

INFLUENCIA DE LA ESTERIFICACIÓN DE LAS LIGNINAS KRAFT EN LOS SISTEMAS DISPERSOS

Proyecto de Grado presentando ante la Universidad de los Andes como requisito
parcial para optar al Título de Ingeniero Químico

Br. Daniel Cortes Sully

Tutores Académicos:

Dr. Johnny Bullón

Dr. Fredy Ysambertt

Merida, Venezuela



Derechos reservados ©2009. Universidad de los Andes

AGRADECIMIENTOS

- ✓ Al Dr. Johnny Bullón, no solo por ser un buen amigo, sino también por ser uno de los mejores profesores que conforma al grupo de trabajadores de la ilustre Universidad de los Andes. De verdad muchas gracias, siempre estaré en deuda con usted.
- ✓ Al personal docente, técnico y administrativo del laboratorio FIRP: Prof. Ana Forgiarini, Prof. Jean Luis Salager, Prof. María Isabel Briceño, Prof. Antonio Cardenas, Francia Vejar, Venturino Miranda, Nilo Morillo, por ayudarme de forma incondicional en la realización de este proyecto de investigación. Por mi parte siempre existirá respecto y admiración hacia ustedes.
- ✓ Al laboratorio de Petroquímica y Surfactantes de la Facultad de Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia y su director Fredy Ysambert por las discusiones y por el aporte de la lignina modificada.
- ✓ A la Empresa MOCARPEL, siempre facilitando el licor negro para continuar con el mundo de la investigación.
- ✓ A mis amigos de siempre: Nilda Moreno, Jennifer Pérez, Mariel López, Virginia Contreras, Erika Molina, Alberto Suarez, por acompañarme siempre en las buenas y en las malas, como deben hacer realmente los amigos. Los quiero mucho.
- ✓ A Daniela y a la familia Fargier Paoli, a los cuales les debo mucho por brindarme siempre una mano amiga y por hacerme parte de esa maravillosa familia. Siempre estarán en mi corazón.
- ✓ A la Universidad de los Andes y a todos los profesores de la escuela de Ingeniería Química por darme el espacio y la sabiduría que se requiere para lograr entender con trabajo y dedicación todo lo relacionado con esta grandiosa carrera.

Resumen

La lignina a través de los años ha sido investigada por científicos en busca de su estructura química completa y de las propiedades que la caracterizan. En el presente trabajo se evaluó la capacidad de formación y estabilidad de sistemas espumantes y de dispersión en suspensiones, de una lignina Kraft de Pino Caribe de la empresa MORCAPEL que se comparó con la modificación realizada a la misma lignina mediante una reacción de esterificación con anhídrido maleico; con la finalidad de observar si existen mejoras en la actividad interfacial de la molécula de lignina. La reacción con el anhídrido le confiere a la molécula de lignina un carácter más hidrofílico y ramificado (que ocupa mayor área por molécula en la superficie), lo cual nos hace pensar que la molécula podría proporcionar una mayor estabilización en los sistemas dispersos.

En los sistemas gas-liquido formados con aire y agua se encontró que la lignina Kraft presenta una mayor espumabilidad que la lignina modificada. Sin embargo, en las dispersiones solido-liquido hechas con bentonita en base agua se encontró mejoras con la lignina modificada, obteniéndose una mayor estabilidad y menor viscosidad. Con estos resultados se mostró claramente que cada dispersión es controlada por fenómenos distintos, en el caso de las espumas se busca una mayor elasticidad de Gibbs-Marangoni y en las suspensiones una mayor barrera de repulsión energética que se debe superar (teoría DLVO). Por lo que las moléculas de lignina Kraft tienen mejores propiedades espumantes y la lignina Kraft modificada, mejores propiedades dispersnantes.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN	III
INDICE GENERAL	IV
INTRODUCCION	VII
1.-SISTEMAS DISPERSOS: ESPUMAS Y SUSPENSIONES	1
1.1.- La Química Interfacial.....	1
1.2.- Agentes tensoactivos o surfactantes	3
1.2.1.-Algunas aplicaciones de los surfactantes.....	6
1.3.-Estudio de las espumas	8
1.3.1.- Vida de una espuma.....	11
1.3.1.1.-Efectos que están incluidos en la estabilidad de una espuma.....	11
1.3.1.2.- Fenómenos que generan el drenaje de la película líquida y afectan la estabilidad	12
1.3.1.2.1.- Drenaje gravitacional	12
1.3.1.2.2.- Segregación de las burbujas de gas	13
1.3.1.2.3.- Drenaje por diferencia de tensión interfacial	14
1.3.1.2.4.- Difusión del gas a través de la película	14
1.3.1.2.5.- Viscosidad interfacial	15
1.3.1.2.6.- Existencia de una doble capa eléctrica	16
1.3.1.2.-Ruptura de la película	16
1.3.2.-Métodos usados para la medición de la espumabilidad y estabilidad	18
1.3.3.- Diferentes aplicaciones de las espumas.....	23
1.3.3.1.- Lucha contra el fuego.....	23
1.3.3.2.- Productos comestibles	24
1.3.3.3.- Productos cosméticos y detergentes	24
1.3.3.4.-Aplicaciones en el área petrolífera	25
1.3.3.5.- Aplicaciones en la industria minera	26
1.3.4.-Problemas operacionales de las espumas y su solución con sustancias inhibidoras y rompe espumas	27
1.4.- Sistemas dispersos solido-liquido (suspensiones)	28
1.4.1.- Interacciones moleculares	29

1.4.1.1.- Interacciones de Coulomb	29
1.4.1.2.- Interacciones polares	30
1.4.1.3.- Interacciones entre moléculas apolares inducidas y polares (efecto inducido)	31
1.4.1.4.- Interacciones de van der Waals	33
1.4.1.5.-Interacciones repulsivas.....	33
1.4.2.- Estabilidad de las suspensiones	35
1.4.2.1.- Teoría DLVO	35
1.4.2.2.-Efectos del surfactante	37
1.4.3.- Aplicaciones de las suspensiones.....	41
1.4.3.1.- Industria de pinturas y tintas	41
1.4.3.2.- Producción de cerámicas	42
1.4.3.3.- Productos alimenticios.....	42
1.4.3.4.- Nanodispersiones.....	43
2.-LIGNINA, CONCEPTO Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN	44
2.1.- Un poco historia de la lignina	44
2.2.-Concepto y estructura de la lignina	45
2.3.-Metodos principales de obtención de los distintos tipos de lignina	48
2.3.1.- Lignina Kraft	49
2.3.2.- Lignosulfonatos	49
2.4.-Metodos de caracterización de las fracciones lígnicas	51
2.4.1.-Caracterización de las fracciones lígnicas por espectroscopia FTIR.....	51
2.4.2.-Caracterización de las fracciones lígnicas por espectroscopia UV/VIS	51
2.5.- Aplicaciones de la lignina a nivel industrial.....	52
2.5.1- Aplicaciones de la lignina en la industria petrolera	52
2.5.2-Otras aplicaciones de la lignina.....	54
2.6.-Antecedentes de actividad interfacial de ligninas modificadas en su estructura química	55
3.-OBJETIVOS DEL PROYECTO	58
3.1.- Objetivos generales.....	58
3.2.- Objetivos específicos.....	58
4.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	59
4.1.- Modificación química de la lignina.....	60
4.1.1.- Materiales	60

4.1.2.- Instrumentos.....	60
4.1.3.- Metodología experimental	61
4.2.- Actividad superficial de la lignina Kraft y la lignina modificada	61
4.2.1.- Materiales	61
4.2.2.- Instrumentos.....	62
4.2.3.- Metodología experimental	62
4.3.- Espumabilidad y estabilidad de espumas de la lignina tipo Kraft y lignina modificada.....	62
4.3.1.- Materiales	63
4.3.2.- Instrumentos.....	63
4.3.3.- Metodología experimental	64
4.4.- Suspensiones de bentonita preparadas con soluciones de lignina Kraft y lignina modificada	64
4.4.1.- Materiales	65
4.4.2.- Instrumentos.....	65
4.4.3.- Metodología experimental	65
5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
5.1.- Modificación de la estructura química de la lignina tipo Kraft.....	67
5.2.-Tensión superficial de la lignina Kraft y de la modificación hecha con anhídrido maleico.....	69
5.3.-Espumabilidad y estabilidad de las espumas formadas con las soluciones de lignina Kraft y lignina modificada.....	74
5.4.-Viscosidad y estabilidad de las suspensiones de bentonita preparadas con la lignina Kraft y lignina modificada.....	79
6.- Conclusiones y recomendaciones	83
6.1.- Conclusiones	83
6.2.- Recomendaciones	84
7.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
APÉNDICE A	94

Introducción

El presente trabajo es un estudio de las propiedades interfaciales de ligninas tipo Kraft proveniente de los licores negros que procesa la empresa MORCAPEL, así como también se evalúan las características de la lignina modificada por medio de una reacción de esterificación, convirtiéndola en una lignina carboxilada. El propósito de este proyecto es intentar mejorar la actividad interfacial de la lignina. Este biopolímero presenta bajos costos de obtención, lo que nos hace pensar en sus altas posibilidades de aprovechamiento en muchos sectores industriales.

Actualmente la separación de ligninas del licor negro y su uso posterior parece ser un negocio atractivo. Por ser el producto orgánico desechado en mayor cantidad por las industrias papeleras lo convierte en una potencial fuente de materia prima. La necesidad de buscarle uso a este desecho se incrementa aún más por el hecho que el licor desechado es altamente contaminante tanto para el agua como para el aire (cuando es incinerado). Es por estas razones que el ingeniero químico está en la obligación de buscar los usos posibles de la lignina, efectuando numerosas investigaciones con el fin de determinar la mayor cantidad de propiedades que posee esta macromolécula y sus derivados bajo la influencia de distintos agentes físico-químicos. Es probable que este campo se amplíe en el transcurso de los próximos años a medida que el mercado exija formulaciones más complejas, en las cuales se utilice la lignina.

En los últimos años, ha aumentado el estudio sobre procedimientos de recuperación de lignina, hemicelulosa y químicos de cocción presentes en los licores negros residuales del pulpado. Así como la aplicación y forma de usos de estos productos. Cabe señalar, que en Venezuela anualmente se importan varias toneladas de ligninas comerciales que son usadas como agentes dispersantes en la preparación de los lodos de perforación; la demanda seguirá incrementando debido a que todavía no se ha conseguido con una fuente de energía que supere el petróleo.

En el capítulo 1 se presenta la revisión bibliográfica con los conceptos básicos de los sistemas dispersos estudiados en este proyecto: espumas y suspensiones, en donde se inicia con las características y propiedades fundamentales de los agentes activos que logran mantener de forma estable cualquier dispersión. En el capítulo 2 se revisa las características principales del agente

dispersante a usar en el proyecto, lignina, componente esencial en la estructura de la madera de los árboles, además se estudia los distintos procesos usados en el pulpado para obtener el licor negro y finalmente la lignina. También, como forma de justificación del proyecto se analiza la necesidad de conseguir aprovechamiento a este biopolímero por la gran contaminación que genera al ambiente, por consiguiente se revisan las distintas aplicaciones que se ha conseguido hasta el presente. Otro punto importante estudiado en este capítulo son los antecedentes, los cuales son en principio los que nos indican que puede existir un mejoramiento en la actividad interfacial de la molécula de lignina cuando se realiza modificaciones en su estructura. Luego en el capítulo 3 se expone forma concreta los objetivos del presente proyecto. El capítulo 4 describe la metodología experimental seguida, con la indicación de los equipos empleados y reactivos. En el capítulo 5 muestra los distintos resultados obtenidos en cada sistema estudiado, consiguiéndose una mayor estabilidad en espumas con la lignina Kraft y una mayor estabilidad en dispersiones de bentonita con la lignina Kraft modificada. Por último, el capítulo 6 expone las diversas conclusiones y posibles recomendaciones para seguir indagando en este maravilloso biopolímero. Al final se muestra toda la bibliografía empleada. Los apéndices A y B se muestran las fotografías de los experimentos realizados.

CAPÍTULO 1

1.-SISTEMAS DISPERSOS: ESPUMAS Y SUSPENSIONES

1.1.- LA QUÍMICA INTERFACIAL

Las soluciones coloidales comprende una colección de pequeñas partículas, gotas o burbujas de una fase con dimensiones entre 1 a 1000 nm, y dispersada en una segunda fase. Pero este tipo de sistemas coloidales no sólo abarca las soluciones descriptas, también entra en juego las películas delgadas sobre largas superficies (películas de líquido como los cosméticos en la piel). Las características de las interfases creadas tienen entonces una influencia importante en las propiedades generales de este tipo de sistemas, es por esto que los coloides y la química interfacial son tratadas como una misma disciplina científica.

La interfase en los coloides es generada debido a una incongruencia en la configuración de la estructura que posee cada sustancia, es decir, a la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que rigen en su interior. Existen dos tipos de fuerzas intermoleculares importantes, las electrostáticas donde una carga eléctrica alrededor de la interfase ocasiona una repulsión y otras regidas por tres distintas fuerzas que encierran en forma universal las fuerzas de atracción de van der Waals: fuerza de dispersión o London, la cual existe en moléculas no polares; fuerza de orientación o Keesom, cualquier par de moléculas polares con dipolos permanentes; y por último se encuentra la fuerza de inducción o Debye, existiendo en moléculas polares y no polares, y donde en el momento del dipolo de la primera induce un dipolo en la otra ocasionado por un campo electrostático (Goodwin, 2004). Estas fuerzas son entonces responsables de la atracción de las moléculas de una sustancia en su interior; por tanto cuando nos encontramos en una interfase las moléculas que se encuentran cerca de esta, al no estar rodeadas totalmente por otras moléculas de su misma naturaleza se ven alteradas por una atracción desequilibrada que da como resultado una fuerza neta de atracción local dirigida hacia el interior de la sustancia (Becher, 1972), derivándose de aquí el concepto de tensión interfacial o superficial.

Existe una teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) que condensa las bases de estabilidad de los sistemas dispersos y que indica que para lograr un sistema como estos se debe establecer un balance entre la energía potencial de repulsión y de atracción entre las partículas dispersadas. La interacción repulsiva se debe a la generación de una doble capa eléctrica impuesta en la interfase y la interacción atractiva se debe principalmente a las fuerzas de van der Waals (Rosen, 1978). En fin, la forma simple de visualizar la estabilidad de una dispersión, las interacciones repulsivas de las partículas tienen que superar a las atractivas para que no suceda el fenómeno de coalescencia que ocasiona la ruptura del sistema.

Cuando hablamos de química interfacial necesariamente debemos hablar del parámetro de tensión interfacial, la cual está estrechamente relacionada con la energía libre de Gibbs, siendo así la cantidad mínima de trabajo requerida por unidad de área para crear una interfase entre dos sustancias con distinta afinidad (Rosen, 1978). Toda la química de superficie es manejada y controlada por este concepto, ya que aquí se encuentra la esencia para inducir los distintos sistemas dispersos que forman parte de nuestra vida cotidiana, entre estos sistemas se tiene:

Tabla N°1: Sistemas dispersos (Pashley y Karaman, 2004)

FASE DISPERSADA	MEDIO DE DISPERSIÓN	NOMBRE
Líquido	Gas	Neblina
Sólido	Gas	Humo
Gas	Líquido	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Sólido	Líquido	Suspensión o solución coloidal
Gas	Sólido	Espuma sólida
Líquido	Sólido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Suspensión sólida

Las fuerzas de van der Waals influyen en la tensión interfacial debido a que mientras estas fuerzas intermoleculares se hacen más fuertes mayor será la energía o trabajo necesario para poder agrandar el área de la interfase. Entonces para poder generar alguno de los sistemas dispersos mencionados en la tabla n°1 el método consiste en lograr en un principio bajar la tensión interfacial de tal manera que una de las fases empiece a sentirse cómoda dentro de la otra fase y

generalmente el método usado es empleando un agente tensoactivo, llamado también surfactante. Se describirá más adelante sus características y su forma de actuación.

A causa de la definición dada de la tensión esta se puede representar por la siguiente ecuación: $\gamma = w/\Delta S$, siendo γ la tensión interfacial, w trabajo realizado para estirar el área de la interfase y ΔS es el incremento de dicha superficie. Generalmente la tensión según la ecuación que la rige se define como ergios por centímetro cuadrado. Sin embargo, también se puede visualizar como una fuerza que actúa a lo largo de 1 cm de longitud de superficie, por lo tanto siendo apropiado usar dinas por centímetro (Becher, 1972).

Todas las fuerzas, electrostáticas y de van der Waals son en si la base primordial para lograr el sistema disperso deseado (Pashley y Karaman, 2004). El control y el proceso para generar dichos sistemas se consigue ajustando estas fuerzas, jugando con las distintas variables físico-químicas que ocasionan un comportamiento reológico y una estabilidad que se ajusta perfectamente a los requerimientos en la aplicación de la dispersión producida.

1.2.- AGENTES TENSOACTIVOS O SURFACTANTES

Existen componentes que poseen una estructura con una característica dividida, una parte apolar o cola lipofílica y otra parte polar o cabeza hidrofílica, los cuales debido a su diferencia de afinidad reunido en una molécula ocasiona en un medio polar o no polar su traslado a la interfase del sistema, alterando con este fenómeno de **adsorción** la actividad superficial de dicho medio. Cuando la molécula se localiza en la interfase se encuentra en una posición energética favorecida comparada con su localización dentro del medio (Garrett, 1972), porque la estructura del compuesto busca una posición donde la cola lipofílica sea soluble en el medio apolar y la cabeza polar en el medio acuoso. Ahora bien a medida que se agrega más de estas sustancias tensoactivas o surfactantes al medio que vayan cubriendo la interfase, el trabajo para crear más área en el sistema disminuye ya que se logra establecer una atracción de fuerzas equilibradas sobre una molécula del medio localizada en la interfase, prohibiendo así que sea arrastrada hacia dentro debido a las fuerzas. En pocas palabras la tensión interfacial disminuye aumentado la concentración de surfactante en el sistema.

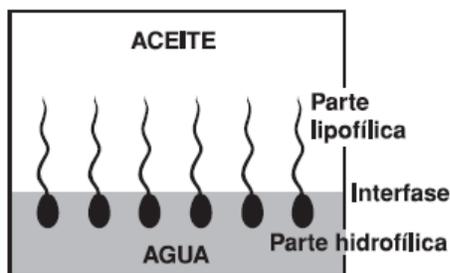


Fig.1. Esquema del fenómeno de adsorción del surfactante en la interfase

(Rivas y Gutiérrez, 1999)

Otro fenómeno importante que describe el comportamiento de los surfactantes es el de **asociación**, el cual ocurre un momento después que la interfase se encuentra totalmente saturada en surfactante; la concentración a la cual ocurre se la llama concentración micelar crítica (CMC) y es medible debido a los cambios grandes en las propiedades físicas que se genera en el medio acuoso o no acuoso. Las moléculas de surfactante al no encontrar un lugar donde estar cómodas energéticamente se agrupan entre sí formando una estructura llamada micela. La forma y algunos detalles de estas micelas son confusas y todavía se encuentran en discusión, pero en general se sabe que presentan una forma esférica en donde si nos encontramos en un medio acuoso el centro estaría formado por los grupos lipofílicos que buscan satisfacer su afinidad y disminuir la energía libre del sistema; en la parte exterior de la esfera se encuentra una superficie hidrofílica compuesta por la cabeza polar de las moléculas del agente tensoactivo (Rosen, 1978). En un medio no polar se arreglan de forma inversa a la descripta.

Este comportamiento de solubilización y adsorción del surfactante en el medio es de gran importancia para la estabilidad de un sistema disperso ya que con esto por ejemplo se puede cubrir una gota de aceite y hacerla soluble en agua (emulsión) de manera que no suceda la coalescencia entre las gotas de aceite formadas después de un trabajo de mezclado. Esta estabilidad se consigue por fuerzas de repulsión que se crean en el sistema, como la fuerza electrostática la cual es formada con surfactantes iónicos que presentan una cabeza cargada, positiva o negativa con la que genera un nube alrededor de la materia dispersada ocasionando una repulsión que va en contra de la coalescencia. Otra manera de establecer una estabilidad en una dispersión, es mediante surfactantes poliméricos los cuales son normalmente no iónicos y formados por una cabeza polar compuesta por una cadena de polioxietileno, con la cual se busca crear en la interfase, cuando se

acercan las partículas dispersadas, una repulsión del tipo estérica y a la vez entrópica originada por el gran volumen que ocupan estas macromoléculas tensoactivas.

El fenómeno de asociación del surfactante como se mencionó antes cambia de manera drástica algunas propiedades físicas del medio donde se encuentra, la tensión interfacial, conductividad eléctrica, presión osmótica, entre otras, dando lugar la determinación de la zona donde se encuentra la CMC del surfactante en estudio. Es importante resaltar que la estructura esférica no es la única forma que presentan los surfactantes para disminuir su energía libre de Gibbs, esta es la más general, pero su forma en si depende de la estructura molecular del surfactante: el volumen de la cadena hidrocarbonada, la longitud de la cola lipofílica, el número de átomos de carbono en la cadena y el número de colas que presenta son algunos parámetros que determinan el valor crítico de empaquetamiento, el cual nos dice si la forma de las micelas es esférica, laminar, cilíndrica o como vesículas. (Pashley y Karaman, 2004). Las micelas también pueden pasar de una forma esférica a cualquier otra de las estructuras mencionadas con solo aumentar la concentración de surfactantes mas allá de la concentración micelar crítica, ya que el surfactante busca el mejor arreglo para satisfacer siempre la doble afinidad que caracteriza a la molécula tensoactiva (Shaw, 1992), como se muestra en la figura 2.

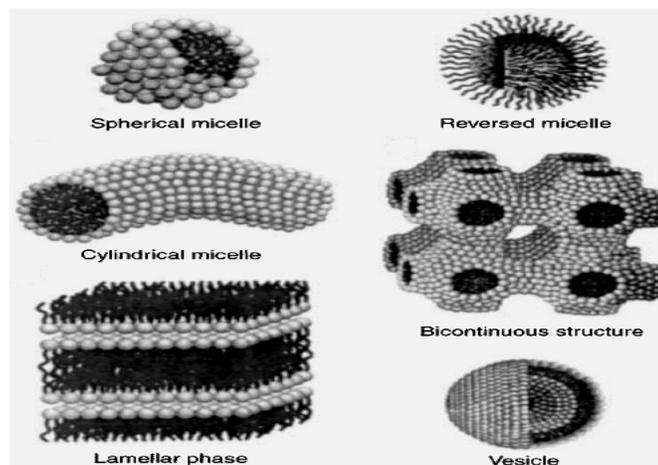


Fig.2. Distintas configuraciones que pueden tomar las micelas en el sistema (Holmberg, 2002)

Por último, se debe mencionar que la velocidad de adsorción y la CMC del surfactante dependen de distintos factores puestos en juego en el sistema. 1) Estructura del surfactante: ya que al

umentar la cadena hidrocarbonada el surfactante se verá incómodo en el medio rápidamente y querrá irse a la interfase o formar micelas lo más pronto posible, lo contrario sucede a surfactantes no-iónicos cuando la cadena de polioxietileno se incrementa en la estructura. 2) Presencia de electrolitos: este factor influencia en gran medida a los surfactantes con cabeza aniónica o catiónica debido a que la disociación del electrolito trae consigo una carga positiva y negativa en el sistema que se arregla alrededor de la cabeza del surfactante creando una reducción en las repulsiones electrostáticas entre las moléculas tensoactivas, alcanzando así una disminución en la CMC. 3) Aditivos orgánicos: existen aditivos como los alcoholes y las aminas que presenta la cualidad de incorporarse entre las cabezas polares del surfactante generando una menor repulsión entre estas y por tanto disminuye la CMC. En cambio otra clase como la urea, etilenglicol y alcoholes de cadena corta son capaces de modificar la CMC cambiando la interacciones entre el surfactante y el medio que lo contiene porque pueden mover la constante dieléctrica o el parámetro de solubilidad del medio. 4) Temperatura: al incrementar se presentan dos efectos opuestos que complican la visualización de cómo influye este factor a la micelización del surfactante en la solución. Uno es que la hidratación por parte del agua o medio polar de las cabezas polares disminuye, ocasionado un decremento en la CMC; y el otro que se contrapone es una distorsión de las moléculas de agua alrededor de las cadenas hidrocarbonadas que aumenta la CMC del surfactante.

1.2.1.-ALGUNAS APLICACIONES DE LOS SURFACTANTES

En la industria del petróleo los surfactantes juegan un papel importante para la producción de combustibles y de aceites lubricantes. En el caso de la gasolina, el surfactante es agregado para que cumpla una función de detergencia dentro del carburador y los inyectores; de dispersante de partículas sólidas prohibiendo la acumulación y posteriormente taponamiento en las válvulas del motor; también como inhibidores de la corrosión ya que existe una clase de surfactante que se adhiere en las paredes del motor proporcionando con esto una capa protectora contra la corrosión.

Actualmente se usan surfactantes catiónicos y aniónicos para generar emulsiones asfálticas. La emulsión es formulada de tal forma que al colocarse encima de la piedra el surfactante cumple con un mecanismo de llevar la partícula de asfalto cerca de la superficie rocosa para luego romperse

permitiendo una adherencia estable entre el asfalto y la piedra. Con esto se eliminan los grandes gastos de energía necesaria para calentar el asfalto y además se consigue una menor contaminación del ambiente (se eliminan si los solventes hidrocarburos). Otro sistema donde el surfactante se encuentra es en la creación de los lodos de perforación, aquí se logra mediante el polímero de lignina estabilizar y dispersar una mezcla que contiene partículas sólidas, aceite, sustancias anticorrosivas, entre otras que forman en sí un fluido complejo. Estos lodos lubrican y enfrían el sistema de perforación de pozos petroleros, ayudan a la descarga de las rocas sueltas, protegen las partes mecánicas a la corrosión y también proporcionan un control en las presiones variantes del sistema (Nelson, 1982).

En el campo de la minería los surfactantes juegan un papel importante en la separación de un mineral en específico de la mezcla extraída de la mina por medio del fenómeno de flotación. Un ejemplo claro de esto es la separación de cobre mediante el uso de un surfactante iónico capaz de adsorberse por la parte hidrofílica a la superficie del mineral, consiguiendo con esto una hidrofobación que logra la elevación del cobre en la solución al introducir burbujas de aire que atrapan la cola del surfactante adsorbido. Luego la espuma formada encima de la solución es recogida para tomar de forma efectiva el mineral deseado (Schramm, 2005).

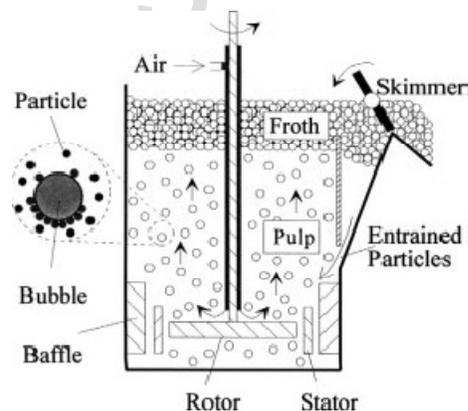


Fig. 3. Separación de minerales por flotación empleando surfactantes (Schramm, 2005)

Un lugar fascinante donde los surfactantes exhiben una deliciosa definición es en el mundo de los alimentos, ya que con la ayuda de estos se puede crear productos especiales que tienen una textura, un valor nutricional, un sabor específico, etc.; que a la final dejan boquiabiertos a los consumidores. En la industria alimenticia se encuentran emulsiones, espumas y suspensiones con formulaciones muy complejas donde se debe juntar distintos compuestos para conseguir un sabor

especial con una textura adecuada estable que no defraude al consumidor. El helado es uno de los alimentos más complejos, se encuentra formado por una espuma helada, emulsión y suspensión logrando reunir grasa, aire, agua, azúcar, frutas, proteínas, entre otros en una fase homogénea que cumple con todas las características organolépticas necesarias. Para lograrlo es necesario entonces la introducción de estabilizadores (goma guar, xantano, carboximetilcelulosa, etc.) que reducen el crecimiento de los cristales de agua y lactosa durante el almacenamiento a bajas temperaturas, también proveen al producto uniformidad, textura y resistencia a la fusión; emulsificadores naturales (caseína, monoglicéridos, ésteres de sorbitan, etc.) generan una tensión interfacial baja entre los glóbulos de grasa y la fase líquida que los rodea consiguiendo de manera satisfactoria la formulación deseada del producto.

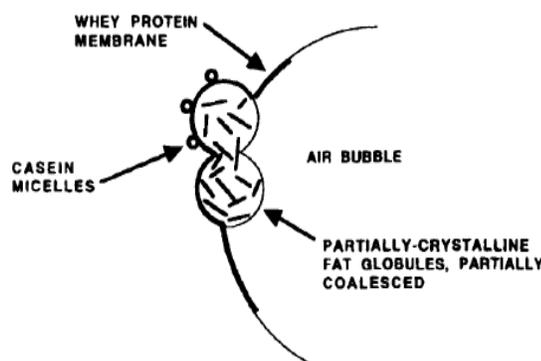


Fig. 4. Esquema del sistema disperso del helado (Schramm, 2005)

Existen millones de aplicaciones de estas diminutas moléculas llamadas surfactantes, ya sea para lograr un sistema disperso o para romperlo; cada tipo de surfactante (iónico, no iónico, anfótero, polimérico) presenta una finalidad en el sistema y un trabajo por cumplir para crear sistemas cada vez más complejos y perfectos. Es por esto que siempre existirá un estudio inagotable de este universo fascinante de la química de superficie.

1.3.-ESTUDIO DE LAS ESPUMAS

Como ya se mencionó en los párrafos anteriores las espumas son sistemas dispersos gas-líquido donde se producen muchas burbujas de un gas empaquetadas sin presentar coalescencia debido a la delgada película de líquido que se encuentra entre las burbujas del sistema. Hoy en día, encontramos las espumas en diferentes entornos, por ejemplo en la cocina se consigue como

cremas, jabón de lavaplatos, mouse, cerveza, helados, entre otros; también se puede notar su presencia en el baño cuando aplicamos el champú y el jabón. Existen espumas metálicas que son usadas en los sistemas aeroespaciales y en los automóviles debido a su estabilidad, estructura y peso ultraligero. Hace poco se produjo un trabajo de espumas poliméricas con la capacidad de sustituir huesos del cuerpo humano (Holmberg, 2002); en el campo de la minería se usa la formación de espumas para la separación del mineral del lodo extraído. Con estos y muchos otros ejemplos que faltaron por mencionar se puede ver como las espumas han sido objeto de estudio desde hace años y como han presentado una innovación en las diferentes ciencias. Así como las espumas son favorables en la industria, también se consiguen situaciones en donde es indeseable su formación, por ejemplo en una torre de destilación si se forma demasiada espuma se puede lograr la inundación de la misma y se trabajaría a una baja eficiencia para la separación de los componentes, otro caso es en las tuberías cuando el fluido transportado es espumoso se puede taponar la tubería y producir daños en las bombas. Es también por estos efectos dañinos que existe una parte del estudio a las espumas que busca agentes y mecanismos para la ruptura e impedir la formación de este tipo de sistema disperso.

Las espumas son entonces un sistema disperso altamente concentrado que consta de un 90% en volumen de gas con una forma geométrica poliédrica la cual se encuentra rodeada de tres delgadas películas de líquido que presentan ángulos de 120° entre sí, llamado el ángulo de Steiner y el borde donde se encuentran es llamado el borde de Plateau, tal como se muestra en la figura 5 (Schramm, 2005).

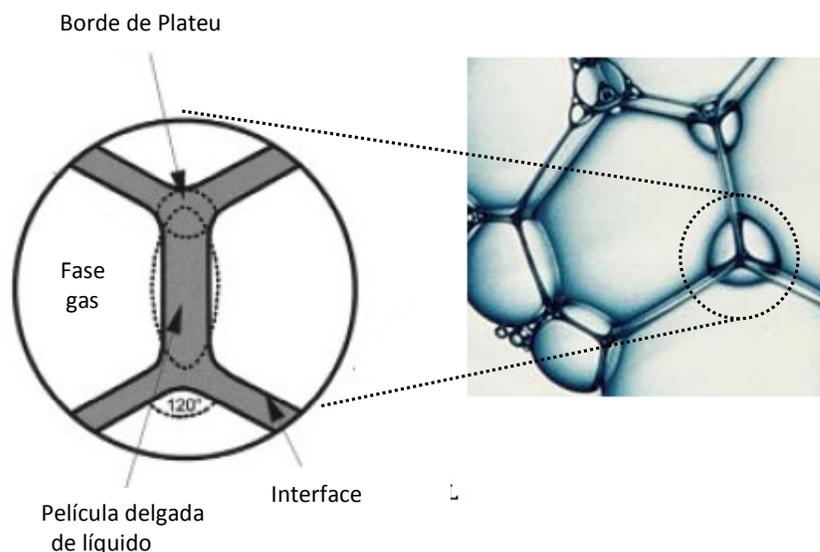


Fig. 5. Ilustración de un sistema disperso gas en líquido (Adaptado de Schramm, 2005)

Las espumas pueden ser húmedas o secas, en el primer caso es cuando se presentan las espumas con una forma esférica en donde no entran en contacto unas con las otras debido a una capa gruesa de líquido que todavía no ha drenado lo suficiente para generar una espuma del tipo seca. Las espumas húmedas presentan normalmente una forma esférica hasta una fracción volumétrica en gas que varía de 0,74 a 0,83, a medida que transcurre el tiempo por diferentes mecanismos y fenómenos capilares e hidrodinámicos la espuma se va secando consiguiéndose una forma poliédrica como la mostrada en la figura 5 y con una fracción volumétrica en gas mayor a 0,83 (Bhakta, 1997).

Es importante mencionar que una espuma se genera solo si existe un agente tensoactivo capaz de estabilizar la formación de la interfase en el sistema formado, y cuando se habla de un agente tensoactivo se hace referencia a polímeros, partículas sólidas, sustancias iónicas y no iónicas, entre otras que pueden formar una espuma incluso a bajas concentraciones ($1 \times 10^{-9} \text{M}$). En términos cinéticos las espumas pueden variar dependiendo del tiempo de persistencia que presentan durante su vida: inestables con una vida de pocos segundos; metaestables o permanentes, las cuales pueden durar horas o días (Pugh, 1996).

1.3.1.- VIDA DE UNA ESPUMA

1.3.1.1.-EFECTOS QUE ESTÁN INCLUIDOS EN LA ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA

Una vez que el surfactante haya logrado bajar la tensión interfacial entre el gas y el líquido, entran en juego dos efectos importantes que explican la estabilidad presente en la espuma. Inicialmente se debe mencionar un efecto llamado el “Efecto de Gibbs” ó “Elasticidad de Gibbs”, el cual se presenta cuando la película de líquido se va estrechando y mantiene una misma proporción de surfactante en la solución y en la interfase (equilibrio), aumentando así el área interfacial aire-agua. Entonces Gibbs propuso la teoría que dicta que: la película estrecha tratará de contraerse como una piel elástica (Malysa y Lunkenheimer, 2007). Ahora bien, Pugh (1996) menciona que cuando al sistema se le aplica un esfuerzo o una alteración se consigue un desequilibrio dinámico en donde el efecto que maneja la estabilidad es llamado el “Efecto de Marangoni”, fenómeno temporal en donde el surfactante se difunde a través de la película y de la solución restableciendo la película líquida que impide la coalescencia de las burbujas. En fin, el efecto Marangoni se impone a la elasticidad de Gibbs y puede restaurar de forma momentánea la película de líquido manteniendo así la estabilidad de la espuma formada; este efecto depende del tipo y concentración de surfactante ya que con ello se consigue distintas propiedades que generan fuerzas de restauración más efectivas.

Estos efectos son los que le dan una explicación de porqué se consigue la máxima formación de espuma en la concentración micelar crítica (Pugh, 1996); en un sistema diluido, es decir, por debajo de la CMC se obtiene un gradiente de tensión muy bajo que no proporciona una difusión del surfactante a la interfase. En cambio cuando es alcanzada la CMC se consigue una diferencia de tensión adecuada que genera la difusión del surfactante, impidiendo el adelgazamiento de la película líquida. Se ha conseguido que cuando se contiene una concentración de surfactante muy alta (>CMC) el sistema pierde eficiencia en los efectos de Gibbs y Marangoni ocasionando una película de líquido con gran riesgo de romperse.

1.3.1.2.- FENÓMENOS QUE GENERAN EL DRENAJE DE LA PELÍCULA LÍQUIDA Y AFECTAN LA ESTABILIDAD

Cuando hablamos de drenaje en un sistema espumante, hablamos del flujo de la película líquida a través de los canales formado entre las burbujas de aire. Este drenaje se ve influenciado por varios factores: drenaje capilar, drenaje gravitacional, difusión gaseosa y segregación de burbujas. Todos estos factores son la causa principal de la maduración de la espuma, es decir, su transición de una forma húmeda a una forma seca hasta finalmente la ruptura de la película.

Las espumas persistentes necesitan además de una película elástica (efecto de Gibbs-Marangoni) propiedades que retarden los factores antes mencionados, estas propiedades generalmente dependen directamente de la estructura del surfactante utilizado en la espuma (Rosen, 1978).

1.3.1.2.1.- DRENAJE GRAVITACIONAL

La vida de la espuma depende totalmente de la estabilidad de la película líquida que separa las burbujas de gas formadas. Uno de los problemas que ocasiona el desplazamiento de la película es el fenómeno de drenaje ocasionado por la fuerza de gravedad; fenómeno que tiene su mayor efecto cuando la espuma pasa por la etapa húmeda de su vida ya que el gran grosor de la película proporciona un peso mayor a esta (Mittal y Shah, 2003), originando un desplazamiento hacia abajo y una segregación de burbujas hacia arriba en la dispersión. Este factor de influencia en una espuma puede ser retardado con una formulación adecuada de la fase líquida: una de las formas es colocar aditivos como glicerol o polímeros que proporcionen una viscosidad mayor a la película líquida, es decir, una fuerza de roce mayor entre las capas líquidas que resistan a la fuerza de gravedad (Rosen, 1978).

Es importante acotar que a medida que el líquido va drenando debido a la fuerza gravitacional, los efectos de Gibbs-Marangoni (fenómeno de oposición debido a un gradiente de tensión superficial) se oponen y contribuyen a la estabilización de la dispersión gas-líquido generada (Pugh, 1996). En fin, este factor de drenaje gravitacional es la fuerza que inicia la maduración de la espuma y puede

actuar en forma directa sobre la película líquida o de forma indirecta a través de una succión capilar en los bordes de Plateau.

1.3.1.2.2.- SEGREGACIÓN DE LAS BURBUJAS DE GAS

En un sistema disperso del tipo gas-líquido se detalla en gran medida la segregación de las burbujas por la gran diferencia de densidades que presentan los componentes del sistema. Este fenómeno va aunado al drenaje gravitacional y se da también en los primeros instantes de formación de la dispersión, es decir, en la etapa de la espuma húmeda. La diferencia de densidad hace que las burbujas de gran tamaño se dirijan con mayor velocidad a la superficie desplazando el líquido que se encuentra rodeándolas, ocasionando una separación de las fases en el sistema (Kirk-Othmer, 1994).

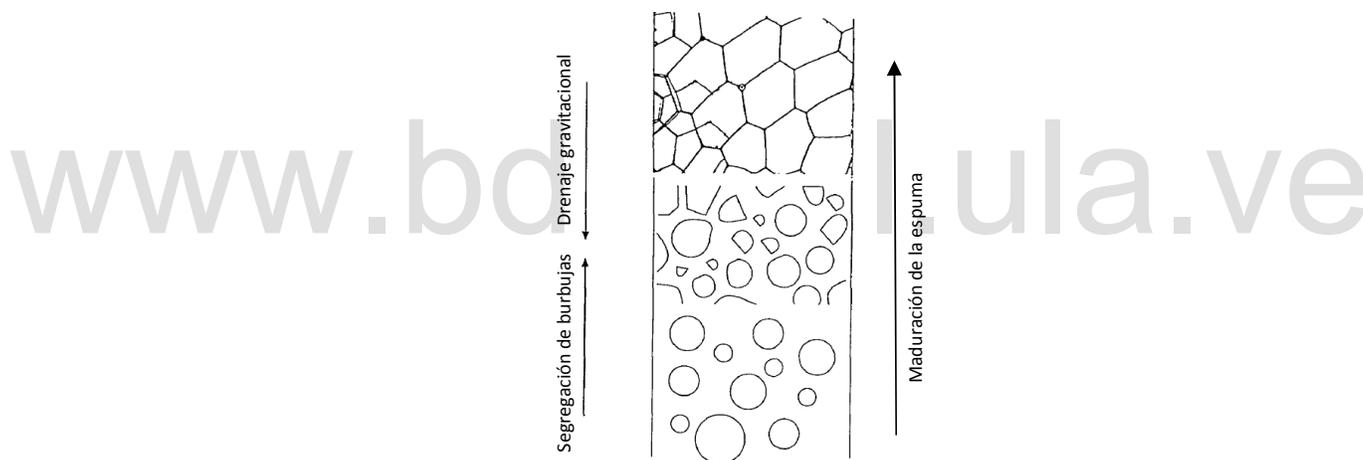


Fig. 6. Vida de una espuma en una columna (Adaptado de Pugh, 1996)

En la figura 6 se puede notar como estos dos fenómenos explicados anteriormente contribuyen a la maduración de la espuma y en el cambio de la morfología de la misma; el cambio en la estructura se detalla como la transformación de una geometría esférica a una poliédrica o también se puede ver como la película líquida es gruesa en los primeros instantes y luego pasa a ser una película delgada en donde toman control los factores siguientes en la estabilización de la dispersión:

1.3.1.2.3.- DRENAJE POR DIFERENCIA DE TENSIÓN INTERFACIAL

Los bordes de Plateau son los lugares en la estructura de la espuma en donde se lleva a cabo este tipo de drenaje. Se puede ver en la figura 5 que al encontrarse las burbujas se forman los bordes de Plateau y entra en juego la ley de Laplace, la cual explica que debido a la curvatura de las burbujas empaquetadas la presión en los bordes es menor que en el centro del canal establecido entre burbujas, induciendo una diferencia de presión que genera un flujo radial hacia los bordes de Plateau, teniendo como resultado el adelgazamiento de la película líquida (Bhakta, 1997).

Además de la fuerza impulsora de Laplace se debe sumar otra presión que tiene un gran efecto en el adelgazamiento de la película, esta presión la denota Bhakta como una presión desarticuladora (Π) que tiene lugar cuando las burbujas se encuentran muy cerca entre sí (<1000 Angstroms) y se origina debido a las fuerzas de atracción y repulsión en la interfase. Cuando esta presión es positiva gobiernan las fuerzas de repulsión y por tanto se opone al proceso de adelgazamiento de la película. Si es negativa (atractiva) se incrementa la diferencia de Laplace y se acelera el adelgazamiento. Generalmente esta presión desarticuladora es una suma de fuerzas de atracción de van der Waals, de repulsión debido a la doble capa eléctrica y otras fuerzas de corto alcance que dependen del surfactante adsorbido en la interfase. La ecuación que rige este fenómeno se presenta de la siguiente manera:

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R} - \Pi \dots (1)$$

En la ecuación 1, ΔP es la diferencia de presión, γ es la tensión interfacial y R es la curvatura generada en el borde de Plateau. Estas fuerzas junto con la distancia entre burbujas juegan un papel crucial en la determinación de la velocidad de adelgazamiento de la película y en la ruptura de la misma (Bhakta, 1997).

1.3.1.2.4.- DIFUSIÓN DEL GAS A TRAVÉS DE LA PELÍCULA

Otro factor que determina la estabilidad de la espuma es la velocidad de difusión entre las burbujas de gas, difusión que se origina por la diferencia de presión interna presente en las burbujas de

menor tamaño con respecto a las de un tamaño mayor; el gas en las burbujas pequeñas se traslada a las más grandes porque presenta una presión mayor en su interior; efecto que se ve acelerado por la solubilidad del gas en la solución utilizada para la dispersión (Farajzadeh y col., 2007). La ley que rige tal fenómeno se expresa de la siguiente forma:

$$q = -J \cdot A \cdot \Delta P \dots (2)$$

En donde q es la velocidad de difusión, J es un coeficiente de permeabilidad que depende del gas dispersado y del líquido presente, A es el área perpendicular donde ocurre la difusión y ΔP es la ley presentada en la sección del drenaje por diferencia de tensión interfacial. Entonces las burbujas grandes tienden a crecer a expensas de las burbujas de menor tamaño (Mittal y Shah, 2003). Este proceso puede disminuirse agregando una fracción de un gas poco soluble en la solución. También se ha encontrado en estudios que un empaquetamiento mayor de las moléculas de surfactantes disminuye la difusión del gas porque ésta se realiza entre los poros que quedan libre entre cada molécula de surfactante; al parecer al agregar cierta concentración de alcohol laurico se genera una disminución de la difusión debido a una atracción que induce entre las moléculas de surfactante (Rosen, 1978).

1.3.1.2.5.- VISCOSIDAD INTERFACIAL

Este es un fenómeno que depende esencialmente del tipo de surfactante y de la concentración del mismo en la interfase. La viscosidad interfacial se genera y se incrementa por el empaquetamiento de las moléculas de surfactante en la interfase ocasionando fuerzas de adhesión y cohesión (Pugh, 1996). Se puede conseguir este efecto por ejemplo adicionando polímeros, proteínas, polisacáridos; también se han encontrado situaciones en donde se logran grandes fuerzas de cohesión realizando mezclas de surfactantes distintos. Este tipo de fenómeno no se ha definido de forma clara; según Ivanov y col. existen dos tipos de viscosidad interfacial, una llamada “viscosidad interfacial verdadera”, la cual está relacionada con las interacciones de las moléculas de surfactante adsorbidas en la interfase. Otra es llamada “viscosidad interfacial aparente”, este tipo de viscosidad es debido a la difusión del surfactante ubicado en la solución y estudios

recientes han calificado esta este fenómeno como un parámetro fisicoquímico clave en la estabilidad de las espumas.

Con esto y con lo visto en los párrafos anteriores podemos definir claramente que el incremento de la viscosidad de la solución disminuye el drenaje de las películas gruesas, más que todo en espumas húmedas, en cambio este tipo de fenómeno, viscosidad interfacial, al ser incrementado disminuye el drenaje de las películas delgadas encontradas en donde las espuma se convierte en seca (Pugh, 1996).

1.3.1.2.6.- EXISTENCIA DE UNA DOBLE CAPA ELÉCTRICA

Al trabajar con surfactantes iónicos generalmente se encuentra un factor que ayuda a la prevención del adelgazamiento de la película entre las burbujas formadas; es un factor de repulsión electrostática entre dos capas de surfactantes adsorbidos en la interface y además la alta presión osmótica formada por la gran concentración de contraiones ubicados en la película líquida (Rosen, 1978). Cuando son desplazados los contraiones debido al drenaje se genera un potencial entre estos y las cabezas iónicas de los surfactantes adsorbidos provocando que el líquido sea devuelto al interior del canal líquido originalmente formado entre dos burbujas. Debido a este fenómeno se sabe que al agregar una concentración de electrolitos en la solución se consigue una estabilización mayor de la espuma.

1.3.1.2.-RUPTURA DE LA PELÍCULA

La ruptura de la película se genera por perturbaciones mecánicas y térmicas que producen ondas en la interfase, estas ondas microscópicas fueron presentadas en principio por Scheludko, Exerowa y Vrij quienes desarrollaron a partir de esto una teoría del colapso de las burbujas (Hedreul y Frens, 2001). Recientemente Bhakta (1997) presenta un estudio con relación a la presión desarticuladora y la distancia entre burbujas. El propone que cuando esta presión decrece el adelgazamiento es acelerado y ocurre la ruptura de la película. El evalúa la variación de esta presión con respecto a la distancia entre las burbujas (X_F) y cuando se presenta un valor positivo se genera la ruptura. Esta distancia se analiza con respecto a la distancia donde la presión

desarticuladora es máxima (X_{Fm}) presentándose los siguientes casos que determinan si la espuma es estable o no:

$$X_F > X_{Fm} \text{ y } \frac{d\Pi}{dX_F} < 0 \text{ es estable}$$

$$X_F < X_{Fm} \text{ y } \frac{d\Pi}{dX_F} > 0 \text{ es inestable}$$

$$X_F = X_{Fm} \text{ y } \frac{d\Pi}{dX_F} = 0 \text{ es metaestable}$$

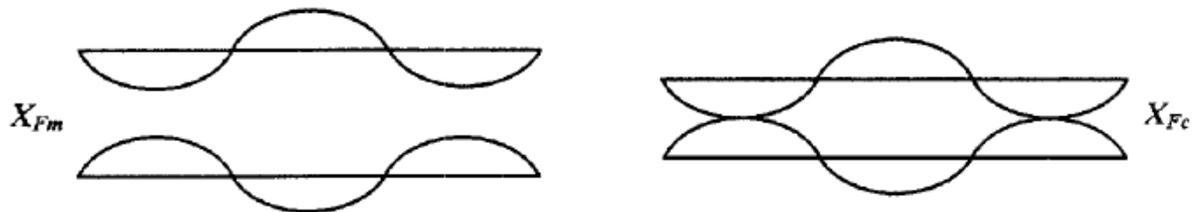


Fig. 7. Ruptura de la película (Bhakta, 1997)

En la figura 7 se puede observar que la ruptura de la película ocurre cuando las ondas se vuelven más largas hasta que las dos burbujas se toquen y colapsen. Bhakta indica que debido a la complejidad de la teoría se hace imposible encontrar un modelo que se adapte a un modelo de colapso de la espuma global. Es por esto que se asume que la ruptura ocurre apenas la interfase se vuelve inestable, es decir cuando $X_{Fm} \approx X_{Fc}$ (Crítico). Lo cual es una suposición aceptable basado en el hecho que el tiempo de crecimiento de la inestabilidad es más corto que el tiempo de drenaje de la película.

Ahora bien no solo es posible que la película se rompa debido al efecto de la presión desarticuladora, puede suceder la ruptura antes que las burbujas entren en contacto. En este caso el fenómeno es independiente de la presión antes discutida ya que la distancia no lo permite; pero si depende de la elasticidad de la película y de las perturbaciones mecánicas que intervengan en el sistema.

El efecto de elasticidad de Gibbs-Marangoni es el factor que determina este tipo de ruptura debido a que cuando existen regiones en donde la tensión interfacial es reducida repentinamente se genera

un gradiente de tensión que no tenga retorno ocasionando la ruptura espontánea de la película bajo cualquier perturbación (Schmidt, 1996). Por ejemplo cuando se agrega calor al sistema se crean puntos más calientes que otros que proporcionan una disminución en la tensión interfacial causando un gradiente estresante que conlleva a la ruptura repentina de la película.

Otro fenómeno que puede dar explicación al rompimiento de la película sin que las burbujas entren en contacto es la difusión gaseosa, la cual puede ocurrir en espumas húmedas debido que si el gas presenta solubilidad en el líquido este se transmite por la fase líquida hasta la otra burbuja (Pugh, 1996).

1.3.2.-MÉTODOS USADOS PARA LA MEDICIÓN DE LA ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD

Después de haber visto toda la vida de una espuma, falta por considerar dos factores importantes que se buscan siempre en la formulación de un sistema disperso gas- líquido. La espumabilidad y la estabilidad; la primera se refiere a la facilidad que presenta el compuesto en solución de formar una espuma y la segunda indica el tiempo de duración de dicha espuma luego de haber sido generada. Existen muchos métodos que analizan estos dos parámetros, principalmente el de estabilidad. Aquí se mencionaran algunos y se entrara en detalles en los más usados.

Estos métodos se clasifican en dos tipos, los cuales dependen de cómo se aplica el análisis.

- 1. Método dinámico:** mide el volumen generado en un estado de equilibrio dinámico entre la formación y el rompimiento del sistema disperso.
- 2. Método estático:** aquí la velocidad de formación de espuma es cero ya que no se le burbujea a un flujo constante un gas permitiéndose medir la velocidad de colapso del sistema generado.

El dinámico se vuelve relevante para espumas no muy persistentes debido a que la inyección constante de gas permite el estudio de espumabilidad y de estabilidad. En cambio del estático es aplicable a sistemas con alta espumabilidad y estabilidad (Holmberg, 2002).

Uno de los métodos dinámicos más usados es el de Bikerman el cual es relativamente viejo y fue propuesto por el Joseph Jacob Bikerman en 1938. Aquí se burbujea una solución que contiene el surfactante a analizar con un gas a través de un vidrio poroso en una columna de 3 cm de diámetro y 70 cm de alto (Holmberg, 2002). El sistema después de cierto tiempo alcanzara un equilibrio dinámico en donde la velocidad de formación de las burbujas en el fondo iguala la velocidad de destrucción de las burbujas en el tope de la columna; midiéndose en este instante la espumabilidad del sistema, es decir la altura que es capaz de alcanzar el sistema disperso con el surfactante usado. Luego de obtener dicho valor la medición del parámetro de estabilidad se hace sencillamente cerrando la entrada de gas, y midiendo con el tiempo el decremento de la altura de la espuma. En si el comportamiento de la espuma producida por la inyección continua de un gas puede ser descrita por un balance de masa dinámico en el gas presente en la espuma.

$$\frac{Q_i - Q_0}{\varepsilon \cdot A} = \frac{dH}{dt} \dots (3)$$

Donde Q_i , flujo de gas de entrada; Q_0 , flujo de Gas de salida del sistema disperso; ε , fracción volumétrica del gas en la espuma; A , área transversal de la columna; H , altura de la espuma y t , el tiempo. Entonces según Bikerman este método dinámico se basa en el acercamiento al estado estacionario en donde $dH/dt = 0$, donde como ya se dijo la velocidad de formación se iguala a la velocidad de decaimiento en el tope. Este punto dependerá de la formulación establecida, es decir del surfactante usado, viscosidad de la fase dispersa, electrolitos, partículas solidas, entre otros (Rodríguez y col, 2002).

Una ventaja del método es que la espumabilidad depende del flujo de gas, y puede manipularse de tal manera que puede medirse la espumabilidad de sistemas muy diferentes. En este experimento clásico no existen variaciones en más de 10% sobre el valor de equilibrio, sin embargo existen casos como el de las espumas pulsantes en donde al alcanzar cierta altura el 90% de la espuma en la columna colapsa estrepitosamente (Rodríguez y col, 2002). En la figura 8 se muestra un esquema del equipo usado para realización de esta prueba.

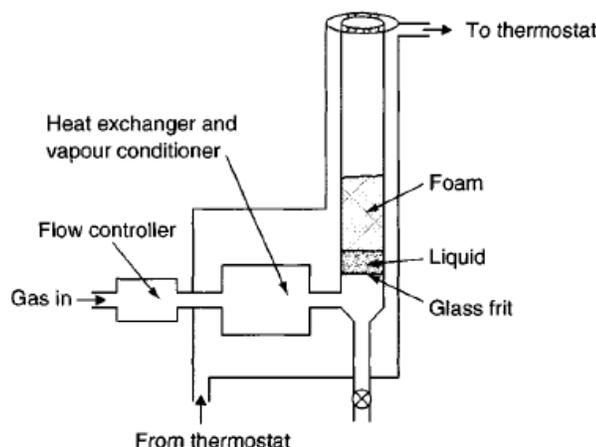


Fig. 8. esquema del aparato usado en el método dinámico de Bikerman (Holmberg, 2002)

La gran desventaja que presenta dicho método es la influencia de la pared del recipiente debido a que en las paredes se puede presentar una mayor altura con respecto al centro de la espuma ocasionado por el efecto interfacial que proporciona la polaridad del vidrio del recipiente, es decir existe una adhesión de las burbujas generadas (Holmberg, 2002).

Otro método de gran uso es el de Ross-Miles, el cual es un método estático que juega con hacer caer una cantidad definida de la solución que contiene al surfactante a analizar desde una cierta altura por un orificio también definido sobre una cama de la misma solución ubicada en un recipiente cilíndrico a una distancia estándar (Lunkenheimer y Malysa, 2003). La espumabilidad con la altura inicial formada y la estabilidad midiendo el decaimiento de la altura de la espuma con respecto al tiempo. Este método este regido por la prueba ASTM D1173-63 (Holmberg, 2002), en donde indica que la espuma debe ser medida inmediatamente que se forma la espuma y luego al pasar 5 y 10 min. A continuación se presenta un esquema con las características reglamentarias del método.

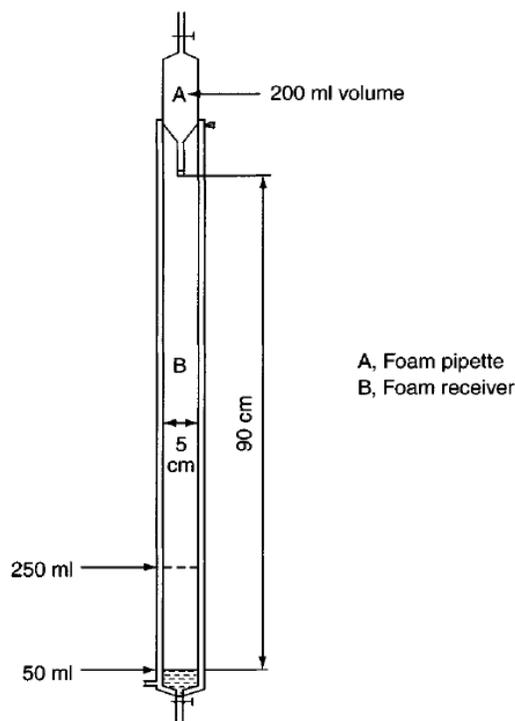


Fig. 9. esquema del aparato usado en el método estático de Ross-Miles (Holmberg, 2002)

Hoy en día se han conseguido modificaciones de los métodos, por ejemplo el presentado por Lunkenheimer y Malysa (2003), en donde se ve una mezcla del método de Bikerman y el de Ross-Miles, aquí se inyecta una cantidad definida de un gas a una solución que contiene el ingrediente activo (Dodecil sulfato de sodio), con la misma finalidad de medirse la espumabilidad con la altura alcanzada por la espuma formada y luego medir la estabilidad. Abajo se muestra el método sencillo de aplicar a cualquier estudio en busca de las propiedades principales de las espumas.

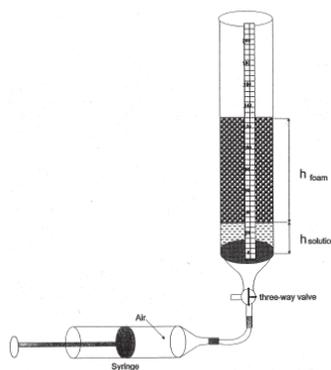


Fig. 10. Esquema del método sencillo aplicado por Lunkenheimer y Malysa (2003)

Tyrode y col, han diseñado un instrumento basado en el método de Bikerman con el fin de medir la espumabilidad y estabilidad del sistema disperso formado a altas presiones y temperaturas (por encima de 105 bar y 425 K), este consta de un dispositivo cerrado que contiene sensores infrarrojos capaces de captar la variación de la altura de la espuma con el tiempo en una columna de vidrio o de metal. Con esto se consigue estudiar las espumas bajo las condiciones de pozos petrolíferos donde se ha visto que las espumas mejoran la eficiencia en la recuperación de pozos con inyección de gas.

Además de estos populares métodos se encuentran muchos otros sencillos, como el de batido en un contenedor de vidrio, en donde simplemente se hace batir cierta cantidad de la solución a analizar para luego medir la altura inicial de la espuma formada y la estabilidad de la misma con respecto al tiempo (Lunkenheimer y Malysa, 2003). Existen muchos donde se usan distintas variables con la función de generar la espuma; haciendo vacío al sistema, agregando aditivos químicos, por recirculación de la solución mediante bombeo, entre otros (Holmberg, 2002).

También se encuentra en laboratorios instrumentos más especializados los cuales se puede analizar la estructura de las espumas y deducir si es estable o no el sistema formado. Entre estos tenemos el análisis de imágenes en 2-D de la espuma, en donde se monitorea con una cámara la espuma formada a un flujo constante de gas burbujando la solución en una columna de vidrio. Luego con las imágenes obtenidas se puede obtener la transición de una burbuja esférica a una poliédrica, además se puede revelar el grosor de los bordes de Plateau comprendiendo mejor las propiedades estructurales de las espumas (Pugh, 2005).

1.3.3.- DIFERENTES APLICACIONES DE LAS ESPUMAS

Las espumas presentan una gran variedad de aplicaciones debido a las distintas propiedades físicas que presentan, baja densidad o alta fracción volumétrica de gas que permite a las espumas flotar sobre otros fluidos. La gran área interfacial las hace muy útiles en los procesos de separación. El comportamiento reológico también resulta muy útil, comportándose como un sólido que puede fluir. Siempre se busca la mejor formulación para la aplicación en la cual se necesita la espuma, es decir se puede conseguir el producto perfecto para cumplir con un fin específico.

1.3.3.1.- LUCHA CONTRA EL FUEGO

Las espumas son particularmente útiles en extinguir los líquidos inflamables (como la gasolina). Cuando existe un incendio al colocar solo agua, por ser más denso que el combustible se ubica debajo de este produciendo ningún efecto de extinción de las llamas. Es aquí en donde interviene la propiedad de baja densidad de la espuma, porque al agregar sobre el combustible en llamas la espuma por ser menos densa se ubica encima de la superficie del combustible generando así que el agua como fase continua de la espuma pueda apagar las llamas, además que corta la entrada de oxígeno a la combustión. Las espumas para este tipo de aplicaciones están hechas de una solución concentrada del agente espumante diluida con agua para que al salir del recipiente y mezclarse con aire forma la dispersión requerida. Casi todas las espumas creadas para este propósito contienen proteína animal, además de surfactantes fluoroquímicos que incrementan el desempeño de espumabilidad del sistema (Schramm, 2005).

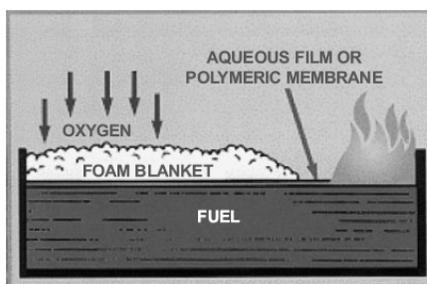


Fig. 11. Ilustración de la espuma para la lucha contra el fuego (Schramm, 2005)

1.3.3.2.- PRODUCTOS COMESTIBLES

Existen muchas comidas que son dispersiones de gas en líquido, en donde se debe jugar con surfactantes naturales para poder conseguir una formulación perfecta. Una de las propiedades más importantes que se busca en este tipo de aplicación es la estabilidad del producto y por supuesto que mantenga todas las características organolépticas en tal punto que agrade al consumidor. Normalmente se usan proteínas naturales provenientes de animales porque son agentes espumantes eficaces, además de que proveen una estabilidad debido a la habilidad de formar una viscoelasticidad en las películas interfaciales. Uno de los agentes más usados para cumplir tal función en los alimentos es la albumina de huevo blanco, una mezcla de proteínas que produce una película interfacial bastante fuerte (Schramm, 2005).

Se consiguen una variedad grande de productos, cremas, helados, mousses, cerveza, champagne entre otros en donde se juega con la formulación físico-química para poder juntar diferentes materiales que contienen entre sí afinidades muy distintas. Por ejemplo en una crema se debe lograr una mezcla homogénea entre grasa y aire; en el helado una mezcla de aire, cristales de agua, grasa y saborizantes; en la cerveza se necesita una espuma más dinámica que estática entre el alcohol y aire, creada generalmente por polisacáridos y proteínas que se encuentran en la mezcla compleja de la fermentación.

1.3.3.3.- PRODUCTOS COSMÉTICOS Y DETERGENTES

En este aspecto es primordial usar un surfactante y jugar con las propiedades de la formulación a la perfección porque aquí también se juega con la salud del consumidor. Se usan distintos tipos de surfactantes, cationicos, anionicos, anfóteros, no-ionicos para conseguir un sistema disperso ideal, de tal manera que tenga un efecto positivo al consumir. De estos productos existe una gran variedad: shampoo, limpiadores de la piel, cremas, higiene oral, detergentes, entre otros, donde generalmente se agrega un agente espumante para cumplir solamente con un estímulo psicológico en los consumidores, ya que ellos tienen la creencia en que si no hay una formación de espuma durante la aplicación del producto no existe una buena limpieza. Es por esto que se busca como uno de los factores importantes en la fabricación de este tipo de productos una espuma estable, la

cual se consigue en la formulación adicionando un surfactante con características espumantes y aditivos para proporcionar una mayor viscosidad a la fase continua.

1.3.3.4. -APLICACIONES EN EL ÁREA PETROLÍFERA

La industria petrolera es una de las más importantes del mundo, es la que provee energía a la mayoría de las herramientas mecánicas que hacen fácil la vida del hombre. Es por esto que siempre se está en la eterna búsqueda de la extracción completa del petróleo presente en el pozo ya que con solo la recuperación primaria (presión del yacimiento) y la recuperación secundaria (inyección de vapor...) se consigue una recuperación del 30% (Schramm, 2005). Queda aún un 70% dentro del pozo por recuperar; es aquí en donde entra en juego la recuperación mejorada con la utilización de sistemas dispersos como lodos y espumas. Los lodos espumosos han presentado mayores ventajas que los lodos en sí, debido a que presentan una capacidad de atravesar áreas donde se ha perdido circulación y requieren de poco agua y aditivos químicos (Frederick E. Beck y col, 1996). Existen tres tipos básicos de estos lodos espumosos, la niebla o espuma inestable, la espuma estable y los lodos aireados. Los dos primeros son usados para incrementar la capacidad de transporte de agua del aire y del gas natural y el último es empleado a veces inicialmente para remediar los problemas de pérdida de circulación en el pozo.

Hoy en día se ha creado otra clase de espumas llamadas micro-espumas, refiriéndose a agregados de muy pequeñas burbujas (diámetro de 30 a 150 μm) en una solución acuosa generadas con surfactantes que forman una película bimolecular en la interfase, haciéndolas más estables que las otras espumas que no contiene este tipo de película; lo que las hace potencialmente aplicables en un futuro a la recuperación de las reservas petrolíferas (Schramm, 2005).

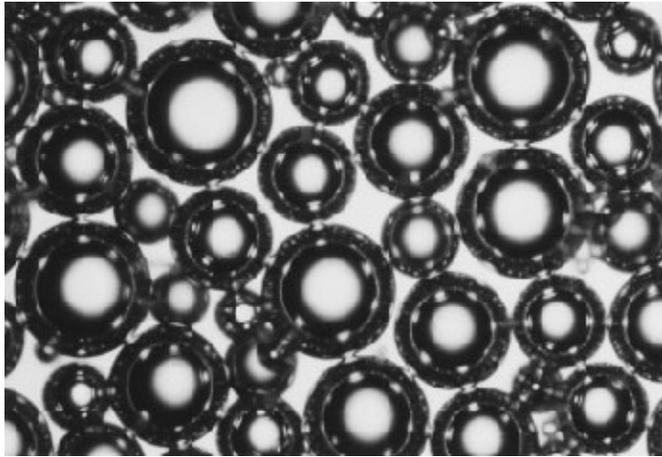


Fig. 12. Microfotografía de una micro espuma (Schramm, 2005)

1.3.3.5.- APLICACIONES EN LA INDUSTRIA MINERA

Esta es una de las industrias que presenta gran cantidad de sistemas dispersos que influyen en el hidrotransporte, flotación y proceso de excavación. Uno de los métodos más usados es el de flotación por burbujeo de aire, el cual se basa en interacciones complejas entre burbujas, partículas y fase líquida. En este proceso se agrega un surfactante que logre hidrófobar la superficie del mineral, ocasionando que las colas apolares queden orientadas hacia la solución, permitiendo luego la separación al crearse la adhesión con el aire que asciende a través de la solución (Chau, 2008). El proceso involucra a gran escala la molienda de los minerales antes de pasar al proceso de separación debido a la gran área interfacial que se debe generar para una mejor adsorción del surfactante y además para que la velocidad de sedimentación del mineral se vea disminuida. Es importante conseguir en este proceso una espuma estable para que cuando alcance el tope de la celda de flotación no exista una ruptura y el mineral vuelva a la solución que lo contiene; por tanto se busca un tipo de surfactante y una concentración efectiva del mismo que proporcione un diámetro de burbuja, una viscosidad interfacial y unas características reológicas ideales para ser usado en la celda de flotación; Harvey y col (2004), presentan un estudio detallado de cómo influye el dodecil sulfato de sodio en la estabilidad de las espumas generadas en la flotación de minerales.

1.3.4.-PROBLEMAS OPERACIONALES DE LAS ESPUMAS Y SU SOLUCIÓN CON SUSTANCIAS INHIBIDORAS Y ROMPE ESPUMAS.

Por último, falta por decir que las espumas no solo son útiles en muchas industrias, pueden ser también un problema grave que generan grandes costos operacionales para poder eliminarlas y mantener el rendimiento de la producción del producto al máximo. Por ejemplo en la destilación de alcoholes se presenta un problema operacional (inundación de la torre) por la gran cantidad de espuma formada debido a las características interfaciales que presentan los alcoholes. Otro ejemplo es en la industria papelera donde a la madera se le aplica químicos para separar la celulosa de la lignina y luego durante el lavado, por la rápida expulsión de la pulpa se forma gran cantidad de espuma estabilizada por los químicos agregados y además por las características de doble polaridad de la lignina afectando así el rendimiento de la operación de los distintos equipos. Es aquí donde entra en juego los inhibidores, sustancias capaces de bajar la viscosidad de la fase continua para crear un drenaje más rápido del líquido a través de los bordes de Plateau. También están las sustancias rompe-espumas como los aceites (ésteres de ácidos grasos, alquil fosfatos, entre otros) que se ubican en la superficie gas líquido ocasionando un cambio en la tensión superficial que origina el adelgazamiento de la película hasta su ruptura (Pugh, 1996), en la figura siguiente se ilustra cómo actúa las gotas de aceite sobre la espuma.

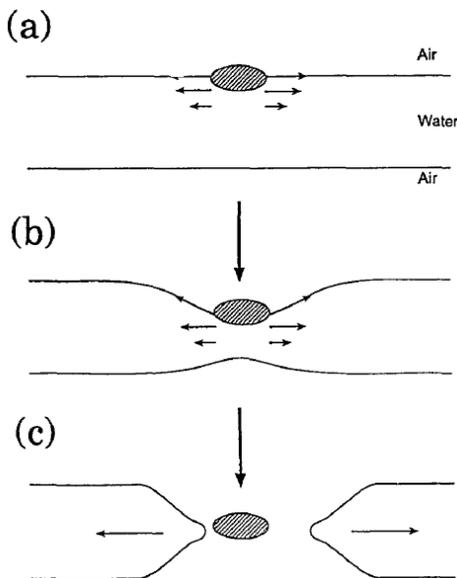


Fig. 13. Ilustración del efecto rompe-espuma de una gota de aceite sobre la espuma

(Adaptado del Pugh, 1996)

1.4.- SISTEMAS DISPERSOS SOLIDO-LIQUIDO (SUSPENSIONES)

Otro de los grandes y bien estudiados sistemas dispersos es el sólido-liquido; históricamente las dispersiones de este tipo han sido usadas por más de cien años, desde que los aborígenes utilizaban los pigmentos para describir sus aventuras en las paredes de las cuevas. Hoy en día se les ha encontrado muchísimas aplicaciones, pinturas, tintas, para la fabricación de cerámicas, entre otros. También existen multitudes de dispersiones solidas naturales, tales como el agua en los ríos glaciares, arcilla y los suelos. El estudio sistemático de estos sistemas no comenzó hacerse sino hasta mediados del siglo XIX donde el botánico Robert Brown descubre el fenómeno que conocemos hoy día como el movimiento Browniano y el cual es de gran importancia en todos los sistemas de magnitudes coloidales. Para esta misma fecha Thomas Graham acuño muchos términos que son usados en la actualidad en materia de la ciencia interfacial, coloide, gel y sinéresis. La determinación de si una partícula se consideraba coloidal o no se hizo por este mismo personaje en 1861 y dependía si la partícula en estudio podía atravesar una membrana, grosamente hablando las partículas con un tamaño comprendido entre 10 nm a 1 μm se considera coloide (Holmberg, 2002). Hoy en día se ha extendido este concepto a cualquier sistema disperso en donde la fase dispersa este en el rango antes mencionado. El termino de suspensiones aparece tan pronto como la palabra coloide y fue usada por Faraday para designar partículas suspendidas en una matriz liquida. En fin la importancia tecnológica de las suspensiones es enorme y en principio se puede crear suspensiones de todas las sustancias solidas, solo se debe conseguir estabilizarlas mediante el uso de las propiedades fisicoquímicas manejadas por la ciencia de la formulación; es aquí donde participan nuevamente las sustancias con actividad interfacial (surfactantes).

Las suspensiones no son más que sólidos dispersos en una fase continua liquida, en los cuales intervienen también las distintas fuerzas de atracción y repulsión comentadas al comienzo de este capítulo. Sin embargo en este apartado se hará mayor énfasis de estas fuerzas y la teoría DLVO; además se introducirá conceptos de ángulo de contacto y mojado de las partículas solidas con el fin de explicar en detalle la estabilidad y los fenómenos de floculación y coagulación.

1.4.1.- INTERACCIONES MOLECULARES

Es muy importante entender estas fuerzas que intervienen entre las moléculas ya que en esto se basa la ciencia de la formulación para poder conseguir la estabilidad necesaria en la dispersión generada. Primero que todo debemos tener en cuenta que todas las fuerzas físicas que actúan entre las moléculas son esencialmente electrostáticas o mecánicas cuánticas y en menor contribución las fuerzas gravitacionales debido a la masa (Erbil, 2006). Otros términos que son muy usados para indicar las fuerzas físicas entre moléculas son cohesión y adhesión, el primero describe las fuerzas de interacciones físicas entre el mismo tipo de moléculas y el término de adhesión se refiere a las interacciones entre moléculas con características diferentes.

Entonces con el fin de conseguir estabilidad en el sistema disperso se debe obtener de alguna manera la medida de las distintas fuerzas que actúan. Podríamos pensar en una primera instancia en la mecánica cuántica y usar la ecuación de Schrodinger para describir la densidad electrónica entre dos moléculas y determinar sus potenciales intermoleculares de adhesión y cohesión (Erbil, 2006). Sin embargo es un sistema bastante complicado debido al hecho que la distribución de la carga del electrón de las moléculas que interactúan está sujeta a la probabilidad estadística; pero en la práctica existe un análisis más conveniente y de conceptos simples que representan la energía potencial total de las fuerzas intermoleculares como la suma de las diferentes energías de interacción, fuerzas de atracción y de repulsión: Coulomb, polares, inducida-polarizada, van der Waals, repulsivas, interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas.

1.4.1.1.- INTERACCIONES DE COULOMB

Es una fuerza que tiene lugar entre iones y son las responsables por la cohesión de algunas fases condensadas como los sólidos iónicos. Es una fuerza electrostática que describe las interacciones de las cargas eléctricas estacionarias y su ecuación de energía potencial viene representada por (Erbil, 2006):

$$V(r) = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r} \dots (4)$$

Donde: q_1 y q_2 son las cargas iónicas de la partículas en la dispersión; r es la distancia centro a centro de las partículas; ϵ_0 es la constante de permisividad al vacío y presenta un valor de $8,854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; ϵ_r es la constante dieléctrica de la del líquido (Para el agua es 78,4 a 25°C) y V es la energía potencial de Coulomb.

Muchas sustancias adquieren entonces una superficie eléctrica cargada cuando entran en contacto con un medio polar. Estas fuerzas actúan de manera atractiva cuando se encuentra iones de cargas contrarias y de manera repulsiva si son de igual carga. Es aquí en donde juega un papel importante la doble capa eléctrica, la cual propone una distribución desigual de cargas eléctricas entre dos fases. La desigualdad ocasiona que haya una carga neta de un signo particular en un lado de la interfase y del otro lado una carga neta de signo opuesto (Rosen, 1978).

1.4.1.2.- INTERACCIONES POLARES

Cuando hay moléculas polares existen momentos de dipolo permanentes, los cuales suceden debido a la ubicación de los átomos electronegativos en la estructura de la molécula. Estas cargas parciales se vuelven importantes porque pueden interactuar con las cargas de los iones presentes y también con las cargas parciales de otra molécula polar (Erbil, 2006).

Cuando una molécula polar esta cerca de un ion, esta tendera a orientarse de manera que se disminuya la energía potencial del sistema, tal como se muestra en la figura siguiente:

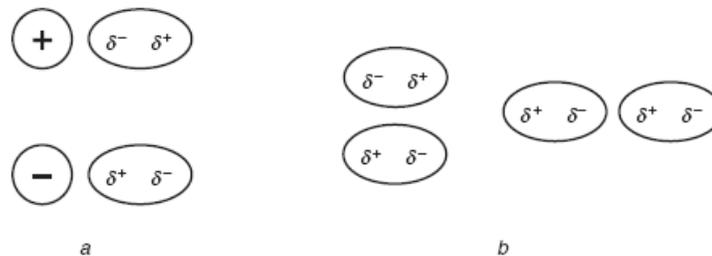


Fig. 14. Esquema de las interacciones polares. a) molécula polar con un ion y b) dos moléculas polares (Adaptado del Erbil, 2006)

Entonces se ha conseguido que para que la energía potencial en este caso dependa adicionalmente de otros factores, como lo son la energía térmica, kT ; el momento dipolar, $\mu = \delta \cdot l$ donde l es la longitud del dipolo y δ es la carga residual. En fin este tipo de interacción está regida por (Erbil, 2006):

$$V(r) = \frac{q^2 \cdot \mu^2}{6 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2 \cdot kT \cdot r^4} \dots (5)$$

Ahora bien las interacciones entre moléculas dipolares se denotan por las interacciones de **Keesom**; aquí ambas moléculas se orientan de tal forma de disminuir la energía libre presente en el sistema (ver figura 14) y como en este caso no se tiene un ion la energía potencial es función del momento dipolar de cada molécula obteniéndose la expresión que sigue (Erbil, 2006):

$$V(r) = \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2 \cdot kT \cdot r^6} \dots (6)$$

Las interacciones de Keesom forman parte de un total de varias fuerzas, englobadas como las fuerzas de van der Waals y contribuyen de manera significativa para moléculas pequeñas que poseen grandes momentos dipolares.

1.4.1.3.- INTERACCIONES ENTRE MOLÉCULAS APOLARES INDUCIDAS Y POLARES (EFECTO INDUCIDO)

En los casos anteriores hemos asumido que las moléculas no son polarizables, es decir que interactúan entre sí sin afectar la distribución de cargas de las otras moléculas. En los sistemas reales la capa eléctrica cerca de las moléculas induce momentos dipolares en moléculas polares y no polares resultando de aquí una polarizabilidad molecular, α , el cual es definido como la habilidad que posee un electrón de moverse en la presencia de la capa eléctrica (Erbil, 2006). La capa eléctrica es la que produce el efecto de dipolo inducido en las moléculas no polares, ya que según sea el signo de la capa eléctrica los electrones se orientan dentro de la molécula produciendo un momento dipolar. En las interacciones planteadas anteriormente se vio los efectos de

polarización porque la constante dieléctrica, ϵ_r , es una propiedad macroscópica del medio que refleja los grados de polarización de la moléculas en el medio por la aplicación de una capa eléctrica aplicada.

Si analizamos las interacciones ion y molécula apolar inducida nos encontramos que la capa eléctrica del ion al estar suficientemente cerca de la molécula apolar inducirá un momento dipolar en esta. De igual forma sucede con las interacciones de un ion con moléculas polares derivándose para ambos caso la siguiente ecuación de la energía potencial:

$$V(r) = \frac{q^2 \cdot \alpha}{2 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2 \cdot r^4} \dots (7)$$

Por último tenemos las interacciones entre una molécula polar y una apolar, denominadas interacciones de **Debye**, las cuales contribuyen también al total de las fuerzas de van der Waals.

Este tipo de interacción sucede por la polarización que genera la nube electrónica de la molécula polar sobre la molécula apolar, proporcionando en esta última un momento dipolar inducido (Goodwin, 2004). La expresión que gobierna la energía potencial de dicha interacción depende tanto de los momentos dipolares (μ) y de las polarizabilidades moleculares (α) de ambas moléculas, obteniéndose que (Erbil, 2006):

$$V(r) = \frac{[\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1]}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2 \cdot r^6} \dots (8)$$

Es importante notar como las interacciones de Keesom y Debye varían inversamente proporcional con respecto a la sexta potencia de la distancia de separación que existe entre las moléculas, es decir que pueden lograr un cambio significativo en la suma total de las fuerzas de atracción de van der Waals que serán revisadas a continuación.

1.4.1.4.- INTERACCIONES DE VAN DER WAALS

Los conceptos clásicos de las fuerzas intermoleculares fueron claramente formulados por van der Waals en 1873 en su ecuación de estado de los gases. A las fuerzas de van der Waals se les considera fuerzas de largo alcance y como se ha visto en las secciones anteriores la energía potencial decrece con el inverso de la sexta potencia de la distancia de separación de las moléculas. En estas interacciones no solo suman las interacciones de Keesom y Debye, también son de gran importancia las fuerzas de dispersión de London ya que poseen una naturaleza mecánico cuántica que difiere con las otras dos basadas en términos de la electrostática clásica (Coulomb).

London en 1930 por medio de la mecánica cuántica mostro que existen otras fuerzas intermoleculares, fuerzas de dispersión. Estas fuerzas de atracción ocurren entre moléculas apolares y son debidas a los movimientos de las nubes electrónicas de los átomos que contienen las moléculas, es decir que se produce un dipolo fluctuante que genera la atracción (Goodwin, 2004). Estas fuerzas también son proporcionales a $1/r^6$ y siempre operan en los átomos y en las moléculas sin importar su neutralidad total (Erbil, 2006). Su energía potencial puede ser descrita por:

$$V_d(r) = \frac{-3 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{2 \cdot (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2 \cdot r^6} \cdot \left(\frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \right) \dots (9)$$

Donde: V_d es la energía potencial de dispersión; I_1 y I_2 es el potencial de ionización de las moléculas. Las interacciones de van der Waals se encuentra con la suma de las tres interacciones antes nombradas en donde la contribución mayor a estas interacciones viene dada por las fuerzas de dispersión de London.

1.4.1.5.-INTERACCIONES REPULSIVAS

Todas las interacciones vistas en las secciones anteriores son del tipo atractivas, sin embargo se habían considerado indirectamente dos tipos: entre iones con la misma carga eléctrica y las

moléculas polares y apolares dentro de un rango muy corto de cercanía debido a la nube electrónica de electrones que se sobrelapan unas entre otras. Cuando las moléculas se acercan demasiado se tiene un incremento en la energía de repulsión y es llamado como la repulsión de Born. Este tipo de repulsiones son de origen mecánico cuánticas y no hay una expresión general que relacione la energía potencial con la distancia de separación de las moléculas, solo existen correlaciones (Erbil, 2006). Una de las correlaciones más usadas es la siguiente expresión, donde se muestra que depende tanto de una distancia de separación y de una distancia de van der Waals que no es más que la distancia que comienzan actuar las fuerzas de repulsión.

$$V_r(r) = \left(\frac{r_w}{r}\right)^m \dots (10)$$

Donde: m es un factor integrador que posee un valor usual comprendido entre 8 y 16. Entonces aquí se puede notar que cuando $r > r_w$ el potencial energético de repulsión, V_r , se va a cero; en cambio si $r < r_w$ se encuentra un valor muy grande.

Las repulsiones de Born pueden detallarse mejor mediante el concepto de la doble capa eléctrica. Se le llama así porque se forma una capa de carga opuesta a la carga total la partícula y en si la que evita que las partículas se acerquen demasiado y precipiten. Se ha concluido de acuerdo a lo que se ha observado en los sistemas dispersos en agua en cualquier otro liquido de constante dieléctrica alta que las partículas presentan una superficie cargada. Este fenómeno sucede principalmente por dos mecanismos: 1) por ionización o disociación de ciertos grupos que conforman a la partícula (Por ejemplo grupos carboxílicos). 2) por adsorción de iones en solución sobre una superficie no cargada o también puede ocurrir por los sitios que presentan carga opuesta a estos iones en solución (intercambio iónico). En fin al ver la solución como un todo se ve eléctricamente neutral debido a que existe en la solución iones y las partículas a su vez presentan una carga opuesta a estos iones (Liang y col, 2007).

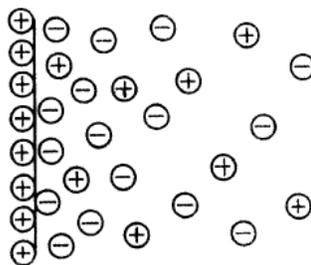


Fig. 15. Ilustración de la doble capa eléctrica en una partícula (Shaw, 1992)

1.4.2.- ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES

1.4.2.1.- TEORÍA DLVO

Después de haber analizado en la sección anterior las distintas interacciones de atracción y repulsión intermoleculares veremos como la estabilización de sistemas coloidales se controla con el manejo de estas interacciones a través de la teoría DLVO.

La teoría DLVO debe su nombre a los científicos Derjaguin y Landau, y de forma independiente Verwey y Overbeek. La teoría se basa en la sumatoria de todas las fuerzas de atracción (mayormente comprendidas por las fuerzas de van der Waals) y las fuerzas de repulsión (mayormente electrostáticas) obteniéndose una energía potencial resultante que depende de la distancia comprendida entre las moléculas (Shaw, 1992). La expresión matemática viene dada por:

$$V_T = V_A + V_R \dots (11)$$

Donde: V_T es la energía potencial total; V_A es la sumatoria de todas las energías de atracción vista en la sección anterior y V_R es la sumatoria de las energías de repulsión. La estabilidad de cualquier fase dispersa se basa en esta teoría y se usa en gran escala en la ciencia de formulación ya que variando las condiciones físico-químicas con surfactantes y electrolitos por ejemplo se ve cómo va variando las interacciones de las partículas dispersas en la fase continua. Una curva de análisis común es la mostrada a continuación, donde se observan distintas fase según el distanciamiento entre las partículas (Goodwin, 2004).

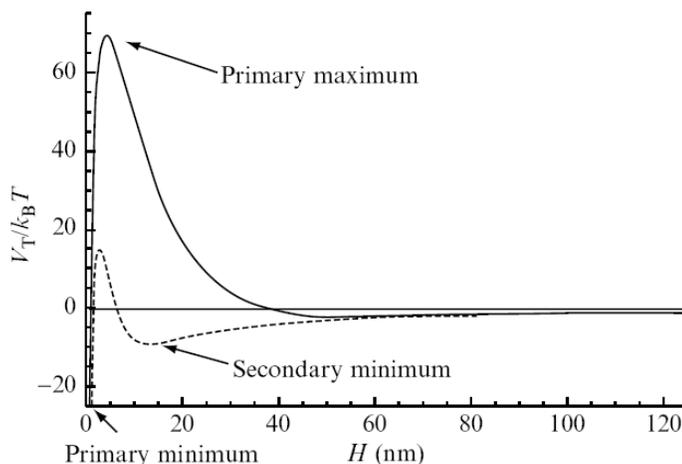


Fig. 16. Grafica que representa la suma total de todas las interacciones entre partículas en una dispersión en función del distanciamiento entre las mismas (Goodwin, 2004)

La características generales que resaltan en la grafica son los mínimos y los máximos; A una distancia muy corta encontramos un mínimo primario que contiene una suma total de fuerzas de atracción y son más que todo ocasionadas por las fuerzas de dispersión de London; después encontramos un máximo primario donde se consigue un valor máximo de energía potencial y es ocasionada por las fuerzas electrostáticas creada por la doble capa eléctrica que cubre a cada partícula de la dispersión. Por último existen sistemas que presentan un mínimo secundario donde a cierta distancia las fuerzas de atracción se vuelven un poco mayor que las de repulsión (Goodwin, 2004).

Esta teoría ha sido extendida hoy en día ya que contiene algunas limitaciones; una de esas limitaciones es que la teoría supone que la carga es uniforme en toda partícula lo cual no es cierto y además toma en cuenta solo las interacciones de electrostáticas y de van der Waals, y no da respuesta sobre las otras fuerzas que actúan de forma discreta en un dispersión: interacciones hidrofílicas, hidrofóbicas y estéricas. La teoría extendida DLVO toma en cuenta estas interacciones y son usualmente de corto rango (Taboada-Serrano y col, 2005). Hu y Dai (2003) encontraron que la agregación de nanopartículas de alúmina en una solución de dodecil sulfato de sodio no puede ser explicada por la teoría clásica DLVO, solo por la nueva forma extendida en donde se analiza conjuntamente las interacciones hidrofóbicas del surfactante (dodecil sulfato de

sodio), refiriéndonos a fuerzas hidrofóbicas como aquellas en donde se trata de una molécula apolar o con pocos grupos iónicos que generan un rechazo con el agua. Las fuerzas hidrofílicas se tratan con un concepto contrario a este. En este tipo de interacciones se logra una orientación de la molécula del surfactante de tal manera que la parte hidrofóbica de este haga contacto con las moléculas de agua causando una repulsión entrópica (Liang y col, 2007).

Las fuerzas estéricas por ejemplo se presentan cuando las partículas se encuentran principalmente con una solución polimérica. Ya que al adsorberse el surfactante polimérico en la partícula, la estructura inmensa y compleja de dichos polímeros proporciona en la interface de las partículas fuerzas de repulsión debido a gran volumen que ocupan y un caos entrópico creado (Lu, 2008). Además la estabilidad no solo se consigue debido a este hecho sino también entra en juego el incremento de la viscosidad de la fase continua.

En la sección siguiente se verá con un poco más detalle los diferentes efectos que se pueden conseguir con los surfactantes para estabilizar las suspensiones.

1.4.2.2.-EFECTOS DEL SURFACTANTE

Como ya se ha mencionado antes en muchas industrias es necesario mantener separado una dispersión de sólidos por un tiempo prolongado; la industria de las pinturas es un ejemplo claro. En cambio existen otras donde no se desea en absoluto que el sólido este en forma dispersa en la fase líquida, como lo es el proceso de tratamiento de aguas y en la industria del papel. En ambos casos entra en juego la estabilidad del sistema, en el primero se busca establecer dicha estabilidad y en el segundo caso buscamos romperla. Entonces el estudio del efecto del surfactante en la dispersión es de gran importancia ya que dependiendo del surfactante usado y de las condiciones físico-químicas impuestas se consigue un efecto favorable o no con respecto a la estabilización del sistema.

Los sistemas dispersos representan siempre un estado de alta energía libre de Gibbs y están en una eterna búsqueda de minimizarla; la forma para lograrlo es mediante la **coagulación** o la **floculación** los cuales son estados de baja energía que ocurren de forma espontánea (Lu, 2008).

Para seguir con la estabilidad de una suspensión se debe entender de forma clara estos conceptos; la **floculación** es entonces un estado de baja energía en donde las partículas suspendidas se ven atraídas por las fuerzas de van der Waals y se agrupan varias de tamaño pequeños hasta formar agregados grandes que ocasionan la sedimentación, desestabilizando así la suspensión. En cambio la coagulación es una forma distinta de agregación de las partículas pero de forma más compacta y densa que la floculación con fuerzas intermoleculares más fuertes, de igual forma sucede la sedimentación del sistema.

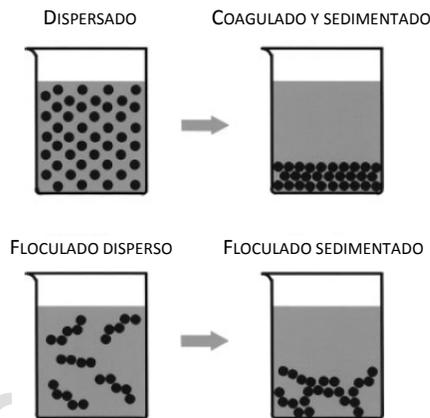


Fig. 17. Ilustración de los conceptos de coagulación y floculación de las suspensiones (Schramm, 2005)

El surfactante para evitar que ocurra cualquiera de estos casos de sedimentación debe ayudar a incrementar en el sistema la barrera del potencial de repulsión, es decir el máximo primario. Para lograr esto se busca un tipo de surfactante capaz de adsorberse a la superficie del sólido y generar repulsiones estéricas o electrostáticas. Según Lu (2008) se puede agregar un polímero de gran tamaño molecular para lograr interacciones estéricas entre las interfases de dos sólidos. Ogden y Lewis (1996) encontraron que con una pequeña concentración de polímeros libres en solución además del absorbido a la superficie se consigue mayor estabilidad de las partículas suspendidas. Uno de los surfactantes más usados para lograr este tipo de interacciones estéricas es el polioxido de etileno, surfactantes no iónico capaz de estabilizar las suspensiones con una superficie hidrofílica (Levitz, 2002).

La otra manera de generar la dispersión es mediante el uso de surfactante iónicos en donde su cola se adhiere a la superficie y la cabeza de este quede en contacto con el medio acuoso, proporcionando repulsiones electrostáticas (Jódar-Reyes y col, 2006). Estos autores proponen que la concentración del surfactante influye mucho en la estabilización del sistema disperso. Realizaron el estudio con dodecil sulfato de sodio (SDS) para estabilizar partículas de poliestireno y se encontró que existe cierta concentración después de la CMC en donde el tamaño de las micelas presentes producen un acercamiento entre las partículas por las interacciones de estas con el surfactante absorbido en el sólido causan una floculación en el sistema.

Ahora bien se han estudiado distintas variaciones con respecto a los tipos de repulsiones logradas con los surfactantes. Existen casos que se ha logrado una estabilización muy efectiva con el uso de mezcla de surfactantes de características distintas, iónico y no iónico, donde se obtiene en si una fuerte y gran capa en la interfase que de las partículas dispersadas (Palla y Shah, 2002).

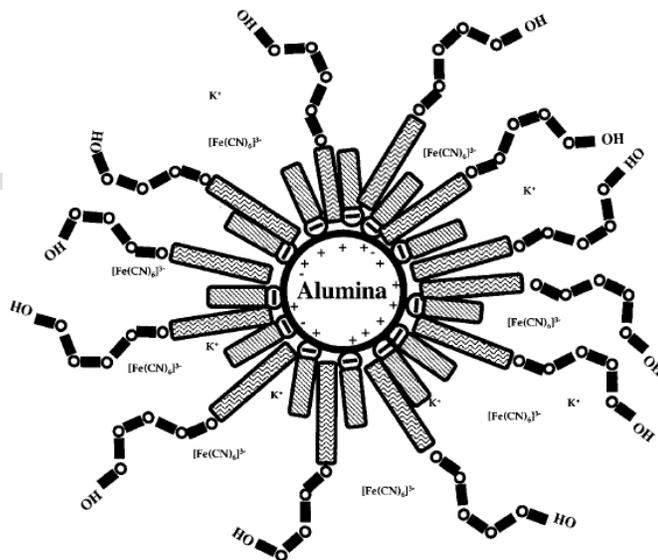


Fig. 18. Estabilización de suspensiones de alúmina por la sinergia de la mezcla de surfactantes iónico y no iónico (Palla y Shah, 2002)

Aquí lo que se consigue si observamos la figura 18 es una repulsión estérica generada por la mezcla de surfactantes. Esta característica no se consigue con solo agregar los surfactantes, depende mucho de las características del medio. Por ejemplo Zhang y Somasundaran (2006) estudiaron el efecto que tiene el pH de la mezcla de surfactante no iónico proveniente de la azúcar,

n-dodecil- β -D-maltosa y el surfactante iónico SDS en la estabilización de alúmina. Encontraron que para un pH 6 se conseguía un efecto de sinergia porque la alúmina se cargaba positivamente y el primero en adsorberse era el SDS sobre la superficie y luego se adiciona el surfactante no iónico. En cambio al cargarse negativamente la alúmina con un pH 11 se genera un efecto antagonista donde el SDS como no es adsorbido impide también que el surfactante no iónico se adsorba en la superficie consiguiéndose un resultado de desestabilización de la suspensión. Estos resultados son de gran ayuda en los procesos industriales, por ejemplo en la recuperación mejorada del petróleo se reduce las pérdidas del surfactante sobre adsorción de las rocas aumentando la efectividad del proceso.

Otro efecto interesante es con respecto a los surfactantes poliméricos en donde no se trata simplemente de agregar un poco en la suspensión para lograr la estabilización. Se ha conseguido en la ciencia de la formulación que al variar por ejemplo el peso molecular del polímero polioxido de etileno se consigue un máximo en la estabilidad del sistema ya que es un punto donde actúan las repulsiones electrostáticas debido al oxido que contiene la molécula y las repulsiones estéricas proporcionada por la cadena del polímero (Liu y Xiao, 2008).

Es importante notar que con sólo el surfactante no se consigue la estabilización, debe existir una formulación físico-química mediante electrolitos y el pH de la solución que ayuden a la mejor adsorción del surfactante a la superficie del sólido o una mayor repulsión del tipo electrostática. También se debe hacer notar que la temperatura es capaz de afectar la estabilización de algunos sistemas. Se ha estudiado el caso para la bentonita (Garcia-Garcia y col, 2006) encontrándose que a una mayor temperatura la estabilidad de la suspensión se hace mayor porque se nota un incremento en la energía potencial de repulsión.

Por último, tenemos que el surfactante no sólo afecta las interacciones entre partículas sino también la reología de la suspensión lo cual afecta directamente las propiedades de flujo siendo de esta manera de gran utilidad en los procesos industriales. Para los líquidos simples se sabe que la viscosidad es independiente de la tasa de corte o del esfuerzo aplicado; sin embargo, cuando el líquido contiene sólidos suspendido, polímeros o surfactantes el sistema se convierte en uno más complejo donde la viscosidad ahora si depende de la tasa del esfuerzo aplicado al sistema, considerándose un fluido no Newtoniano (Holmberg, 2002). Este tipo de fluidos se consiguen en

sistema que existe una alta concentración de fase dispersa, se ha visto que la viscosidad después de cierta fracción de sólidos incrementa mediante una expresión cuadrática. Ahora esta es la reología clásica de los fluidos; tenemos que incluir la reología aportada por la presencia del surfactante.

El efecto de mayor estabilidad se consigue a una concentración de surfactante ubicada alrededor de la CMC, encontramos un comportamiento reológico adicional aportado por las micelas ubicadas en la solución. En general al aumentar la concentración de surfactantes aumenta el tamaño de las micelas generando una mayor viscosidad que proporciona un efecto de estabilidad debido a la reducción del fenómeno de sedimentación de las partículas (Holmberg, 2002). Cuando se trata de surfactante poliméricos es mayor el efecto producido. Zhang y Binner (2008) presentan un estudio de los efectos del dispersante o surfactante en las suspensiones de carburo de silicio. Realizaron el análisis con distintos surfactantes y cada uno presentaba características distintas en la reología de la solución, por ejemplo con el surfactante catiónico polietilenoimina se encontró que aumentar su concentración en la suspensión la viscosidad de esta aumenta.

1.4.3.- APLICACIONES DE LAS SUSPENSIONES

Las suspensiones al igual que los otros sistemas dispersos presentan muchas aplicaciones. Todo lo que se debe conseguir al igual que en cualquier sistema de dos fases es la formulación perfecta como se ha mencionado anteriormente. Utilizando las distintas propiedades de los surfactantes vistas en la sección anterior se consigue el producto deseado de tal manera que presente el máximo rendimiento y estabilidad en su desempeño final. Algunas de las muchas aplicaciones de las suspensiones se presentan a continuación.

1.4.3.1.- INDUSTRIA DE PINTURAS Y TINTAS

La tinta creada en la india consiste simplemente en una suspensión coloidal de carbón negro en un medio acuoso estabilizada por goma. Hoy en día las tintas fabricadas son más complejas ya que deben cubrir muy bien la superficie del papel ya que no se quiere perder la información impresa en

poco tiempo. Las pinturas en si se caracterizan por poseer tres principales constituyentes: pigmento, solvente y los surfactantes. El pigmento son partículas solidas que proveen la opacidad y el color. El surfactante consiste en una gran rama de materiales como gomas naturales y polímeros sintéticos. Por último el solvente se busca de tal forma de proveer un comportamiento reologico que ayuda en la fabricación y en la aplicación para conseguir un cubrimiento perfecto; y no solo debe dar estas propiedades a la pintura sino también debe evaporarse luego de ser aplicada a la superficie (Paredes, automóviles...) permitiendo la adherencia por medio del surfactante, formando una película solida estable (Schramm, 2005). Para lograr la estabilización en estos sistemas es necesario siempre agregar aditivos que ayuden al surfactante a conseguir una mayor barrera de repulsiones electrostáticas entre las partículas solidas.

1.4.3.2.- PRODUCCIÓN DE CERÁMICAS

En este entorno la generación de suspensiones presenta una aplicación interesante debido al método creado para la fabricación de cerámicas. Las cerámicas comprenden una mezcla de sólidos de diferentes características: arcillas, silica, óxidos, carburos, entre otros, con los cuales se busca crear una suspensión en un medio acuoso ya que luego en el proceso esta suspensión es llevada a un molde esperando su gelificación, luego se seca obteniéndose la lamina de cerámica. Las propiedades mecánicas que termina obteniendo el producto dependen en gran medida en la creación y estabilización de la suspensión al inicio del proceso (Schramm, 2005).

1.4.3.3.- PRODUCTOS ALIMENTICIOS

Los principios de estabilidad de sistemas coloidales son aplicables también a los productos alimenticios. Uno de los ejemplos clásicos para las suspensiones es la constitución del chocolate el cual es una suspensión de sólidos en medio no acuoso. Los sólidos son en mayor parte el cacao y el azúcar y la fase continua es la manteca de cacao. El proceso consisten en limpiar las semillas de cacao, rostizarlas y triturarlas para luego colocarlas en la manteca de cacao, aquí la estabilización se genera por las proteínas que contiene el cacao, además se adicionan algunos aditivos para

proporcionar mejores características organolépticas que ayudan a la estabilización del sistema (Schramm, 2005).

1.4.3.4.- NANODISPERSIONES

Esta es una nueva ciencia que se encuentra en gran auge hoy en día y presenta muchas características en común con los sistemas coloidales. Los materiales con esta nueva nanotecnología presentan partículas dispersas con tamaños de 0,1 a 100 nm. Se han creado nanopigmentos en pinturas y en cubrimientos, cubrimientos nanocerámicos, nanomateriales para la fabricación de automóviles, entre otros; donde la estabilización también se logra mediante el uso de sustancias con actividad interfacial (Schramm, 2005). La propiedad de mayor importancia de este tipo de sistemas es la generación de un gran área interfacial ya que con esto se consigue un sin fin de aplicaciones, por ejemplo los fenómenos de transferencia de calor y de masa se ven favorecidos por esta característica.

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO 2

2.-LIGNINA, CONCEPTO Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN

2.1.- UN POCO HISTORIA DE LA LIGNINA

Químicamente y anatómicamente la madera es un material heterogéneo, sin embargo debido a su complejidad y diversidad, todas las especies de maderas contienen tres principales componentes, celulosa, hemicelulosa y lignina. Todos ellos son constituyentes complejos y polímeros de alto peso molecular. Mientras el conocimiento de la constitución de la celulosa es extenso y detallado, la estructura total de la lignina sigue siendo incompleta. Hace mucho tiempo la madera era considerada como una sustancia químicamente uniforme; cuando se introdujeron las técnicas experimentales de la química orgánica, hace mas 100 años atrás, se hizo posible la separación de los componentes individuales que constituyen a la madera.

El primero para 1838, en hacer un estudio de la composición de la madera fue Anselme Payen, químico y botánico francés. En el proceso de aislamiento de la celulosa, el observo que era necesario remover otras sustancias que presentaban un alto porcentaje de carbono como la celulosa (Schubert, 1965). Más tarde él le designo el nombre de “material incrustante” porque creía que la celulosa en la madera estaba impregnada de dicho material. Payen se dedico también al aislamiento de dicho material modificando su método de extracción y obtuvo una serie de preparaciones, las cuales contenían relaciones distintas entre la celulosa y el material incrustante designándolas con nombres de “lignosa”, “lignona” y “lignina”. Lignina proveniente de la palabra madera en latín, lignum. La lignina hoy en día se le conoce como material incrustante porque realmente se encuentra rodeando la celulosa de la madera.

Como resultado del desarrollo de la industria de pulpa y papel, donde se obtenían grandes cantidades de lignina como subproducto en formas llamadas, licores de “sulfito” y “negro”, era

natural buscar algún uso de este material; pero como toda utilización requiere de una información fundamental de las propiedades químicas se incrementaron las investigaciones en la lignina. Fue entonces en 1890 en Suecia, Peter Klason, quien es considerado el padre de la química de la lignina, inicio un estudio intensivo y extenso de esta. A él le debemos muchas contribuciones en esta ciencia, pero la más importante y que es aceptada hoy en día es que sugirió que la estructura de la lignina es un derivado del fenilpropano del tipo coniferil.

2.2.-CONCEPTO Y ESTRUCTURA DE LA LIGNINA

La lignina es entonces como se menciono anteriormente un biopolímero aromático amorfo (Glasser, 1980), el cual es después de la celulosa el principal componente de la madera. Esta químicamente asociada con la celulosa y otros componentes como carbohidratos. Es una macromolécula tridimensional producto de la unión al azar del radical fenilpropano con unidades de los alcoholes cumaril, coniferil y sinapil (Janshekar y col, 1981). Las unidades de fenilpropano se unen por enlaces éter y carbono-carbono, presentando en su estructura grupos hidroxilos, carbonilos, metóxilos y carboxilos (Libby, 1962).

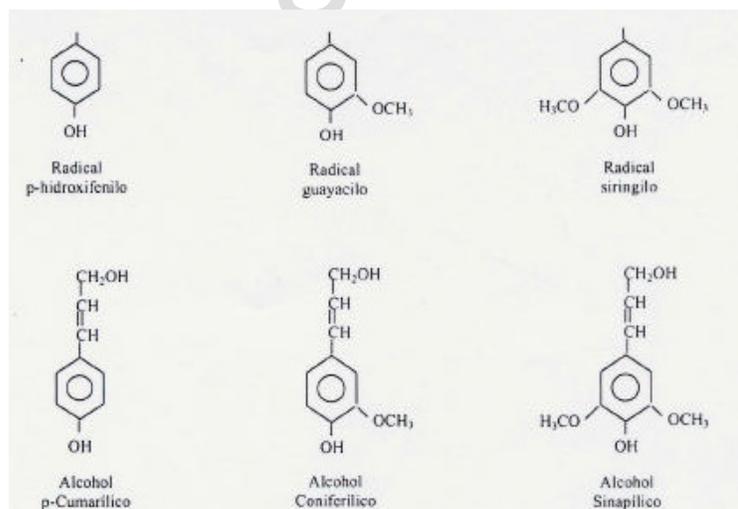


Fig. 19. Unidades y monómeros que conforman a la macromolécula de lignina
(García y col, 1984)

La lignina es un compuesto primordial en la vida de los arboles debido a las funciones importantes que lo caracterizan: proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones. Realmente, los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular (Glasser, 1987).

La composición en sí de la lignina se ha visto que depende de varios factores y es esto una de las particularidades de porque no se ha logrado conseguir la estructura química de la sustancia pura (protolignina), es decir la que se encuentra incrustada con la celulosa en los arboles. Entre los factores encontramos: la especie del árbol, la edad, condiciones ambientales en la que se ha desarrollado el árbol y el método de extracción. Por ejemplo se ha encontrado que el contenido de grupos metoxilos en ligninas de especies frondosas varía entre 1.20 y 1.52 mol por unidades de fenilpropano. Las ligninas de especies herbáceas presentan menor contenido de siringilpropano lo que indica que el porcentajes de grupos metoxilos por unidad de fenilpropano también es menor (Alonso, 2002).

Aunque no se conoce por completo la estructura de la lignina se han propuesto varios modelos de su configuración molecular. Tal es el caso de Alder (1977), el cual analiza la lignina proveniente de maderas conífera, proponiendo que la estructura molecular es como la que se indica abajo en la figura y es producto de la polimerización deshidrogenerativa de los tres monómeros indicados anteriormente.

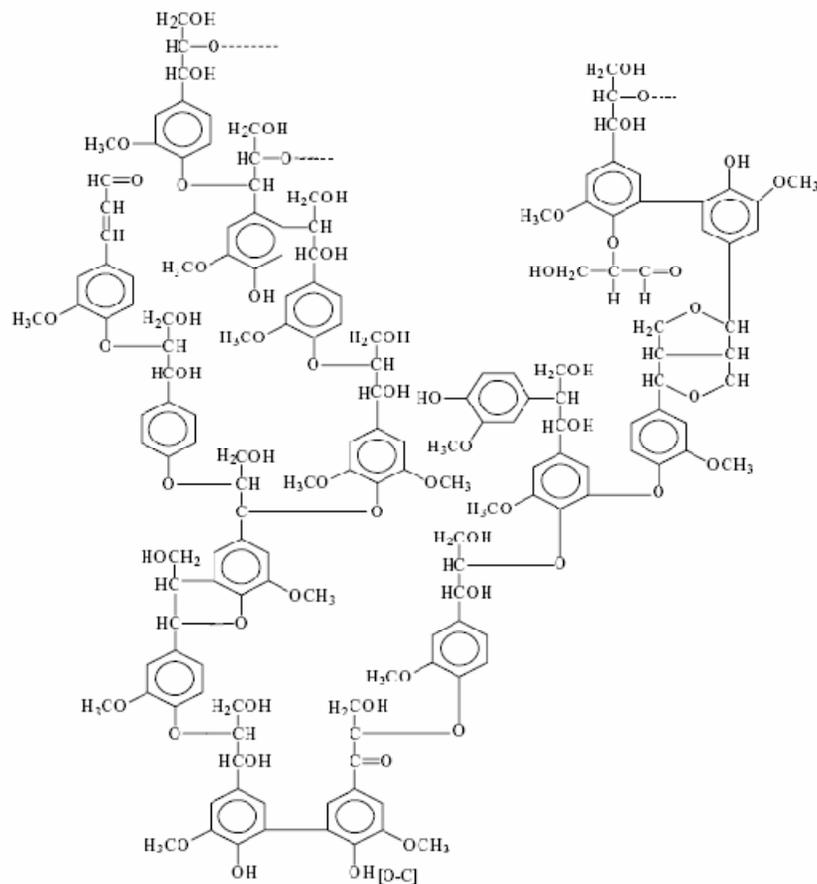


Fig. 20. Estructura de lignina proveniente de madera conífera (Alder, 1977)

Debido a la imposibilidad de aislar la lignina sin degradarla, no ha sido posible tampoco conocer el peso molecular con exactitud, en general los pesos moleculares hallados dependen del método usado para el aislamiento de la lignina, los lignosulfonatos presentan una mayor polidispersidad con pesos moleculares que varían entre 400 y 15000 uma; en cambio las obtenidas por ligninas kraft presentan pesos moleculares de rango más estrecho, 1050-1600 uma (Keirstead, 1971). También se presentan otras diferencias entre estos dos tipos principales de lignina, las tipo kraft presentan una variedad de grupos funcionales del tipo carbonilos, carboxilos e hidroxilos alifáticos y fenólicos. Los lignosulfonatos en cambio contienen en su estructura grupos sulfonatos principalmente.

Como varios polímeros han exhibido características tensoactivas se decidió realizar el mismo estudio en la lignina y la misma ha mostrado características parecidas a un surfactante, teniendo

propiedades de adherirse a la superficie o interfaz del sistema, variando notablemente la energía libre de Gibbs (Rojas y Salager, 1994; Askvik y col, 1999; Padilla y col, 2002). En efecto a la lignina se le puede considerar un surfactante polimérico polielectrolito ya que contiene un alto número de grupos aniónicos. También se ha visto su efecto bajo la influencia de otras especies como por ejemplo electrolitos (Gundersen y col, 2001; Gundersen y col, 2001).

2.3.- PRINCIPALES MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS DISTINTOS TIPOS DE LIGNINA

La principal fuente industrial de lignina proviene de los procesos químicos de fabricación de pastas celulósicas, en la actualidad la principal materia prima es la madera de coníferas o frondosas. El procedimiento consiste primero en un descortezamiento y astillado de la madera, tratamiento, solubilización de la lignina y separación de las fibras celulósicas (Casey, 1990). En la etapa del tratamiento químico la delignificación o separación de las fibras celulósicas del agente incrustante, lignina, se lleva a cabo mediante la aplicación de reactivos, ácidos o básicos, en digestores que operan a presión y temperatura. En estas condiciones la lignina es solubilizada y las fibras son liberadas en forma de suspensión. La lignina extraída queda entonces disuelta en una solución designada como licor negro (Alonso, 2002). El licor negro se compone principalmente de materia orgánica producto de la extracción de derivados de la lignina los cuales se encuentran combinados con una parte inorgánica como lo es el hidróxido de sodio en forma de sales sódicas, resinas y otros ácidos formados a partir de las reacciones de delignificación de la madera.

Existen diferentes métodos de obtención de papel en donde su diferencia esta principalmente en los agentes químicos aplicados en la cocción. Las ligninas aisladas a partir de los distintos procesos de cocción presentan características diferentes en cuanto a la estructura, propiedades físico-químicas y posibilidades aplicación (Kirk y Othmer, 2002).

2.3.1.- LIGNINA KRAFT

Este tipo de lignina debe su nombre al inventor del proceso de fabricación de papel, también se les conoce como “ligninas de sulfato”. Este es el proceso químico más empleado debido principalmente a su versatilidad en el uso de materias primas y a las excelentes propiedades de la pasta resultante, en especial su gran resistencia. Las desventajas del proceso están relacionadas con el impacto ambiental que produce (Alonso, 2002). El agente químico aplicado para la separación de las fibras celulósicas es una disolución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro sódico de pH entre 13 y 14; y las condiciones de operación pueden variar de 7 a 10 bar, temperatura de 180 °C en un tiempo comprendido 0,5 a 2 h. Luego de la cocción, el licor negro obtenido es transportado a evaporadores y el residuo se quema en un horno que produce energía necesaria para el proceso y que se utiliza para recuperar los reactivos.

La acción del hidróxido de sodio y el sulfuro sódico sobre los enlaces éter de la molécula de lignina producen la delignificación y la ruptura de estos enlaces libera grupos hidroxilos fenólicos que favorecen la disolución de la lignina en medio alcalino (Villar, 2005). Para aislar la lignina del licor negro se acude a la precipitación ácida, la cual consiste en dos etapas: Primero se concentra la solución de licor negro por evaporación hasta un 25 a 30%, luego se emplea CO₂ alcanzando un pH de 8 a 9, recuperándose un 75 y 80 % de la lignina. El precipitado aquí formado es separado por filtración. Por último, para recuperar un 10 % más se concentra de nuevo el filtrado por evaporación y aplicando ácido sulfúrico hasta un pH de 2-3 (García y col, 1984).

Se han empleado otros métodos como la ultrafiltración que permite el fraccionamiento de las ligninas con base en pesos moleculares (Woermer y McCarthy, 1984).

2.3.2.- LIGNOSULFONATOS

El proceso por el cual se obtiene los lignosulfonatos es llamado como el “proceso de sulfito”. Este utiliza una mezcla de ácido sulfuroso e ion bisulfito para lograr degradar y solubilizar la lignina

presente en la madera. La lignina es eliminada en forma de sales de ácido lignosulfónico permaneciendo la estructura química molecular casi intacta (Alonso, 2002).

Suelen emplearse temperaturas de 120 a 135 °C y tiempos superiores a las 4 h y puede ocurrir en un amplio rango de pH determinado por la cantidad de base añadida. Además de las ventajas que supone la flexibilidad de operación de este proceso, las pastas presentan una buena aptitud hacia el blanqueo. El problema de mayor importancia que ocurre en el proceso está limitado a la utilización de materias primas, por ejemplo, la madera de coníferas no es recomendable para la operación en medio ácido y los rendimientos de pasta son bajos cuando se utiliza madera de frondosas. También las características mecánicas de la pasta obtenida son inferiores a la obtenida por el sulfato.

La delignificación en este proceso además de la ruptura de enlaces, el principal mecanismo son las reacciones de sulfonación que solubilizan la lignina y el grado de sulfonación y la ruptura depende en gran parte del pH del licor de cocción.

La composición y propiedades físicas de los lignosulfonatos dependen del tipo de madera empleada, condiciones de cocción y de los procedimientos usados para el aislamiento y purificación. El primer paso en la purificación del líquido sulfítico residual consiste en una destilación por arrastre con vapor para eliminar el dióxido de carbono, eliminando también una porción de los compuestos volátiles existentes (Alonso, 2002). Luego el fondo de la columna se lleva a una etapa de evaporación para aumentar el contenido de sólidos, eliminado aquí el resto de material volátil. Finalmente se seca y pulveriza el material lignico.

Como se ha conseguido que los lignosulfonatos presentan un carácter tensoactivo marcado la recuperación de este tipo de lignina se ha vuelto hoy en día un proceso obligado en todas las industrias de producción de papel. Más adelante se verá como se usan mucho en la industria petrolera los lignosulfonatos en la creación de lodos de perforación (Steinberg y Gray, 1972; Turner y Park, 1988).

2.4.-METODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES LÍGNICAS

2.4.1.-CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES LÍGNICAS POR ESPECTROSCOPIA FTIR

Tanto el análisis químico como la espectroscopia IR pueden ser usados como una herramienta para hacer un seguimiento de la modificación de la estructura de la lignina, debido a que el IR proporciona información actual de los grupos alterados, ya sean removidos y/o agregados a la lignina durante el proceso del pulpaje (Yang y col, 2002; Nada y col, 1998). La espectroscopia infrarroja permite caracterizar algunos compuestos presentes en las matrices vegetales (celulosa, hemicelulosa y lignina), ya que estos compuestos poseen grupos funcionales que presentan absorciones características en el rango espectral comprendidos entre 4000 y 670 cm^{-1} . Los espectros de IR de las ligninas aisladas del licor negro presentan absorciones características como una banda a 3439 cm^{-1} correspondiente al grupo OH de la lignina. La banda a 1370 cm^{-1} es debido a la vibración de flexión de los grupos OH fenólicos y las bandas de 1140 cm^{-1} y 1035 cm^{-1} son características de los grupos OH secundarios y primarios respectivamente. Además a 2850-2860 cm^{-1} se asigna la vibración de los grupos OCH₃. Dos bandas a 1600 y 1500 cm^{-1} son características de los anillos aromáticos que también se observan en este tipo de espectros (Yang y col, 2002).

2.4.2.-CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES LÍGNICAS POR ESPECTROSCOPIA UV/VIS

La espectrofotometría ultravioleta es una técnica muy usada para la determinación, y caracterización analítica de lignina y sus derivados. Aplicando esta técnica en el estudio espectroscópico de la lignina se trabaja en un rango de 210-380 nm (Ibrahim y Chuah, 2004), debido a que la lignina en esta región del espectro electromagnético presenta un máximo de longitud de onda cerca de 280nm, y su absorbancia es proporcional al contenido de la muestra de lignina (Sun y col, 1999). Los picos de absorción de 260, 280 y 370 nm de un espectro característico de la lignina, son atribuidos a las estructura fenólica presentes en ellas. Los dobles enlaces presentes en la lignina absorben luz ultravioleta a una longitud de onda característica, por

lo que se ha desarrollado un método espectrofotométrico, estas especies pueden ser analizadas cualitativamente y cuantitativamente. De igual forma puede determinarse el contenido de grupos carbonilos conjugados y cualquier otro cromóforo línico (Berrios, 2004).

2.5.- APLICACIONES DE LA LIGNINA A NIVEL INDUSTRIAL

La lignina y sus derivados han presentado una cantidad grande de aplicaciones y ahora es cuando se debe conseguir más aplicaciones porque de las toneladas de licor negro que son producidas en la industria papelera solamente se absorbe una pequeña porción y el resto es desperdiciado contaminando los cursos de agua. Debido a esto en los últimos años se ha incrementado el número de investigaciones con lignina en busca de su estructura química completa y en sus distintas propiedades físicas y químicas con el fin de visualizar las posibilidades de aprovechamiento a nivel industrial. La lignina ha mostrado una capacidad química para desempeñar funciones como dispersante, aglomerante, secuestrante, emulsionante y estabilizador de emulsiones (Rodríguez y col, 1990). La lignina se utiliza también en aplicaciones específicas como copolímero de resinas fenolicas (Tejado y col, 2007). Se ha encontrado que mientras sea menor la presencia de impurezas en la lignina, esta mejora su desempeño en sus distintos usos (Northey, 1992).

2.5.1- APLICACIONES DE LA LIGNINA EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Los lignosulfonatos han tenido un gran auge de aplicación en la industria petrolera como agente dispersante. Casi todas las etapas de producción de crudo podrían ser beneficiadas por la utilización de este surfactante polimérico. En la etapa de perforación de pozos el surfactante es usado como un agente dispersante y estabilizador de la mezcla compleja que constituye los lodos de perforación, existen otros tipos de surfactantes donde cada uno cumple una función en específico. Los tensoactivos contribuyen a la capacidad del lodo para suspender los cortes del taladro de perforación y permiten a la vez su transporte a la superficie, controlan la pérdida de fluidos del reservorio, refrescan y lubrican el taladro y reducen en gran medida la corrosión de las piezas mecánicas. Los lodos de perforación deben ser densos y viscosos para no perderse en las formaciones y para arrastrar el residuo de molienda de la barrena. La composición típica de este

fluido empleado en la perforación incluye sólidos dispersos, agua, aceite y varios aditivos destinados a ajustar las tres propiedades más importantes del lodo: densidad, reología y control de filtración (Chilingarian y Vorabutr, 1981).

La densidad de un lodo tiene que ser suficiente para que la presión hidrostática de la columna del lodo supere la presión de la formación petrolera. En cuanto a la reología del lodo, este debe comportarse por un lado como un plástico de Bingham de tal manera que no fluya bajo cierto esfuerzo y por el otro, la mayoría de los lodos son tixotrópicos y gelifican si el bombeo se detiene. Ahora bien el control de filtración es otra propiedad importante ya que normalmente la base acuosa tiene tendencia a filtrar hacia la formación, se forma una torta de arcilla y otros sólidos en la pared del hueco de perforación, originando esfuerzos laterales tangenciales en la pared de la tubería; en casos extremos se puede bloquear la tubería.

Existen distintos disolventes en los barros o lodos usados en la etapa de perforación, encontramos barros de base aceite, barros de silicatos de sodio y uno de los más usados son los barros de base agua, en los cuales se emplea agua como disolvente principal y de acuerdo con la salinidad de dicha agua se hace una división por la cantidad de cloruro de sodio que contiene. Los barros de arcilla y agua tienen la parte sólida compuesta por la arcilla y otros materiales pesados que ayudan a aumentar la viscosidad, la densidad y regulan otras propiedades de los lodos. Por ejemplo la bentonita, arcilla muy usada, disminuye la filtración, da viscosidad y aumenta la fuerza coloidal (Tendencia a hacerse gelatinoso) del fluido de perforación.

Los lignosulfonatos son uno de los surfactantes más importantes en los lodos de perforación porque su función principal es dispersar y mantener de forma estable la arcilla que es removida a medida que avanza que el taladro perfora el terreno. Esta arcilla es trasladada a la superficie para poder dejar luego de la perforación el paso de las tuberías y accesorios permitiendo la explotación del pozo (Nelson, 1982). Tanto es el efecto generado por este surfactante que desde hace años se han empleado como aditivos necesarios en la preparación de lodos de perforación, habiéndose patentado su producción (Steinberg y Gray, 1972; Turner y Park, 1988).

En la cementación de pozos los lignosulfonatos han presentado características de cambio en la mojabilidad, mejorando el contacto cemento-formación y reduciendo las pérdidas por filtración

(Nelson, 1982). Otra operación donde puede ser usada la lignina es el transporte del crudo debido a sus propiedades emulsionantes que han sido descubiertas recientemente (Gundersen y col, 2001; Rojas y col, 2007). Esto lo hace un surfactante competitivo con los no iónicos generalmente empleados en estas aplicaciones.

También se ha observado que el uso de licores residuales de sulfito (contienen lignosulfonatos) en lodos de perforación no produce el efecto deseado, a pesar de exhibir cierta efectividad debido a que no son termoestables (Chilingarian y Vorabutr, 1981). En este aspecto las ligninas alcalinas compiten favorablemente con los lignosulfonatos (Delgado y Faix, 1986), en primer lugar, porque estos son mas termoresistentes (Hoyt y Goheen, 1971) y en segundo lugar, porque existe la posibilidad de obtener derivados solubles en agua a través de sulfonación. También a través de la oxidación se conduce a un mejoramiento de las propiedades dispersantes, ya que el incremento en grupos ácidos y de enlaces entre unidades de lignina, elevan la habilidad dispersante de estos materiales (Delgado y Faix, 1986).

Son escasos los artículos o reportes sobre el uso de ligninas alcalinas recuperadas de los licores negros como dispersantes en los lodos de perforación, sin embargo, la similitud entre las ligninas producidas por los distintos procesos de pulpado hace pensar que por reacciones de modificación se puede conseguir una actividad interfacial parecida o aun superior.

2.5.2-OTRAS APLICACIONES DE LA LIGNINA

La lignina puede utilizarse como agente de refuerzo de cauchos de estireno-butadieno y como copolimero en la elaboración de materiales compuestos. Así mismo se ha propuesto su empleo en la fabricación de poliésteres, poliimidias, poliamidas y espumas de poliuretano para lo que han estudiado las reacciones de ligninas kraft y lignosulfonatos con oxido de propileno (Alonso, 2005).

Actualmente la utilización de la lignina abarca el campo de la producción de fenoplastos (Alonso, 2005) ya que la lignina puede actuar como copolimero en resinas fenol-formaldehido y urea formaldehido debido a su similitud con la estructuras de dichas resinas (Forss y Fuhrmann, 1979).

La principal aplicación de estas resinas es la industria de tableros aglomerados y contrachapados, además como aislantes térmicos, eléctricos y acústicos.

La lignina presenta una textura pegajosa cuando es humedecida permitiendo su uso en la adhesión de partículas. Debido a esta propiedad los licores negros han sido usados en la construcción de carreteras. En la industria papelera le han conseguido uso a las ligninas en la preparación de colas y aditivos para cartones y papeles de embalar (Garcia y col, 1984). Por otra parte la degradación a productos de menor peso molecular podría tener interés como materia prima de la síntesis de sustancias como vainillina (Ribbons, 1987) y en la industria farmacéutica (Sjoostrom, 1981)

Ya sabemos que la lignina presenta propiedades tensoactivas y es lo que ha resultado de interés en la fabricación de neumáticos, cerámica, producción de colorantes y pesticidas. La industria que consume el 90% del mercado de lignina es la de cemento, donde es usada como dispersante para rebajar la cantidad de agua de amasado y proporciona entonces una mayor y más rápida resistencia mecánica al producto fraguado (Alonso, 2005).

Las ligninas presentan distintas reacciones que le confieren estructuras químicas y propiedades diferentes. Por lo tanto, la variedad y la especificidad de los productos que se podrían obtener hacen de la lignina especialmente apta para producir productos con un alto valor agregado.

2.6.-ANTECEDENTES DE ACTIVIDAD INTERFACIAL DE LIGNINAS MODIFICADAS EN SU ESTRUCTURA QUÍMICA

En las secciones anteriores se observó la estructura química de la lignina y los diferentes tipos que se obtienen dependiendo del método usado en su separación de las fibras celulósicas; concluyendo que cualquiera sea el método las ligninas presentan una doble afinidad polar-apolar, lo que sugiere a cualquier investigador la posibilidad de actuar como un agente tensoactivo y presentar por tanto las dos propiedades básicas de los surfactantes, adsorción y asociación. Unos de los primeros investigadores que verificaron las propiedades de adsorción y asociación de las ligninas fueron **Luner y Kempf (1970)**. Ellos observaron como la lignina se adsorbe en la interface aire-agua como una monocapa. Mostro también que en ligninas modificadas por metilación el efecto

estabilizante de las mismas aumenta mientras mayor es el grado de metilación en la molécula. El efecto del peso molecular de ligninas se evalúa y concluye que la variación en la tensión interfacial es poca, con la excepción en las modificadas donde el cambio es considerable. En este mismo trabajo se analiza la característica de la lignina como polielectrolito según las condiciones de pH del medio, obteniéndose que a pH ácido los valores de presión superficial aumenten causando una menor estabilidad de la película formada en la interfase del sistema.

Delgado (1988), realiza la modificación química de las lignina Kraft mediante una reacción de sulfometilación para convertir la molécula original en una molécula mas hidrofílica. Con esta modificación encontró una mejora en las propiedades reológicas de los lodos de perforación comparado con los productos comerciales UNICAL e INDULIN C.

Romero (1992), estudio el cambio de las propiedades reológicas de suspensiones de bentonita modificando la estructura de la lignina extraída del licor negro del pulpado a la soda del bagazo de caña. Encontró que la sulfometilación de la molécula eleva su solubilidad en soluciones acuosas, además le imparte ligeramente mayor actividad interfacial. También observo una gran mejora de la actividad interfacial cuando la molécula luego de ser sulfometilada es oxidada con sales ferrocromicas.

Kosikova y col (2000), modificaron químicamente la lignina con la función de hacerla mas lipofílica, mediante la alquilacion de lignina prehidrolizada empleando bromuro de laurilo. Como resultado obtuvieron que la actividad superficial aumento mostrando valores de tensión interfacial menores, por debajo de 30 N.m. Además se encontró una concentración micelar crítica definida semejante al comportamiento de un surfactante. A pesar de estos resultados la estabilización de emulsiones preparadas aumento con el incremento del grado de alquilación, hecho que se explica por razones estéricas, en las de mayor grado de alquilación existe un mayor contacto entre las moléculas adyacentes y la superficie de las gotas de aceite generándose una capa que no permite la coalescencia.

Las resinas fenol formaldehido constituyen un tipo de polímero sintético termoestable con una amplia variedad de aplicaciones, una de las más importantes y que abarca el 32 % del mercado de estas es la fabricación de adhesivos. **Alonso (2005)**, analiza la sustitución parcial del fenol por

lignina debido a la semejanza en las estructuras químicas de dicho polímero natural y las resinas fenol-formaldehído. Para lograrlo se realizó en el proyecto la sustitución parcial del fenol con lignosulfonatos modificados mediante una reacción de hidroximetilación, resultando favorable ya que la modificación en la resina presenta características y propiedades similares a la resina fenol-formaldehído. Obteniéndose una posibilidad de aprovechamiento de la gran cantidad de lignosulfonatos producido en la industria papelera.

Tolosa y col (2005), realizaron modificaciones al licor negro y la lignina comercial indulin C con el reactivo de Fenton. Tanto la lignina presente como la lignina comercial presentaron una modificación en su estructura química debido a la reacción de oxidación que ocasiona el reactivo. Los investigadores encontraron que el licor negro modificado con dos concentraciones de H_2O_2 puede producir el fraccionamiento de la lignina en fracciones más solubles que retardan la adsorción de la molécula en la interface. Sin embargo a bajas concentraciones de H_2O_2 las propiedades de dispersión del licor negro se mejoraron, obteniéndose emulsiones aceite-agua más estables. En cambio un efecto negativo fue encontrado para la lignina comercial modificada con el reactivo debido a la disminución en la estabilidad de las emulsiones preparadas.

Otra modificación realizada por **Matsushita y Yasuda (2005)** a la lignina fue mediante varias reacciones para obtener lignosulfonatos distintos al comercial y analizar su capacidad de dispersión en la pasta de yeso. Las reacciones partieron del lignosulfonato comercial, produciendo con una primera reacción lignina-acido sulfúrico usando 72% de acido sulfúrico; seguidamente se realizaron otras reacciones: fenolación, sulfometilación y arilsulfonación, las dos últimas con el fin de obtener dos tipos de lignosulfonatos. Sorprendentemente ambos presentaron un 30 a 70 % de mayor dispersabilidad de la pasta de yeso que el lignosulfonato comercial. Hecho que se atribuye al aumento del efecto de repulsión estérico y electrostático en el sistema.

Márquez (2006), presento un estudio de la modificación química de la molécula de ligninas obtenidas del licor negro de la industria papelera, con el fin de mejorar sus propiedades emulsionantes. La modificación fue hecha empleando formol y alcoholes de cadena larga, obteniendo como resultado ninguna variación en la estabilidad de emulsiones preparadas aceite-agua. Concluyendo también que dicho efecto es causa de una baja conversión de la lignina extraída del licor negro en la lignina modificada debido a los espectros observados UV/VIS.

CAPITULO 3

3.-OBJETIVOS DEL PROYECTO

3.1.- OBJETIVOS GENERALES

El objetivo general del presente proyecto es observar cómo cambian las propiedades interfaciales de la lignina tipo Kraft, extraída por un proceso alcalino de Pino Caribe de la empresa MOCARPEL al ser esterificada con anhídrido maleico mediante una reacción de acilación.

3.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Con el fin de lograr el objetivo antes planteado, se desarrollo un plan de trabajo el cual posee los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar la lignina esterificada con anhídrido maleico mediante una reacción de esterificación de la molécula de la lignina tipo Kraft mediante el método de acilación y analizar los espectros FTIR obtenidos.
2. Determinar la CMC de la lignina modificada con anhídrido maleico y compararla con la lignina original, obtenida por un proceso alcalino del Pino Caribe de MOCARPEL (proceso Kraft).
3. Determinar la espumabilidad y la estabilidad de las espumas formadas con la lignina esterificada y con la lignina tipo Kraft producida por la empresa MOCARPEL.
4. Determinar la viscosidad y estabilidad de suspensiones de bentonita usando como dispersantes la lignina esterificada y la lignina tipo Kraft de la empresa MOCARPEL.

CAPITULO 4

4.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En los sistemas dispersos analizados; espumas y suspensiones de bentonita, se usaron dos tipos de lignina, una lignina seca proveniente de un tratamiento del licor negro y la otra lignina es una modificación química de la anterior utilizando el método basado en la acetilación. La característica de esta reacción se describirá detalladamente más adelante.

En primer lugar se estudio la tensión superficial de distintas concentraciones de soluciones con lignina sin modificar (LSM) y lignina modificada (LM) usando un tensiómetro de anillo, dejando reposar las soluciones por 24 h antes de la medición permitiendo el equilibrio en la interfase.

Luego el estudio de estabilidad y espumabilidad de las espumas se realizo en principio mediante el método dinámico de Bikerman y se realizo para tres concentraciones de lignina seca (MOCARPEL) en solución acuosa: menor a la CMC, en la CMC y mayor a la CMC. En esta parte se evaluó la espumabilidad y la estabilidad por dos métodos, el de Bikerman y uno sencillo empleando tubos graduados.

Por último, las suspensiones se lograron usando un mezclador que alcanzo los 600 rpm, en donde se generaron lodos de concentraciones distintas de bentonita con solución de lignina sin modificar y bentonita con soluciones de lignina modificada, a los cuales se les midio la viscosidad y estabilidad.

Todas las experiencias se llevaron a cabo en las siguientes condiciones de presión y temperatura: presión de 650 mmHg y una temperatura constante de 23 °C. También se debe detallar que para todas medidas de los experimentos se realizo 3 repeticiones con la intención de obtener un promedio y confiar en los valores reportados.

4.1.- MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA LIGNINA

En este paso para la síntesis de la lignina esterificada con anhídrido maleico se uso uno de los métodos más empleados, la acetilación; básicamente éste consiste en una modificación en la estructura del biopolímero. Esta síntesis se realizo en el Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes de la Facultad Experimental de Ciencias en la Universidad del Zulia.

4.1.1.- MATERIALES

Los materiales usados en la síntesis de lignina modificada son principalmente los reactivos que hace de la materia prima el producto deseado.

Como materia prima se dispone de una lignina extraída del licor negro que proviene de un proceso Kraft para el Pino Caribe (*Pinus Caribaea*) realizado por la empresa MOCARPEL (San Felipe, Estado Yaracuy).

Los principales materiales adicionales para que ocurra la reacción y luego para separar la lignina modificada son los siguientes: anhídrido maleico marca Merck al 99%, agua destilada y acido clorhídrico marca Merck al 37%.

4.1.2.- INSTRUMENTOS

Para la reacción se utilizaron materiales de vidrios diversos: vasos precipitados, cilindros graduados, matraces de diferentes volúmenes; con la ayuda de un microondas domestico marca SHARP modelo R-331HL con una potencia de 1100w y una frecuencia de 2,45 GHz. Para pesar las muestras y los reactivos se uso una Balanza analítica marca Mettler PJ-400, luego para separar las fracciones obtenidas se empleo una Centrifuga marca IEC HN SII y finalmente se utilizo una estufa marca Memmert para secar.

Para determinar el rendimiento de la reacción mediante la detección de los nuevos enlaces moleculares se empleó un espectrómetro FTIR marca SHIMADZU modelo 8400s.

4.1.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se pesan 100 mg de la lignina de pino MOCARPEL y 500 mg de anhídrido maleico estos reactivos se mezclaron hasta obtener una apariencia homogénea. Seguidamente se le aplica irradiación por microondas por un tiempo de 60 s y una potencia de 1100 w. Previo a esto se realizan varias pruebas con diferentes tiempos de reacción, los cuales corresponden a 40, 90 y 120s, y con ayuda de un espectrómetro FTIR se hace el seguimiento para determinar que la reacción ocurra por completo. Posteriormente, a las fracciones obtenidas se le agrega 4 ml de agua destilada y para precipitar la lignina esterificada se le adiciona 6 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Estas fracciones son llevadas a un sonicador por 30 min. Las fracciones liginicas obtenidas se separan y lavan con agua destilada mediante centrifugación (5000 RPM x 20 min) y por último se secan en una estufa a 45 °C durante 24 horas.

4.2.- MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LA LIGNINA KRAFT Y LA LIGNINA MODIFICADA

La lignina, como se ha mencionado ya a través de todo el trabajo, es un biopolímero que ha presentado propiedades tensoactivas debido a su estructura química polar-apolar, lo que hace de esta molécula un surfactante estabilizador de sistemas dispersos por las repulsiones electrostáticas y estéricas que presenta en la interface.

4.2.1.- MATERIALES

Se prepararon distintas soluciones de varias concentraciones de lignina Kraft de Pino Caribe (*Pinus Caribaea*) de la empresa MORCAPEL (San Felipe, Estado Yaracuy) y lignina modificada con anhídrido maleico utilizando el método del anillo. Para solubilizar la lignina se usó una solución acuosa de NaOH (0,15 N) preparada con agua bidestilada. El NaOH empleado es marca Merk con una pureza de 98,2%

4.2.2.- INSTRUMENTOS

La evaluación de la tensión superficial de las diferentes ligninas se realiza con un tensiómetro de anillo, marca Fisher, modelo Tensiomat. Se uso también una balanza analítica marca METTLER PJ 3000.

4.2.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para realizar esta parte del estudio se debe dejar en reposo, 24 h, las soluciones preparadas de lignina debido a la velocidad que presentan los surfactantes para adsorberse en la superficie, garantizando un equilibrio de adsorción completa a la hora de realizar las pruebas. Con cada solución se procedió de la siguiente manera: se colocan 50 ml de la muestra en un vaso de vidrio previamente lavado con agua destilada y secado en la estufa. Calibrar el equipo con agua bidestilada y sumergir el anillo que este dispone 2 a 3 milímetros por debajo de la superficie. El soporte que sostiene el vaso se baja por el mecanismo respectivo, asegurando que en el sistema se mantenga un equilibrio entre la fuerza del brazo y la fuerza de atracción de las moléculas de la superficie. Se eleva lentamente el anillo con la ayuda del brazo y se evalúa la fuerza para el colapso de la película, apartándose el anillo de la superficie.

4.3.- ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DE ESPUMAS DE LA LIGNINA TIPO KRAFT Y LIGNINA MODIFICADA

Los sistemas espumantes estudiados corresponden a la lignina tipo Kraft y a la lignina modificada, valores que luego serán comparados. Ambas ligninas se estudiaron por el método dinámico de Bikerman y luego por un método sencillo de agitación en tubos graduados. Ambos serán descritos en detalle más adelante.

4.3.1.- MATERIALES

En esta etapa del proyecto se estudió una lignina extraída del licor negro que proviene de un proceso Kraft para el Pino Caribe (*Pinus Caribaea*) realizado por la empresa MOCARPEL (San Felipe, Estado Yaracuy) y sus resultados de espumabilidad y estabilidad de la espuma se comparan con el mismo estudio impuesto a la lignina esterificada con anhídrido maleico sintetizada por el procedimiento descrito en la sección anterior. Para generar la solubilización de la lignina se usó una solución acuosa de NaOH (0,15 N) preparada con agua bidestilada.

4.3.2.- INSTRUMENTOS

El equipo empleado en principio para el desarrollo de la prueba dinámica de espumabilidad y estabilidad de las espumas además de los materiales comunes de vidrio (matraces de diferentes volúmenes, vasos precipitados...) se muestra en la figura 21.

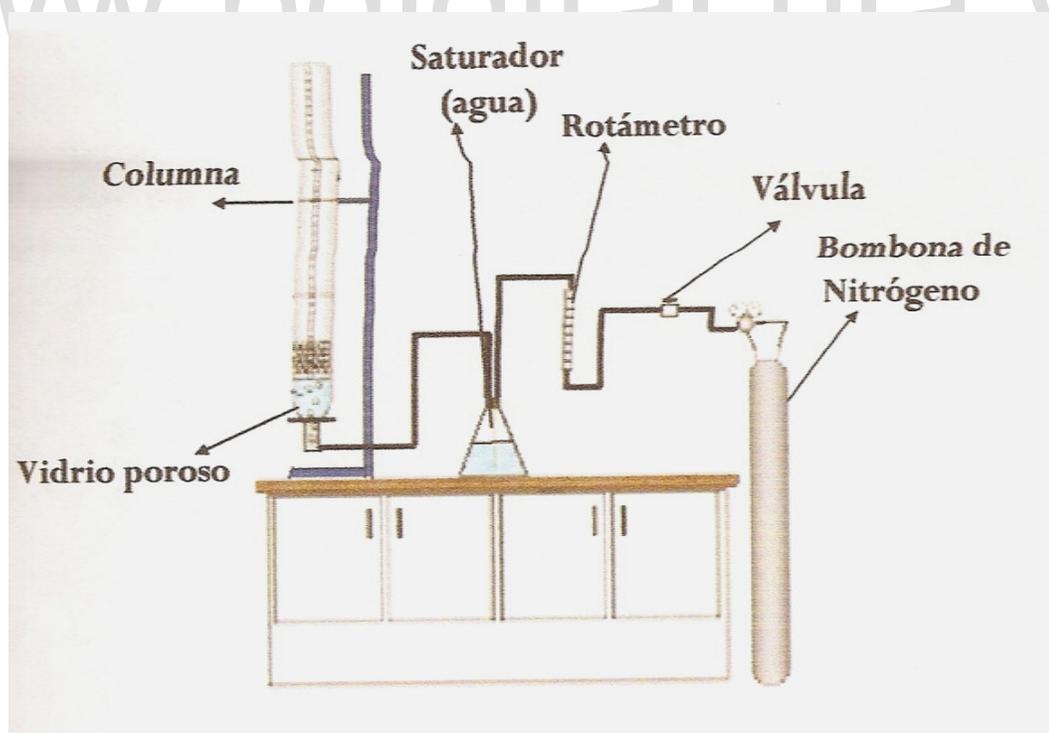


Fig. 21. Esquema del equipo usado para desarrollar el método de Bikerman

Luego debido al inconveniente que se produjo en la medición de las espumas formadas con el método de Bikerman fueron usado tubos graduados de 50 ml.

4.3.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El método dinámico de aplicado es el método creado por Bikerman y el cual fue explicado en la sección teórica de espuma de este proyecto (Sección 1.3.2). Es un método satisfactoriamente empleado en sistemas espumantes de rangos variantes de espumabilidad. Consiste en depositar en la columna 50 ml de la solución a ensayar. Se fija un caudal de gas usando la válvula y medido con el rotámetro. El gas burbujea la solución produciendo la espuma. La altura de la espuma se toma como una medida de espumabilidad. Se espera que se alcance un equilibrio dinámico, visto como la igualdad entre la velocidad de formación de la espuma en el fondo y la velocidad de ruptura en el tope. Al alcanzar dicho equilibrio se interrumpe la circulación de gas, registrándose la altura de la espuma colapsante con el tiempo con el fin de determinar la estabilidad del sistema.

Luego de observar que la visualización del estado de equilibrio dinámico por el método de Bikerman era difícil debido a la estabilidad de las espumas formadas, se decidió usar un método sencillo: agitar soluciones de 10 ml de distintas concentraciones de las ligninas Kraft y modificada en tubos graduados de 50 ml. Al agregar todas las soluciones de distintas concentraciones en los tubos se agitaron manualmente por 20 segundos de forma simultánea para poder asegurar que se entrega la misma cantidad de energía. En este caso luego de agitar, la altura alcanzada por la espuma en el primer instante se toma como valor de la espumabilidad y luego durante el tiempo se toma los demás valores, proporcionando la tendencia de rompimiento como medida de estabilidad de la espuma.

4.4.- SUSPENSIONES DE BENTONITA PREPARADAS CON SOLUCIONES DE LIGNINA KRAFT Y LIGNINA MODIFICADA

La lignina, como ya se menciono en la teoría, se le ha dado mucho uso en la estabilización de los diferentes componentes que forman parte de los lodos de perforación. Es por esto que se estudia la

estabilidad y la viscosidad de suspensiones con bentonita; esta arcilla es una de las usadas en la preparación de los lodos debido a la capacidad que posee de viscosar y densificar el medio.

4.4.1.- MATERIALES

Se analizaron dos suspensiones de bentonita de concentraciones distintas para la lignina Kraft de Pino Caribe de la empresa MORCAPEL y la lignina modificada con anhídrido maleico. En principio se prepararon soluciones al 1 % de lignina Kraft y la lignina modificada usando como solvente una solución acuosa de NaOH (0,15 N) preparada con agua bidestilada. El NaOH empleado es marca Merk con una pureza de 98,2%. Las suspensiones se prepararon con bentonita de la industria J.T. Baker.

4.4.2.- INSTRUMENTOS

Los componentes necesarios para preparar las soluciones y las suspensiones (Lignina y bentonita) se pesaron en una balanza analítica marca METTLER PJ 3000. Las suspensiones se mezclaron con un agitador eléctrico Ika Labortechnik, RW20 DZM.n. Antes de colocar las soluciones en tubos graduados de 50 ml se midió la viscosidad con un viscosímetro de paleta marca CONTRAVES TVC 1033, que cuenta con un juego de paletas con sus respectivos envases, las cuales se utilizan según el rango de viscosidad que se encuentre el fluido problema.

4.4.3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En primer procedimiento fue preparar el solvente de NaOH al 0,15 N con agua bidestilada, luego se procedió a pesar en la balanza analítica el gramo de lignina Kraft y lignina modificada para preparar las soluciones al 1 %. Se realizaron 2 formulaciones distintas para cada lignina, en la primera en un vaso de precipitado de 100 ml se agregó 25 ml de la solución del agente dispersante, 20 ml del solvente NaOH y finalmente en el mezclador Ika se agitó a 600 rpm la solución y se agregaron muy lentamente 5 g de bentonita por 45 min, con la finalidad de no generar espuma y que la bentonita no quede en la dispersión en forma de grumos. En la otra formulación se uso la

misma cantidad de solución del agente dispersante, pero se cambió la cantidad de solvente (22,5 ml) y de bentonita (2,5 g).

A cada suspensión se le midió la viscosidad con el viscosímetro de paleta usando el la paleta MS-r2. Finalmente se dejaron en reposo a temperatura ambiente, 30 ml de la suspensión en tubos graduados de 50 ml y se tomó el volumen clarificado (V_c) al cabo de 24 horas, 5 y 15 días para poder observar la estabilidad de las dispersiones. El volumen clarificado (V_c) se entiende por el volumen separado de la solución que contiene el agente dispersante.

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO 5

5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA LIGNINA TIPO KRAFT

La modificación química de la lignina es otra área importante a nivel científico, por lo que existen diversos métodos empleados en la degradación y/o modificación de la misma, debido a que esta presenta en su estructura una gran cantidad de grupos hidroxilos y sitios reactivos que son susceptibles a diversas reacciones químicas, proporcionando así una efectiva alteración en cuanto al comportamiento de la solubilidad de la lignina mejorando la compatibilidad en solventes orgánicos. En trabajos anteriores (Sjoholm y col, 1999) se estandarizó un procedimiento de acetilación, el cual fue asistido por microondas. En este trabajo se llevó a cabo la misma reacción sin la presencia del catalizador.

Para evaluar y definir el tiempo necesario en el cual se realizaría por completo la reacción de esterificación se trabajó con tres tiempos de reacción, los cuales fueron: 60, 90, y 120s a una máxima potencia de 1100w. La reacción de esterificación fue llevada a cabo mediante una síntesis asistida por microondas entre la lignina y un exceso de anhídrido maleico en fase sólida (González, 2008). La reacción consiste en una acilación de los grupos oxidrilo en la lignina empleando anhídrido maleico, quedando expuesta una insaturación y un grupo ácido carboxílico que hacen a la lignina modificada un surfactante más hidrofílico por el aumento de los grupos polares en su estructura. La reacción es mostrada a continuación:

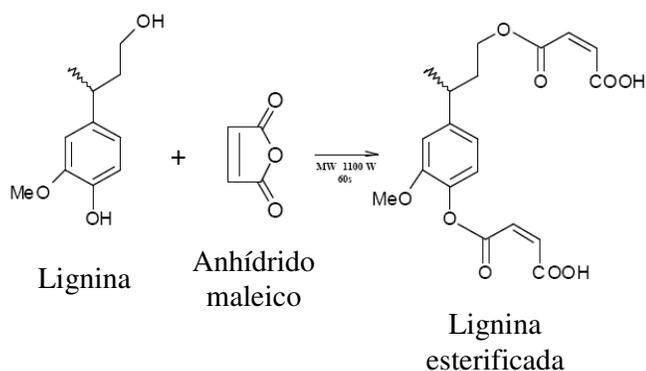


Fig. 22. Reacción química entre la lignina y el anhídrido maleico.

En la Figura 23 se muestran los espectros FTIR para la lignina tipo Kraft de la empresa MORCAPEL (LPM) y los tres productos de esterificación correspondientes a 60s (LPMEAM-60s), 90s (LPMEAM-90s), y 120s (LPMEAM-120s) de irradiación. Entre las señales más características se observa una entre 3440-3430 cm^{-1} que corresponde al alargamiento O-H de los precursores liginicos presentes en la estructura de la lignina, y que se encuentran solapados con la señal de los O-H pertenecientes a los ácidos carboxílicos, entre 3508-3552 cm^{-1} que son producto de la reacción de apertura del anillo del anhídrido maleico. También se observa un aumento de la banda de tensión C-O de éster entre 1226-1274 cm^{-1} .

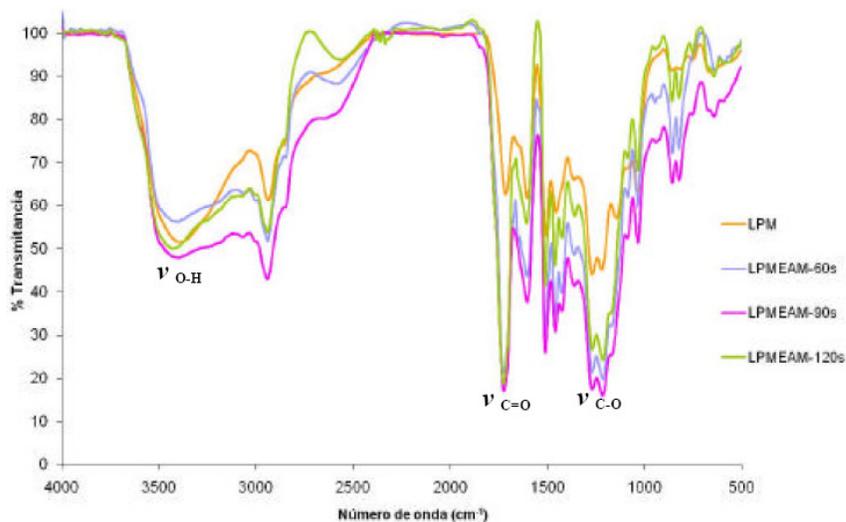


Fig. 23. Espectros FTIR de la lignina pino MOCARPEL y de los productos de esterificación a diferentes tiempos de irradiación

En la Figura 24 en cambio se muestra la expansión de la región de interés, observándose dos señales bastante significativas, una en la zona entre 1749-1724 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones de alargamiento de C=O tanto de éster como de ácido carboxílicos, notándose un aumento bastante pronunciado en la intensidad de la banda. La otra señal corresponde a la vibración de tensión de C=C de alquenos entre 1635-1591 cm^{-1} , lo que es un indicativo de la modificación en la estructura.

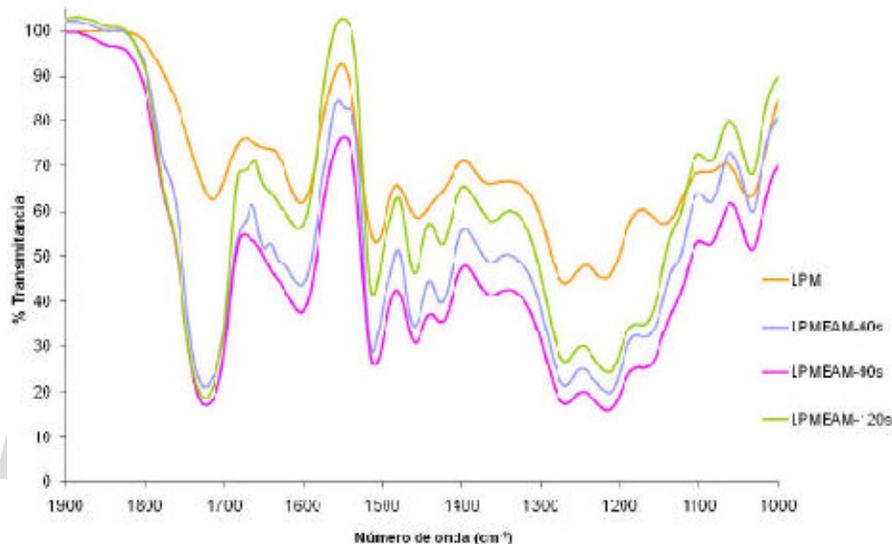


Fig. 24. Aumento de de la zona de interés de los espectros obtenidos (Fig. 23)

Por último, es importante resaltar que después de 60 s no se observa un cambio significativo en la molécula por lo que se consideró que 60 s era un tiempo suficiente para completar la reacción de esterificación.

5.2.-TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA LIGNINA KRAFT Y DE LA MODIFICACIÓN HECHA CON ANHÍDRIDO MALEICO

Como la lignina nunca es posible extraerla con la misma estructura química, es necesario evaluar las características de tensión superficial para los dos tipos de ligninas, a pesar que muchos autores han evaluado tal parámetro para el tipo de lignina Kraft (Rojas y col, 1993; Hernández, 2007;

muchos otros). Entonces esta etapa debe ser obligada en cualquier proyecto que evalúe las propiedades interfaciales de las ligninas ya que como se menciona en la teoría su estructura depende de varios factores: especie del árbol, método de obtención, edad del árbol, entre otros.

La figura 25 muestra la curva de tensión superficial de la lignina Kraft recuperada del licor de la empresa MOCARPEL. Puede apreciarse claramente que existe una disminución de la tensión superficial hasta valores cercanos a 37 dinas/cm, con lo que se observa la marcada característica de un compuesto tensoactivo. La concentración micelar crítica (CMC) se puede observar que presenta un valor cercano a 0,8 % . Valor cercano al observado con no muy clara tendencia por Hernández (2007) de ligninas Kraft también recuperadas de los licores de la empresa MOCARPEL.

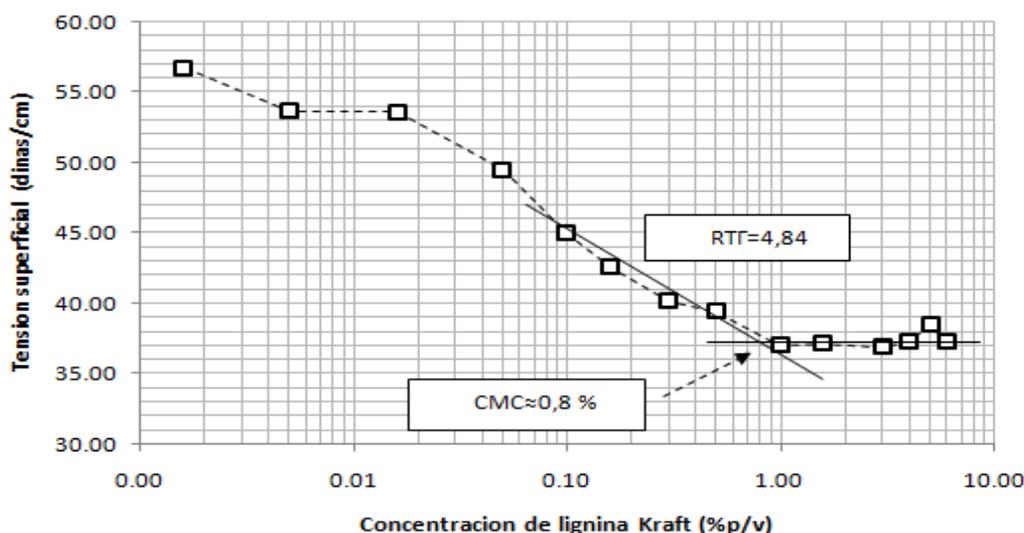


Fig. 25. Variación de la tensión superficial de la lignina Kraft de la empresa MOCARPEL en función de la concentración

Usando los datos obtenidos en la figura 25 se pueden realizar cálculos que nos llevan a la determinación de la eficiencia y eficacia del surfactante, valores que nos ayudan luego a realizar comparaciones con otros agentes tensoactivos, además que proporcionan cierta idea de su desempeño como agentes dispersantes, espumantes o emulsificantes. Con el valor de la eficacia se puede visualizar el arreglo que presenta la molécula del surfactante en la superficie ya que con este valor se puede calcular el área por molécula ocupada por el surfactante. Ahora bien el valor de eficiencia nos dice cual es la concentración mínima con la que se consigue una saturación de la

superficie alrededor del 84-99,9% (Rosen, 2004). Mientras más grande sea el valor de la eficiencia menor es la concentración a la cual la superficie se satura.

El cálculo de la eficacia del surfactante se realiza empleando la pendiente de la ecuación de isoterma de adsorción de Gibbs la cual se determina de la curva de tensión vs. concentración. Tenemos entonces que:

$$Pendiente = 2,3RT\Gamma = 11,13$$

Tomando como valor de constante de los gases $R = 8,31 \times 10^7 \text{ ergs.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ cuando la tensión se mide en dinas.cm^{-1} . Se tiene como resultado que $\Gamma = 1,99 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$; valor que se toma como la eficacia del agente tensoactivo a una temperatura de 293,15 K.

Ahora bien una de las formas de calcular la eficiencia del surfactante es tomar el valor aproximado de la CMC, ya que este valor es un indicativo de que la superficie está totalmente saturada por el tensoactivo, sin embargo, Rosen dice que una forma conveniente de medirla es con el logaritmo negativo de la concentración de surfactante necesario para producir una reducción en 20 dinas.cm^{-1} la tensión del solvente ($-\log(C_{\text{surfactante}})_{(-\Delta\gamma=20)} = pC_{20}$). Ya sea con este valor o con la CMC se puede hacer comparaciones para saber su desempeño en los diferentes sistemas dispersos. Según la figura 22 tenemos que la concentración a la cual se logra disminuir en 20 dinas.cm^{-1} la tensión del agua (72 dinas.cm^{-1}) es 0,025 %, aplicando la formula conveniente obtenemos que $pC_{20} = 1,60$.

Otro valor de gran interés en la ciencia interfacial es el área ocupada por la partícula del agente tensoactivo en la interfase (a^S) y es parámetro inversamente proporcional a la eficacia o el exceso de concentración en la superficie (Γ). Este valor provee la información del grado de empaquetamiento que presenta la molécula en la interface del sistema y la orientación cuando se puede comparar con las dimensiones de la molécula obtenida en los modelos moleculares. Usando el valor de la eficacia se tiene que:

$$a^S = \frac{10^{16}}{N\Gamma}$$

Donde N es el número de Avogadro, $6,022 \times 10^{23} \text{partículas} \cdot \text{mol}^{-1}$; a^S es el área ocupada por la molécula del surfactante dada en $\text{Å}^2 \cdot \text{partícula}^{-1}$, cuando el exceso de concentración en la superficie, Γ , esta en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. Para el caso de la lignina Kraft de la empresa MORCAPEL se tiene que $a^S = 83,45 \text{Å}^2 \cdot \text{partícula}^{-1}$.

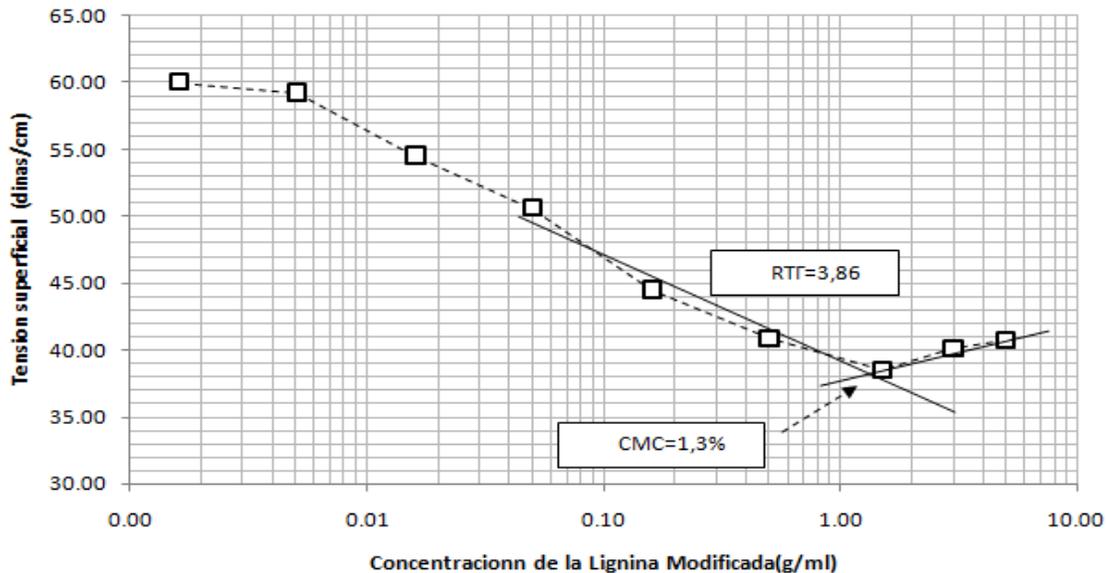


Fig. 26. Variación de la tensión superficial de la lignina modificada con anhídrido maleico en función de la concentración

En la figura 26 se observa que la lignina modificada presenta un comportamiento parecido al de la lignina Kraft (figura 25), ya que al aumentar la concentración de la misma la tensión superficial disminuye, característico de un agente tensoactivo. Luego de la reacción de esterificación se puede observar que la CMC del biopolímero aumenta a un valor de 1,3%, hecho que concuerda con la teoría debido a que la modificación la convierte en una molécula más hidrofílica, insertando más grupos que presentan afinidad con el medio acuoso. Si observamos la reacción se puede notar que la molécula de lignina se le adiciona más átomos de oxígeno, además de grupos carboxilatos que incrementan la concentración micelar crítica.

De igual forma que se hizo para la lignina kraft se obtiene que los valores de eficacia y eficiencia son los siguientes: $\Gamma = 1,58 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $pC_{20} = 1,49$. El área ocupada por la molécula es $a^S = 105,10 \text{Å}^2 \cdot \text{partícula}$.

Es importante detallar que algunos investigadores (Dutta, Garver y Sarkanen, 1989) han reportado para el caso de soluciones alcalinas de ligninas kraft obtenidas a partir de pino, la variación de los espectros de absorbancia con variaciones en la distribución de pesos moleculares de las ligninas debidas a fenómenos de asociación y disociación en solución acuosa. Poco después, Siochi, Ward, Haney y Mahn (1990) encontraron que para las ligninas hidroxipropílicas cambios en la distribución de pesos moleculares durante el tiempo, confirmando la asociación de las moléculas. Específicamente causada por las interacciones de lignina de bajo peso molecular y alto peso molecular, en donde las especies más pequeñas son consumidas por asociación para producir moléculas más grandes. Estos fenómenos podrían interferir en las propiedades de estos agentes tensoactivos (adsorción y asociación). Por tanto, podría decirse que los valores anteriormente encontrados y calculados fueron intervenidos por este fenómeno que presenta el polímero en solución acuosa.

Tabla N°2: Resumen de eficacia y eficiencia de las ligninas analizadas y de otros surfactantes.

Compuesto	Interface	Temp.(°C)	$\Gamma(\text{mol. cm}^{-2} \times 10^{10})$	$\alpha^S(\text{\AA}^2)$	pC_{20}
Lignina Kraft	H ₂ O-Aire	20	1,99	83,45	1,60
Lignina modificada	H ₂ O-Aire	20	1,58	105,10	1,49
Dodecil benceno sulfonato de sodio ¹	0,1 M NaCl(acuoso)- Aire	25	3,6	46	-
Asfáltenos ²	Aceite-aire	20	0,42	395,38	-

¹Rosen (2004). ²Bauget y col. (2001).

Como podemos apreciar en la tabla N°2 las ligninas tratadas presentan en la superficie un área de adsorción mucho mayor que la creada por el surfactante iónico más común (dodecil benceno sulfonato de sodio); se observa claramente que es debido a la gran estructura química que presentan estos biopolímeros. Sin embargo, se observa que cubre un área mucho menor a la

cubierta por los asfáltenos. Lo que nos hace pensar que las ligninas no poseen una estructura aromática tan compleja como los asfáltenos; pero también nos hace pensar que se puede lograr una estructura parecida con adicionar cadenas más largas en la estructura original o adicionando cadenas que la conviertan en una molécula mas lipofílica.

Cuando comparamos los valores de ambas ligninas se puede observar que la eficacia y la eficiencia de la lignina kraft es mayor, lo que indica que la molécula presenta un mayor empaquetamiento en la superficie, además de una velocidad de adsorción mayor debido a la menor afinidad por el medio acuoso. Si se observa la estructura de la molécula modificada (Fig. 22) esta ocupa un área mayor. Estas propiedades halladas son analizadas mas adelante con el estudio realizado con las espumas y suspensiones, donde el fenómeno de formación y estabilidad es diferente.

5.3.-ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DE LAS ESPUMAS FORMADAS CON LAS SOLUCIONES DE LIGNINA KRAFT Y LIGNINA MODIFICADA

Con el fin de analizar y comparar la capacidad de formación de espumas de los dos tipos de lignina, lignina Kraft de MORCAPEL y su modificación con anhídrido maleico, se evaluó la espumabilidad y estabilidad de las espumas formadas con el método sencillo explicado anteriormente.

Se decidió formar espumas con distintas concentraciones con la finalidad de observar la tendencia antes y después de la concentración micelar crítica. En la figura 27 se muestran los valores de espumabilidad de la lignina Kraft y de su modificación. En esta figura se detalla claramente que la lignina Kraft presenta una mayor espumabilidad que la lignina modificada. Este hecho puede ser explicado con la ayuda de las propiedades calculadas en la sección de la tensión interfacial. La lignina Kraft cuando sufre una reacción de esterificación con anhídrido maleico consigue desarrollar un área mayor por molécula, lo que se traduce también como una menor adsorción de moléculas de surfactante en la interface. Cuando sucede esto en dispersiones liquido- gas (donde el fenómeno de mayor importancia es el de Gibbs-Marangoni), se pierde el gradiente de tensión en la película interfacial, gradiente que hace que se recupere el estiramiento de la película, previniendo la

ruptura, es decir, con la modificación se pierde elasticidad en el sistema y por tanto no proporciona mejoras en las espumas.

En la figura 27 también se observa un máximo aparente en ambas curvas. Este comportamiento puede estar relacionado con el valor de la CMC, porque como ya sabemos que cercano a este valor muchos autores han discutido este hecho (Pugh, 1996). También otros autores (Rojas, 1993 y Hernández, 2007) habían observado un comportamiento parecido para sistemas con ligninas.

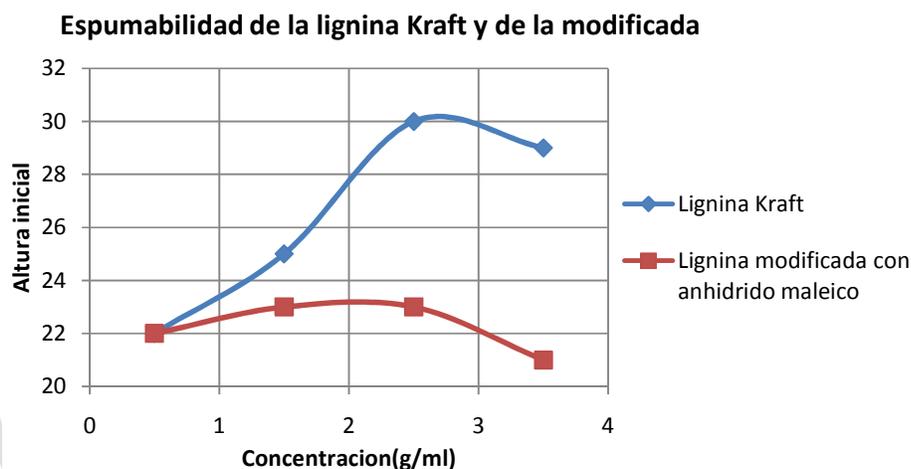


Fig. 27. Espumabilidad de la lignina Kraft y la lignina modificada con anhídrido maleico

En la figura 28 se presenta las estabilidades de las espumas con la lignina Kraft y de su modificación hecha con anhídrido maleico. Se destaca la existencia de tres regiones en prácticamente todas las curvas, una región en los primeros instantes de decaimiento, en el que se produce un drenaje de la espuma y por tanto poca variación en la altura de la misma. La espuma madura, evoluciona hacia un estado de mayor calidad en el que entran en juego los fenómenos interfaciales. La tercera región en la que existe poca cantidad de espuma, la cual es persistente, el drenaje se ve disminuido, por lo que esta espuma es de características húmedas. La zona intermedia corresponde al decaimiento de la espuma, la variación en la altura es pronunciada y es la en diferentes trabajos (Iglesias, 1993) se ha visto como un comportamiento exponencial.

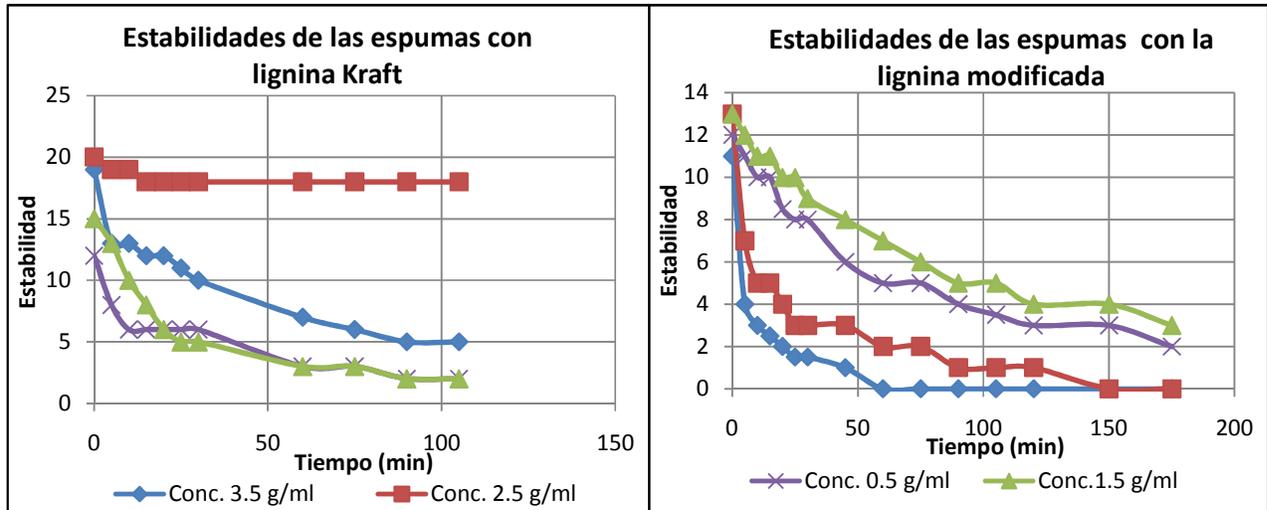


Fig. 28. Estabilidades de las espumas con la lignina Kraft y de la lignina modificada con anhídrido maleico

Los datos anteriores no muestran mayor información que no vaya más allá de su percepción cualitativa. Es por esto que se busca cuantificar el comportamiento usando el método de Iglesias (1993), en donde los datos de altura y tiempo son llevados representaciones adimensionales. En primer lugar se toma el tiempo medio ($T_{1/2}$), que es el tiempo necesario para que la altura inicial disminuya hasta la mitad ($H_{1/2}$). Con la ayuda de la altura inicial se construye la grafica H/H_0 en función del logaritmo de los valores de $T/T_{1/2}$, es decir, la relación (Altura)/(Altura inicial) en función de la relación $\log(\text{Tiempo}/\text{Tiempo cuando alcanza mitad de altura inicial})$. En las siguientes figuras se presentan los valores adimensionales para ambas ligninas.

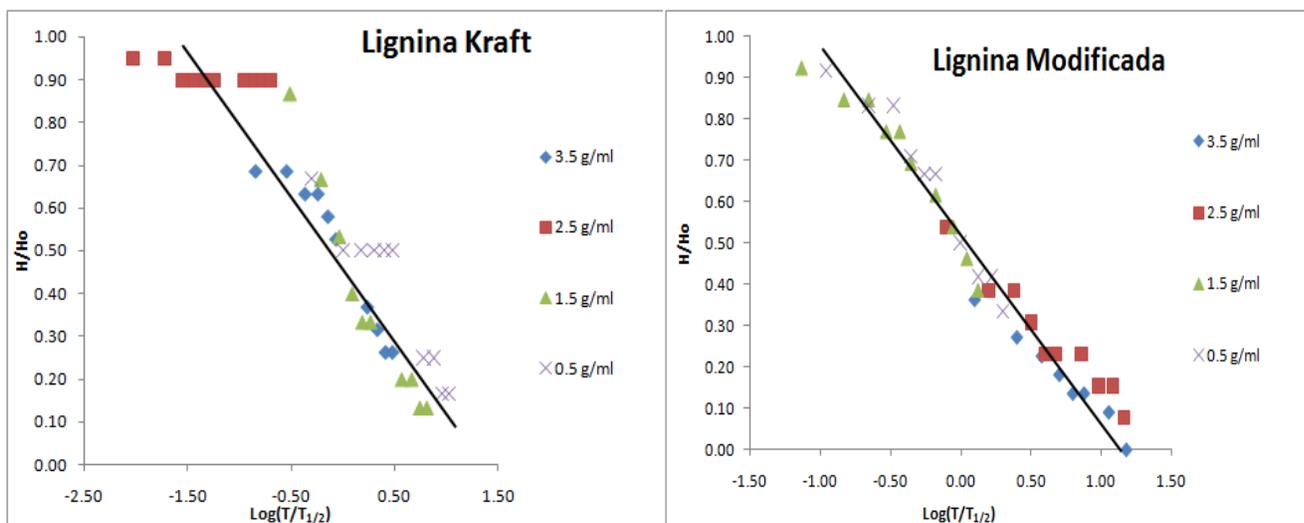


Fig. 29. Datos adimensionales de la lignina Kraft y la lignina modificada

Con el uso de la figura 29 puede verse claramente que la lignina modificada se ajusta mejor a una línea recta que los valores de estabilidad de la lignina Kraft. Lo que nos conlleva a deducir en principio que la lignina Kraft presenta una mayor estabilidad ya que el método mostrado por Iglesias y col. (1995) se ajusta de una mejor manera a las espumas de corta vida. Turner y col. (1999) modifican y extienden este método de análisis de datos para sistemas de espumas de fases en donde aplican una agitación al sistema para convertir en espumas de corta vida. Podríamos decir que los resultados obtenidos concuerdan con la teoría porque al ser la lignina Kraft más lipofílica que la modificada presenta una mayor adsorción en la interfase originada en el sistema, disminuyendo así el drenaje de la película líquida ocasionado por los factores ya vistos (Sección 1.3.1.2). La mayor adsorción del surfactante en la interfase produce un mejor gradiente de tensión, originando una mayor elasticidad de la película.

Otro factor a tomar en cuenta son las pendientes de las rectas trazadas (lignina Kraft presenta un valor de 0,342 y la lignina modificada un valor de 0,467) ya que según el investigador Turner y col. (1999) la tasa de decaimiento de la espuma refleja solo el efecto que proporcionan las variables internas: tipo de surfactante y concentración. Lo que nos hace pensar para nuestro caso que el mecanismo de estabilización de ambas ligninas es el mismo debido a que no existe una diferencia apreciable en las pendientes obtenidas.

En la figura 30 se observa en principio que para concentraciones menores de 1,5 % la lignina modificada presenta una mayor estabilidad que la lignina Kraft, un efecto contrario sucede mayor a esta concentración. Dicho comportamiento es producido posiblemente porque a menores concentraciones en el sistema compuesto por lignina modificada además de existir un efecto de repulsión electrostática, existe un efecto estérico adicional proveniente por las ramificaciones generadas en la reacción con el anhídrido maleico. Sin embargo, la caída que se produce luego de la concentración de 1,5 % podría deberse a que ya la moléculas adicionales al sistema no se adsorben en la interfase aire-agua, de tal forma que no aportan elasticidad a la película, sino por lo contrario disminuyen el gradiente de tensión necesario para responder a las expansiones y contracciones locales.

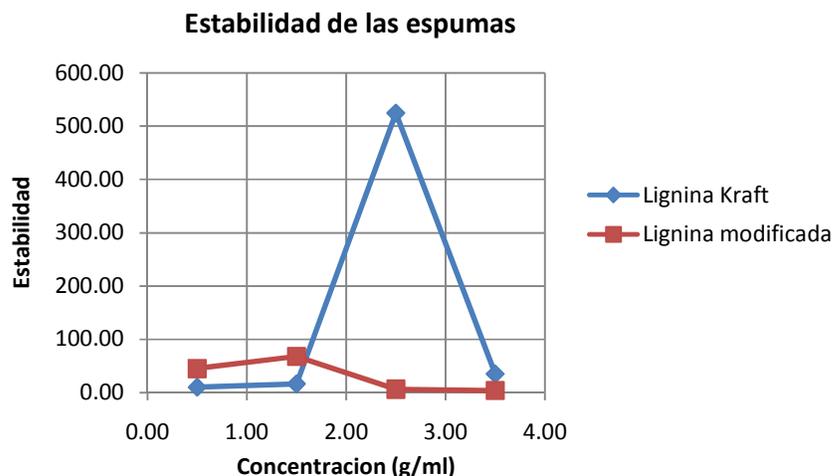


Fig. 30. Comparación de las estabildades de la lignina Kraft y lignina modificada

De la misma forma se puede observar para la lignina Kraft que presenta un comportamiento parecido pero a una concentración de 2,5 %. Este comportamiento por parte de la lignina Kraft contradice la teoría porque ya observamos en la figura 25 que presenta un valor de CMC cercano a 0,8 %, es decir, con la lignina Kraft se debería conseguir la mayor estabilidad a una concentración menor. En fin, en estos casos se pueden discutir tendencias generales pues en las mediciones participan muchos factores externos incontrolables que, sin embargo, afectan los resultados de una forma notable (temperatura, limpieza de la columna, mojabilidad de las paredes, fuerza de agitación de los tubos, entre otros). Turner y col. (1999) ya habían analizado que los valores de tiempos medios reflejan el efecto de las variables externas y de las variables internas. Además, en otros trabajos se observó que la lignina no presenta un comportamiento definido en cuanto a la estabilidad de las espumas (Hernández, 2007 y Rojas, 1993).

En el apéndice A se encuentra las fotografías de las espumas formadas a través del tiempo.

5.4.-VISCOSIDAD Y ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE BENTONITA PREPARADAS CON LA LIGNINA KRAFT Y LIGNINA MODIFICADA

Para evaluar las propiedades y características dispersantes de sólidos de la lignina Kraft y su modificación con anhídrido maleico, se adoptó por determinar el efecto que causa sobre las propiedades reológicas del sistema (viscosidad, μ) y observar la separación de las fases solido-liquido con respecto al tiempo para examinar la estabilidad a temperatura ambiente. Se realizaron las siguientes formulaciones para observar el cambio de la viscosidad y estabilidad según el tipo de agente dispersante y la cantidad agregada de bentonita:

Tabla N°3: Formulaciones estudiadas en las dispersiones solido-liquido

FORMULACIONES	BENTONITA (%)	LIGNINA KRAFT (%)	LIGNINA MODIFICADA (%)	NAOH AL 0,15 N (%)	VISCOSIDAD (CP)
1	10	0.5	-	89.5	25.00
2	5	0.5	-	94.5	9.55
3(Blanco)	5	0.0	-	95.0	24.62
4	10	-	0.5	89.5	50.00
5	5	-	0.5	94.5	8.18
6(Blanco)	10	-	-	94.5	150

En la figura 31, se observa cuando comparamos las formulaciones 1 y 4 que ambas no presentaron separación de las fases solido-liquido al cabo de 15 días. Sin embargo, al comparar las formulaciones 2 y 5 se observa volumen clarificado en el primer día transcurrido. También se aprecia al pasar los días que la formulación 5 presenta una mayor estabilidad que la formulación 2, lo cual nos conlleva a pensar que la nueva estructura creada en la lignina luego de la esterificación con anhídrido maleico genera un aumento en la barrera energética de repulsión que debe ser superada para que comience la atracción por las fuerzas de van der Waals (según la teoría DLVO). Dicho efecto posiblemente es causado por la suma de las fuerzas estéricas a las fuerzas de repulsión electrostática de la molécula ya que cuando se realiza la modificación (figura 22) vemos como se le adiciona a la molécula de la lignina Kraft ramificaciones en los extremos. Ahora bien, si

comparamos las formulaciones 2 y 5 con la 3 (blanco) observamos que ambas ligninas proporcionan un aumento en la barrera energética de repulsión ya que ambas formulaciones presentaron mayor estabilidad que la formulación que no contenía agente dispersante.

Se debe estudiar si existe una fuerte atracción de las moléculas de lignina modificada, cuando se adsorben sobre la arcilla, ya que según Browning y col. (1963) (citado por Chilingarian y Vorabutr, 1981) las moléculas de lignosulfonatos presentan este comportamiento y generan una multicapa alrededor de la partícula, promoviendo una estabilidad mayor en el sistema.

Cuando comparamos los estudios de las dispersiones gas-liquido con las dispersiones solido-liquido encontramos que son regidas por fenómenos distintos, en la primera el fenómeno más importante es el explicado por Gibbs-Marangoni, donde la concentración en exceso en la superficie es un valor importante ya que mientras mayor sea este valor, mayor es la cantidad de moléculas por área en el sistema y por tanto se genera un gradiente mayor de tensión que ayuda a restablecer la película estirada. En cambio para las dispersiones solido-liquido observamos con los resultados obtenidos que el efecto se visualiza a través de la teoría DLVO y es dominado por el tamaño de la molécula sin importar que el área por molécula sea disminuida.



Fig. 31. Estabilidad de las distintas formulaciones

Otra forma de observar las características dispersantes de los agentes estudiados es mediante el valor de viscosidad luego de la agitación. En la figura 32 se encuentra estos valores para las distintas formulaciones realizadas. En esta figura se observa que la formulación 4 presenta una viscosidad mayor que la formulación 1, lo cual al principio podría pensarse que no va acorde con lo

discutido en los párrafos anteriores porque ya se sabe que la viscosidad disminuye cuando se logra eliminar los grumos o aglomeraciones de las partículas. Sin embargo, ya se observó en la sección 5.2 que la lignina modificada es más hidrofílica que la lignina Kraft, lo cual hace que la velocidad de adsorción en la interfase es más lenta, por lo tanto posiblemente se necesite un mayor tiempo de mezclado para que la lignina modificada logre cubrir totalmente el área de las partículas adicionadas.

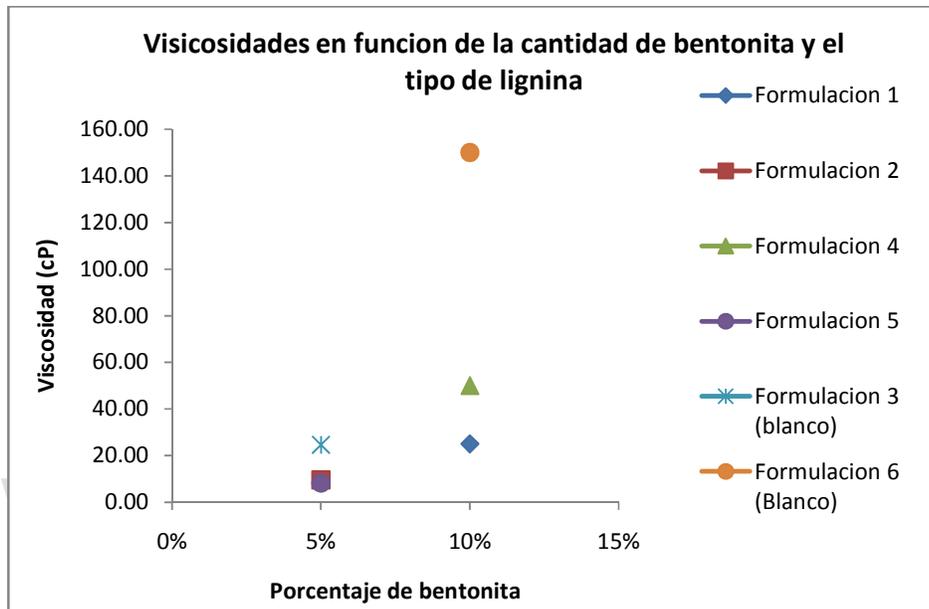


Fig. 32. Viscosidad de las distintas formulaciones realizadas en función de la cantidad de bentonita

En la misma figura se observa que las formulaciones 1 y 4 presentan menor viscosidad que la formulación 6 (blanco al 10 % de bentonita), es decir, se consigue una mejor dispersión de las partículas de bentonita tanto con la lignina Kraft y la modificación; de igual manera se observa para las formulaciones 2 y 5 comparada con el blanco correspondiente. Para este caso se puede apreciar que el tiempo de mezclado para la lignina modificada es suficiente porque se consiguió una viscosidad ligeramente menor a la conseguida con la lignina Kraft, con lo cual también podría deducir que se consiguen dispersiones parecidas pero con una mayor estabilidad para la lignina modificada (figura 31). Ya Delgado (1988) había encontrado resultados parecidos en modificaciones hechas a la lignina Kraft mediante una sulfometilación de la molécula. Por último, es importante mencionar que los resultados de viscosidad de las distintas formulaciones realizadas

con los agentes dispersantes son menores a las viscosidades presentadas en el trabajo realizado por Contreras (1991) para los productos comerciales UNICAL e INDULIN C.

Es importante detallar en este tipo de estudio que las suspensiones al pasar los días se van afectadas por el fenómeno de asociación de las moléculas de ligninas. Lo que nos conlleva a pensar dos posibilidades: a través del tiempo se genera una estabilización mayor debido a que las estructuras más grandes proporcionan una mayor repulsión estérica o por lo contrario se puede alcanzar con mayor velocidad un estado de floculación ya que las moléculas adsorbidas al sólido se asocian entre sí.

En el apéndice A se puede apreciar las fotografías de las suspensiones de bentonita a través del tiempo.

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO 6

6.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1.- CONCLUSIONES

La reacción de esterificación de la lignina presenta un alto rendimiento con el anhídrido maleico asistida con microondas, además que es un método rápido, sencillo y libre de solvente que ocurre en un tiempo corto de 60 s a las condiciones estudiadas.

La lignina modificada con anhídrido maleico resultó ser más hidrofílica, presentando una CMC cercana a 1,3 % comparada a 0,8 % de la lignina original. Además mostró una menor concentración de exceso en la superficie (Γ) o mayor área ocupada por molécula. Debido a estas características encontradas inicialmente la lignina Kraft presentó una mayor espumabilidad que la lignina modificada y se obtuvo en ambas ligninas un máximo de espumabilidad a una concentración de 2,5%.

En la estabilidad de las espumas no se encontró un comportamiento claro. Sin embargo, en general podemos decir que la lignina modificada presenta mayor estabilidad para concentraciones menores a 1,5 % que la lignina Kraft, mayor a esta concentración es inferior. La lignina Kraft presenta un máximo de estabilidad a 2,5 % y su modificación a 1,5 %.

La lignina modificada mostró una mayor estabilidad y menor viscosidad en las dispersiones sólido-liquido a una concentración de 5 % de bentonita. Las formulaciones con 5 % de bentonita y agentes dispersantes presentaron mayor estabilidad y menor viscosidad que el blanco. Con respecto a las formulaciones de 10 % de bentonita se consiguió una gran disminución de la viscosidad con ambas ligninas, lo que nos muestra que se consigue una mejor dispersión del sólido con estos agentes tensoactivos.

En fin, la modificación química en la estructura de la lignina Kraft mediante la reacción de esterificación con anhídrido maleico mostró mejoras en la estabilidad de las dispersiones de bentonita, mas no en las espumas. Se consiguió por tanto un incremento en la barrera energética de repulsión debido al adiconamiento de una repulsión estérica que se suma a la ya existente repulsión electrostática de la molécula.

6.2.- RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar en un microscopio las espumas y suspensiones formadas con la finalidad de indagar en las formas de las ligninas en la interfase. Además, sería interesante medir el potencial Zeta a través del tiempo en las suspensiones de bentonita para lograr visualizar mejor los cambios en las repulsiones del sistema.

También es importante estudiar las mismas dispersiones con una molécula que luego de la modificación en su estructura se vuelva más lipofílica, de tal forma de encontrar con cual se consigue mejoras en los sistemas estudiados. Por supuesto no se debe dejar pasar el estudio de sales y pH en los sistemas para observar el comportamiento.

Debido a la complejidad de la molécula de lignina, se podría estudiar la CMC por otros métodos (conductividad, turbidez, solubilidad, etc.) con la finalidad de encontrar otros valores y comparar.

CAPITULO 7

7.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alder, E. Lignin Chemistry: Past, Present and Futures. *World Science Techonology*. 11:169-218 (1977).

Alonso M.V. Formulación y Curado de Resinas Fenol-Formaldehido Tipo “Resol” con Sustitución Parcial de Fenol por Lignosulfonatos Modificados”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (2002).

Askvik, K.M.; Gundersen, S.A.; Merta, J.; Stenius, P. Complexation Between Lignosulfonates and Cationic Surfactants and its Influence on Emulsion and Foam Stability. *Colloids Surfaces A*. 159:89-101 (1999).

Bahkta, A; Ruckenstein, E. Decay of Standing Foams: Drainage, Coalescence and Collapse. *Adv. in Colloid and Interface*. 70:1-124 (1997).

Bauget, F.; Langevin, D. y Lenormand, R. Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil–Air Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 239:501–508 (2001).

Becher, P. Emulsiones, Teoría y Práctica. Madrid: Editorial BLUME (1972).

Berríos, N. Obtención de Fracciones con Propiedades Surfactantes del Licor Negro de la Industria Papelera Mediante Hidrólisis Acida y Básica. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química, Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia (2004).

Casey, J. P. Pulpa y Papel: Química y Tecnología Química. Vol. I. México: Editorial Limusa (1990).

Chau, T.T. A Review of Techniques for Measurement of Contact Angles and their Applicability on Mineral Surfaces. *Minerals Engineering*. 22:213-219 (2009).

Chilingarian, G. y Voravutr, P. *Drilling and Fluids*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company (1981).

Contreras P.M. Estudio sobre Agentes Dispersantes Provenientes de Licores del Pulpaje a la Soda de Bagazo de Caña. Informe Técnico FIRP #9103. Universidad de los Andes. Laboratorio FIRP. Mérida (1991).

Delgado, F. Potencial de Ligninas Kraft Sulfometiladas para Actuar como Modificadores de las Propiedades Reológicas de Lodos de Perforación de Pozos Petroleros. Asociación Técnica de Pulpa y Papel. ATCP Programa técnico, XXVLL Reunión anual (México) (1988).

Delgado, F. y Faix, O. Obtención de Agentes Dispersantes a Partir de Ligninas Kraft Sulfonadas. *Celulosa y Papel (Chile)*. 2(3):15-19 (1986).

Dutta, S; Garver, T.M y Sarkanen, S. Modes of Association Between Kraft Lignin Components en Lignin: Properties and Materials. pp. 155-176. ACS (1989)

Erbil, Y. H. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Oxford: Blackwell Publishing (2006).

Farajzadeh, R; Krastev, R. y Zitha L.J. Foam Film Permeability: Theory and Experiment. *Adv. in Colloid and Interface*. 137:27-44 (2008).

Forss, K.G.; Fuhrmann, A. Finnish Plywood, Particleboard, and Fireboard Made with a Lignin-Base Adhesive. *Forest Products Journal*. 29 (7):39-43 (1979).

García H.F.; Martín J.F. y Rodríguez J.J. Posibilidades de Aprovechamiento de la Lignina en la Industria Química. *Ingeniería Química*. Octubre: 249-254 (1984).

García-García, S; Jonsson, M; Wold, S. Temperature Effect on the Stability of Bentonite Colloids in Water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298:694–705 (2006).

Garret, H. E. Surface Active Chemicals. Oxford: Pergamon Press Ltd.(1992).

Glasser, W. G. Potencial Role of Lignin in Tomorrow's Wood Utilization Technologies". *Forest Products Journal*. 31(3):24-29 (1981).

González, T. Obtención de Fracciones liginas modificadas por reacciones de acilación asistida por microondas y evaluación de sus propiedades tensoactivas. Tesis de Grado, universidad del Zulia, Maracaibo (2008).

Goodwin J.W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers. Inglaterra: Jhon Wiley and Sons (2004).

Gundersen, S.A.; Ese, M.H y Sjoblom, J. Langmuir Surface and Interface Films of Lignosulfonates and Kraft Lignin in the Presence of Electrolyte and Asphaltenes: Correlation to Emulsion Stability". *Colloid and Surfaces A*. 182:199-218 (2001).

Gundersen, S.A.; Saether, O y Sjoblom, J. Salt Effects in Lignosulfonates and Kraft Lignin Stabilized O/W- Emulsions Studied by means of Electrical Conductivity and Video- Enhanced Microscopy". *Colloid and Surfaces A*. 186:141-143 (2001).

Harvey, P. A; Nguyen, A. V; Jameson, G.J y Evans, G. M. Influence of Sodium Dodecyl Sulphate and Dowfroth Frothers on Froth Stability. *Minerals Engineering*. 18:311–315 (2005).

Hedreul, C. y Frens, F. Foam Stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 186:73–82 (2001).

Hernández, R. Estudio del Poder Espumante de las Ligninas Presentes en el Licor Negro. Tesis de Grado, Universidad de los Andes, Mérida (2007).

Holmberg, K. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Vol. I y II. Chichester: John Wiley and Sons (2002).

Hoyt, C. y Goheen, D. Polymeric Products en Lignins: Ocurrence, Formation, Structure and Reactions. New York: John Wiley & Sons. 916- 960 (1971).

Hu, Y. y Dai, J. Hydrophobic Aggregation of Alumina in Surfactant Solutions. *Miner. Eng.* 16:1167–1172 (2003).

Ibrahim, M.; Chuah S. Characterization of Lignin Precipitated From the Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers by Various Mineral Acids. *AJTSD*. 21:57 – 67 (2004).

Iglesias, E.; Anderez, J.; Forgiarini, A. y Salager J.L. A New Method to Estimate the Stability of Short-Life Foams. *Colloids and surfaces. A*. 98:167-174 (1995).

Janshekar, H.; Brown, C. y Fiechter, A. Determination of Biodegraded Lignin by Ultraviolet Spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*. 130: 81–91 (1981).

Jódar-Reyes, A.B.; Martín-Rodríguez, A. y Ortega-Vinuesa, J.L. Effect of the Ionic Surfactant Concentration on the Stabilization/Destabilization of Polystyrene Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298:248–257 (2006).

Kathy, L. Theoretical Analysis of Colloidal Interaction Energy in Nanoparticle Suspensions. *Ceramics International*. 34:1353–1360 (2008).

Keirstead, K. Surface Tension and Gas Permeability Data for Soluble Lignins and an Air-Liquid Interface. En *Colloid and Interface Science*. Vol. III. pp. 431-442. USA:Academic Press Inc (1976).

Kosikova, B; Duris, M y Demianova, V. Conversion of Biopolymer into Surface-Active Derivates. *European Polymer Journal*. 36:1209-1212 (2000).

Levitz, P.E. Non-Ionic Surfactants Adsorption: Structure and Thermodynamics. *C.R.Geoscience*. 334:665–673 (2002).

Liang, Y; Hilal, N; Langston, P y Starov, V. Interaction Forces Between Colloidal Particles in Liquid: Theory and Experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*. 134–135:151–166 (2007).

Libby, E. Ciencia y Tecnología de Pulpa y Papel. New York: McGraw-Hill (1962).

Liu, H. y Xiao, H. Adsorption of Poly(Ethylene Oxide) with Different Molecular Weights on the Surface of Silica Nanoparticles and the Suspension Stability. *Materials Letters*. 62:870–873 (2008).

Luner, P. y Kempf, U. Properties of Lignin Monolayers at Air-Water Interface. *Tappi J.* 53 (11):2060-2070 (1970).

Lunkenheimer, K. y Malysa, K. Simple and Generally Applicable Method of Determination and Evaluation of Foam Properties. *Journal of Surfactants and Detergents*. 6:69-74 (2003).

Lyons, W.C. Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering. Vol I. Texas: Gulf Publishing Company (1996).

Malysa, K. y Lunkenheimer, K. Foams under Dynamic Conditions. *Colloid & Interface Science*. 13:150–162 (2008).

Nada, M.A.; EL-Sakhawy, M. y Kamel S.M. Infra-red Spectroscopic Study of Lignins. *Polym. Degrad. Stab.* 60:247–251 (1998).

Neethling, S.J; Lee H.T. y Graacia P. The growth, Drainage and Bursting of Foams. *Colloids and surfaces*. 274:110-124 (2006).

Nelson, R.C. Application of Surfactants en the Petroleum Industry. *JAOCS*. 59:823A-826A. (1982).

Northey, R.A. Low-cost Uses of Lignin, Materials and Chemicals from Biomass". Symposium Series Vol. 476. pp. 146–175. American Chemical Society (1992).

Ogden, A.L. y Lewis, J.A. Effect of Nonadsorbed Polymer on the Stability of Weakly Flocculated Suspensions. *Langmuir*. 12(14):3413–3424 (1996).

Padilla, V.; Rangel, M.G.; Bullon, J.; Rodríguez-Malaver, A.; Gonzalez, A.M. y Orlando O. Surface activity of Lignin Fractions Obtained by Membrane-Separation Technologies of Industrial Black Liquors. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (2002).

Palla, B.J y Shah, D.O. Stabilization of High Ionic Strength Slurries Using Surfactant Mixtures: Molecular Factors That Determine Optimal Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 256:143–152 (2002).

Pashley, R.M. y Karaman, M.E. Applied Colloid and Surface Chemistry. Inglaterra: Jhon Wiley and Sons (2004).

Pugh, R.J. Foaming, Foam Films, Antifoaming and Defoaming. *Adv. in Colloid and Interface*. 64:67-142 (1996).

Ribbons, D. Chemicals from Lignin. *Phil. Trans. Soc. Lond.* A321:485-494 (1987).

Rodríguez, C. Ruptura de Espumas Poco Estables. Informe Técnico FIRP #9411. Universidad de los Andes. Laboratorio FIRP. Mérida (1994).

Rodríguez, C; Anderez, J y Forgiarini, A. Pulsating Decay of some Foam Systems. *14th Symposium Surfactants in Solution*. Barcelona, Spain. June, 9-14 (2002).

Rodríguez, F., García, F., Cordero, T. Posibilidades de Aprovechamiento de los Residuos Lignocelulósicos. *Ing. Quím.* Mayo:191–197 (1990).

Rojas O.J.; Bullon J.; Ysambertt F.; Forgiarini, A.; Salager J.L. y Argyropoulos, D.S. Lignins as Emulsion Stabilizers. En A.C.S. Symposium Series. Vol. 954. pp. 182-199 (2007).

Rojas, O. Segregación Interfacial de Derivados de Lignina. Informe Técnico FIRP #9306. Universidad de los Andes. Laboratorio FIRP. Mérida (1993).

Rojas, O. y Salager, J.L. Surface Activity of Bagasse Lignin Derivatives in the Spent Liquor of Soda Pulp Plants. *Tappi Journal*. 77:169-174 (1994).

Romero L.B. Obtención de Agentes Dispersantes a Partir de Ligninas Recuperadas de Licores del Pulpado a la Soda de Bagazo de Caña. Informe Técnico FIRP #9205. Universidad de los Andes. Laboratorio FIRP. Mérida (1992).

Rosen, J.M. Surfactants and Interfacial Phenomena. New Jersey: John Wiley and Sons (1978).

Rosen, J.M. Surfactants and Interfacial Phenomena. Tercera Edición. EE.UU: John Wiley and Sons (2004).

Schmidt, D. Nonaqueous Foams. En Foams: Theory, Measurement and Application. Surfactant Science Series. Vol. 57. pp. 287-297. New York: Marcel Dekker (1996).

Schramm, L.L. Emulsions, Foams and Suspensions. Weinheim: WILEY-VCH (2005).

Schubert, W.J. Lignin Biochemistry. New York: Academic Press (1965).

Shaw, D.J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Londres: Butterworth-Heinemann (1992).

Siochi, E.; Ward, T.; Haney, M. y Mahn, B. The Absolute Molecular Weight Distribution of Hydroxypropylated Lignins. *Macromolecules* 23: 1420-1429 (1990).

Sjoholm, E.; Gustafsson, K. y Colmsjo, A. Size Exclusion Chromatography of Lignins Using Lithium Chloride/n,n-dimethylacetamide as Mobile Phase. I. Dissolved and Residual Birch Kraft Lignins *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.* 22(11):1663 – 1685 (1999).

Sjoostrom, E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. New York: Academic Press (1981).

Sterinberg, J.C. y Gray K.R. Dispersants from Spent Sulfite Liquor. U.S. patent 36681232. (1972).

Sun, R.; Fang, J.M.; Goodwin, A.; Lawther, J.M. y Boltom, A.J. Fractionation and Characterization of Ball-Milled and Enzyme Lignins from Abaca Fibre. *J. Sci. Food. Agric.* 79:1091–1098 (1999).

Tejado, A; Peña, C.; Labidi, J.; Echeverria, J.M. y Mondragon, I. Physico-Chemical Characterization of Lignins from Different Sources for Use in Phenol–Formaldehyde Resin Synthesis. *Bioresource Technology.* 98:1655-1663 (2007).

Tolosa, L.I; Rodriguez-Malaver, A.J.; Gonzalez, A.M. y Rojas, O. Effect of Fenton's Reagent on O/W Emulsions Stabilized by Black Liquor. *Journal of Colloid and Interface Science.* 294:182-186 (2006).

Turner, F y Park, L. Process for Making Drilling Fluid Additives Containing Lignosulfonates. U.S. patent 4755307. (1988).

Villar, J.C. Tratamiento de Lejias Negras del Proceso Kraft: Precipitacion, Separacion y Oxidacion de los Solidos. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid (2005).

Woerner, D.L. y McCarthy, J.L. Ultrafiltration of Kraft Black Liquor. *AIChE Symposium Series.* 80(232):25-33 (1984).

Yang, R.; Lucia, L. y Ragauskas, A. Oxygen Degradation and Spectroscopic Characterization of Harwood Kraft Lignin”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41:5941 – 5948 (2002).

Yasuyuki, M. y Seiichi, Y. Preparation and Evaluation of Lignosulfonates as a Dispersant for Gypsum Paste from Acid Hydrolysis Lignin. *Bioresource Technology* .96:465-470 (2005).

Zhang, L y Somasundaran, P. Adsorption of Mixtures of Nonionic Sugar-Based Surfactants with Other Surfactants at Solid/Liquid Interfaces I. Adsorption of n-dodecyl- β -D-maltoside with Anionic Sodium Dodecyl Sulfate on Alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*. 302:20–24 (2006).

Zhang, Y y Binner, J. Effect of Dispersants on the Rheology of Aqueous Silicon Carbide Suspensions. *Ceramics International*. 34:1381–1386 (2008).

www.bdigital.ula.ve

APÉNDICE A

A continuación se muestra las fotografías de las espumas formadas y de su colapso a través del tiempo para las concentraciones analizadas:



Fig. 33. Espumas de lignina Kraft (Izquierda) y lignina modificada (Derecha) a los 0 min.



Fig. 34. Espumas de lignina Kraft (Izquierda) y lignina modificada (Derecha) a los 15 min.



Fig. 35. Espumas de lignina Kraft (Izquierda) y lignina modificada (Derecha) a los 30 min.



Fig. 36. Espumas de lignina Kraft (Izquierda) y lignina modificada (Derecha) a los 60 min.



Fig. 37. Espumas de lignina Kraft (Izquierda) y lignina modificada (Derecha) a los 75 min.



Fig. 39. Espumas de lignina Kraft (Izquierda) y lignina modificada (Derecha) a los 105 min.

A continuación se muestra las fotografías de las suspensiones de bentonita y de la separación de las fases involucradas través del tiempo para las formulaciones realizadas:

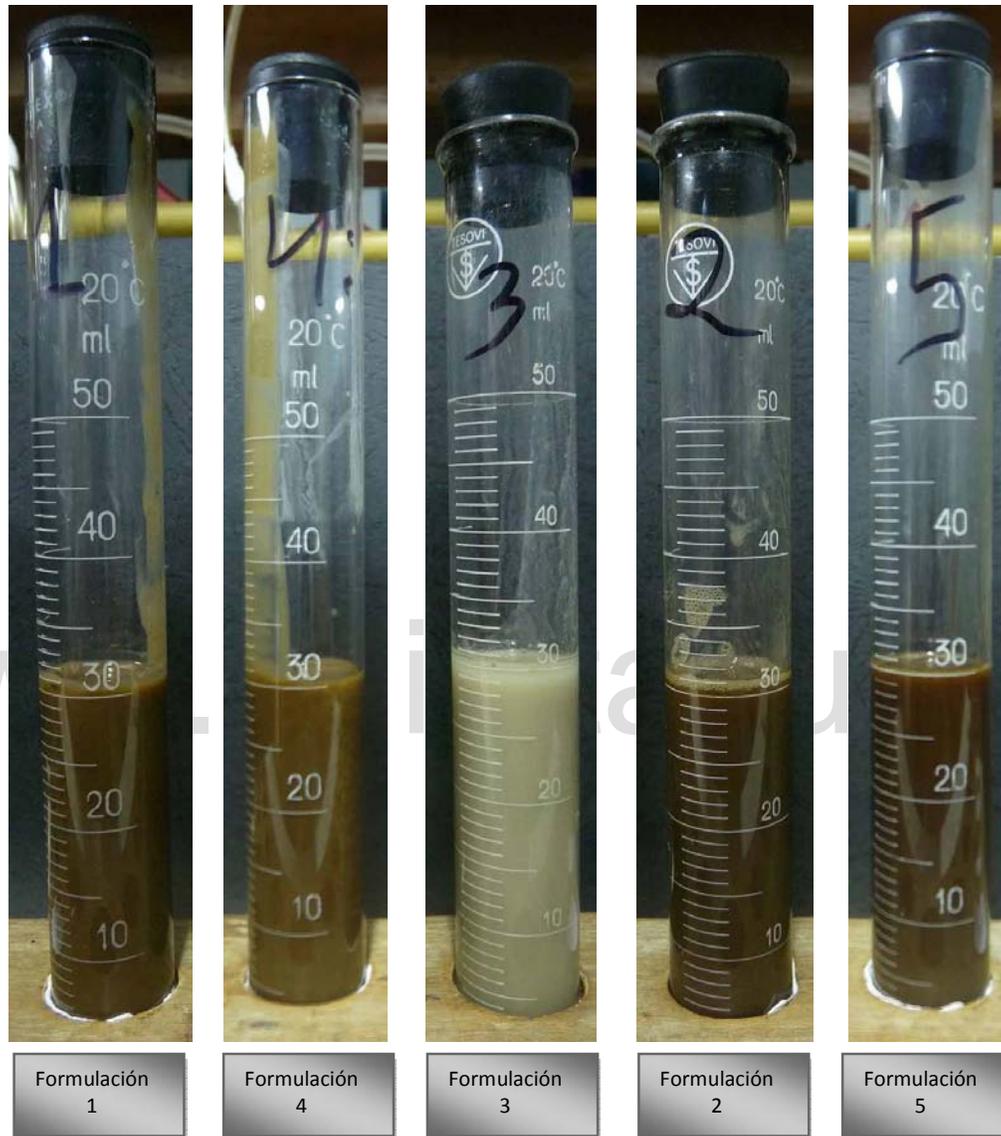


Fig. 40. Suspensiones de bentonita a los 0 días.



Fig. 41. Suspensiones de bentonita a las 24 horas.

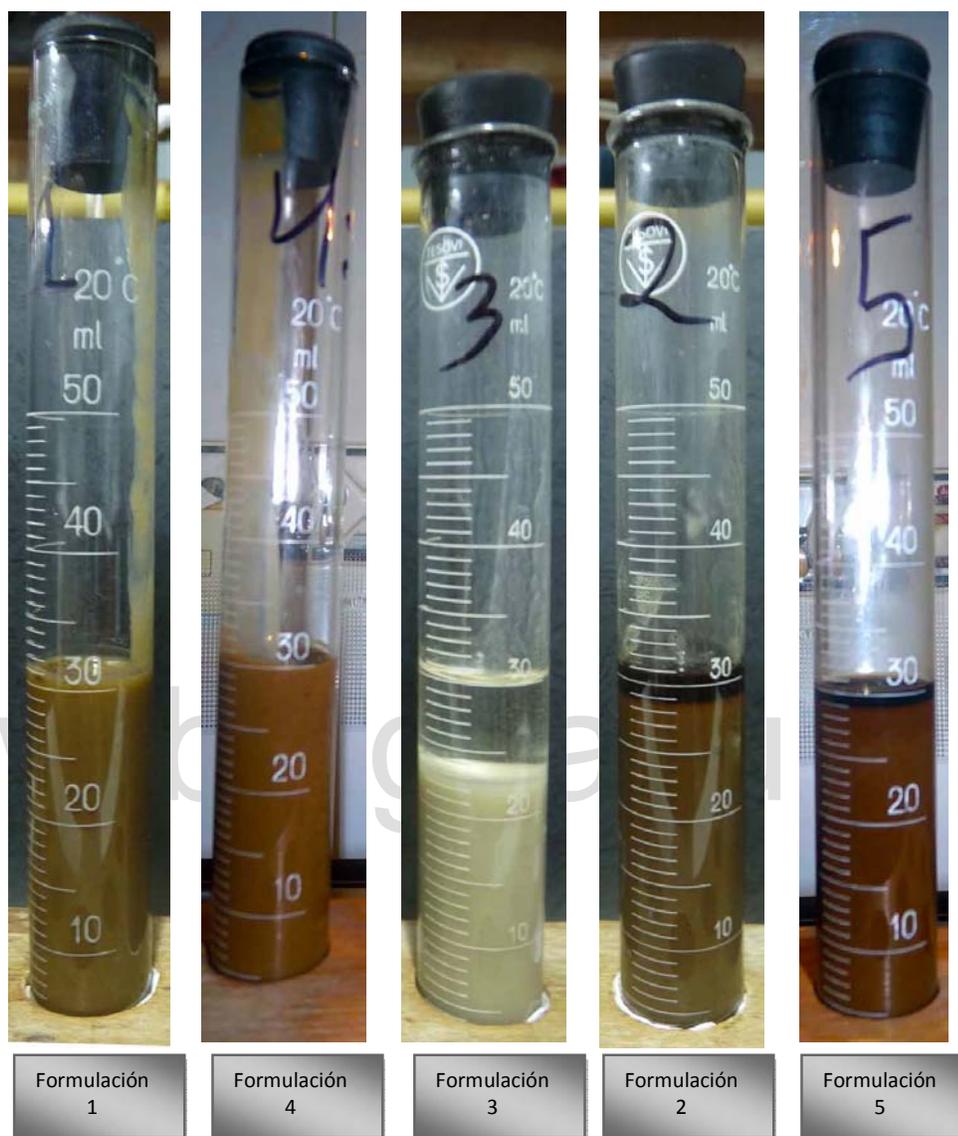


Fig. 42. Suspensiones de bentonita a los 5 días.

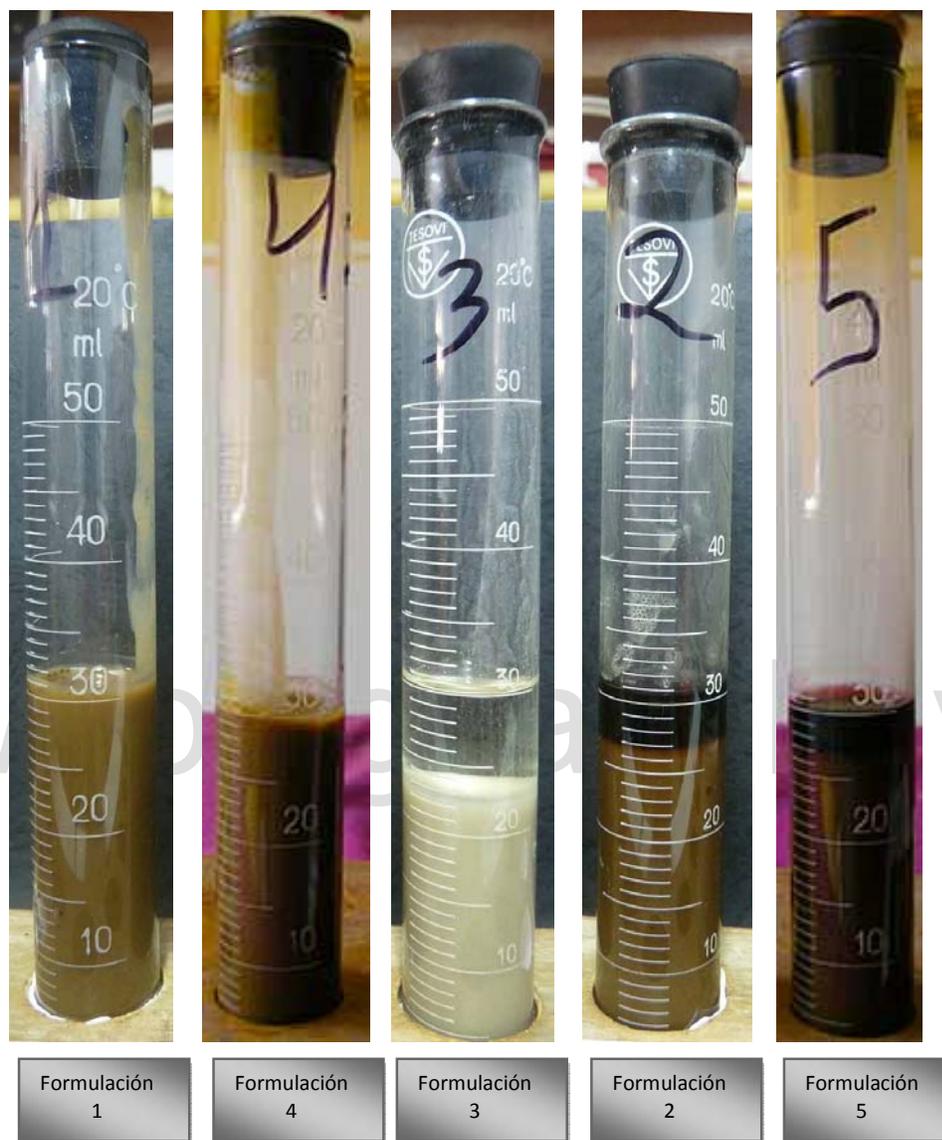


Fig. 43. Suspensiones de bentonita a los 15 días.