820.00	1961.00	1.220	11.689

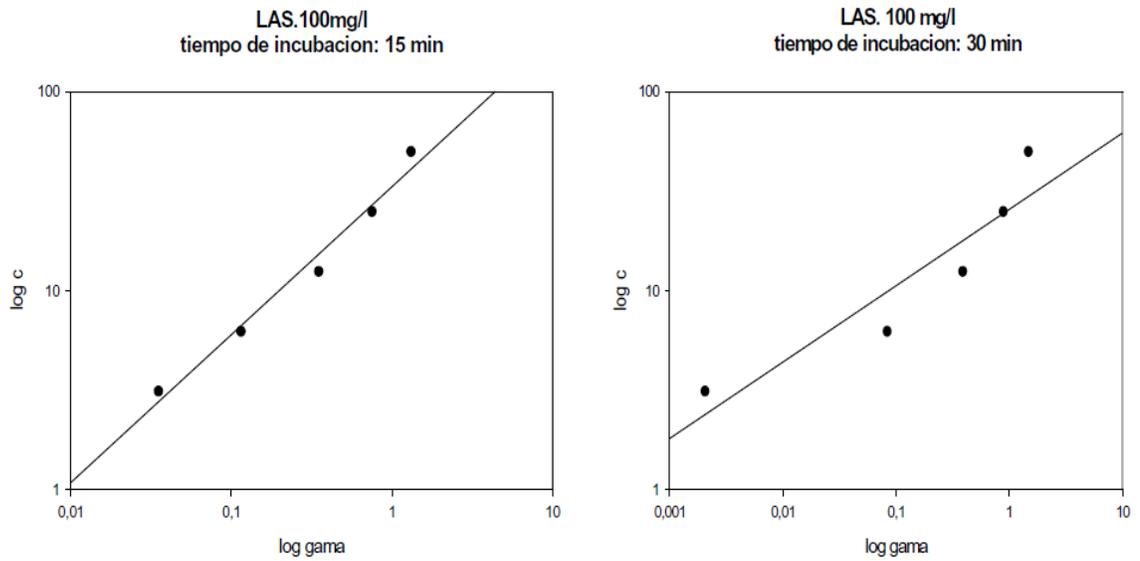


Figura 16: Linealización entre la función gamma y la concentración para diferentes tensioactivos. [40]

Tabla 17: Valores de EC₂₀ y EC₅₀ en mg/L para distintos tensioactivos.[40]

TENSIOACTIVO	EC ₂₀ (15 min)	EC ₅₀ (15 min)	EC ₂₀ (30 min)	EC ₅₀ (30 min)
FINDET 1214N/16	0,47	1,24	0,43	1,42
FINDET 10/15	0,72	2,01	0,71	2,21
FINDET 10/18	1,37	4,76	1,20	4,80
GLUCOPÓN 650	3,86	13,81	3,97	14,41
FINDET 1214N/23	5,54	12,67	5,93	13,26
FINDET 1618A/23	6,22	37,18	5,81	35,64
GLUCOPON 600	7,46	13,40	7,32	19,53
LAS	9,41	27,58	8,29	26,50
GLUCOPÓN 215	10,12	29,05	6,21	25,59
BEROL	12,81	46,39	17,49	51,88
FINDET 1618A/18	12,27	146,53	13,16	85,78
FINDET AR/52	12,30	91,38	12,90	83,26
NONILFENOL	29,29	160,64	26,53	162,90

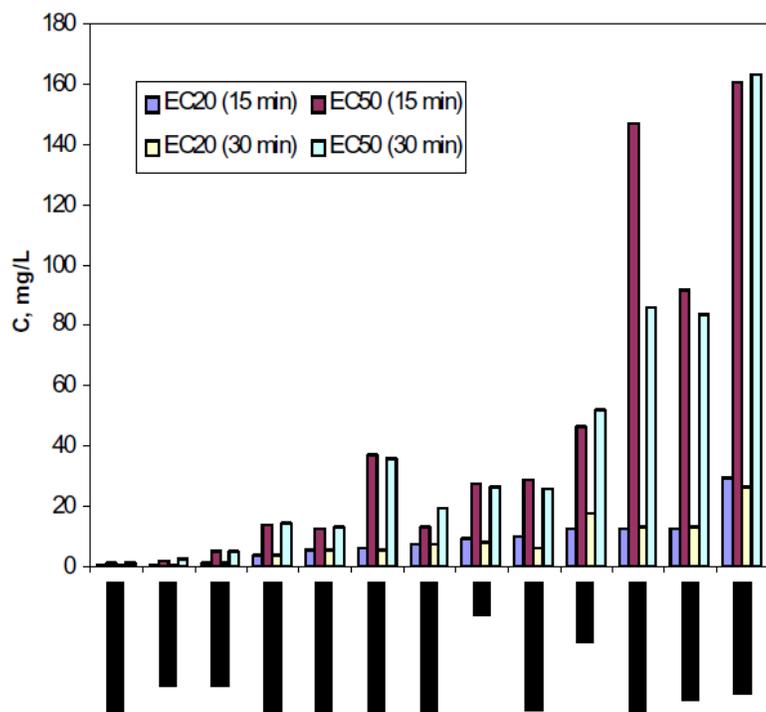


Figura 17: Valores de EC20 y EC50 en mg/L para distintos tensioactivos. [40]

El tensioactivo aniónico ensayado (LAS) presenta una toxicidad intermedia con un valor de EC50 (15 min) de 27,58 mg/L. Otros investigadores encontraron para el LAS un EC50 (15 min) de 35,95 mg/L (Perales, 2001). [40]

CAPITULO 2

4. TENSIOACTIVOS NO IÓNICOS

Como se mencionó en el capítulo anterior en el presente documento se aborda en general una comparación teórica del compuesto activo para la formulación de un producto detergente líquido lavavajillas manual, con miras a obtenerlo de una alta biodegradabilidad, en este orden de ideas el presente capítulo está dirigido a la familia de los tensioactivos no iónicos, directamente a los alcoholes grasos etoxilados (AGE o FAE) y a los alquilpoliglucósidos (APG), sus características, propiedades y demás temas concernientes.

4.1 PRINCIPALES TIPOS Y CADENA POLI-EO

En los últimos 40 años los surfactantes no iónicos han tenido cada vez más importancia. Estos surfactantes no producen iones en solución acuosa y por lo tanto son compatibles con los demás tipos de surfactantes y pueden integrarse en formulaciones complejas.

Por otra parte son muchos menos sensibles que los surfactantes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente cationes divalentes.

Los surfactantes no iónicos son en general buenos detergentes humectantes y emulsionantes.

Algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Por todas estas propiedades, se encuentran hoy en día en todos los tipos de formulaciones detergentes líquidos o en polvo, y en otras aplicaciones.

Existen diferentes tipos de surfactantes no iónicos (véase tabla 18), pero el mercado está dominado (70%) por los derivados conteniendo una cadena polióxido de etileno fijada sobre un grupo hidróxilo o amina.

Tabla 18: Principales tensioactivos no iónicos. [41]

<u>Tipo de surfactante no iónico</u>	<u>% del total</u>
Alcoholes lineales etoxilados	40
Alquil fenoles etoxilados	20
Esteres de ácidos grasos	20
Derivados de aminas y amidas	10
Copolímeros óxidos de etileno-óxido de propileno	-
Polialcoholes de polialcoholes etoxilados	-
Tiolis (mercaptanos) etoxilados	-

El óxido de etileno (abreviado EO) puede condensarse sobre una gran variedad de moléculas de fórmula general RXH, susceptibles de ionizarse en forma RX^- . Según la acidez relativa del grupo RXH y del producto de la condensación $RXCH_2CH_2OH$, ocurre primero una condensación de un mol de óxido de etileno sobre todas las moléculas RXH o puede producirse una policondensación para formar una cadena polióxido de etileno. Es la razón por la cual los productos comerciales presentan una distribución de número de grupos óxido de etileno (abreviado *ethylene oxide number* EON), lo que puede ser una ventaja o una desventaja según las aplicaciones.

Típicamente se requieren por lo menos de 5 a 7 grupos óxidos de etileno para obtener una buena solubilidad en agua, dependiendo del lipofílico. Sin embargo para ciertas aplicaciones se usan surfactantes con 40 o más grupos EO, en los cuales la parte hidrofílica, a saber la cadena polióxido de etileno (PEO) es mucho más voluminosa que la parte lipofílica.

Las cadenas polióxido de etileno poseen dos grupos metileno por cada oxígeno, y por lo tanto presentan una doble afinidad hidrofílica- lipofílica con dominante hidrofílica. Si se añade un grupo metileno adicional, como en las cadenas polióxido de propileno (PPO), se obtiene una dominante lipofílica. Eso significa que la cadena polióxido de etileno puede considerarse solo como levemente hidrofílica.

Ambos tipos de cadenas (PEO/PPO) tienen una tendencia a doblarse sobre sí misma para formar "pelotas", los cuales optimizan las interacciones con el solvente. La solubilidad en agua de las cadenas PEO está asegurada por un mecanismo de solvatación de los átomos de oxígeno; cuando la temperatura aumenta las interacciones de solvatación disminuyen y el surfactante se torna menos hidrosoluble, hasta llegar a una cierta temperatura llamada "punto de

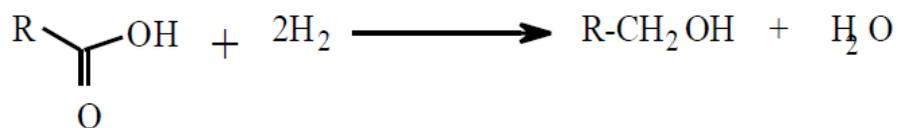
turbidez" (*cloud point*) a la cual el surfactante forma una fase separada, en forma de pequeñas gotitas que producen una turbidez antes de separarse por gravedad.

Al contrario de los surfactantes iónicos, los surfactantes no iónicos polietoxilados se vuelven menos hidrosolubles o menos hidrofílicos cuando la temperatura aumenta. Esta propiedad puede ser de cierta utilidad, pero también puede producir problemas en ciertas aplicaciones. [41]

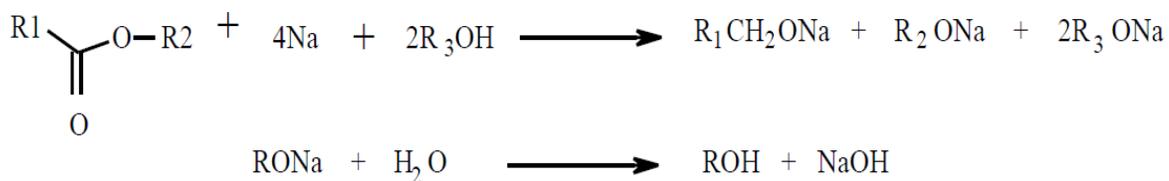
4.1.1 Alcoholes lineales etoxilados

Los alcoholes lineales utilizados provienen de varias fuentes, pero en general se trata de utilizar alcoholes suficientemente lineales para asegurar una biodegradación rápida.

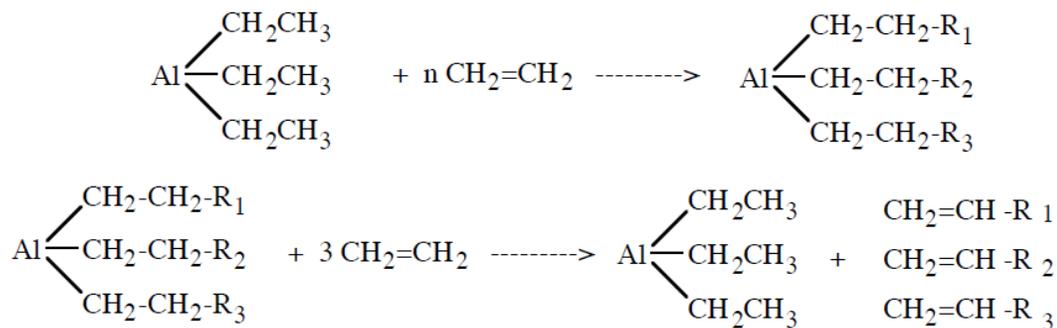
Tienden a desplazar la segunda categoría (alquil fenoles basados sobre alquilatos ramificados) por esta razón. Los alcoholes primarios pueden obtenerse por hidrogenólisis de ácidos grasos o derivados a temperatura y presión variables (50-300 °C, 10-200 atm) en presencia de un catalizador, generalmente cromito de cobre.



También se puede realizar una reducción con sodio metálico de los ésteres de ácidos grasos en medio alcohólico anhidro en condiciones ambientales, seguido de una hidrólisis del alcoholato.



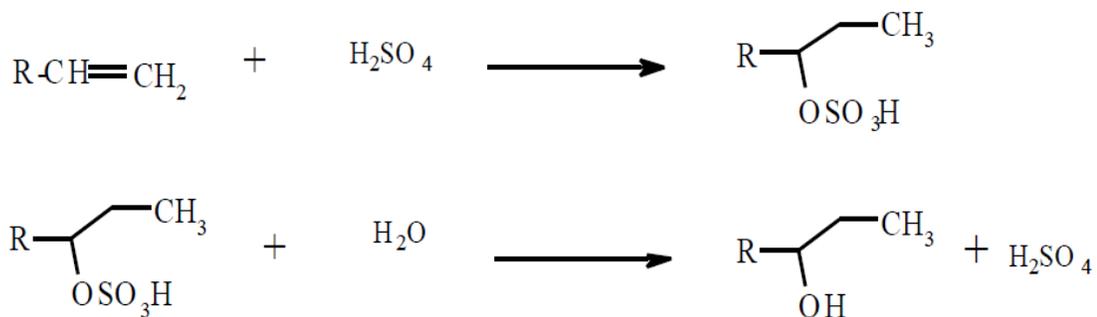
Desde 1960 se producen alcoholes primarios por vía sintética por oligomerización de Ziegler, hidroformulación de olefinas (proceso oxo), u oxidación de parafinas. [42]



Oligomerización de Ziegler para producir n-alkenos

[43]

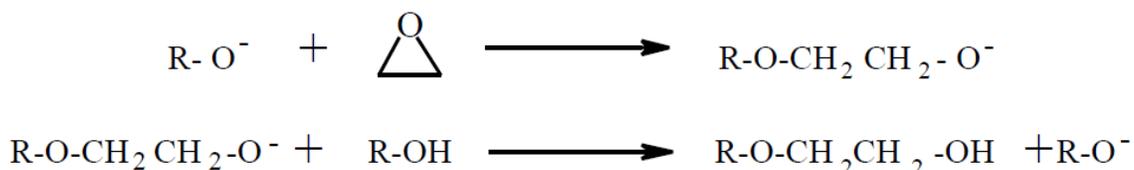
Los alcoholes secundarios con el grupo hidroxilo en posición beta se obtienen por hidratación de alfa-olefinas en medio sulfúrico, en dos etapas: sulfación e hidrólisis del éster sulfónico



Los alcoholes utilizados para productos surfactantes poseen entre 10 y 18 átomos de carbono, típicamente 12-15.

La reacción de policondensación de grupos EO (etoxilación) se realiza en presencia de un catalizador alcalino (KOH, NaOH, NaOCH₃, Na). La velocidad de reacción aumenta con la temperatura y la presión. Típicamente se trabaja a 120-200 °C y 1,5 - 7 atmósferas.

La primera etapa consiste en la condensación de una mol de óxido de etileno sobre el alcohol el cual está en forma de alcoholato. La reacción ocurre por ataque nucleofílico (lento) seguido por intercambio de protón (rápido).



Una vez formadas las primeras moléculas de etoxilato, el óxido de etileno se condensa o bien sobre el remanente de alcohol, o bien sobre el etoxilato ya formado. Como el alcoholato y el etoxilato tienen acideces comparables, ambas reacciones ocurren con velocidad similar, lo que produce una amplia distribución de EON en el producto. La reacción global es la siguiente:



El óxido de etileno es una sustancia explosiva y se deben tomar las precauciones particulares, tales como la evacuación previa del aire y el enfriamiento controlado para remover el calor de reacción. Sin embargo también se debe evitar un sobre enfriamiento que pararía la reacción y produciría una absorción excesiva de óxido de etileno, el cual acumularía en la fase alcohol y podría reaccionar más tarde en forma incontrolable. En general se prefiere una operación por cochada, la cual se puede controlar más fácilmente. Primero se introduce el alcohol anhidro con 0,5-2% de catalizador. Se purga el reactor con nitrógeno y se calienta el alcohol a 120-180 °C. Luego se introduce lentamente el óxido de etileno hasta llegar a la presión de trabajo.

Se mantiene la temperatura al valor prefijado (180-200) °C y se interrumpe el alimento de óxido de etileno cuando se ha llegado a la relación EO/alcohol deseada.

Los productos comerciales poseen en general una cierta distribución de peso molecular del lipofílico R (C12-C15) y una amplia distribución de tipo polisón del EON. El EON promedio es del orden de 6-10 para detergentes, 5-7 para tensioactivos, y más de 10 para dispersantes de jabones de calcio, detergentes muy hidrofílicos y humectantes.

En cuanto al poder espumante, para cada grupo lipofílico del alcohol (R) existe un cierto EON para el cual se presenta un máximo de estabilización de espuma (R=C12, EON=10; R=C18, EON=30). Los alcoholes etoxilados de bajo peso

molecular (R=C10-14) poseen menor poder espumante que los alcoholes en C16-20, y por eso se usan en detergentes para máquina de lavar ropa o platos (baja espuma).

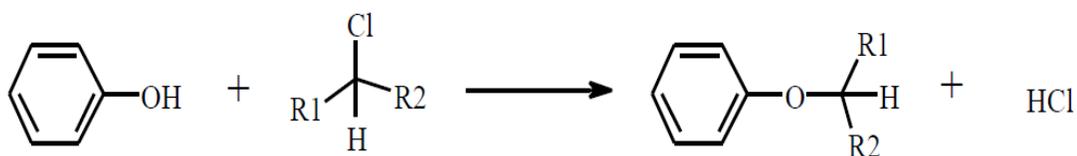
Se han realizado numerosos estudios para relacionar la estructura molecular (R/EON) con las propiedades. Para tales estudios se sintetizaron surfactantes puros por el método de Williamson de esterificación de un alquil bromuro por la sal de sodio de un polietilen-glicol.



Tal reacción tiene sólo interés para estudios de laboratorios, ya que es una vía netamente más costosa que la etoxilación alcalina de los alcoholes; además los productos puros no presentan mejores propiedades que las mezclas obtenidas por la síntesis comercial. [44]

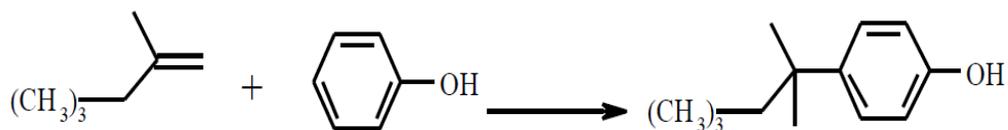
4.1.2 Alquil fenoles etoxilados

Los alquil-fenoles se producen por dos métodos, dependiendo del tipo de materia prima disponible. La primera vía consiste en producir cloroparafinas en las cuales el átomo de cloro está distribuido aleatoriamente. Luego se hace reaccionar la cloroparafina con el fenol en presencia de un catalizador de tipo Friedel-Crafts.



Con n-parafinas se obtienen así alquil fenoles con cadena alquilo lineal y por lo tanto fácilmente biodegradable.

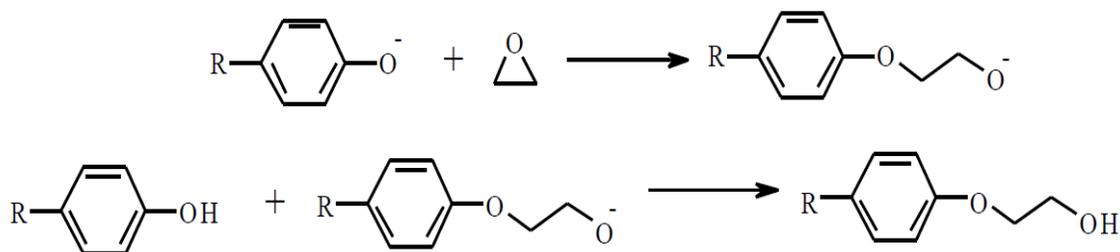
Se utiliza todavía la segunda vía de adición de olefina, generalmente trímero o tetrámero de propileno, o dímero del isobutileno, los cuales producen alquil fenoles altamente ramificados de tipo nonil, dodecil y octil respectivamente. La siguiente reacción del dímero del isobutileno con fenol produce un ter-octil fenol, base de los surfactantes TRITON X.



En presencia del catalizador trifloruro de boro, se obtiene más de 90% de alquilación en posición para. Con exceso de olefina se obtiene una cierta cantidad de dialquil (orto/para) fenoles, que en general no tienen mucho interés.

La etoxilación del alquilfenol se realiza a 150-200 °C con una presión de óxido de etileno de 1,5 a 5 atmósferas y en presencia de 0,5-1% de catalizador alcalino (KOH). El proceso es similar al caso de la etoxilación de los alcoholes. Sin embargo la reacción ocurre en dos etapas distintas.

Ya que ion fenolato es más ácido que el etoxilato, se produce primero la condensación de una mol de óxido de etileno sobre todos los radicales fenol.



Luego se produce la poli condensación de óxido de etileno sobre el etoxilado formado, con la velocidad independiente del número de grupos de óxido que puede expresarse por

$$\text{Mol \% con EON} = e^{-\text{EONM}+1} \text{EONM}^{\text{EON}-1} / (\text{EON}-1) \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde EONM es el valor promedio de EON en la distribución. Los productos comerciales más corrientes son los octil, nonil, dodecil fenoles etoxilados con 4 a 40 grupos EO. Para uso de detergentes se prefieren los octil o nonil fenoles con EON entre 8 y 12. Con EON inferior a 5, se usan como agentes antiespumantes y tensioactivos liposolubles. Con EON entre 6 y 8, son excelentes tensioactivos. Para EON superiores a 10 son agentes humectantes, detergentes o dispersantes liposolubles. Cuando el EON supera 20, ya son buenos detergentes a alta temperatura y en presencia de electrolito, y se usan como dispersantes de jabones de calcio. El mayor uso de los alquil fenoles etoxilados es la preparación de

detergentes domésticos e industriales. Los detergentes líquidos contienen típicamente 20% de materia activa no iónica de este tipo. Se usan en productos de limpieza para piso, y en detergentes industriales para metales (en medio ácido), en emulsiones herbicidas y pesticidas, en los procesos de polimerización en emulsión de acetato de vinilo y acrilatos, en emulsiones de ceras, entre otros.

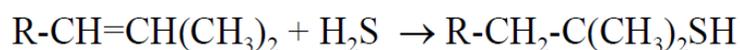
Con el aumento del uso de los no iónicos, se está presentando el mismo problema de biodegradabilidad que con los alquil benceno sulfonatos, los alquil fenoles etoxilados con cadena alquil ramificada son poco biodegradables y además poseen una cierta toxicidad biológica, por lo cual tenderán en el futuro a desaparecer para ser reemplazados por los alcoholes alquil fenoles lineales.

4.1.3 Tioles o mercaptanos etoxilados

De forma semejante a los alcanoles y a los alquil fenoles, los alquil y los alquil-aril mercaptanos producen sustancias tensioactivos al policondensar óxido de etileno sobre un grupo de tiol.

Los productos comerciales son esencialmente alquil mercaptanos etoxilados con dos tipos de cadena alquil lineal o ramificada.

Los alquil-mercaptanos lineales se obtienen por reacción de un bromo-alcano con hidrógeno sulfurado. Este método es sin embargo costoso y se utiliza actualmente mercaptanos terciarios proviniendo de la adición de hidrógeno sulfurado sobre una olefina ramificada de tipo copolímero de propileno-butileno, a 80 °C y 70 atmósferas y con catalizador de sílico-alúmina.



Además de su uso como base de surfactantes, los alquil-mercaptanos terciarios se utilizan para favorecer la copolimerización del butadieno y del estireno en la fabricación del caucho sintético BSR.

La etoxilación se realiza como para los alcoholes y los fenoles, en presencia de un catalizador alcalino, hidróxido de potasio u otro.

Los ter-alquil mercaptanos etoxilados son excelentes agentes humectantes, mejores que los productos correspondientes con cadena lineal.

El ter-dodecil mercaptano con 8 o 9 moles de óxido de etileno presenta una buena solubilidad tanto en agua como en la mayoría de los solventes orgánicos. Estos

surfactantes tienen un poder detergente comparable y aún mejor que otros no iónicos y alquil-sulfatos.

Han sido poco utilizados en productos de uso doméstico por el riesgo que presentan de contener o producir tioéteres de olor desagradable. Sin embargo se usan en ciertas formulaciones de champú, y como dispersantes de jabones de calcio. Se encuentran en varias aplicaciones industriales donde el color eventual no es un problema: limpieza de lana, aplicación de colorantes, emulsión de pesticidas clorados donde el poder humectante mejora la expansión, como inhibidor de corrosión en baño de ácidos de limpieza de metales. [44]

4.1.4 Surfactantes de origen natural

Los surfactantes naturales en el sentido estricto de la palabra se refieren a aquellos que provienen de fuentes naturales animales o vegetales que siguiendo un proceso de extracción y purificación son obtenidos, sin sufrir modificaciones químicas que alteran estructural y biológicamente su condición natural.

Hoy en día no existen muchos surfactantes naturales que cumplan exactamente con esta definición, de hecho se encuentran casi exclusivamente representados por las lecitinas extraídas de la soya y la yema de huevo; esta carencia no está asociada a la disponibilidad natural que bien sabemos es amplia y diversa, sino a los elevados costos de extracción/producción que algunas veces superan los costos de fabricación de sus homólogos sintéticos.

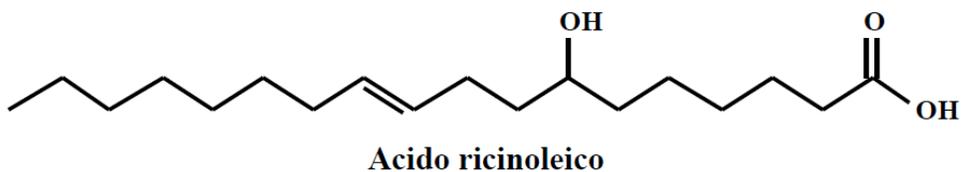
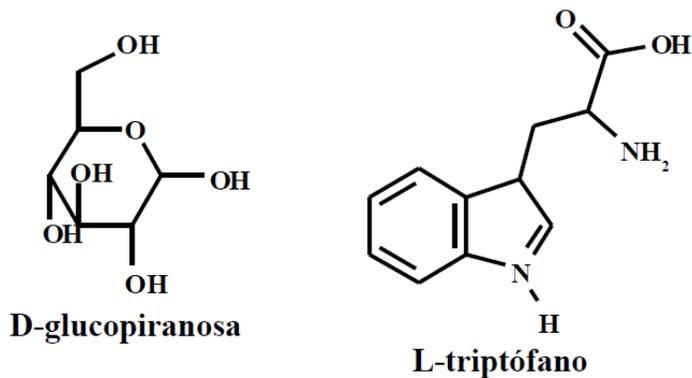
Debido a estas limitaciones usaremos el término “surfactante de origen natural” para incluir a aquellos que han sido obtenidos por vía de síntesis orgánica que utilizan en su preparación materias primas de origen natural. Esta materia prima conforma a menudo una sección estructuralmente bien definida dentro de la molécula sintetizada. Se puede considerar un surfactante constituido por una cabeza polar del tipo polióxido de etileno y una cola lipofílica del tipo ácido o alcohol graso de origen natural aunque estos sean químicamente tratados para su obtención.

Materias primas de origen natural

Las materias primas de origen natural utilizadas en la síntesis de surfactantes naturales se componen de:

- Carbohidratos:

- ✓ Monosacáridos: formas d, l e isómeros a, b xilosa, glucosa, ramnosa así como sus especies reducidas: xilitol, glucitol, ramnitol.
- ✓ Disacáridos y trisacáridos: lactosa, sacarosa y rafinosa.
- ✓ Polisacáridos derivados del almidón
- Péptidos y polipéptidos: Arginina, triptófano, ácido glutámico, lisina, hidrolizados proteicos.
- Aceites y grasas triglicéridas que por procesos de hidrólisis rindan alcoholes y ácidos grasos: Aceite de ricino, soya, coco, etc.
- Colesterol y sus derivados.



Materias primas de origen natural

El uso de las materias primas de origen natural provee la obtención de productos biodegradables y biocompatibles que reducen el impacto al medio ambiente y tienen aplicaciones farmacéuticas y biomédicas potenciales además de ser creados de fuentes renovables que los convierte en fuertes candidatos para reemplazar los surfactantes petroquímicos existentes.

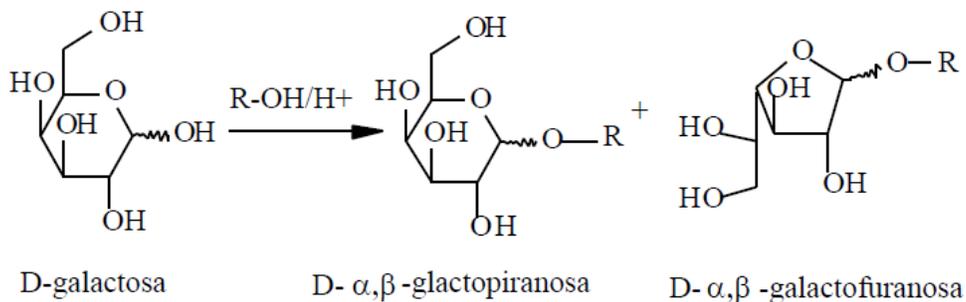
Surfactantes derivados de carbohidratos

Los carbohidratos son las materias primas más utilizada en la síntesis de surfactantes de origen natural por su disponibilidad y bajo costo, aunado esto a un sin número de investigaciones que ha permitido crear y conocer múltiples combinaciones estructurales con actividad superficial. Los surfactantes derivados de azúcares se pueden clasificar según la posición y el tipo de enlace entre la cabeza (carbohidrato) y la cola del surfactante. En los **Alquil glicósidos** el enlace se hace sobre el hidroxilo anomérico (C-1), mientras que en los **derivados R-O-D-piranosas** los enlaces son sobre los hidroxilos no anoméricos (C2-6).[45]

Alquil (poli) Glicósidos

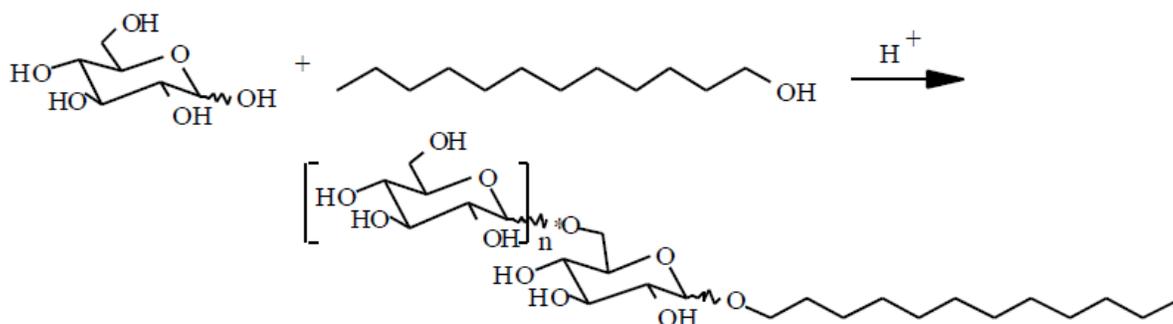
Son surfactantes no iónicos preparados por la condensación en medio ácido de un alcohol de alto peso molecular sobre un azúcar que contenga un hidroxilo sobre el carbono anomero como las aldosas. Los primeros alquil glicósidos fueron sintetizados por **Emil Fischer** hace más de 100 años y la primera patente de aplicación fue como detergente y se produjo en los años 60.

Los trabajos pioneros de Fischer consagraron el principal y aún más aplicado método de obtención de glucósidos conocido como **glicosidación de Fischer**; los productos de este tipo de reacción carecen de pureza estérica debido a que las reacciones no son estereo específicas lo que origina una mezcla, que después del equilibrio anomérico muestra los anómeros α y β así como las formas furánicas y piránicas de los carbohidratos alquilados.



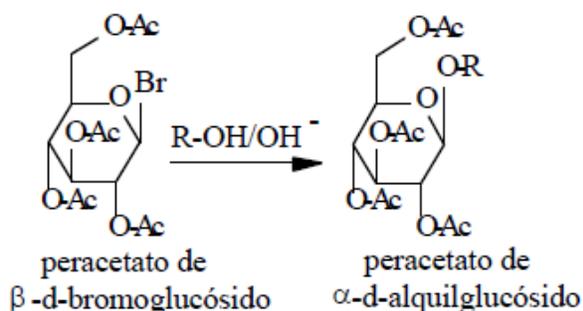
Glicosidación de Fischer

Además de esto, el carácter poli funcional de los carbohidratos conlleva a la formación de di y tri oligoglicósidos aún más notables en los procesos industriales, de allí la denominación de alquilpoliglicósidos



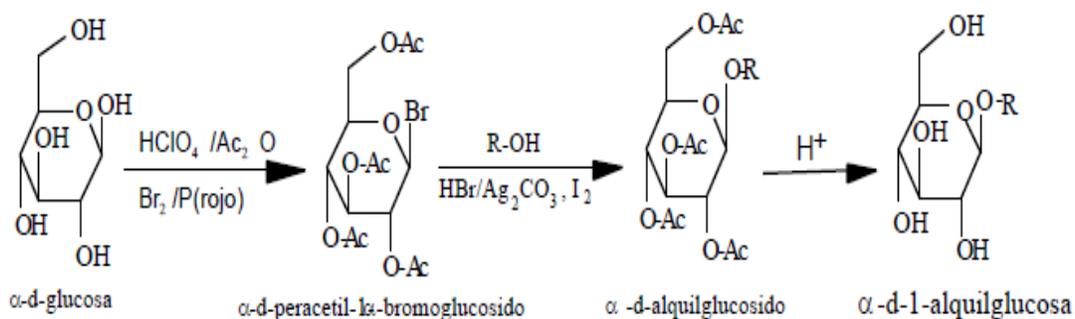
Síntesis de alquil poliglicósidos

La falta de especificidad estérica de las estructuras sintetizadas condujo a la implementación de rutas sintéticas más selectivas para obtener estructuras ópticamente puras incluyendo reacciones de protección selectiva, reacciones catalíticas y enzimáticas. El método de **Koenigs-Knorr** para la alquilación de haluros glicosídicos es lo más aplicado a nivel industrial y académico en la obtención de glicósidos ópticamente puros.



Reacción de Koenigs-Knorr

Estas condiciones son aplicadas en la obtención de surfactantes naturales derivados de alcoholes grasos extraídos de **mangifera índica** que contiene una mezcla de ácidos hexadecanóico, octadecanóico, octadec-9,12-dienóico, y 1-a-bromo-peracetil-d-glucosa como se representa en la figura siguiente:



Obtención de alquilglucósidos estereoespecíficos

Los alquilglucósidos y poliglucósidos son estables a pH alto, pero no a pH bajo ya que se hidroliza la estructura liberando el azúcar y el alcohol graso. Sus soluciones acuosas no presentan una reducción de hidrofiliicidad al aumentar la temperatura, lo que los diferencia notablemente de los surfactantes etoxilados. Estas y otras características hacen que estas sustancias sean usadas en la formulación de detergentes para todo uso gracias al efecto sinérgico que se produce al asociarlos con surfactantes aniónicos, que es más pronunciado que el observado con surfactantes no iónicos clásicos. Esta sinergia ha facilitado la formulación de productos con la misma concentración de materia activa pero más efectivos que productos con sustancias activas reducidas sin influir en su calidad.

Han sido usados igualmente en la formulación de productos de cuidado personal valiéndose de su escasa agresividad contra la piel y el cabello, además de su compatibilidad ecológica. Estos compuestos son capaces de estabilizar espumas dando aspectos aún más cremosos que los obtenidos con alquil éter sulfatos. [46]

4.2 Propiedades fundamentales de tensioactivos no iónicos

Como ya se mencionó en el capítulo 1 (apartado 3) del presente documento son dos las principales propiedades de los tensioactivos, principalmente cuando se habla en términos de “detergencia”, y para los tensioactivos no iónicos no es la excepción, es más, en términos generales existe un comportamiento general, por tanto, a continuación se expondrán las características y situaciones en torno a las propiedades en mención que difieran de del concepto expuesto con los tensioactivos iónicos.

4.2.1 Los Factores que afectan a la CMC de las especies tensioactivas

Grupo hidrofílico:

Con relación al tamaño del grupo hidrofílico, se ha reportado que, por ejemplo, para los surfactantes no iónicos con hidrófilos del tipo polióxidos de etileno de cadenas lineales, la CMC puede estimarse con la ecuación (8) que describe una gráfica de la relación lineal entre el logaritmo de la CMC en función del EON:

$$\ln \text{CMC} = A + B \times \text{EON} \quad \text{Ecuación 8}$$

Dónde EON es el número de grupos de óxidos de etileno en la cadena hidrofílica, A es el intercepto de la línea con el eje de la ordenada ($\ln \text{CMC}$, cuando $\text{EON} = 0$), reportada como una constante característica del lipófilo y B es la pendiente ($\Delta \ln \text{CMC} / \Delta \text{EON}$), un factor que depende de la temperatura. [47]

4.2.2 Influencia de la concentración y la estructura del tensioactivo en la detergencia

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 C₁₂E_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. [48]

4.2.3 Influencia de la dureza del agua en la detergencia

En este aspecto en general los tensioactivos no iónicos presentan una de sus mayores ventajas, puesto que “no presentan reactividad negativa” frente a la presencia de cationes divalentes (sobre todo calcio y magnesio) al no presentarse la formación de sales insolubles que entorpecen el proceso de detergencia, permitiendo así que se pueda obtener el mayor poder detergente de los tensioactivos en cuestión. [48]

4.3 Biodegradación:

4.3.1 Alcoholes grasos etoxilados

La influencia de parámetros tales como la longitud de la cadena etoxilada y la posición del enlace con la cadena hidrofóbica ha sido estudiada en numerosas ocasiones. Patterson propuso dos posibles mecanismos que ocurren simultáneamente durante la degradación de los alcoholes grasos etoxilados: una fisión de la molécula en dos entidades, una hidrófoba y otra hidrófila y una oxidación rápida del grupo hidrofóbico (Patterson, 1970).

Otros autores han propuesto tres mecanismos diferentes para la biodegradación aerobia de alcoholes grasos etoxilados (Figura 16) una escisión central de la molécula, un ataque microbiano al carbono terminal de la cadena alquílica a través de una α , ω - oxidación, y un ataque primario al carbono terminal de la cadena polietoxilada mediante un proceso hidrolítico similar al que muestran los tensioactivos no iónicos del tipo alquilfenol polietoxilado (Marcomini, 2000). Así pues, el mecanismo hidrolítico es el responsable de la degradación de la cadena etoxilada (Osburn, 1966).

El mecanismo de escisión central conduce a la formación de polietilenglicol con la misma longitud que la cadena etoxilada, alcoholes grasos y posteriormente ácidos grasos resultantes del resto alquílico. La biodegradación de los alcoholes grasos se considera rápida y completa (Swisher, 1987), ya que las moléculas de alcohol graso no son detectadas en experimentos de biodegradación de AGE. Las moléculas de polietilenglicol se degradan posteriormente mediante un mecanismo hidrolítico y/o hidrolítico oxidativo con la consiguiente formación de polietilenglicol mono o di carboxilado.

El mecanismo de ataque al carbono terminal de la cadena alquílica determina una Z-oxidación seguida de una serie de E-oxidaciones que conducen a la formación de polietilenglicol monocarboxilados.

El mecanismo de ataque primario al carbono terminal de la cadena polietoxilada tiene lugar mediante una serie de acortamientos de la cadena polietoxilada formándose finalmente polietilenglicol dicarboxilado.

La determinación de polietilenglicol en diferentes muestras ambientales se ha visto facilitada en los últimos años por el desarrollo de métodos de análisis como técnicas tensiométricas indirectas (ITM).

La división y oxidación de la cadena alquílica son mecanismos que han sido propuestos para la biodegradación de alcoholes etoxilados lineales, mientras que la biodegradación primaria a través de un ataque a la cadena polietoxilada ha sido propuesto para alcoholes etoxilados ramificados (Marcomini, 2000).

En los ensayos de biodegradación que simulan una planta de tratamiento de aguas residuales el mecanismo de división central (que es el mecanismo dominante) se produce independientemente de las diferencias existentes en la cadena alquílica del AGE, de la longitud de la cadena etoxilada, del tipo de fango, tipo de planta y del tiempo de retención hidráulico (Szymanski, 2000). [49]

4.3.2 Alquilpoliglucósidos

Para la determinación analítica de los APG se describen diversos métodos en la literatura tales como determinaciones colorimétricas o cromatografía de capa fina, sin embargo dada la baja sensibilidad de estos métodos, para la detección de APG a bajas concentraciones, tal como ocurre en muestras ambientales, se requieren métodos más sofisticados como cromatografía gaseosa o líquida y espectrometría de masas. Eichhorn (Eichhorn, 1999) aplicó estos métodos de análisis en ensayos de biodegradabilidad para la detección de los metabolitos de biodegradación.

El mecanismo de biodegradación propuesto es el que aparece en la figura 18. En la ruta I el primer paso es una Z-oxidación de la cadena alquílica seguida de una E- oxidación. En la ruta II se produce una ruptura del enlace glucosídico conduciendo a la aparición de glucosa y alcohol graso, la glucosa es metabolizada rápidamente vía piruvato, mientras que el alcohol graso es oxidado al correspondiente ácido, que se verá sometido al mecanismo clásico de degradación de los ácidos grasos. [50]

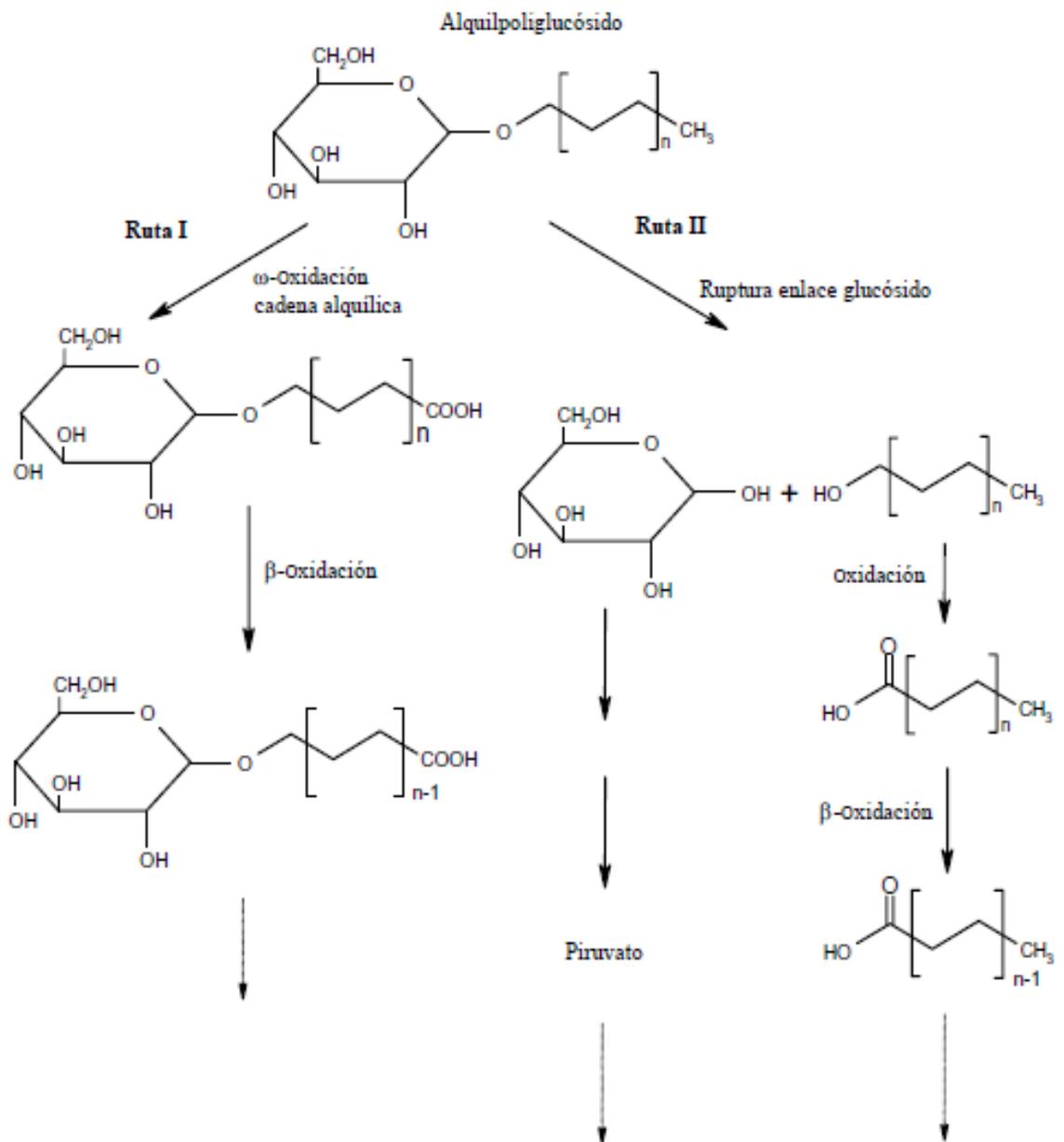


Figura19: Rutas de biodegradación de los alquilpoliglucósidos. [50]

4.3.3 Relación entre estructura y biodegradabilidad

4.3.3.1 Alcoholes grasos etoxilados

La biodegradación de alcoholes grasos etoxilados ha sido estudiada ampliamente por numerosos investigadores, aunque se ha prestado escasa atención a la determinación y cuantificación de los posibles biointermediarios, debido a la gran complejidad de la composición de los compuestos de partida. La biodegradación primaria y final ha sido determinada en la mayoría de los casos utilizando métodos de medida no específicos tales como: eliminación de carbono orgánico disuelto, demanda bioquímica de oxígeno, consumo de oxígeno o producción de CO₂. Sólo en algunos casos se han empleado técnicas específicas como resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas para identificar metabolitos (Marcomini, 2000).

El factor que afecta de forma más importante a la biodegradabilidad de alcoholes grasos etoxilados es la estructura hidrófoba y en particular la linealidad del esqueleto carbonado, que tiene una influencia mayor que otros factores tales como la longitud de la cadena alquílica, el tipo de enlace a la cadena etoxilada y su longitud.

Los alcoholes etoxilados lineales se caracterizan como “fácilmente biodegradables”. La biodegradación primaria, detectada mediante métodos analíticos específicos, es usualmente rápida y completa. La biodegradación final medida como consumo de oxígeno, o mediante otro procedimiento adecuado, suele ser bastante extensa (Swisher, 1987).

El efecto de la ramificación de la cadena alquílica sobre la biodegradación se ha demostrado claramente por la comparación de un AGE lineal C12-C15 que contiene 9 OE con un alcohol altamente ramificado C13 que contiene 7 OE. El alcohol lineal etoxilado alcanzó valores superiores al 80% de la biodegradación en 28 días, en cambio, el alcohol etoxilado ramificado alcanzó únicamente un 40% de biodegradación (Kravetz, 1991). Además la facilidad de biodegradación de alcoholes etoxilados ramificados aumenta con el número de unidades etoxi en la molécula (Siegfried, 1993).

Los alcoholes etoxilados lineales se eliminan principalmente mediante el mecanismo de escisión central de la molécula de tensioactivo (Swisher, 1987). Posteriormente se ha confirmado este mecanismo debido a la biodegradación preferente de alcoholes etoxilados con cadenas cortas etoxiladas que no podría

ser observado en el caso de Z, E oxidación de la cadena alquílica (Marcomini, 2000).

Bajo condiciones anaerobias, la biodegradación de los alcoholes grasos etoxilados presenta comportamientos diferenciados en función del tamaño de cadena carbonada y del número de unidades etoxi (Mezzanotte, 2002). El mecanismo principal de eliminación de tensioactivos con un número de unidades etoxi de 2 es la adsorción en lodo, mientras que para los AGE más solubles (OE = 7) la biodegradación desempeña un papel principal. [51]

4.3.3.2 Alquilpoliglucósidos

Debido al hecho de que los alquilpoliglucósidos son tensioactivos relativamente nuevos, hay pocos estudios en relación a sus propiedades ecotoxicológicas. García y col. (García, 1997) estudió la biodegradabilidad aerobia de APG comerciales con distinto grado de polimerización y cadena alquílica. Los ensayos de biodegradabilidad utilizados fueron el ensayo en reactor cerrado, el ensayo estático modificado y un ensayo de simulación en plantas de tratamiento de aguas residuales. En el ensayo en reactor cerrado los APG ensayados alcanzaron un grado de mineralización del 80%, en el ensayo estático modificado, a pesar de las condiciones ten estrictas de trabajo (baja concentración de inóculo), el porcentaje de eliminación alcanzado fue del 100%. Se concluye por tanto que los APG son “fácilmente biodegradables”. Además los APG de mayor cadena se degradan más rápidamente (Eichhorn, 1999).

Por otra parte, estudios de biodegradación aerobia en ensayos de simulación de plantas de tratamiento de aguas residuales permiten asegurar una elevada biodegradación primaria y una extensa biodegradación última bajo condiciones reales de plantas de tratamiento de aguas residuales (Steber, 1995). [52]

4.3.4 Ensayos de biodegradación

Para el estudio y evaluación de la biodegradabilidad de los tensioactivos estudiados se emplearon los siguientes ensayos de biodegradación.

Ensayo estático de biodegradación: se desarrolla de acuerdo al ensayo de biodegradabilidad fácil OCDE 301 E. El seguimiento de la biodegradación primaria se monitorizó mediante medidas de la concentración residual de tensioactivo durante el tiempo que dura el ensayo. Los alcoholes grasos etoxilados y el nonilfenol polietoxilado se determinaron por el método del yodo yoduro. Los alquilpoliglucósidos se cuantificaron utilizando la modificación del método de la

antrona propuesto por Buschmann y Wodarczak (Buschmann, 1995). El lineal alquilbenceno sulfonato fue analizado utilizando el método de las sustancias activas al azul de metileno.

El proceso de biodegradación para los óxidos de amina y los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos se monitorizó mediante medidas de la concentración residual de tensioactivos a través de mediadas de carbono orgánico disuelto COD.

Ensayo dinámico de biodegradación: se desarrolla de acuerdo a ensayo de biodegradabilidad fácil OCDE 301 E, (OCDE, 1993). La demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico disuelto se midieron diariamente para determinar la eficiencia de biodegradación. La concentración de sólidos en suspensión, medida de la actividad de la deshidrogenasa (DHA) y la tasa de respiración específica (SOUR) se determinaron también diariamente para comprobar el correcto funcionamiento del ensayo.

Ensayo respirométrico de biodegradación: el ensayo se realiza utilizando el sistema Oxytop Control® (WTW, Weilheim, Alemania). El sistema determina los cambios manométricos que ocurren cuando el oxígeno es consumido por los microorganismos para transformar el tensioactivo en CO₂. Los cambios en la presión son convertidos en medidas de demanda biológica de oxígeno (DBO) y la biodegradación se expresa como DBO/DTO. DTO es la demanda teórica de oxígeno, que es la cantidad de oxígeno requerido para oxidar el tensioactivo completamente a CO₂ y agua.

Ensayo de biodegradación con *Pseudomonas putida*: Se utiliza la cepa de bacterias *Pseudomonas putida* CECT 234, suministrada por la Colección Española de Cultivos Tipo (Valencia, España). La eficiencia de la biodegradación se determina usando medidas del carbono orgánico disuelto.

Los alcoholes grasos etoxilados FAE-R12-14E11, FAE-R16-18E6, a los alquilpoliglucósidos APG-R8-10DP1.4, APG-R8-14DP1.3, APG-R12-14DP1.5.[53]

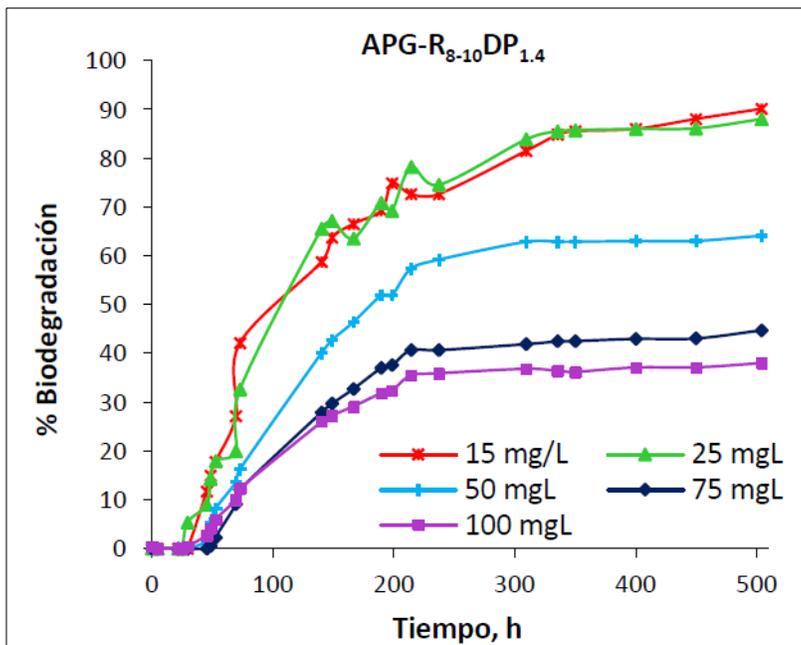
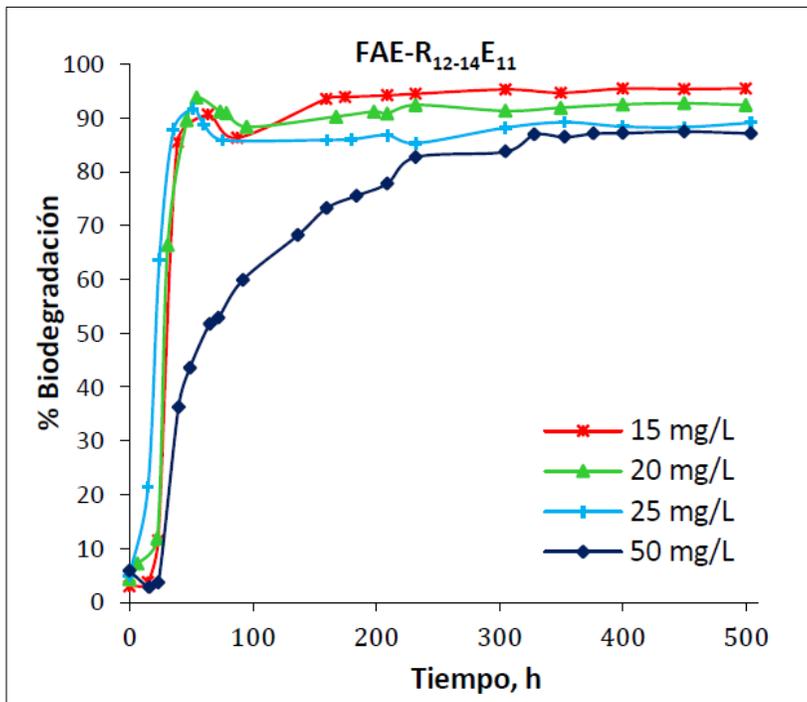


Figura 20: Resultados del ensayo estático de biodegradación. Influencia de la concentración inicial. [53]

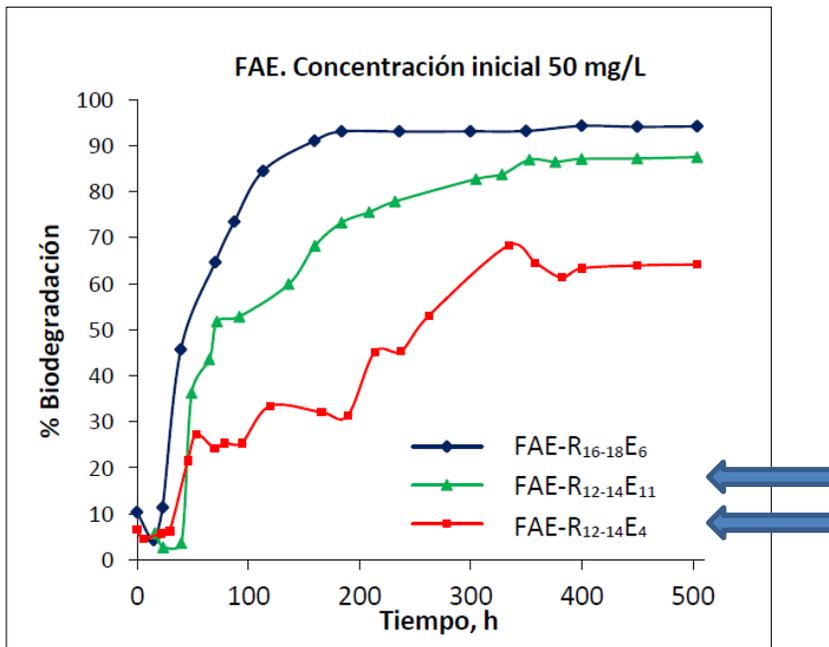


Figura 21: Resultados del ensayo estático de biodegradación. Influencia de la longitud de la cadena alquílica y del grado de etoxilación. [54]

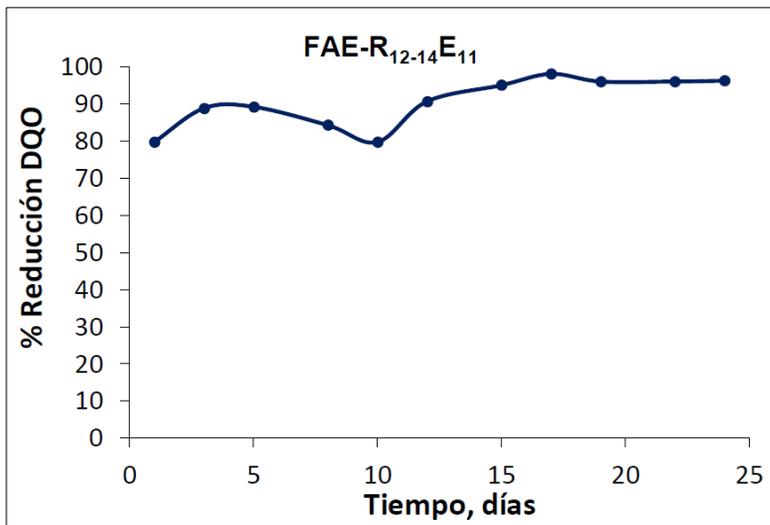


Figura 22: Resultados para el ensayo dinámico de biodegradación. [54]

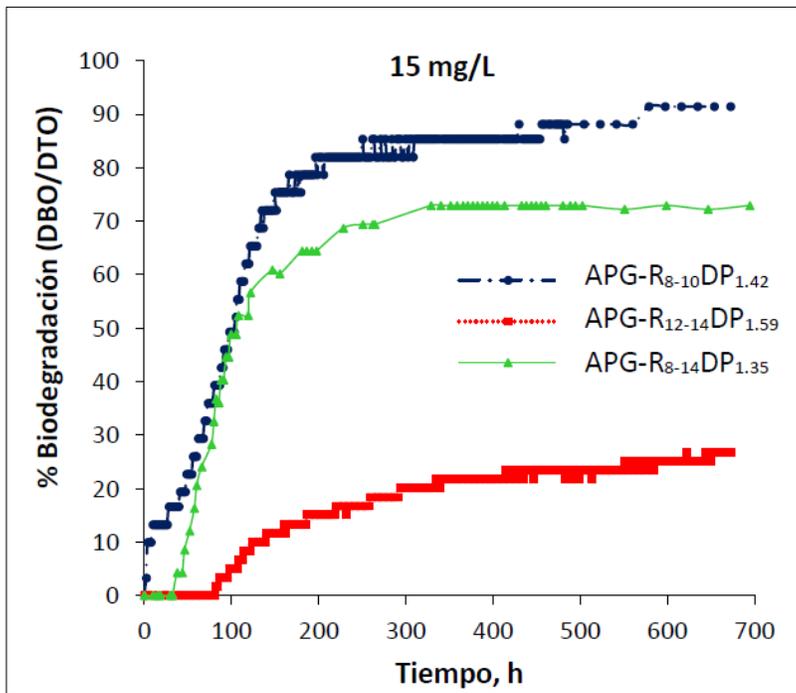


Figura 23: Resultados para el ensayo respirométrico de biodegradación. Influencia de la longitud de cadena alquílica, grado de etoxilación y número medio de moléculas de glucosa. [55]

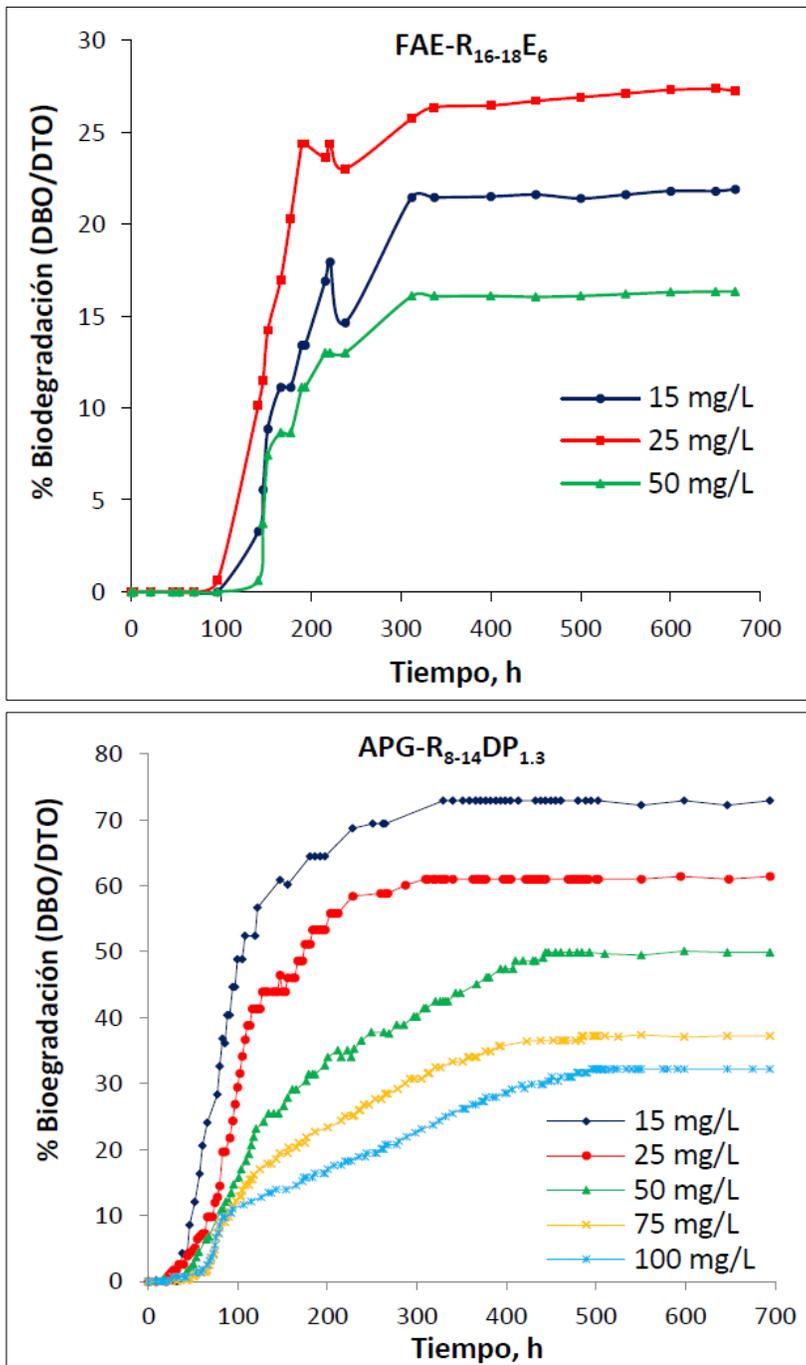


Figura 24: Resultados para el ensayo respirométrico de biodegradación. Influencia de la concentración inicial. [55]

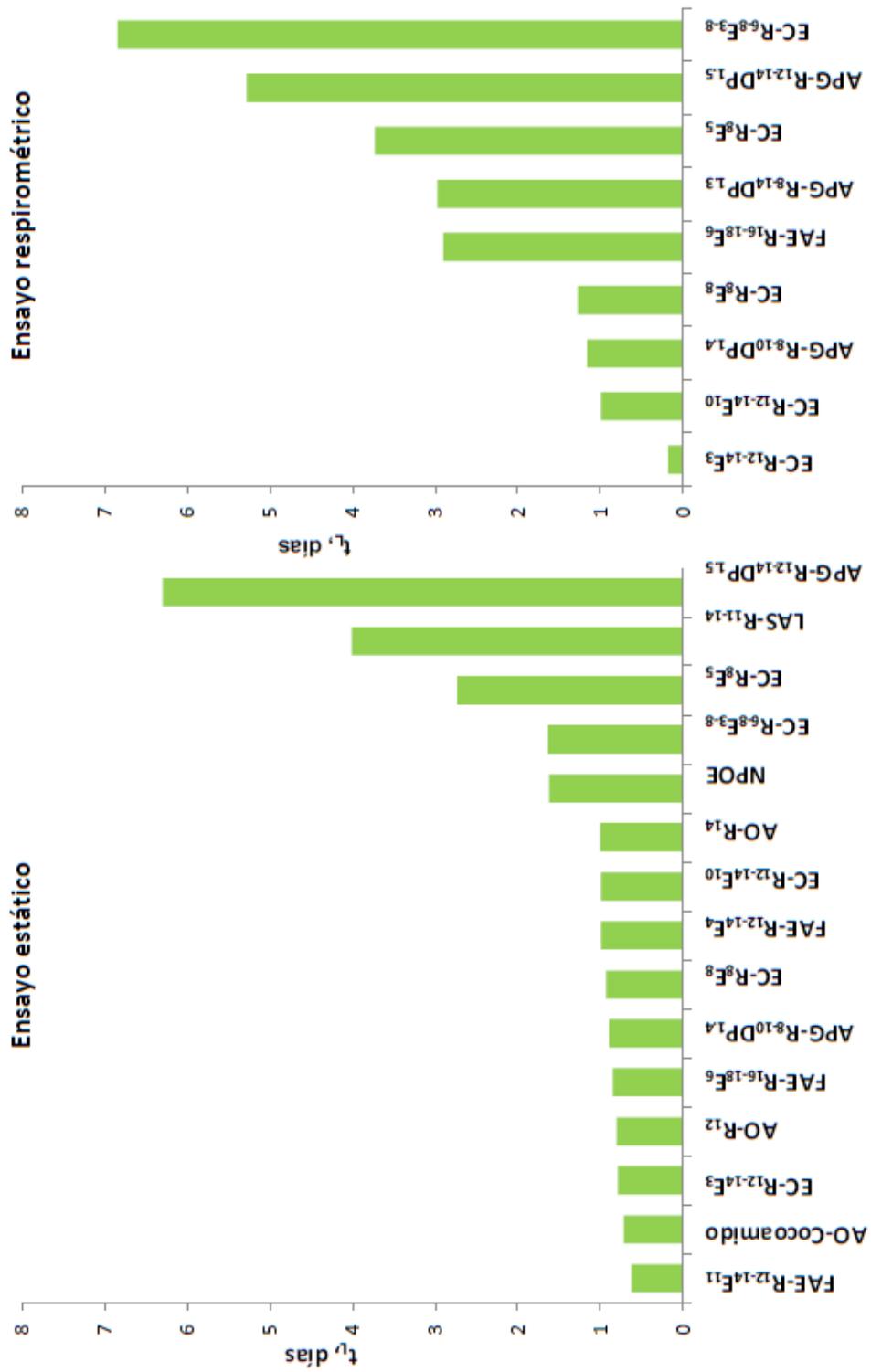


Figura 25: Tiempos de latencia para la concentración inicial de 25 mg/L [56]

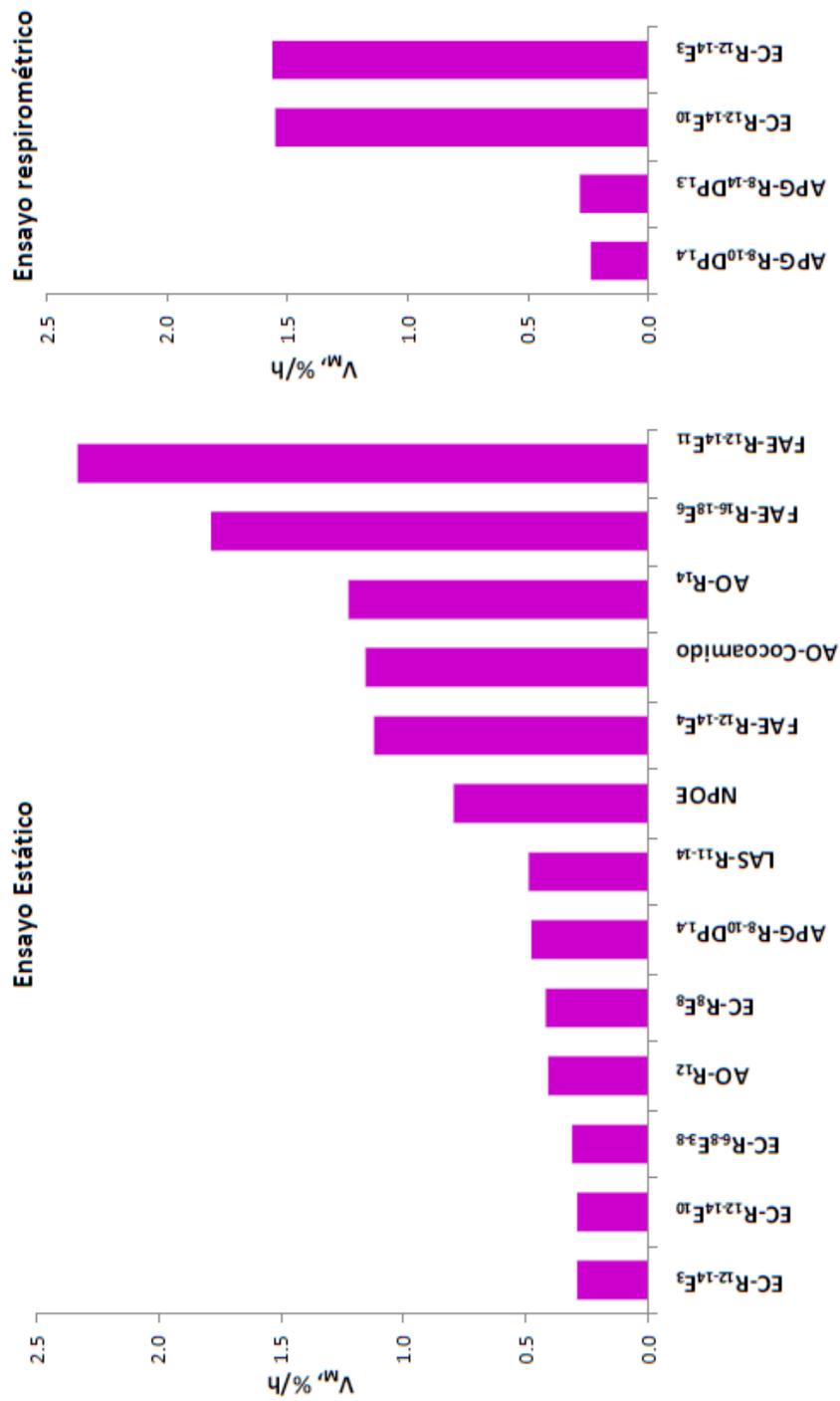


Figura 26: Velocidad media de biodegradación para la concentración de 25 mg/L. [56]

Tabla 19: Ventajas y desventajas de los ensayos de biodegradación aeróbica. [56]

Ensayo de Biodegradación	Ventajas	Desventajas
Estático	Fácil de preparar y llevar a cabo Facilidad en el análisis de resultados	Problemas para el análisis a bajas concentraciones de tensioactivo Cada inóculo es diferente Duración: 21 días, lo que implica muchas medidas
Dinámico	Condiciones similares a las de una estación de depuración de aguas residuales	Pérdida de sólidos por flotación Cada lodo es diferente para cada ensayo Duración: más de un mes debido a la fase de adaptación del lodo. Requiere mucho tiempo y experimentación
Respirometría	Fácil de preparar y llevar a cabo Seguimiento automático	
<i>Pseudomonas putida</i>	Rápido, 72h Las bacterias <i>P. putida</i> están presentes en los lodos activados Reproducibilidad Supone un sistema definitivo de vida	Complicaciones para medir el COD a bajas concentraciones, pero concentraciones más altas no pueden ser ensayadas porque causan inhibición. El inóculo de bacterias aporta COD que interfiere principalmente a bajas concentraciones. Posibilidad de contaminación de la cepa Necesidad de trabajar en condiciones estériles

Para el estudio de biodegradación de los APG se analizaron tres tensioactivos comerciales: GLUCOPON 215, GLUCOPON 600, GLUCOPON 650. Las propiedades de estos se muestran en la tabla 20; donde R es longitud de cadena alquílica, (DP) grado de polimerización, (PM) peso molecular, (CMC) concentración micelar crítica, (HLB) balance hidrófilo- lipófilo y % de humedad.

Tabla 20: Propiedades de los alquilpoliglucósidos utilizados. [57]

NOMBRE COMERCIAL	R	DP	PM _{medio}	CMC, mg/L	HLB	%Humedad
GLUCOPON 215 [®]	C8-C10	1.42	390	1012	12.6	37.0
GLUCOPON 600 [®]	C12-C14	1.59	386	50	12.7	46.6
GLUCOPON 650 [®]	C8-C14	1.35	397	153	12.8	50.4

La biodegradación última de los alquilpoliglucósidos se ha medido utilizando el método de las botellas respirométricas, que miden la demanda biológica de oxígeno (DBO) del compuesto en función del tiempo. Éste método se ha aplicado para estudiar la influencia de la concentración y de la estructura del tensioactivo sobre el proceso de biodegradación última.

En las siguientes figuras se representan las curvas de DBO y el porcentaje de degradación para los alquilpoliglucósidos ensayados a concentraciones iniciales de sustrato de 15mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L y 100 mg/L.

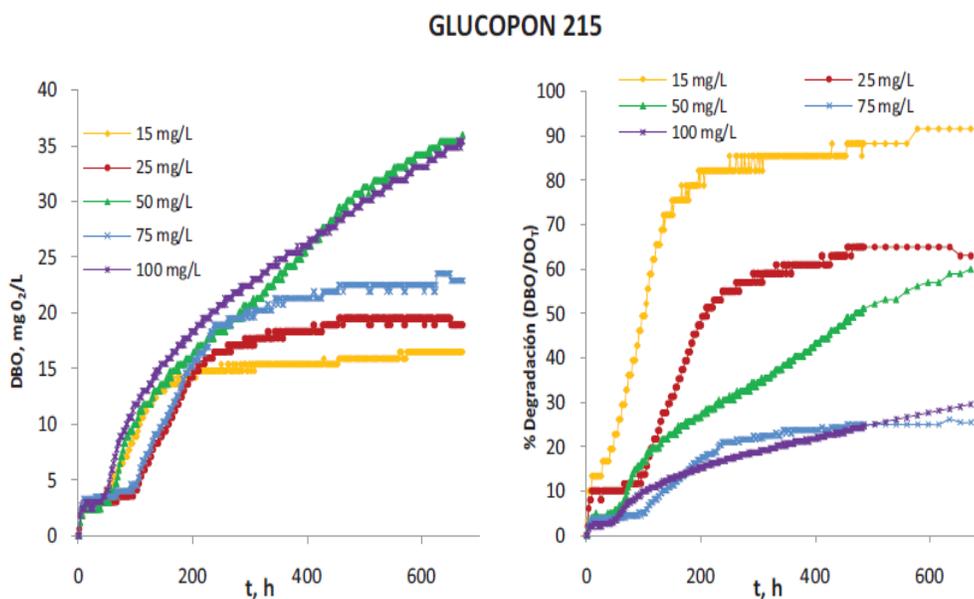


Figura 27: Ensayo respirométrico de biodegradación última para el tensioactivo GLUCOPON 215 [57]

GLUCOPON 600

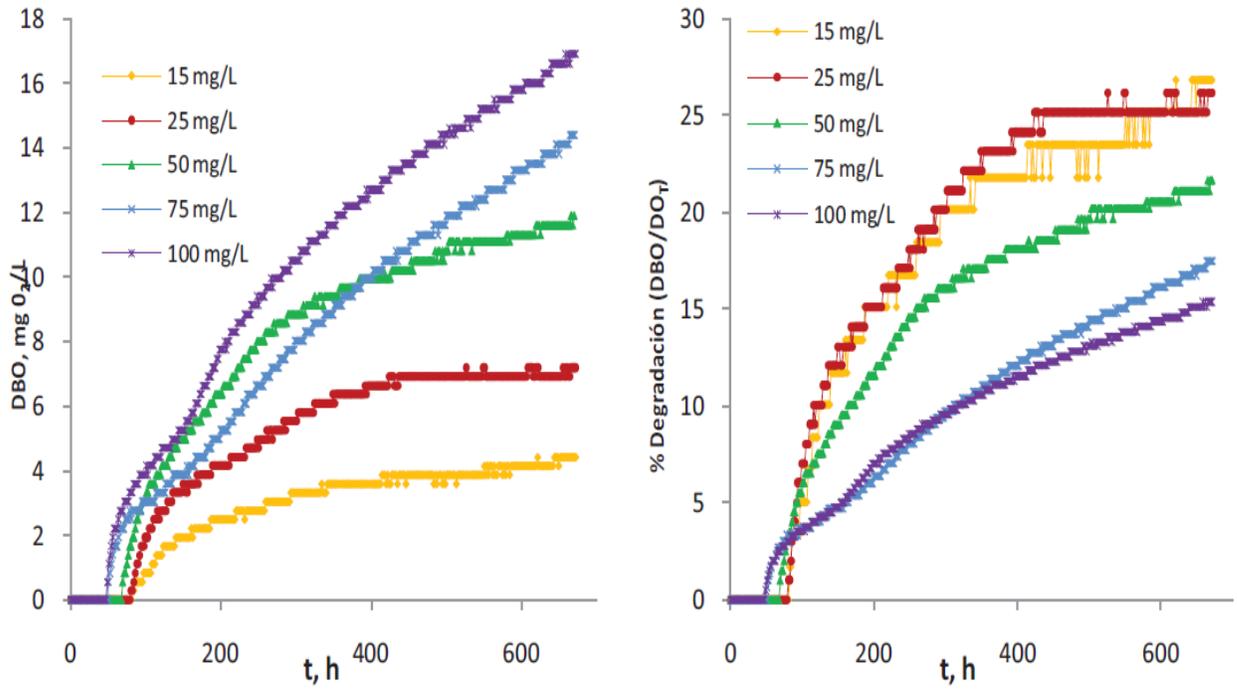


Figura 28: Ensayo respirométrico de biodegradación última para el tensioactivo GLUCOPON 600. [57]

GLUCOPON 650

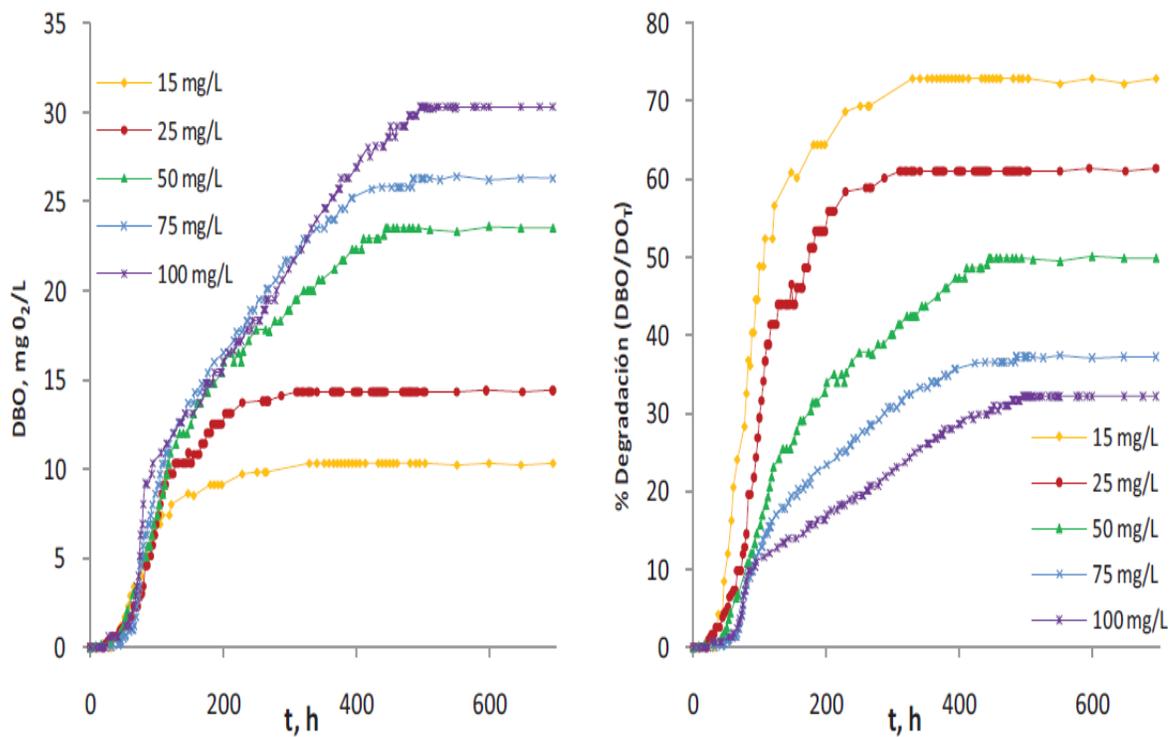
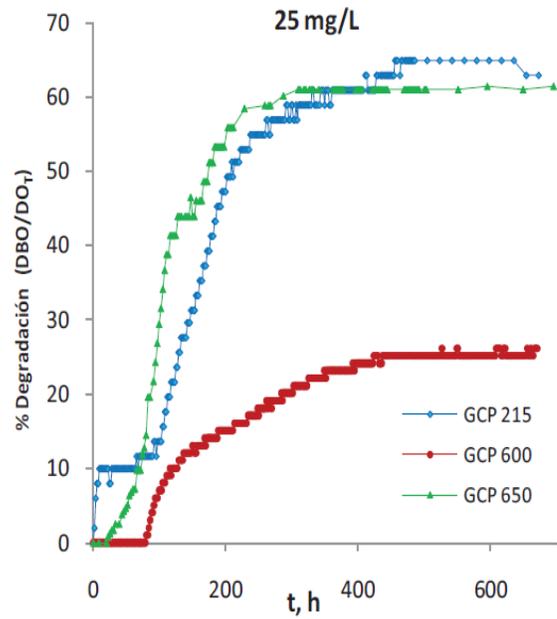
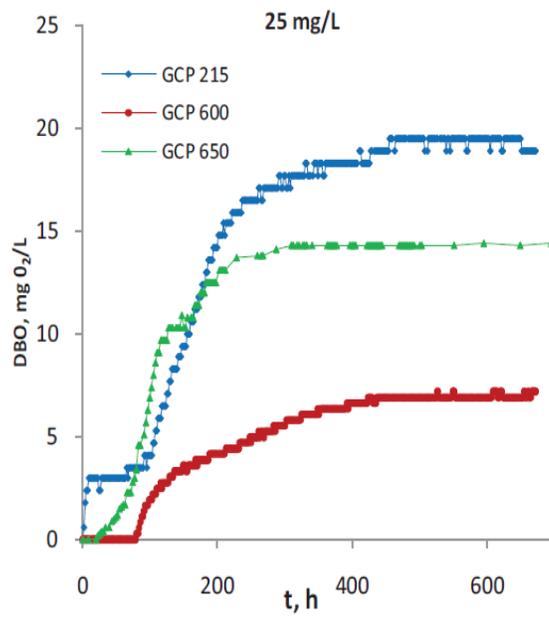
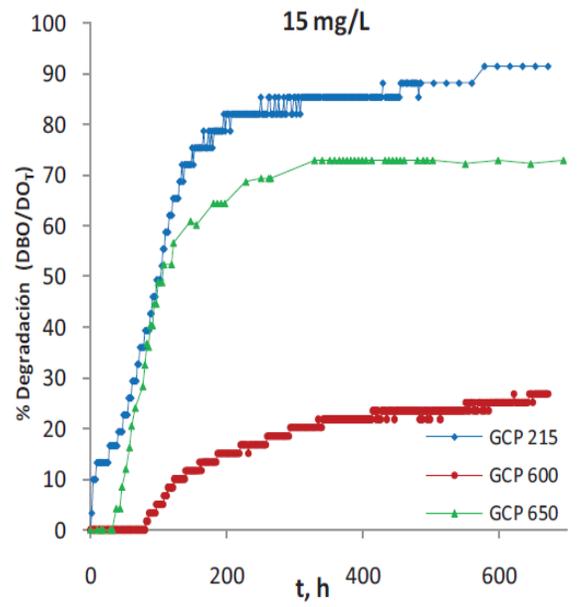
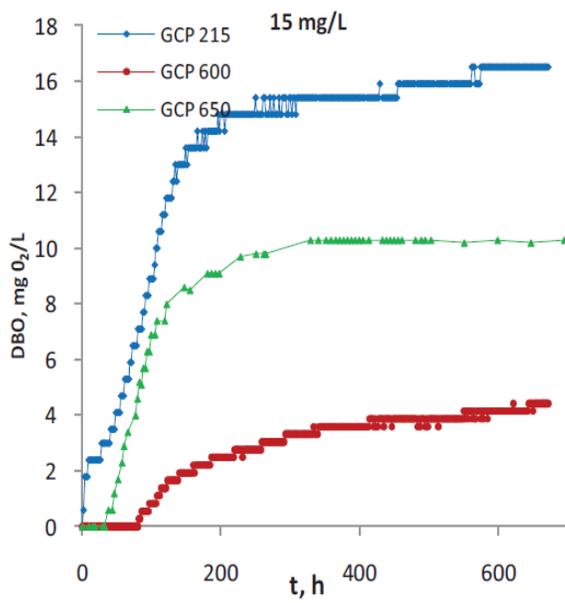
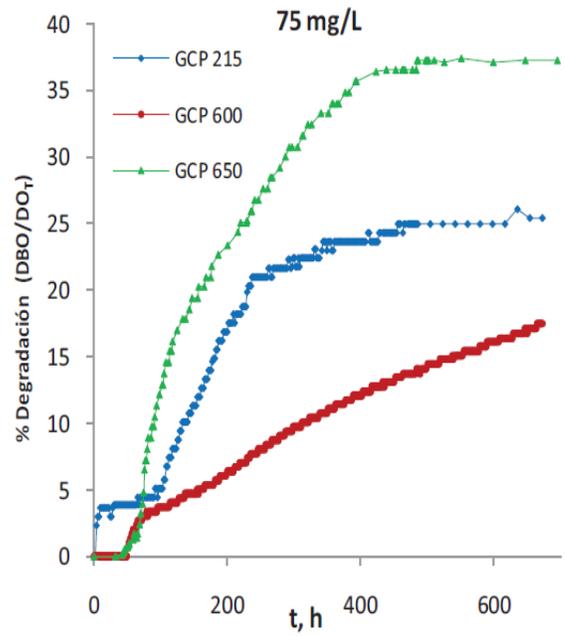
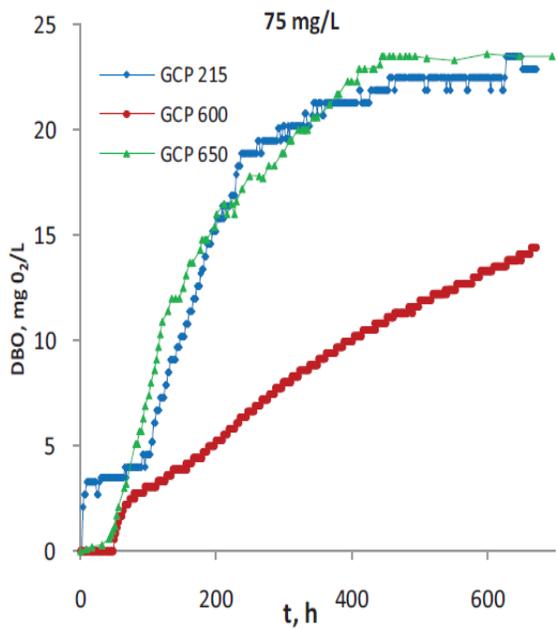
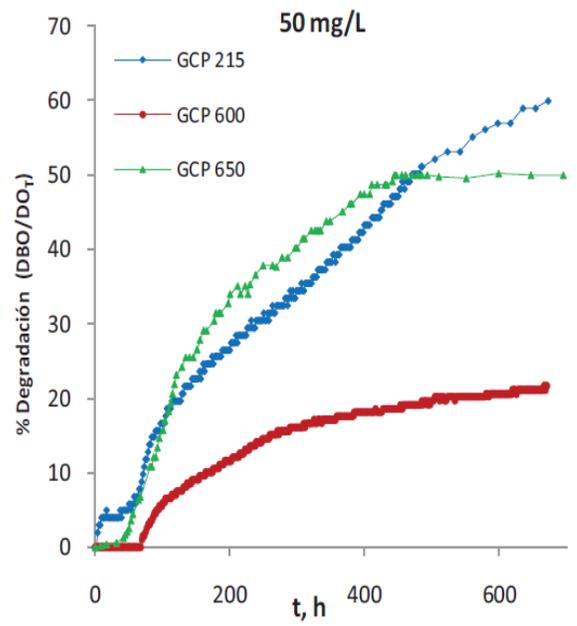
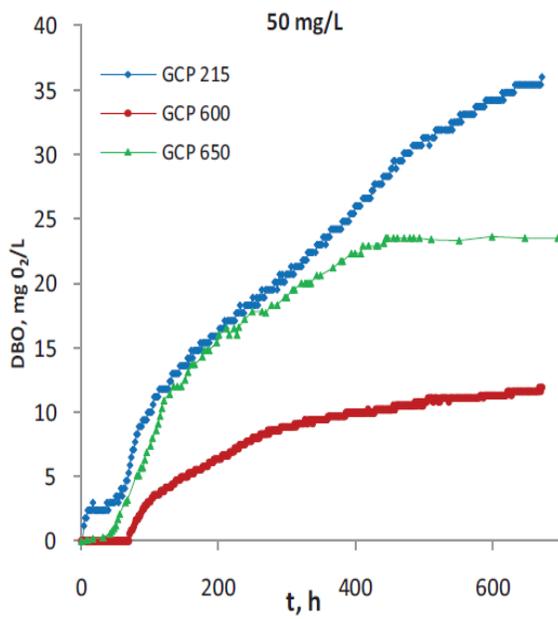


Figura 29: Ensayo respirométrico de biodegradación última para el tensioactivo GLUCOPON 650. [57]





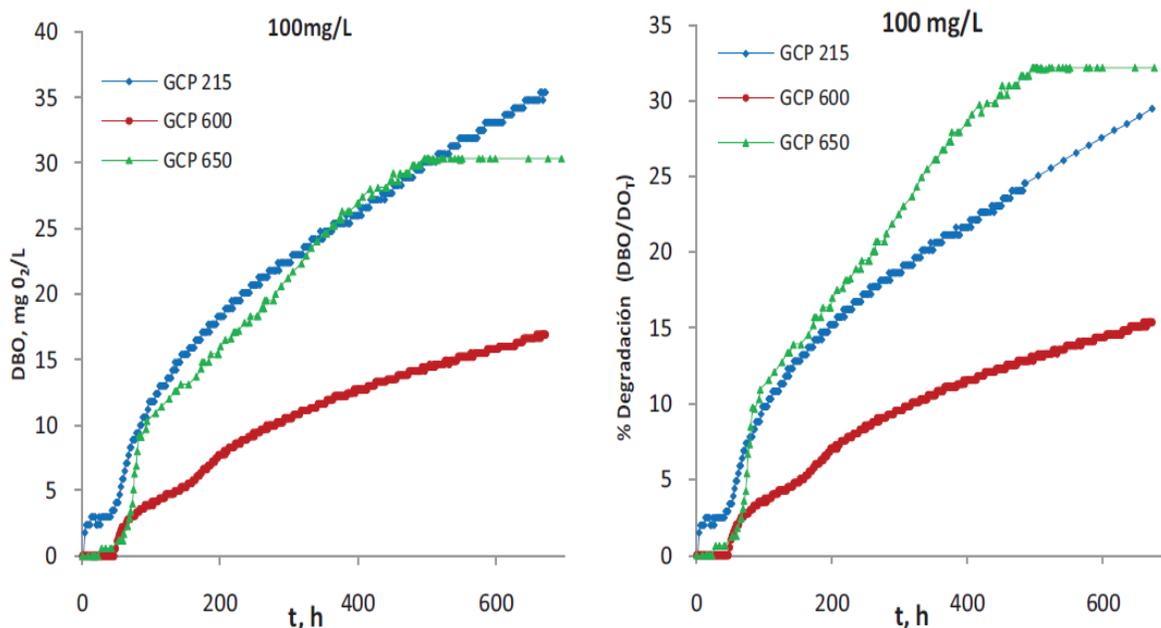


Figura 30: Comparación de curvas respirométricas de los tres tensioactivos a una misma concentración. [58]

Tabla 21: Equivalencia entre la concentración de los APG en mg/L y su concentración expresada como demanda teórica de oxígeno y en mg c/L para el ensayo respirométrico

S ₀ , mg/L	GLUCOPON 215			GLUCOPON 600			GLUCOPON 650		
	S _{real} , mg/L	mg DO _T /L	mg C/L	S _{real} , mg/L	mg DO _T /L	mg C/L	S _{real} , mg/L	mg DO _T /L	mg C/L
15	9.45	18.03	5.33	8.01	16.48	4.89	7.44	14.10	4.36
25	15.75	30.05	8.89	13.35	27.47	8.16	12.40	23.50	7.27
50	31.50	60.11	17.79	26.70	54.95	16.33	24.80	47.10	14.54
75	47.25	90.16	26.68	40.05	82.43	24.50	37.20	70.60	21.81
100	63.00	120.22	35.58	53.40	109.91	32.67	49.60	94.20	29.08

Ensayo estático, (yodo-yoduro), biodegradación primario AGE alcoholes grasos etoxilados. [59]

Los AGE utilizados pertenecen a los llamados oleoquímicos, es decir, proceden de fuentes renovables: FINDET 1618A/18 y FINDET 1214N/23, las propiedades de estos se describen en la tabla 22, donde (R) es la longitud de cadena carbonada, (n) el número de unidades de etilo, (CMC) la concentración micelar crítica, (HLB) balance hidrófilo- lipófilo.

Tabla 22: Propiedades de los alcoholes grasos etoxilados utilizados. [59]

NOMBRE COMERCIAL	Descripción Química	R	n	CMC, mg/L	HLB
FINDET® 1214N/23	Laureth-11 + Myreth-11	C12 70%	11	88.20	14.3
		C14 30%			
FINDET® 1618A/18	Ceteth-11 + Steareth-11	C16-C18	6	0.81	10.2

Para el estudio de la biodegradabilidad se han realizado tres experimentos con ensayo estático, FINDET 1214N/23 a 50 y 100 mg/l de concentración inicial y FINDET 1618A/18 a 50 mg/l de concentración inicial. La concentración de tensioactivo residual se midió utilizando el método colorimétrico del reactivo yodo-yoduro. El proceso de biodegradación también se sigue mediante el método del crecimiento de la Biomasa, utilizando el recuento de unidades formadoras de colonias (UFC).

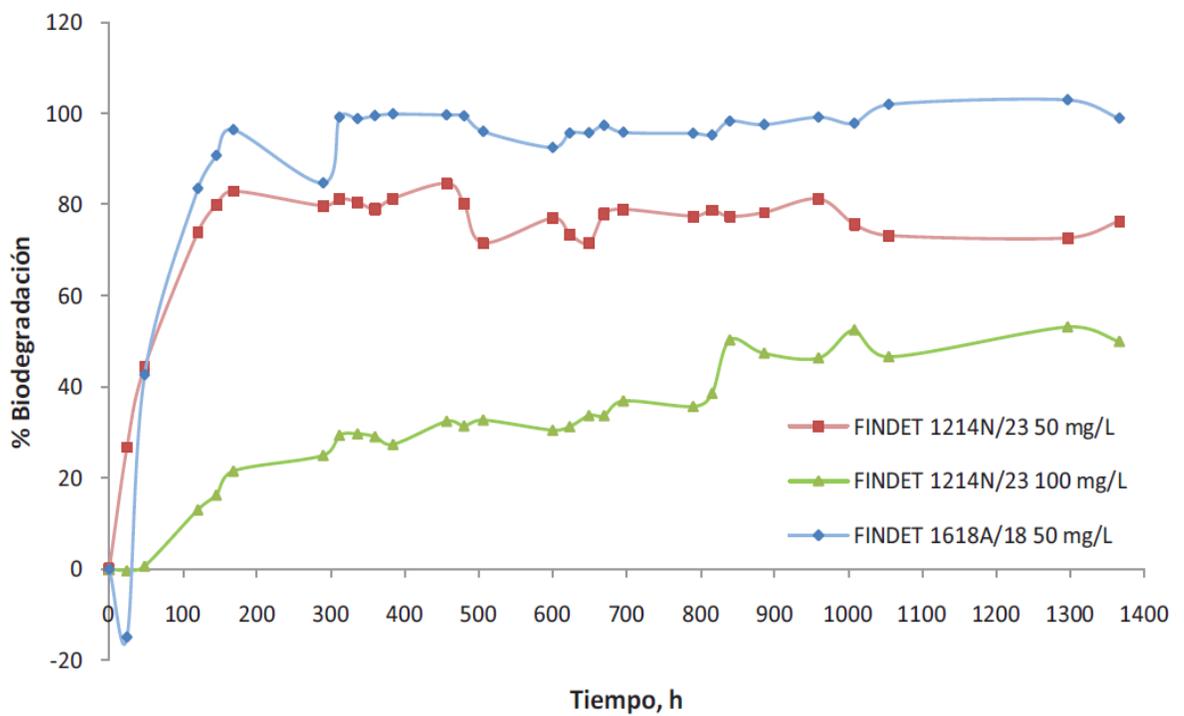
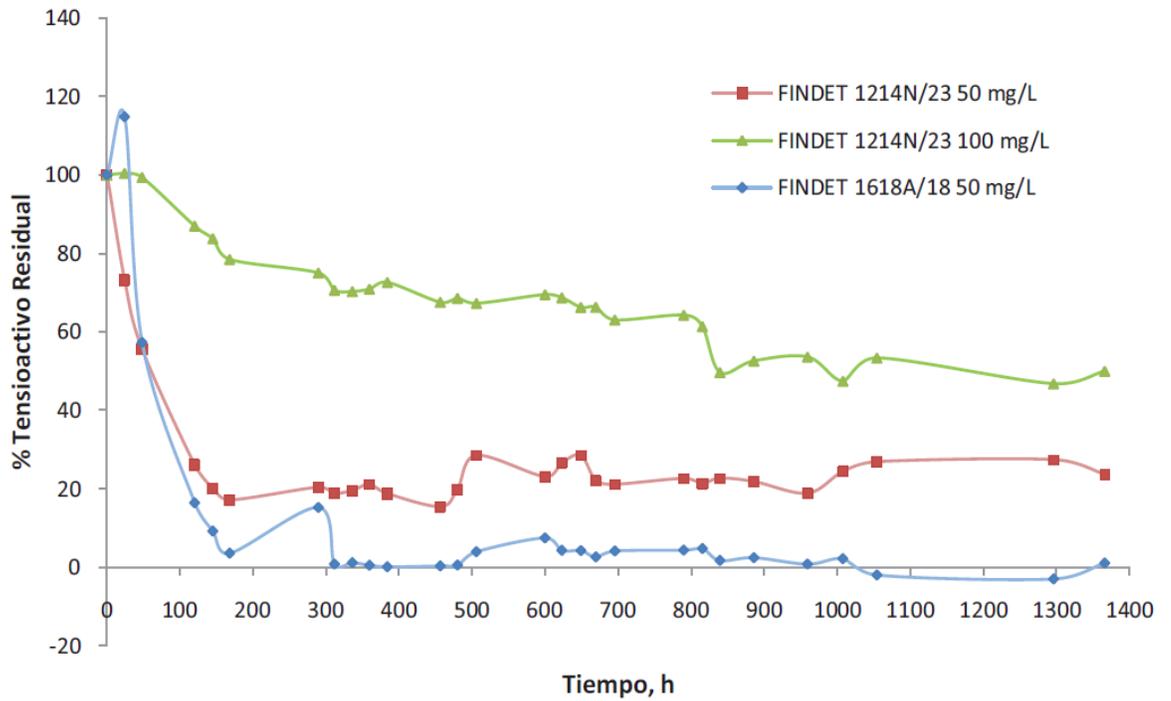


Figura 31: Variación de la concentración del tensioactivo residual y del porcentaje de biodegradación con el tiempo para los AGE ensayados.[59]

En la tabla 23, se muestran los parámetros característicos de los perfiles de biodegradación para todos los tensioactivos y todas las concentraciones ensayadas. S_0 es la concentración inicial del ensayo en mg/L y t_T el tiempo total de duración del ensayo en horas.

Tabla 23: Parámetros característicos de los perfiles de biodegradación para los AGE. [59]

FINDET 1214N/23						
S_0 , mg/L	t_T , h	B, %	t_L , h	$t_{1/2}$, h	V_M , %/h	S_R , mg/L
50	1366.50	46.00	0.00	60.71	0.84	9.22
100	1366.50	1.00	25.00	839.29	0.06	44.56
FINDET 1618A/18						
S_0 , mg/L	t_T , h	B, %	t_L , h	$t_{1/2}$, h	V_M , %/h	S_R , mg/L
50	1366.50	46.00	39.30	57.14	0.89	0.33

De los parámetros obtenidos se puede observar como la velocidad media de biodegradación es muy inferior en caso de altas concentraciones, esto indica que, a medida que aumenta la concentración, la biodegradación se ralentiza, lo que puede ser debido a la auto inhibición provocada por el efecto bacteriostático del sustrato (Jurado, 2007).

En el caso de los parámetros B, VM y SR, al aumentar la concentración disminuye la biodegradabilidad y la velocidad media de biodegradación, y aumenta al concentración de tensioactivo residual tal y como era esperado.

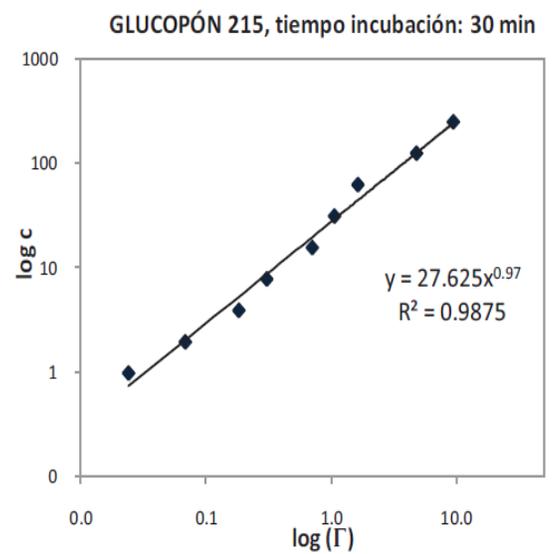
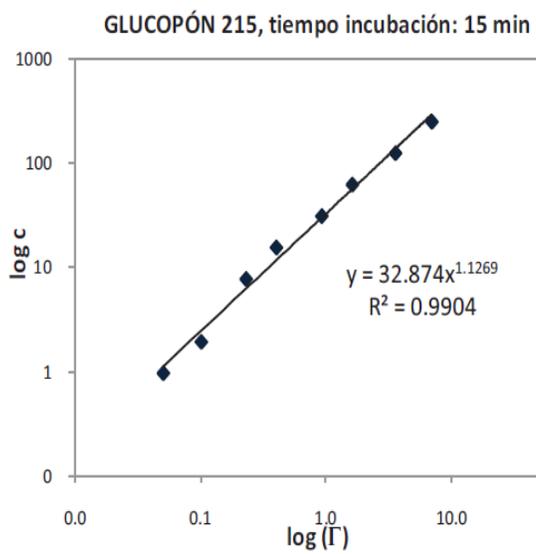
4.4 TOXICIDAD

4.4.1 Alquilpoliglucósidos

Para estos tensioactivos se traen a colación ensayos realizados con bacterias luminiscentes *Daphnia magna* y microalgas. Los tensioactivos objeto de análisis fueron: GLUCOPON 215, GLUCOPON 600, GLUCOPON 650. Las propiedades de estos se muestran en la tabla 24; donde R es longitud de cadena alquílica, (DP) grado de polimerización, (PM) peso molecular, (CMC) concentración micelar crítica, (HLB) balance hidrófilo- lipófilo y % de humedad.

Tabla 24: Propiedades de los APG utilizados. [60]

NOMBRE COMERCIAL	R	DP	PM _{medio}	CMC, mg/L	HLB	%Humedad
GLUCOPON® 215	C8-C10	1.42	390	1012	12.6	37.0
GLUCOPON® 600	C12-C14	1.59	386	50	12.7	46.6
GLUCOPON® 650	C8-C14	1.35	397	153	12.8	50.4



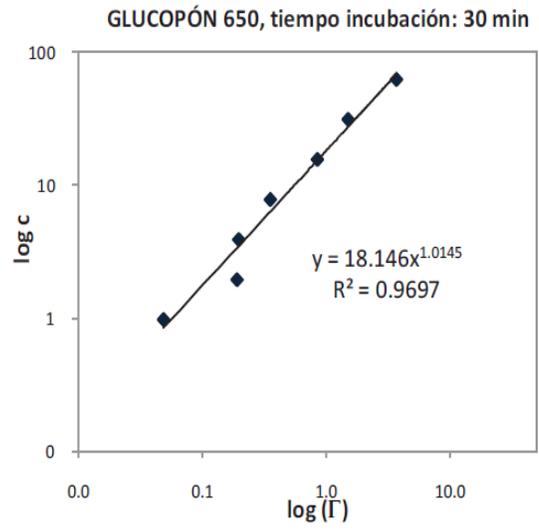
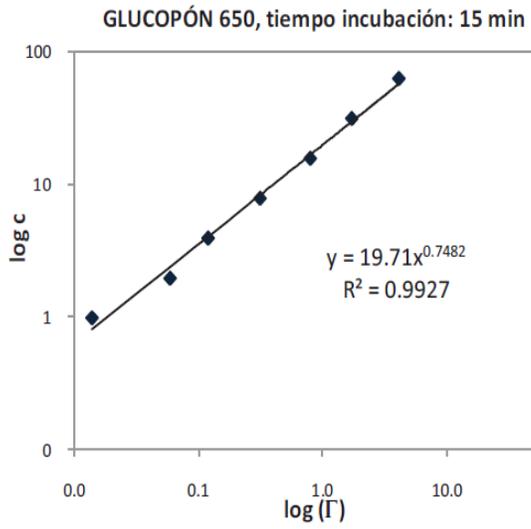
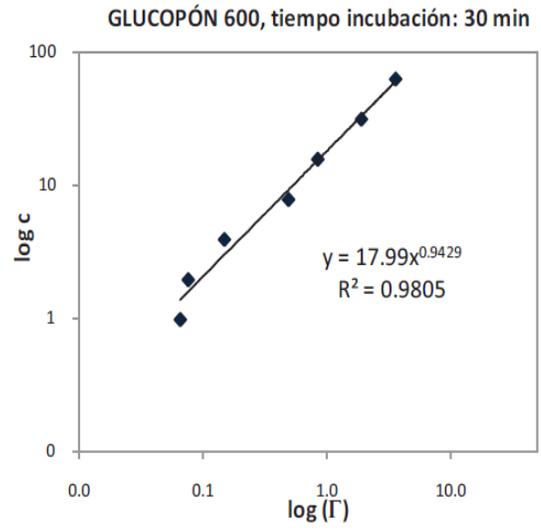
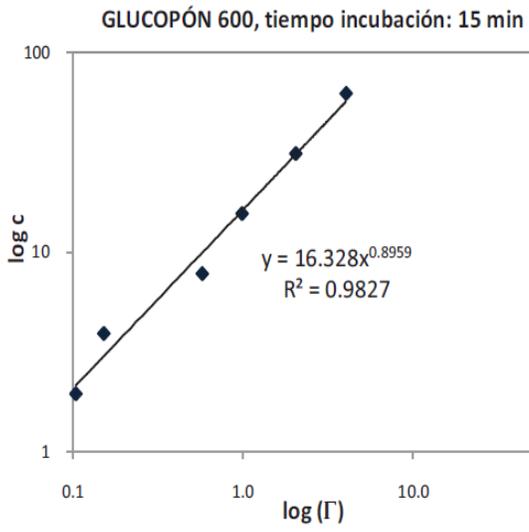


Figura 32: Linealización entre función gama y la concentración para el tensioactivo glucopón. [60]

Tabla 25: Datos de EC₅₀ y EC₂₀ para APG mediante ensayo con bacterias luminiscentes. [60]

TOXICIDAD GLUCOPON (mg/L)				
TENSIOACTIVO	EC 20 BACT (15 min)	EC 50 BACT (15 min)	EC20 BACT (30 min)	EC 50 BACT (30 min)
GLUCOPON 600	4.2595	15.9995	4.471	17.4405
GLUCOPON 650	6.3425	12.295	4.9325	19.046
GLUCOPON 215	8.338	35.544	7.743	31.231

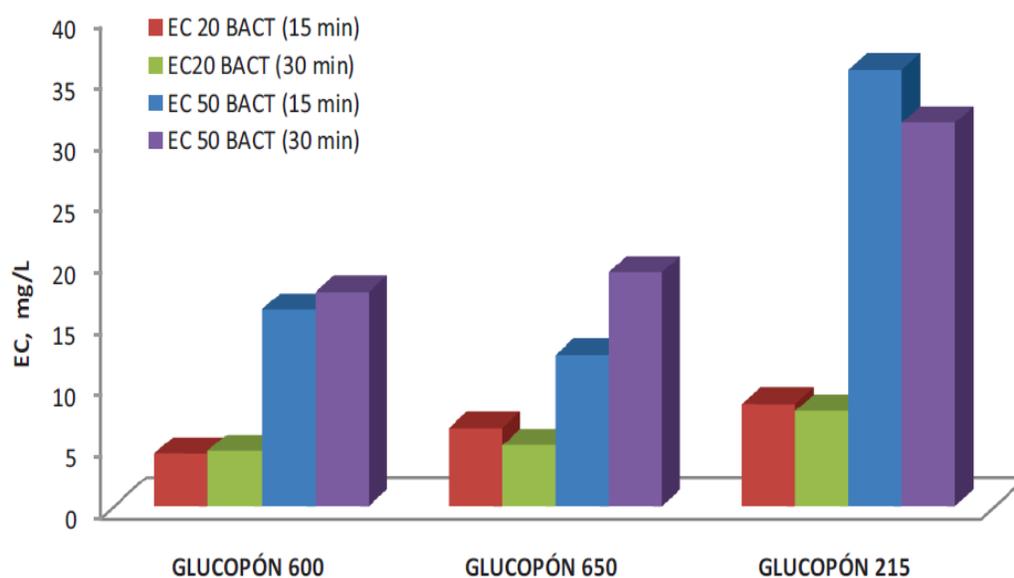
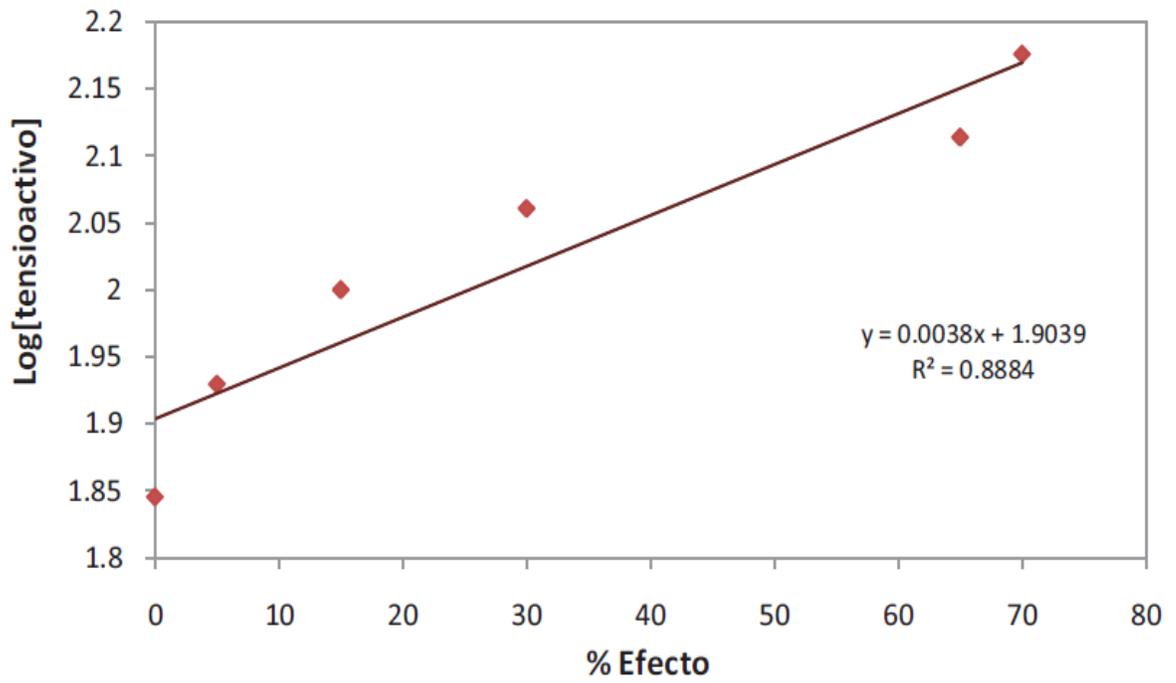


Figura 33: Datos de EC₅₀ y EC₂₀ para APG mediante ensayo con bacterias luminiscentes. [60]

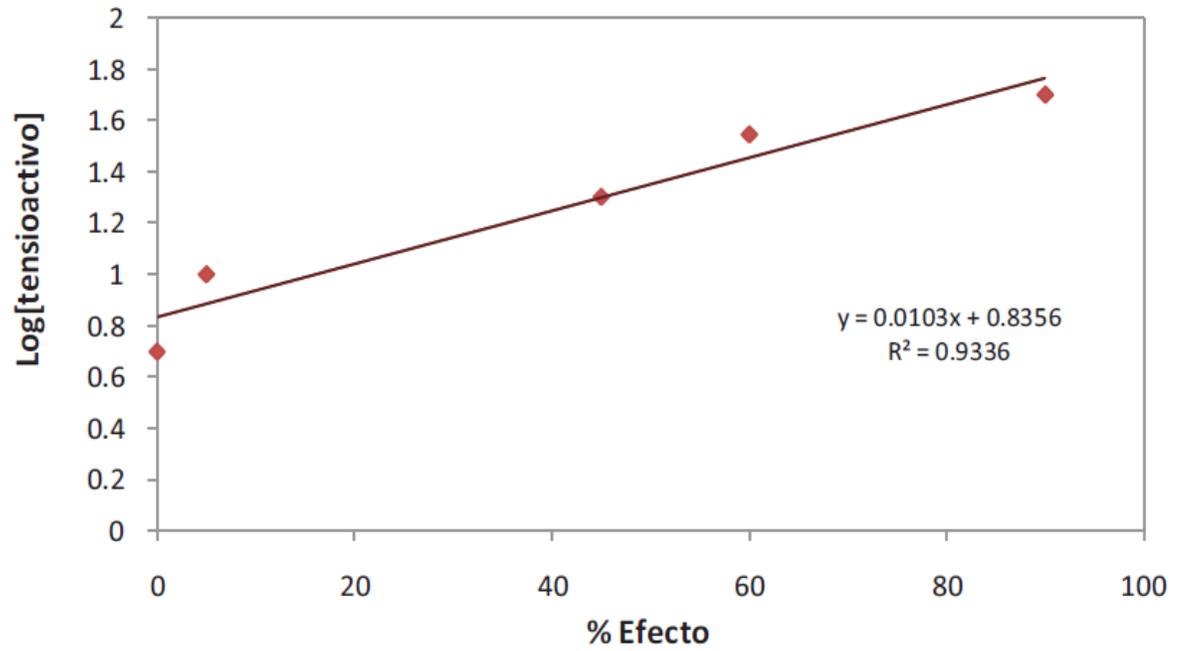
Toxicidad de alquilpoliglucósidos con *Daphnia magna*

En la figura 34 se muestran las linealizaciones del % de organismos inmovilizados y la concentración de tensioactivo después de 24 horas en incubación. Los puntos representan los resultados experimentales y la línea el ajuste de la ecuación de Linealización a los datos. [61]

GLUCOPÓN 215



GLUCOPÓN 600



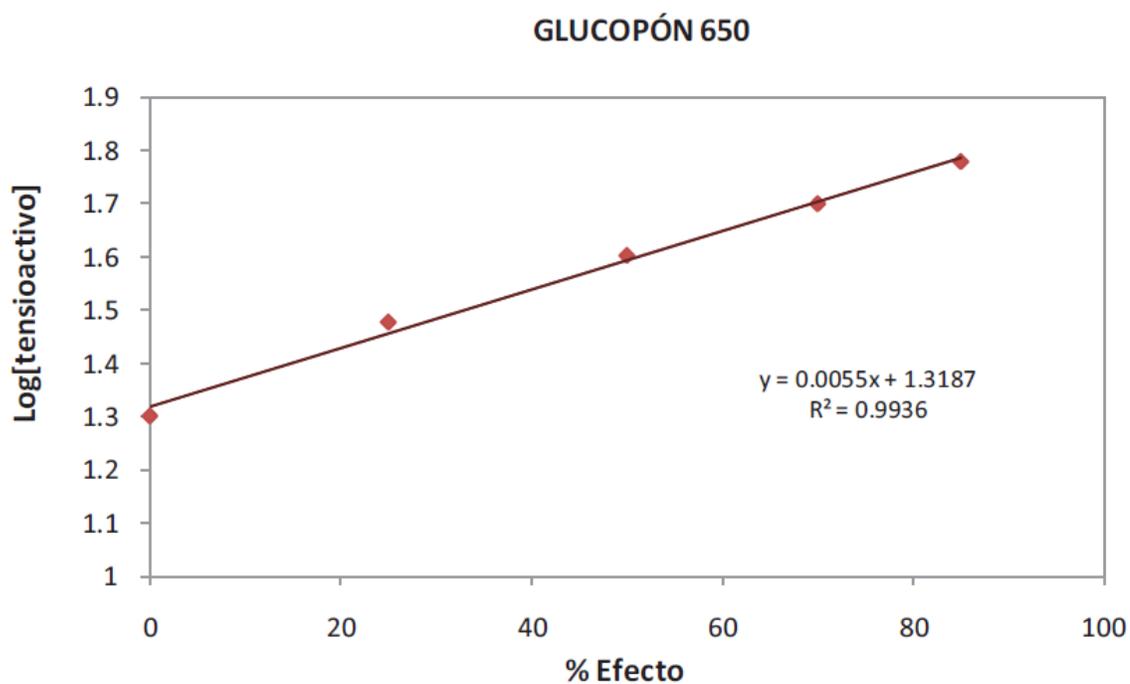


Figura 34: Linealización entre el % de efecto y la concentración del tensioactivo. [61]

Tabla 26: Datos de IC_{50} para APG mediante ensayo con *Daphnia magna*.

TOXICIDAD GLUCOPON	
TENSIOACTIVO	IC_{50} , mg/L
GLUCOPON 600	22.42
GLUCOPON 650	39.24
GLUCOPON 215	124.14

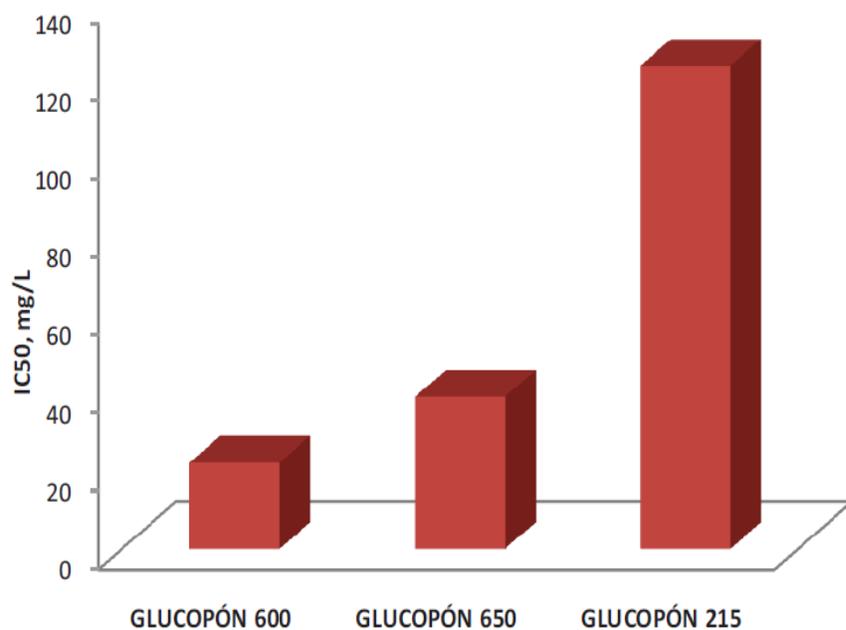


Figura 35: Datos de IC₅₀ para APG mediante ensayo con *Daphnia magna*. [61]

Toxicidad de alquilpoliglucósidos con microalgas

En la figura 36 se muestran las linealizaciones del % de inhibición del crecimiento y la concentración de tensioactivo después de 72 horas en incubación. Los puntos representan los resultados experimentales y la línea el ajuste de la ecuación de Linealización a los datos. [62]

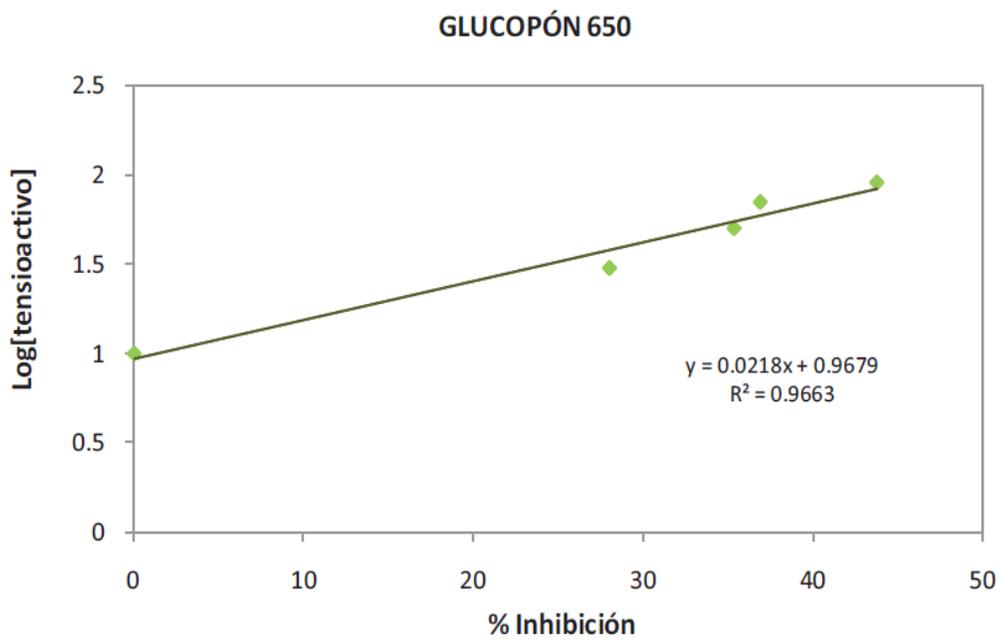
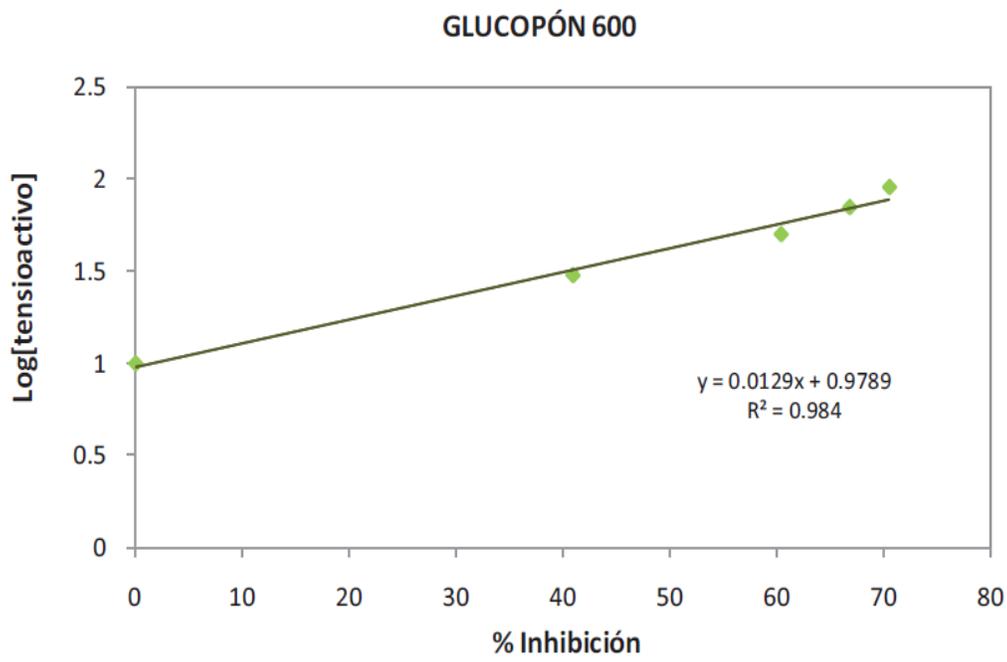


Figura 36: Linealización entre el % de inhibición y la concentración del tensioactivo. [62]

Tabla 27: Datos de IC₅₀ para APG mediante ensayo con microalgas

TOXICIDAD GLUCOPON	
TENSIOACTIVO	EC ₅₀ , mg/L
GLUCOPON 600	46.005
GLUCOPON 650	80.505
GLUCOPON 215	1112.93

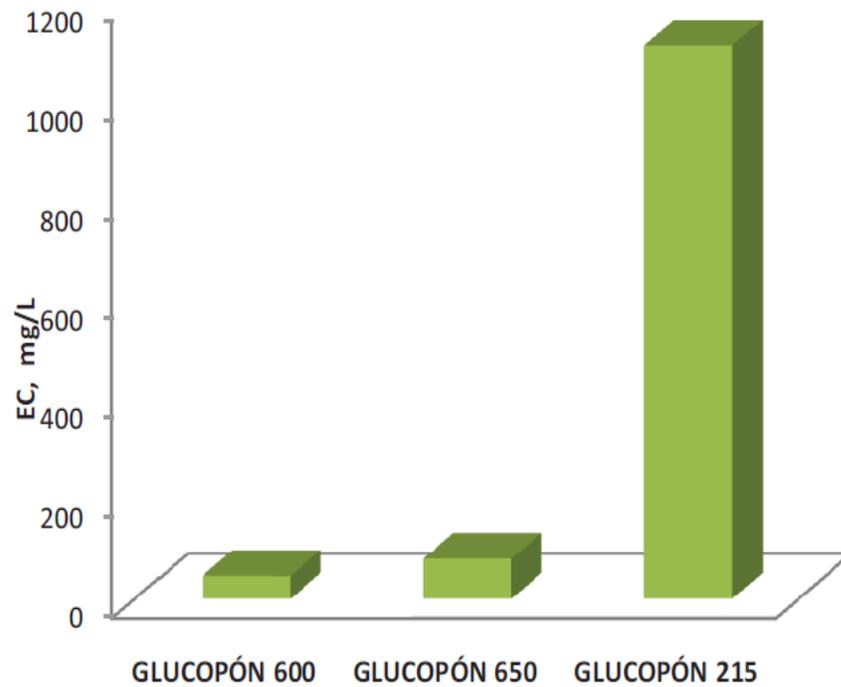


Figura 37: Datos de IC₅₀ para APG mediante ensayo con microalgas. [62]

Tabla 28: Resumen datos de toxicidad para alquilpoliglucósidos. [63]

EC ₅₀ o IC ₅₀ mg/L			
TENSIOACTIVO	EC ₅₀ BACT (15 min)	DAPHNIA	ALGAS
GLUCOPON 650	12.295	39.24	80.50
GLUCOPON 600	15.9995	22.42	46.01
GLUCOPON 215	35.544	124.14	1112.93

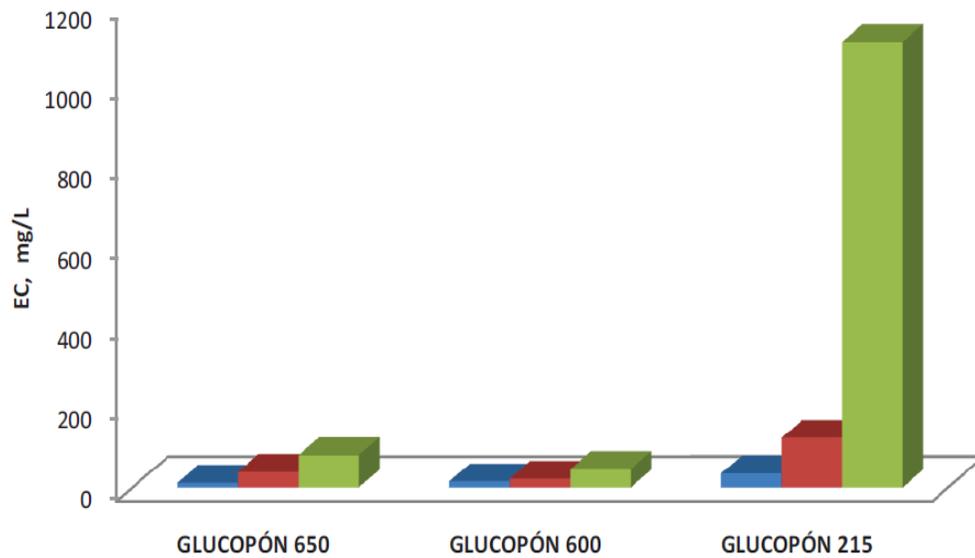


Figura 38: Resumen datos de toxicidad para alquilpoliglucósidos. [63]

Tabla 29: Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri* para el tensioactivo GLUCOPÓN 215. [64]

TENSIOACTIVO: GCP 215							
MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación de la inhibición mediante LUMISTox							
ORGANISMO DE PRUEBA: Photobacterium phosphoreum de la cepa <i>Vibrio fischeri</i>							
Identificación: T10							
Concentración inicial: 100 mg/L							
Tiempo de incubación: 15 min				Tiempo de incubación: 30 min			
Intens, I₀	Intens, I_t	Inhibic, %	Γ_t(c)	Intens, I₀	Intens, I_t	Inhibic, %	Γ_t(c)
736.00	757.80	0.00	--	736.50	767.70	0.00	--
744.00	818.50	-6.92	-0.065	744.00	836.00	-7.80	-0.072
762.00	816.30	-4.11	-0.040	762.00	797.20	-0.37	-0.004
773.80	807.40	-1.41	-0.014	773.80	811.50	-0.61	-0.006
775.40	789.70	1.02	0.010	775.40	774.20	4.21	0.044
755.30	740.80	4.68	0.049	755.30	711.70	9.60	0.106
734.10	647.20	14.32	0.167	734.10	602.60	21.25	0.270
733.40	596.60	20.94	0.265	733.40	573.70	24.95	0.333
768.90	459.30	41.94	0.722	768.90	441.40	44.93	0.816
770.90	299.90	62.19	1.645	770.90	276.30	65.62	1.908
fc= 1.02				fc= 1.04			

Tabla 30: Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri* para el tensioactivo GLUCOPÓN 600. [64]

TENSIOACTIVO: GCP 600 MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación de la inhibición mediante LUMISTox ORGANISMO DE PRUEBA: Photobacterium phosphoreum de la cepa <i>Vibrio fischeri</i> Identificación: T11							
Concentración inicial: 100 mg/L							
Tiempo de incubación: 15 min				Tiempo de incubación: 30 min			
Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$	Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$
1036.00	1218.00	0.17	0.003	1036.00	1330.00	-0.60	-0.002
1038.00	1234.00	-0.95	-0.007	1038.00	1320.00	0.29	0.006
1032.00	1214.00	0.12	0.003	1032.00	1321.00	-0.33	0.000
1040.00	1234.00	-0.72	-0.005	1040.00	1336.00	-0.65	-0.003
1028.00	1187.00	1.99	0.021	1028.00	1277.00	2.64	0.030
1058.00	1149.00	7.73	0.086	1058.00	1258.00	6.76	0.076
1053.00	1003.00	19.08	0.238	1053.00	1094.00	18.58	0.232
1027.00	742.00	38.64	0.633	1027.00	847.70	35.30	0.550
1040.00	650.90	46.88	0.885	1040.00	757.80	42.93	0.756
1070.00	231.60	81.62	4.451	1070.00	248.90	81.77	4.502
fc= 1.18				fc= 1.28			

Tabla 31: Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri* para el tensioactivo GLUCOPÓN 650. [64]

TENSIOACTIVO: GCP 650 MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación de la inhibición mediante LUMISTox ORGANISMO DE PRUEBA: Photobacterium phosphoreum de la cepa <i>Vibrio fischeri</i> Identificación: T12							
Concentración inicial: 100 mg/L							
Tiempo de incubación: 15 min				Tiempo de incubación: 30 min			
Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$	Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$
1320.00	1444.00	0,00	--	1320.00	1554.00	0.00	--
1364.00	1439.00	3.56	0.037	1364.00	1525.00	5.03	0.053
1324.00	1397.00	3.55	0.037	1324.00	1493.00	4.22	0.044
1345.00	1400.00	4.85	0.051	1345.00	1515.00	4.32	0.045
1355.00	1376.00	7.17	0.077	1355.00	1479.00	7.28	0.079
1345.00	1224.00	16.81	0.202	1345.00	1333.00	15.82	0.188
1310.00	1000.00	30.22	0.433	1310.00	1084.00	29.71	0.423
1330.00	799.60	45.04	0.820	1330.00	867.50	44.60	0.805
1305.00	502.60	64.79	1.840	1305.00	582.20	62.10	1.639
1376.00	287.70	80.89	4.232	1376.00	313.20	80.67	4.172
fc= 1.09				fc= 1.17			

4.4.2 Alcoholes grasos etoxilados

Tabla 32: Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri* para el tensioactivo FINDET 1618A/18. [65]

TENSIOACTIVO: FINDET 1618A/18							
MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación de la inhibición mediante LUMISTox							
ORGANISMO DE PRUEBA: Photobacterium phosphoreum de la cepa <i>Vibrio fischeri</i>							
Identificación: T3							
Concentración inicial: 100 mg/L							
Tiempo de incubación: 15 min				Tiempo de incubación: 30 min			
Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$	Intens, I_0	Intens, I_t	Inhibic, %	$\Gamma_t(c)$
150.40	199.70	0.43	--	150.40	218.30	0.22	--
145.60	193.60	0.31	0.000	145.60	218.70	-3.27	-0.034
148.50	197.10	0.49	0.002	148.50	214.70	0.63	0.002
155.90	196.60	5.44	0.054	155.90	216.70	4.46	0.043
152.40	187.80	7.63	0.079	152.40	201.70	9.04	0.095
156.70	190.90	8.67	0.091	156.70	208.60	8.50	0.089
160.90	181.70	15.31	0.177	160.90	201.70	13.81	0.156
160.20	171.90	19.55	0.239	160.20	186.70	19.87	0.244
165.10	169.80	22.90	0.293	165.10	179.00	25.47	0.337
165.00	133.70	39.24	0.641	165.00	135.90	43.36	0.760
fc= 1.33				fc= 1.45			

Tabla 33: Medida de la inhibición de la luminiscencia de bacterias *Vibrio fischeri* para el tensioactivo FINDET 1214N/23. [66]

TENSIOACTIVO: FINDET 1214N/23							
MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación de la inhibición mediante LUMISTox							
ORGANISMO DE PRUEBA: Photobacterium phosphoreum de la cepa <i>Vibrio fischeri</i>							
Identificación: T6							
Concentración inicial: 50 mg/L							
Tiempo de incubación: 15 min				Tiempo de incubación: 30 min			
Intens, I₀	Intens, I_t	Inhibic, %	Γ_t(c)	Intens, I₀	Intens, I_t	Inhibic, %	Γ_t(c)
686.60	704.70	2.09	0.023	686.60	766.50	2.12	0.021
657.00	741.80	-7.70	-0.070	657.00	804.90	-7.41	-0.069
689.00	767.50	-6.25	-0.057	689.00	831.30	-5.78	-0.055
694.70	734.80	-0.90	-0.007	694.70	789.00	0.41	0.003
713.20	772.90	-3.37	-0.031	713.20	832.20	-2.30	-0.023
739.20	801.60	-3.44	-0.031	739.20	848.80	-0.68	-0.007
735.30	711.20	7.75	0.085	735.30	751.40	10.41	0.115
686.80	548.90	23.77	0.313	686.80	612.50	21.81	0.278
725.00	374.70	55.71	1.031	725.00	439.10	46.90	0.882
775.10	189.70	76.65	3.290	775.10	215.70	75.60	3.096
fc= 1.05				fc= 1.14			

4.5 TOXICIDAD DE TENSIOSACTIVOS DURANTE EL PROCESO DE BIODEGRADACIÓN

4.5.1 Alquilpoliglucósidos

Tabla 34: Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el GLUCOPÓN 215 a 12 mg/L. [67]

TENSIOSACTIVO: GLUCOPÓN 215 ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación del porcentaje de inhibición Identificación: TB12 Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital						
Concentración inicial: 12 mg/L						
Tiempo de incubación: 15 min						
t, horas	I ₀ blanco	I _t blanco	I ₀ muestra	I _t muestra	f _k	% Inhibición
0.000	1003.00	1280.00	1168.00	1175.00	1.160	13.311
6.500	799.40	1069.00	825.70	1007.00	1.337	8.800
23.250	789.00	1067.00	868.40	1089.00	1.352	--
30.000	841.00	930.90	844.50	941.70	1.106	--
46.500	760.00	898.10	850.90	1009.00	1.181	--
54.000	176.80	221.30	171.60	180.20	1.251	16.104
71.000	171.60	232.70	167.70	187.00	1.356	17.770
190.750	103.60	179.50	103.70	177.40	1.732	1.265

Tabla 35: Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el GLUCOPÓN 600 a 100 mg/L. [67]

TENSIOACTIVO: GLUCOPÓN 600 ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación del porcentaje de inhibición Identificación: TB13 Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital						
Concentración inicial: 100 mg/L						
Tiempo de incubación: 15 min						
t, horas	I ₀ blanco	I _t blanco	I ₀ muestra	I _t muestra	f _k	% Inhibición
0.000	1083.00	1749.00	1220.00	364.70	1.614	81.489
15.000	990.00	1218.00	1033.00	547.00	1.230	--
23.000	1540.00	1705.00	1613.00	844.30	1.107	--
39.500	1020.00	925.70	1034.00	447.40	0.907	52.323
47.500	958.00	1157.00	981.00	511.90	1.207	56.780
63.500	944.50	1129.00	956.50	521.70	1.195	54.370
71.250	1127.00	1249.00	1113.00	807.50	1.108	--
88.500	1141.00	1316.00	1194.00	845.60	1.153	38.596
161.000	1088.00	1261.00	1088.00	843.30	1.159	33.124

Tabla 36: Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el GLUCOPÓN 650 a 20 mg/L. [67]

TENSIOACTIVO: GLUCOPÓN 650						
ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático						
MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación del porcentaje de inhibición						
Identificación: TB14						
Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital						
Concentración inicial: 20 mg/L						
Tiempo de incubación: 15 min						
t, horas	I₀ blanco	I_t blanco	I₀ muestra	I_t muestra	f_k	% Inhibición
0.000	2058.00	2121.00	2076.00	1556.50	1.030	27.263
6.500	2058.00	2121.00	2057.00	1539.50	1.030	27.381
22.750	2058.00	2121.00	1994.50	1555.50	1.030	24.291
30.500	2132.00	2539.00	2186.00	2147.50	1.190	20.342
47.000	2132.00	2539.00	2155.00	1987.00	1.190	19.823
54.750	2132.00	2539.00	2195.00	2116.50	1.190	17.028
71.000	2132.00	2539.00	2281.00	2009.00	1.190	--
94.750	2717.00	2512.00	2673.50	2342.50	0.924	5.230
167.750	2717.00	2512.00	2620.50	2433.50	0.924	--
190.750	2717.00	2512.00	2573.00	2325.00	0.924	2.248
215.000	2717.00	2512.00	2536.00	2386.00	0.924	--

4.5.2 Alcoholes grasos etoxilados

Tabla 37: Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el FINDET 1618A/18. [68]

TENSIOACTIVO: FINDET 1618A/18 ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación del porcentaje de inhibición Identificación: TB1 Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital						
Concentración inicial: 50 mg/L						
Tiempo de incubación: 15 min						
t, días	I ₀ blanco	I _t blanco	I ₀ muestra	I _t muestra	f _k	% Inhibición
0.000	1002.00	1074.00	1001.00	904.70	1.071	15.679
15.000	974.70	281.30	1030.00	890.20	0.288	--
23.000	972.60	892.30	902.80	725.70	0.917	12.382
39.500	960.20	904.60	863.10	692.90	0.942	14.785
70.500	2116.00	2342.00	2033.00	1928.00	1.098	13.652
87.500	2140.00	2308.00	2052.00	1901.00	1.078	14.102
159.500	1651.00	2058.00	1698.00	2068.00	1.246	2.295
184.200	1649.00	1882.00	1687.00	2011.00	1.141	--

Tabla 38: Medida de la toxicidad durante el proceso de biodegradación para el FINDET 1214N/23. [68]

TENSIOACTIVO: FINDET 1214N/23 ENSAYO DE BIODEGRADACIÓN: Estático MEDIDA DE LA TOXICIDAD: Determinación del porcentaje de inhibición Identificación: TB5 Condiciones del ensayo: 25 °C, Oscuridad, Agitación orbital						
Concentración inicial: 15 mg/L						
Tiempo de incubación: 15 min						
t, horas	I₀ blanco	I_t blanco	I₀ muestra	I_t muestra	f_k	% Inhibición
0.000	1313.00	1793.00	1303.00	1526.00	1.365	14.238
15.000	1355.00	1828.00	1373.00	1497.00	1.349	19.180
23.250	1800.00	688.60	1842.00	1737.00	0.382	--
39.000	1831.00	1233.00	1887.00	2194.00	0.673	--
63.500	1164.00	1768.00	1289.00	1882.00	1.518	3.874
87.500	1128.00	1645.00	1249.00	1721.00	1.458	5.515

CAPITULO 3

Con el desarrollo de un día cotidiano, en cada hogar se presenta una serie de requerimientos de limpieza y desinfección, con el fin de conservar ciertas condiciones básicas de asepsia, que nos permiten una salubre calidad de vida, en función de dichos requerimientos el hombre ha desarrollado a través de la historia una serie de productos de orden químico en su mayoría; es el caso en que a causa de la ingesta de alimentos utiliza unos utensilios u instrumentos de cocina (vajilla) que retienen partículas de suciedad; la eliminación de esta suciedad se efectúa cotidianamente mediante procesos de lavado, donde se utilizan además de agua productos detergentes los cuales tienen como componente principal un agente tensioactivo encargado de alterar las condiciones y características físico químicas de los componentes inmersos en el proceso de lavado principalmente el agua que, tras dichas alteraciones arrastra consigo la suciedad adherida que en últimas va a parar a los afluentes hídricos mediante el desecho de las aguas residuales las cuales en nuestro país usual y mayoritariamente no son tratadas; por ende la degradación de los componentes del detergente debe ser efectuada de forma natural por los microorganismos del medio, así que la composición del detergente debe presentar características que faciliten la acción de dichos microorganismos con el fin de disminuir ostensiblemente el impacto medioambiental negativo.

El futuro de la producción y consumo de detergentes durante los últimos años va a estar fuertemente condicionado por factores ecológicos y energéticos fundamentalmente. Al producto tensioactivo se le exigen una serie de condiciones óptimas de comportamiento en cuanto a precio, acción a baja temperatura (ahorro energético), máximo rendimiento para distintas superficies u suciedades, no toxicidad, no irritabilidad, no alteración del medio ambiente, desarrollo de la función en corto tiempo, etc. [69]

En consecuencia lo antes expuesto se aborda a continuación una interpretación y análisis de los datos bibliográficos recopilados para así consolidar un argumento que conduzca a la selección de uno tensioactivo que cumpla a cabalidad con su propósito en lo funcional y así mismo en lo ambiental. Puesto que en el presente documento se han considerado distintos tipos de tensioactivos (aniónicos y no iónicos) y dentro de los tipos diversas familias con divergencias en su composición estructural, se aborda de la forma en que se a dispuesto la información a lo largo del documento y trayendo a colación a las distintas fuentes.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Biodegradación

5.1.1 Ensayo estático

El grado de biodegradación alcanzado por el LAS-R11-14 ilustrado en la figura 9 se encuentra entre los más elevados.

En la tabla 6 puede observarse que para tiempos relativamente cortos el LAS ha sido biodegradado prácticamente en su totalidad. A los 5 días del ensayo (120 horas), el % de LAS residual es de 6,28 %, lo que supone que se ha producido la biodegradación del 93,72%. [70]

Los resultados para los alcoholes grasos etoxilados, alquilpoliglucósidos, muestran que la biodegradabilidad está influenciada por la concentración inicial de tensioactivo (figura 20), es decir, el grado de biodegradación alcanzado es mayor cuando la concentración inicial de tensioactivo es más baja. Para bajas concentraciones, 15 mg/L y 25 mg/L, se obtienen porcentajes de biodegradación cercanos o superiores al 90%. La legislación actual requiere un nivel mínimo de biodegradación del 80 % para que el tensioactivo pueda considerarse biodegradable cuando es aplicado el ensayo de la OCDE es aplicado.[53]

El análisis de los resultados del ensayo estático alcoholes grasos etoxilados indica que para todas las concentraciones ensayadas, existe una preferencia por la biodegradación del tensioactivos con cadena alquílica más larga y de mayor grado de etoxilación. En la Figura 21 se muestra la comparación de tres alcoholes grasos etoxilados con diferente longitud de cadena alquílica y grado de etoxilación. [54]

5.1.2 Ensayo dinámico

Después del ensayo estático de biodegradación, el ensayo de confirmación se realizó en un periodo de 21 días. Los resultados muestran que los tensioactivos estudiados pueden ser considerados fácilmente biodegradables debido a que, después de pocos días desde el inicio, la biodegradación supera el 90% y permanece estable durante los 21 días. En la Figura 22 se muestra un ejemplo para la familia del tensioactivo estudiada. En el caso de los alcoholes grasos etoxilados, se muestra para el FAE-R12-14E11 la evolución de la reducción de la

demanda química de oxígeno entre el agua residual alimentada y el agua depurada a la salida. [54]

5.1.3 Ensayo respirométrico

El ensayo de respirometría se aplicó a los alquilpoliglucósidos y a los alcoholes grasos etoxilados.

En el caso de los alquilpoliglucósidos, la comparación de la biodegradabilidad entre los tres tensioactivos estudiados depende de la concentración inicial. Así, para bajas concentraciones, 15, 25 y 50 mg/L, el más biodegradable fue el APG-R8-10DP1.4, con la cadena alquílica más corta y un número intermedio de unidades de glucosa. Sin embargo, para concentraciones altas, 75 y 100 mg/L, el alquilpoliglucósido más biodegradable fue el APG-R8-14DP1.3, el cual tiene el menor número de unidades de glucosa y una longitud de cadena alquílica media. Cabe destacar que para todas las concentraciones ensayadas, la biodegradabilidad fue más baja para el tensioactivo con la cadena alquílica más larga y mayor número de unidades de glucosa (APG-R12-14DP1.5). [54]

Analizando la influencia de la concentración inicial de tensioactivo, Figura 24. Para los alcoholes grasos etoxilados, el FAE-R16-18E6, la biodegradación fue más baja para

La mayor concentración inicial, pero para la menor concentración de tensioactivo no se obtuvo el mayor porcentaje de biodegradación, como se esperaba. La influencia de la concentración inicial en el proceso de biodegradación fue la misma para los tres alquilpoliglucósidos ensayados. La biodegradabilidad fue mayor cuando la concentración inicial fue más baja (figura 24). [55].

5.1.4 Parámetros de biodegradación

Los perfiles de biodegradación resultantes del ensayo estático así como del ensayo de respirometría permiten determinar la cinética del proceso de biodegradación, sirviendo estos para evaluar la persistencia de los tensioactivos en el medio ambiente y para evaluar el riesgo de exposición a los humanos, animales y plantas.

Usando los perfiles del proceso de biodegradación, podemos definir y evaluar algunos parámetros característicos para la comparación y cuantificación de los ensayos de biodegradación (Jurado, 2007). En este estudio se seleccionaron dos:

Tiempo de latencia (tL) es el tiempo necesario para que los microorganismos no adaptados se aclimaten al nuevo sustrato. (figura 25)

Velocidad media de biodegradación (VM) se define como la velocidad hasta alcanzar el 50% de biodegradación y se calcula como el cociente entre el porcentaje de biodegradación alcanzado y el tiempo necesario para alcanzar este valor de biodegradación. Este parámetro indica la velocidad del proceso de biodegradación. (figura 26).

Los tiempos de latencia obtenidos muestran que el comportamiento de los microorganismos varía considerablemente según el tensioactivo estudiado, así como del ensayo empleado. De acuerdo con los resultados, los microorganismos no adaptados necesitan más tiempo de aclimatación para el tensioactivo APG-R12-14DP1.5 en el caso del ensayo estático y para el EC-R6-8E3-8 cuando se emplea es ensayo respirométrico.

De acuerdo con los resultados (figura 26), la velocidad media de biodegradación fue más alta para los alcoholes grasos etoxilados mientras que para los derivados de éteres carboxílicos fue la menor en el caso del ensayo estático. Para el ensayo de respirometría los derivados de ácidos alquil éter carboxílicos registraron los mejores valores y los alquilpoliglucósidos los peores. [56]

En la Tabla 19 se muestran las ventajas y desventajas para los diferentes ensayos de biodegradación empleados en este estudio.

Con base a estas consideraciones, el ensayo estático y el ensayo respirométrico son los más reproducibles y fáciles de llevar a cabo, y los que proporcionan mayor información.

Desde la perspectiva de otro autor se tiene

5.1.5 Alquilpoliglucósidos APG

La Figura 30, donde se comparan los tres tensioactivos a la misma concentración inicial, muestran que el tensioactivo GLUCOPON 215 de menor cadena carbonada (Tabla 27), es el más biodegradable a las concentraciones iniciales inferiores, 15 mg/L, 25 mg/L y 50 mg/L, mientras que para concentraciones superiores 75 mg/L y 100 mg/L, el más biodegradable es el GLUCOPON 650, que presenta menor contenido de moléculas de glucosa y mayor longitud de cadena que GLUCOPON 215 (Tabla 27). Para todas las concentraciones de tensioactivo iniciales el GLUCOPON 600, de mayor longitud de cadena carbonada y número de moléculas de glucosa, es el que presenta menor biodegradabilidad.[58]

Según los resultados obtenidos se observa que el menor tiempo de latencia o de adaptación de los microorganismos es el obtenido para el GLUCOPON 215, de menor longitud de cadena, mientras que para el que se requiere mayor tiempo de adaptación es el GLUCOPON 600, de mayor longitud de cadena. Para los tres tensioactivos este tiempo se ve incrementado con el aumento de la concentración.

En cuanto a la tasa específica de crecimiento de microorganismos, los valores más pequeños se obtienen para el GLUCOPON 600, que es para el que se alcanzan los menores porcentajes de biodegradación. En cambio el tensioactivo para el que se obtiene mayor tasa de crecimiento es GLUCOPON 650. Estos valores están influenciados por la concentración inicial de tensioactivo, de modo que al aumentar la concentración disminuye dicha tasa.

De acuerdo con Blok (Blok, 1996), los valores de μ obtenidos por el método respirométrico, y que no dependen del tiempo total en el que se ha realizado el ensayo, también permiten clasificar los tensioactivos como recalcitrantes ($\mu < 0,1 \text{ d}^{-1}$), con biodegradabilidad inherente ($0,1 < \mu < 1,5 \text{ d}^{-1}$) y fácilmente biodegradables ($\mu > 1,5 \text{ d}^{-1}$).

Según esta clasificación los tres alquilpoliglucósidos ensayados, GLUCOPON 215, GLUCOPON 600 y GLUCOPON 650 se podrían clasificar como de biodegradabilidad inherente, para todas las concentraciones ensayadas. [59]

El mayor porcentaje de biodegradación final obtenido es para el GLUCOPON 215, de menor longitud de cadena carbonada, que alcanza un 91,51 % de mineralización para concentración de 15 mg/L. Los menores porcentajes se obtienen para el GLUCOPON 600, de mayor longitud.

De acuerdo con la OCDE (OECD, 1993b) y el Reglamento CE N° 648/2004 (Reglamento CE N° 648, 2004) una sustancia se considera fácilmente biodegradable si el tanto por ciento de mineralización alcanzado es al menos 60% en un plazo de 28 días cuando se somete al ensayo respirométrico. Los resultados obtenidos indican que este requisito sólo se cumple el GLUCOPON 215 y GLUCOPON 650 a concentraciones iguales o inferiores a 25 mg/L. De acuerdo a este criterio el GLUCOPON 600 no será fácilmente biodegradable a ninguna de las concentraciones ensayadas. No obstante, las concentraciones reales existentes de estos tensioactivos en el medio ambiente son siempre menores de 5 mg/L. [59]

5.1.6 Alcoholes grasos etoxilados .AGE.

De los resultados y curvas obtenidos (figura 31) se observa que al tratarse de concentraciones iniciales muy elevadas de 50 mg/L y 100 mg/L, para ninguno de los tensioactivos ensayados se alcanza un porcentaje de degradación superior al 80 % en 4 días, tal y como exige la legislación vigente (Reglamento CE N° 648, 2004) cuando se aplica el test de la OCDE (OECD, 1993b).

Únicamente para el ensayo con FINDET 1618A/18 a 50 mg/L se produce una completa biodegradación del tensioactivo con el tiempo. Para el otro tensioactivo FINDET 1214N/23 permanece una concentración residual de tensioactivo que varía en función de la concentración inicial ensayada. Así para 50 mg/L se alcanza aproximadamente una biodegradación del 75% al final del ensayo, mientras que 100 mg/L solamente del 50% aproximadamente.

Por tanto la concentración inicial de tensioactivo influye de forma determinante en la velocidad del proceso de biodegradación y en la biodegradación final alcanzada, lo que está de acuerdo con los datos obtenidos por Jurado (Jurado, 2007), que indica que para los alcoholes grasos etoxilados a bajas concentraciones de ensayo, inferiores a 25 mg/L, la concentración de tensioactivo residual disminuye rápidamente con el proceso de biodegradación y para concentraciones superiores, después de un período de adaptación para los microorganismos, la concentración de tensioactivo disminuye exponencialmente y la velocidad de biodegradación se hace mucho más lenta.

Para analizar la influencia del grado de etoxilación y tamaño de la cadena carbonada sobre la biodegradación primaria, se comparan los dos tensioactivos estudiados, FINDET 1214N/23 y FINDET 1618A/18 (tabla 22) a la misma concentración inicial de 50 mg/L.

Observando las curvas obtenidas (figura 31), se aprecia que se produce la biodegradación preferente del tensioactivo de mayor longitud de cadena alquílica.

Si comparamos con los datos obtenidos por Jurado (Jurado, 2007), en los que se incluye la biodegradación de FINDET 1214N/16 de longitud de cadena C12-C14 y grado de etoxilación 4 a 50 mg/L, se observa que la biodegradación alcanzada a 400 horas es de aproximadamente el 55 %. Si comparamos con los resultados obtenidos para FINDET 1214N/23 de igual longitud de cadena y mayor grado de etoxilación (11) a la misma concentración inicial para el que se alcanza el 80% de biodegradación a 400 horas, se puede pensar en que la biodegradación es mayor para los alcoholes grasos etoxilados de mayor grado de etoxilación.

Si consideramos la velocidad de biodegradación como la pendiente de la curva de biodegradación, se puede observar que es mayor para tensioactivos de mayor longitud de cadena, y que influye de forma importante en dicha velocidad la concentración inicial de tensioactivo, siendo considerablemente superior en caso de menor concentración.

La biodegradación está también influenciada simultáneamente por otros parámetros tales como la CMC. En este caso el tensioactivo con menor CMC presenta mayor biodegradabilidad, lo que puede estar relacionado con la baja presencia de tensioactivo libre el cual tiene un efecto inhibitorio en el medio (Jurado, 2007). [59][60]

5.2 Toxicidad

Los datos obtenidos muestran que las bacterias *Vibrio Fischeri* son más sensibles a los efectos tóxicos de los alquilpoliglucósidos mientras que las microalgas son las que presentan menor sensibilidad en todos los casos.

Los resultados permiten predecir que el más tóxico de los alquilpoliglucósidos estudiados es el GLUCOPON 600, que es el de mayor longitud de cadena alquílica, y el menos tóxico el GLUCOPON 215 de menor longitud.

Jurado y col., (Jurado, 2009), encontraron datos de EC50 para bacterias *Vibrio Fischeri* entre 14 y 29 mg/L, de modo que el menos tóxico fue el GLUCOPON 215, de menor longitud de cadena, lo que está de acuerdo con los datos obtenidos en el presente estudio.

Si se analizan conjuntamente los datos de toxicidad con los datos de biodegradabilidad obtenidos, se observa que la biodegradabilidad es mayor para el tensioactivo de menor longitud, GLUCOPON 215, mientras que para el de cadena más larga, GLUCOPON 600, se obtienen la peor biodegradabilidad. De modo que, en este caso al igual que para ácidos alquil éter carboxílicos, no se cumple que el tensioactivo más tóxico resulta ser más fácilmente biodegradable (Sánchez-Leal, 1995), ya que el GLUCOPON 600 es el más tóxico y a la vez el menos biodegradable.

Entre los grupos de tensioactivos con la misma longitud de cadena alquílica, los alquilpoliglucósidos tienen una toxicidad acuática favorable para peces, bacterias, algas, etc. (Willing, 2004). Los test de toxicidad para diferentes tipos de alquilpoliglucósidos muestran menor toxicidad comparado con otros tensioactivos tales como nonilfenol etoxilado (NPEO) y alquilbenceno sulfonato lineal (LAS) (Li

and Schröder, 2000), alcoholes etoxilados (Morrall, 2003) y otros tensioactivos no iónicos (Karpinska-Smulkowska and Moskal, 2004).[63]

Ahora se aborda la información obtenida por parte de otro autor, donde se analizaron los distintos tensioactivos (APG, AGE Y LAS) cada uno con las características estructurales ya antes mencionadas (tablas 22 y 24) y conforme lo descrito en el apartado 3.4.1.1, y con relación a los datos expuestos en las tablas 11 y de la 29 a la 33 del presente documento.

Los resultados obtenidos de EC50 y EC20 para los distintos tensioactivos ensayados se presentan en la Tabla 39, en orden decreciente de toxicidad y para tiempos de incubación de 15 y 30 minutos.

Tabla 39: Valores de EC₂₀ y EC₅₀ en mg/L para distintos tensioactivos.

TENSIOACTIVO	EC ₂₀ (15 min)	EC ₅₀ (15 min)	EC ₂₀ (30 min)	EC ₅₀ (30 min)
FINDET 1214N/16	0,47	1,24	0,43	1,42
FINDET 10/15	0,72	2,01	0,71	2,21
FINDET 10/18	1,37	4,76	1,20	4,80
GLUCOPÓN 650	3,86	13,81	3,97	14,41
FINDET 1214N/23	5,54	12,67	5,93	13,26
FINDET 1618A/23	6,22	37,18	5,81	35,64
GLUCOPON 600	7,46	13,40	7,32	19,53
LAS	9,41	27,58	8,29	26,50
GLUCOPÓN 215	10,12	29,05	6,21	25,59
BEROL	12,81	46,39	17,49	51,88
FINDET 1618A/18	12,27	146,53	13,16	85,78
FINDET AR/52	12,30	91,38	12,90	83,26
NONILFENOL	29,29	160,64	26,53	162,90

De los resultados obtenidos se puede concluir, para los AGE, que la toxicidad parece ser mayor para menor tamaño de la molécula, ya sea por número de óxidos de etileno como por longitud de cadena carbonada. De forma general se sabe que la toxicidad de los tensioactivos no iónicos del tipo polietoxilados se ve incrementada al disminuir la longitud de la cadena etoxilada (Swisher, 1963; Ahel, 1985), además se cumple que los tensioactivos más biodegradables son los menos tóxicos (Sánchez-Leal, 1995). La toxicidad también es mayor para tensioactivos de menor peso molecular y para aquellos que presentan menor HLB. Esto se cumple para todos los AGE ensayados excepto para el Findet 1618A/18 que presenta un comportamiento anómalo.

Además de estos hechos, numerosos estudios encaminados a establecer relaciones estructura-actividad han concluido que los AGE que presentan mayor hidrofobicidad (ya sea por mayor tamaño de cadena carbonada o menor longitud de cadena etoxilada) muestran valores más altos de toxicidad (Roberts, 1991, Wong, 1997), y que por lo tanto la hidrofobicidad es un buen parámetro para predecir la toxicidad de AGE. Recientemente se han obtenido datos más precisos de las relaciones estructura-actividad utilizando modelos de ecosistemas (mesocosmos), (Belanger, 2000).

El tensioactivo aniónico ensayado (LAS) presenta una toxicidad intermedia con un valor de EC50 (15 min) de 27,58 mg/L. Otros investigadores encontraron para el LAS un EC50 (15 min) de 35,95 mg/L (Perales, 2001).

Los alquilpoliglucósidos tienen valores de EC50 (15 min) comprendidos entre 14 y 29 mg/L, siendo menos tóxico el de menor cadena carbonada y menor contenido en glucosa (GCP 215). García y col. (García, 1997) determinaron la toxicidad aguda con *Daphnia magna* para APG comerciales con tamaños de cadena entre C9-C16 encontrando que las mezclas de APG más hidrofóbicas, es decir, de mayor cadena carbonada, son los productos más tóxicos para el test ensayado, obteniéndose valores de EC50 (30 min) entre 7 y 16 mg/L. Estudios similares también muestran como los homólogos de APG de mayor cadena alquílica presentan mayores valores de ecotoxicidad (Steber, 1995).

5.3 Toxicidad en el proceso de biodegradación

Este punto trata de dar una interpretación de los resultados obtenidos para los distintos tensioactivos durante su proceso de biodegradación con base en los datos reportados en las tablas: 15,16 y de la 34 a la 38 del presente documento.

Se observa para los AGE una disminución importante de la toxicidad durante los primeros días del ensayo de biodegradación y a todas las concentraciones ensayadas, siendo mayor el tiempo necesario para alcanzar valores de toxicidad nulos a medida que aumenta la concentración de tensioactivo.

Para los alquilpoliglucósidos GCP 215, GCP 600 y GCP 650 a las concentraciones iniciales de ensayo de 12 mg/L, 100 mg/L y 20 mg/L respectivamente, se observa que la toxicidad durante el proceso de biodegradación disminuye rápidamente, no observándose efectos tóxicos después de 7 días. Existe una correlación entre el aumento de la biodegradación del tensioactivo y la disminución de la toxicidad, esto quiere decir que los efectos tóxicos detectados son debidos al tensioactivo de partida y no a los subproductos de biodegradación. García y col. (García, 1997)

estudiaron la toxicidad aguda de APG comerciales durante el proceso de biodegradación para dos ensayos tipo “screening” y a las concentraciones iniciales de 2 mg/L y 25 mg/L, encontrando una disminución rápida de la toxicidad y ningún efecto tóxico al cuarto día de ensayo.

Para el LAS se obtienen valores altos de toxicidad durante los primeros 10 días del ensayo a la concentración de 50 mg/L, produciéndose un valor nulo de toxicidad a los 15 días del ensayo.

De forma general podemos afirmar que los metabolitos producidos a lo largo de la biodegradación presentan una toxicidad muy inferior a la del tensioactivo original, lo que los clasifica como compuestos de “biodegradabilidad ambientalmente aceptable”.

6. CONCLUSIONES

- De acuerdo con los análisis, los resultados de biodegradación dependen del ensayo empleado, los microorganismos utilizados en el ensayo, y la familia de tensioactivos estudiada. Un aspecto importante es la adaptación de los microorganismos al tipo de tensioactivo usado como fuente de carbono.
- Teniendo en cuenta los resultados para el ensayo estático, se puede demostrar la influencia de la estructura del tensioactivo en la biodegradabilidad. Con respecto a la longitud de la cadena, el efecto depende de la familia del tensioactivo: para los alcoholes grasos etoxilados la biodegradabilidad es mayor cuando la cadena alquílica es más larga, mientras que para los alquilpoliglucósidos ocurre lo contrario.
- Respecto a la influencia de la concentración inicial de tensioactivo, la importancia que este parámetro tiene sobre la biodegradabilidad ha sido evidenciada. Para todos los tensioactivos estudiados, a mayor concentración de tensioactivo, la biodegradación es menor.
- La comparación de la biodegradación de los tensioactivos alquilpoliglucósidos y el alcohol graso etoxilado Findet 1618A/18 por el método respirométrico evaluando la DBO, ha determinado que el porcentaje de mineralización alcanzado y la velocidad específica de crecimiento de microorganismos μ sigue la secuencia GCP 215 > Findet 1618A/18 > GCP 600 > GCP 650.
- El tiempo de latencia para los alquilpoliglucósidos aumenta al incrementar la concentración de tensioactivo obteniéndose el menor valor para GLUCOPON 215, de menor longitud de cadena carbonada y el mayor para GLUCOPON 600, de mayor longitud, para los que se alcanzan los mayores y menores porcentajes de mineralización respectivamente.
- Se obtiene mayor biodegradabilidad para el tensioactivo de menor longitud de cadena, GLUCOPON 215, a las concentraciones iniciales inferiores, 15 mg/L, 25 mg/L y 50 mg/L, mientras que para concentraciones superiores 75 mg/L y 100 mg/L, el más biodegradable es el GLUCOPON 650, que presenta longitud de cadena intermedia entre los alquilpoliglucósidos ensayados. De acuerdo con los datos de tasa específica de crecimiento obtenidos y admitiendo la clasificación de biodegradabilidad según Blok

(Blok, 1996), los tres alquilpoliglucósidos ensayados, se pueden clasificar como de biodegradabilidad inherente en el rango de concentraciones estudiadas de 15 a 100 mg/L.

- De acuerdo con Guilhermino y col. (Guilhermino, 2000) y los resultados obtenidos para *D.magna*, todos los tensioactivos aniónicos estudiados presenta una toxicidad aceptable.
- De los resultados, se puede concluir que *V. fischeri* es la más sensible de las tres especies estudiadas. Para los tres organismos ensayados, se encontró que el APG-R8-10DP1.4 (Glucopon 215) es el menos tóxico. APG-R12-14DP1.5, fue ligeramente más tóxico que APG-R8-14DP1.3 para *D.magna*, mientras que ocurre lo contrario para *V. fischeri*. Estos dos últimos tensioactivos fueron 1,3 y 2,6 veces más tóxicos que APG-R8-10DP1.4 para *V. fischeri*. De los tres tipos de ensayos de toxicidad, el ensayo con *S. capricornutum* fue la especie menos sensible a los tres alquilpoliglucósidos.
- La toxicidad de los AGE depende de la estructura del tensioactivo disminuyendo con el tamaño de la cadena carbonada y etoxilada. También se ha establecido una correlación entre la toxicidad y el balance hidrófilo-lipófilo de los tensioactivos HLB, encontrándose que disminuye con el aumento de ambos parámetros.
- Para los diferentes grupos de tensioactivos estudiados, se observa que la toxicidad es función de su estructura química, así los valores de toxicidad son mayores para los tensioactivos de mayor longitud de cadena carbonada y de menor grado de etoxilación. se observa que la biodegradación es menor para aquellos de mayor longitud de cadena y menor grado de etoxilación. Por tanto no se cumple la premisa general de que los tensioactivos más tóxicos resultan ser los más biodegradables.
- Las medidas de toxicidad durante el proceso de biodegradación han determinado para los AGE y APG una disminución importante con el tiempo de biodegradación, siendo el nivel de toxicidad prácticamente nulo después de los 10 días del ensayo para AGE y después de los 7 días para APG. Para el tensioactivo LAS no se produce una disminución de la toxicidad durante los primeros 10 días del ensayo a concentraciones elevadas de tensioactivo 50 mg/L.

- Con base en los resultados obtenidos por los distintos autores consultados, en términos de favorabilidad medioambiental, el tensioactivo que mejores características de biodegradabilidad, toxicidad e incluso toxicidad durante el proceso de biodegradación presenta es el alquilpoliglucósido APG-R8-10DP1.4 comercialmente conocido como (Glucopon 215) y por tanto es el compuesto activo recomendado para la formulación de un producto detergente líquido lavavajillas de alta biodegradabilidad y baja toxicidad.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Elaboración de detergente lavaplatos líquido. Práctica académica. José Carrillo, Gabriela Serres. Editorial Universidad de los Andes Mereda Venezuela (2012).pg 7
- [2] Formulaciones detergentes biodegradables: ensayo de lavado. Tesis doctoral. Deisi Altmajer Vaz. Editorial universidad de granada (2005). Pg 12
- [3] Formulaciones detergentes biodegradables: ensayo de lavado. Tesis doctoral. Deisi Altmajer Vaz. Editorial universidad de granada (2005). Pg 14-16
- [4] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005). Pg 22
- [5] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005). Pg 24
- [6] Cuaderno firp 331-A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Detergencia Fenómenos y Mecanismos. Jean Louis Salaguer. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. Versión 1 (1988). Pg 3
- [7] Elaboración de detergente lavaplatos líquido. Práctica académica. José Carrillo, Gabriela Serres. Editorial Universidad de los Andes Mereda Venezuela (2012). Pg 14-16
- [8] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005). Pg 28,29
- [9] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 27
- [10] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005). Pg 27-28
- [11] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 29-30

- [12] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 27-28
- [13] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela maria lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 41
- [14] Cuaderno firp 203-A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. TENSION INTERFACIAL *Raquel E. ANTON de SALAGER*. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2005). Pg 5
- [15] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 42-43
- [16] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 31-32
- [17] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 44-46
- [18] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 33-35
- [19] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 40
- [20] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 41-44
- [21] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 45
- [22] Cuaderno firp s302-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes aniónicos. Jean Louis Salaguer. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 6,7

- [23] Cuaderno firp s302-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes aniónicos. Jean Louis Salaguer. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 8,9
- [24] Cuaderno firp s302-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes aniónicos. Jean Louis Salaguer. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 15,16
- [25] Influencia de las variables fisicoquímicas en el proceso de micelación de especies tensioactivas. Trabajo de magister scientiarum en química. lic. Giovanni Arenas. Editorial universidad de zulia (2008). Pg 18,19
- [26] Influencia de las variables fisicoquímicas en el proceso de micelación de especies tensioactivas. Trabajo de magister scientiarum en química. lic. Giovanni Arenas. Editorial universidad de zulia (2008). Pg 21-23
- [27] Formulaciones detergentes biodegradables: ensayo de lavado. Tesis doctoral. Deisi Altmajer Vaz. Editorial universidad de granada (2005). Pg 37-39
- [28] Formulaciones detergentes biodegradables: ensayo de lavado. Tesis doctoral. Deisi Altmajer Vaz. Editorial universidad de granada (2005). Pg 40,41
- [29] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 96-98
- [30] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 96, 101,102
- [31] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 169
- [32] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 105
- [33] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 201

- [34] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 364-368
- [35] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 185
- [36] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 186-189
- [37] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 405
- [38] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 212
- [39] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 230
- [40] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 400-401
- [41] Cuaderno firp s303-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes no iónicos. Álvaro Fernández, Jean Louis Salaguer, Cesar Scorzza. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 2,3
- [42] Cuaderno firp s303-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes no iónicos. Álvaro Fernández, Jean Louis Salaguer, Cesar Scorzza. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 3
- [43] Cuaderno firp s300-A-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes tipos y usos. Jean Louis Salaguer. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2002). Pg 13
- [44] Cuaderno firp s303-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes no iónicos. Álvaro Fernández, Jean Louis Salaguer, Cesar Scorzza.

Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 4, 5, 6,7

[45] Cuaderno firp s303-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes no iónicos. Álvaro Fernández, Jean Louis Salaguer, Cesar Scorzza. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 15,16

[46] Cuaderno firp s303-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Surfactantes no iónicos. Álvaro Fernández, Jean Louis Salaguer, Cesar Scorzza. Laboratorio de formulación, interfaces reología y procesos. Universidad de los Andes, facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química. (2004). Pg 18,19

[47] Influencia de las variables fisicoquímicas en el proceso de micelación de especies tensioactivas. Trabajo de magister scientiarum en química. lic. Giovanni Arenas. Editorial universidad de Zulia (2008). Pg 22

[48] Formulaciones detergentes biodegradables: ensayo de lavado. Tesis doctoral. Deisi Altmajer Vaz. Editorial universidad de granada (2005). Pg 39,40

[49] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 91-92

[50] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 95-96

[51] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 98,99

[52] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 101

[53] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 168-169

[54] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 170-171

- [55] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 172
- [56] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonización. Tesis doctoral. Programa de Doctorado en Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2014). Pg 174-176
- [57] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 145-147
- [58] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 148-149
- [59] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 153,158
- [60] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 188-190
- [61] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 191-192
- [62] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 193-194
- [63] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 195
- [64] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 213-215

[65] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 206

[66] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 209

[67] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 227-229

[68] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005).Pg 218,221

[69] Biodegradación y toxicidad de tensioactivos comerciales. Tesis doctoral. Manuela María lechuga Villena. Editorial universidad de granada (2005). Pg 1

[70] Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales aniónicos y no iónicos. Tesis Master. Facultad de ciencias departamento de ingeniería Química. FRANCISCO RÍOS RUIZ. Editorial universidad de granada (2010).Pg 166