



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PROYECTO DE GRADO II



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES
MERIDA VENEZUELA



**EFECTO DEL TIPO DE BENTONITA EN EL
COMPORTAMIENTO DE FASES AL EQUILIBRIO
DE SISTEMAS AGUA-ACEITE-BENTONITA**

AUTOR:

Carlos Ernesto Aizpúrua González

TUTORES:

Prof. María Isabel Briceño

Prof. Carlos Alberto Carrillo

Mérida, Mayo 2009

RESUMEN

En la formulación de sistemas dispersos, la arcilla bentonítica se ha convertido en un importante componente estabilizante debido a su capacidad para actuar como agente tensoactivo y estabilizar una emulsión; obteniéndose en algunas aplicaciones industriales mejores resultados que los obtenidos con el uso de un surfactante. Esto ha promovido el creciente interés en el estudio de esta arcilla y su manera de estabilizar las emulsiones.

La bentonita se emplea como material de relleno de fármacos y polímeros, soporte para especies catalíticas, en la formulación de lodos de perforación, preparación cosmética, entre otros.

Distintos trabajos de investigación han confirmado la capacidad de la bentonita para estabilizar una emulsión. En este trabajo se pretende conocer su composición y así poder comprender la forma en que se producen las interacciones entre las partículas de arcilla y la demás especies en solución o adsorbidas.

Como resultado de esta investigación se obtuvo que el protocolo de digestión ácida seleccionado fue efectivo, ya que permitió la extracción de los metales de la bentonita en una solución que puede ser analizada por espectroscopía de llama. El uso del método instrumental de análisis arrojó como resultado que la composición del metal sodio es mayor en la bentonita purificada que en la no purificada.

De igual forma, se obtuvo como resultado que la bentonita purificada estabiliza emulsiones mediante su adsorción en la interfase, debido a la formación de organocompuestos a partir de la arcilla y las moléculas que constituyen el aceite. Por otro lado, el mecanismo de estabilización de la bentonita natural es la formación de una estructura bidimensional que separa a la fase acuosa de la fase aceite por encapsulación de la misma.

Los sistemas al equilibrio estudiados presentaron un mayor número de fases comparados con los sistemas agua – aceite – surfactante, pudiéndose inferir las interacciones a nivel micro a partir de sus barridos bidimensionales.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a los Profesores María Isabel Briceño y Carlos Alberto Carrillo por haberme dado la oportunidad de trabajar bajo su tutoría, por la orientación brindada y por su apoyo para la realización de este proyecto de grado.

Gracias al Laboratorio F.I.R.P. y al Laboratorio de Membranas y Síntesis Industrial de la Escuela de Ingeniería Química y a todo el personal que los conforman, por su colaboración en la realización de las pruebas experimentales.

www.bdigital.ula.ve

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	ii
TABLA DE CONTENIDO	iii
1. INTRODUCCION	1
2. OBJETIVOS	2
3. SISTEMAS COLOIDALES	3
3.1 <i>Generalidades</i>	3
3.2 <i>Características estructurales de un coloide</i>	4
3.3 <i>Estabilidad de un coloide</i>	5
3.4 <i>Fenómenos interfaciales en sistemas dispersos</i>	7
3.4.1 <i>Cohesión y adhesión</i>	7
3.4.2 <i>Repulsión</i>	8
3.4.3 <i>Mojabilidad</i>	8
3.4.4 <i>Capilaridad</i>	8
3.4.5 <i>Potencial de flujo</i>	8
3.4.6 <i>Viscosidad aparente</i>	9
3.4.7 <i>Viscosidad interfacial</i>	9
3.5 <i>Preparación de un sistema disperso sólido-líquido</i>	9
4. PARTICULAS SOLIDAS COMO ESTABILIZANTES DE EMULSIONES	11
4.1 <i>Mecanismo de estabilización</i>	11
4.2 <i>Factores que controlan la eficiencia de partículas coloidales en la estabilización de emulsiones</i>	12
4.2.1 <i>Efecto de la concentración de las partículas</i>	12
4.2.2 <i>Efecto de la mojabilidad de las partículas y su naturaleza</i>	13
4.2.3 <i>Efecto del tamaño de partícula</i>	13
4.2.4 <i>Efecto de la interacción interpartículas</i>	14
4.2.5 <i>Efecto de la mezcla de partículas</i>	14
4.2.6 <i>Efecto del uso de electrolitos</i>	14

5. ESPECTROSCOPIA	16
5.1 Descripción	16
5.2 Tipos de espectroscopía	16
5.3 Espectroscopía de llama	17
5.4 Absorción atómica	17
5.5 Instrumental de absorción atómica	18
5.5.1 La fuente	19
5.5.2 Nebulizador/quemador	19
5.5.3 Selectores de longitud de onda	20
5.5.4 Detectores de radiación	20
5.5.5 Registrador o procesador de señal y dispositivos de lectura	21
5.6 Interferencias en absorción atómica	21
5.6.1 Interferencias químicas	21
5.6.2 Interferencias espectrales	22
5.7 Emisión atómica	22
5.8 Acondicionamiento de muestras para espectroscopía de llama	23
6. ARCILLAS BENTONITICAS	24
6.1 Generalidades	24
6.2 Composición y mineralogía	25
6.3 Propiedades fisicoquímicas	25
6.4 Tratamientos que mejoran la calidad de las bentonitas	26
7. ORGANOCOMPUESTOS	27
8. ANTECEDENTES	29
9. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
9.1 Reactivos y sustancias	32
9.2 Materiales y equipos	32
9.3 Procedimiento experimental	34
9.3.1 Digestión ácida	34
9.3.2 Obtención de la curva de calibración para el sodio y determinación de la concentración de sodio en las muestras problema	36

9.3.3 <i>Sistemas al equilibrio agua – aceite – bentonita</i>	36
9.3.4 <i>Medición de la conductividad de los sistemas</i>	36
10. RESULTADOS Y DISCUSION	38
10.1 <i>Digestión ácida</i>	38
10.2 <i>Determinación de la concentración de sodio en la bentonita</i>	40
10.3 Estudio de sistemas al equilibrio aceite – agua – bentonita en presencia de un electrolito	43
10.3.1 Sistema parafina – agua – bentonita purificada con composición variable de NaCl al equilibrio	43
10.3.2 Sistema parafina – agua – bentonita natural con composición variable de NaCl al equilibrio	45
10.3.3 Sistema aceite de soya – agua – bentonita purificada con composición variable de NaCl al equilibrio	48
10.3.4 Sistema aceite de soya – agua – natural purificada con composición variable de NaCl al equilibrio	51
10. CONCLUSIONES	56
11. BIBLIOGRAFIA	57
ANEXO A: Protocolo de digestión ácida de la EPA	59

1. INTRODUCCION

Un coloide es un sistema compuesto por dos fases, una fase continua y otra dispersa. Los coloides son un sistema fisicoquímico en el que la fase continua es por lo general fluida. El nombre coloide proviene de la palabra *kolos* que significa que puede pegarse.

Para que un coloide presente su estructura característica requiere de tres factores: las moléculas o partículas que son distintivas de los coloides, ya sean gotas, burbujas o cristales, un medio continuo como un gas, un líquido o más rara vez un sólido y un agente estabilizador que posea una naturaleza doble que haga afín a la partícula y al medio entre los que ha de actuar de enlace.

La estabilización de sistemas coloidales es de gran interés en la actualidad. Las arcillas son unos de los componentes más importantes en la formulación de muchos sistemas dispersos como las emulsiones. Muchos de los materiales que se utilizan hoy en día, se encuentran en forma de emulsiones. Una buena formulación de las emulsiones es aquella que asegura su estabilidad. Se ha encontrado que las partículas sólidas finamente divididas funcionan como agentes emulsificantes de una forma similar a los surfactantes, pero difieren un poco en su comportamiento en la interfase. Por esta razón, las partículas sólidas han estado presentes en la formulación de emulsiones desde hace años en la industria de alimentos, farmacéutica, cosmética, agrícola y petrolera.

La versatilidad que presentan las arcillas está basada en su composición físico-química; una partícula de arcilla consiste en laminillas intercaladas de cristales de óxido de sílice y aluminio, así como metales que se sustituyen en los defectos de los cristales tales como sodio, calcio, potasio, entre otros. Esto hace que las arcillas tengan distintos comportamientos dependiendo de su composición, del tipo y concentración de electrolitos en el medio y de otras especies que sean capaces de absorberse sobre la superficie de las partículas.

En vista de que ha sido demostrada la capacidad de la bentonita como agente tensoactivo, se quiere determinar la composición de metales en estas arcillas. Al conocer la composición química, se facilitará comprender con mayor profundidad las interacciones que ocurren entre las partículas que la componen y otras especies en solución.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar el efecto del tipo de bentonita sobre el comportamiento de fases al equilibrio de sistemas agua – aceite – bentonita en presencia de cloruro de sodio como electrolito.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Comprobar el procedimiento de activación sódica de la bentonita cálcica.
- Examinar la influencia del tipo de fase oleica en el comportamiento de fases de sistemas agua – aceite – bentonita al equilibrio.
- Estudiar el efecto de la cantidad de cloruro de sodio sobre el comportamiento de fases al equilibrio de sistemas agua – aceite - bentonita.

3. SISTEMAS COLOIDALES

3.1 GENERALIDADES

Un sistema en el que están presentes dos fases, donde una de ellas se encuentra dispersa en la otra, se puede definir como coloide. Un coloide está compuesto por una fase continua que, por lo general, es líquida o fluida y otra dispersa en forma de partículas. La fase dispersa se caracteriza por tener un tamaño comprendido entre 1 nm y 1µm.

Salager (1994) define un coloide como una dispersión de partículas tal que:

1. Las partículas son demasiado grandes para comportarse como una solución molecular.
2. Las partículas son demasiado pequeñas para que el coloide se separe rápida y permanentemente en el campo de la gravedad natural.

La principal propiedad de un coloide es su superficie que puede llegar hasta 100 m²/g. Existen dos tipos de colides, los afines y no afines al solvente. Los afines al solvente se denominan liofílicos y los no afines liofóbicos, (Salager, 1994).

Un sistema coloidal a simple vista, o a nivel macroscópico, parece ser un sistema homogéneo, pero si se observan a nivel microscópico se obtiene que son sistemas heterogéneos donde se visualizan sus dos fases características. En la tabla 3.1 se recogen los tipos de coloides y sus respectivas fases (Pashley Karaman, 2004).

Tabla 3.1 Tipos de coloides en base a su composición.

Fase Continua	Fase Dispersa		
	Sólido	Líquido	Gas
Sólido	Suspensión	Emulsión	Espuma
	Sólida	Sólida	Sólida
Líquido	Soluciones coloidales	Emulsión	Espuma
Gas	Aerosol	Aerosol	No aplica
	Sólido	Líquido	

Como ejemplo de sistemas coloidales donde la fase continua es gaseosa, se tienen los sprays, niebla y humo; y el agua y partículas sólidas son la fase dispersa, respectivamente. Entre los que poseen el gas en su fase dispersa se pueden conseguir las espumas como una crema de afeitarse o un helado. Existen además sistemas en los que su fase dispersa y continua pueden estar presentes en el mismo estado; tal es el caso de las emulsiones como la mayonesa, la leche, entre otros, donde las dos fases son líquidas. Existen también coloides sólido-sólido tales como los cristales de rubí. No existen coloides para los sistemas gas-gas debido a que no son posibles por la alta solubilidad que existe entre los mismos.

Las propiedades de una solución coloidal están estrechamente ligadas al área superficial de la fase dispersa y a la naturaleza química de la partícula.

Cuando un sistema disperso está compuesto por partículas sólidas en un líquido, actúan sobre él tres fuerzas; la fuerza de gravedad que hace que la partícula precipite o flote dependiendo de su densidad relativa con el solvente; la fuerza viscosa de arrastre que crea una resistencia al movimiento de la partícula y la energía cinética de la partícula o molécula, la cual crea el movimiento Browniano, el cual es un movimiento continuo al azar que realizan las partículas coloidales suspendidas en un líquido (Toral, 1973).

3.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE UN COLOIDE

Una característica importante en los sistemas coloidales es la asimetría de las partículas. De las formas que estos presenten dependerá su comportamiento. Para el estudio de estos sistemas las partículas se aproximan a formas más simples como esferas, elipsoides, discos y barras. Un resumen de estas formas se puede ver en la figura 3.1 El modelo más sencillo es la esfera y es aplicable a muchos sistemas como los aerosoles líquidos y emulsiones, entre otros. Para sistemas que se alejan de la esfericidad como es el caso de las proteínas, estas, en la mayoría de los casos, pueden ser tratados como elipsoides de revolución.

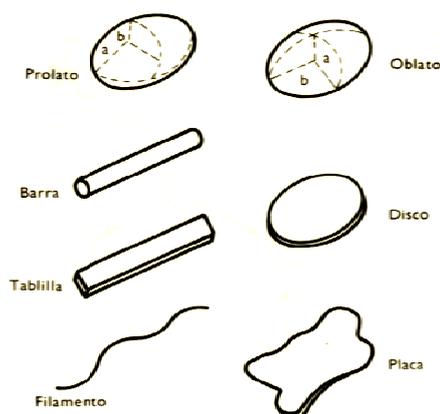


Figura 3.1 Formas aproximadas de partículas coloidales. (Pashley Karaman, 2004).

Existen partículas rígidas que pueden ser representadas por medio de esferas y elipsoides. Sin embargo, algunas partículas forman grandes filamentos como los polímeros de alto peso molecular que presentan una alta flexibilidad debido a la rotación de las moléculas alrededor de los enlaces carbono-carbono. Cuando estas moléculas se encuentran en solución, su forma es variable, por lo tanto no se pueden ajustar a modelos de barras. Sin embargo, no toda la cadena es flexible; también se presentan tramos o secciones rígidas que se pueden suponer como esferas conectadas por largos filamentos; a este modelo se la denomina sarta de perlas.

Cuando las partículas son del mismo tamaño o presentan un peso molecular bien definido, se denominan sistemas monodispersos. En cambio, si las partículas son de tamaño variable, el sistema tiende a subdividirse de acuerdo a tamaños uniformes; es decir, el sistema se subdivide en varios sistemas monodispersos. Si el número de fracciones es pequeño, el sistema es paucidisperso y si son muy grandes, el sistema es polidisperso.

3.3 ESTABILIDAD DE UN COLOIDE

Para que un sistema disperso o coloidal sea estable, se debe evitar que se encuentren o se unan dos moléculas de la fase dispersa. Este encuentro está determinado por la acción de las fuerzas que actúan sobre él.

La estabilidad de una solución coloidal es altamente dependiente de la carga que se genera en la superficie de las partículas. Existen dos fuerzas que actúan sobre las soluciones coloidales; las fuerzas atractivas o de van der Waals y las fuerzas repulsivas o electrostáticas.

Las fuerzas de van der Waals son fuerzas de atracción que hacen que el sistema tienda a coagular. Si el sistema comienza a formar agregados de partículas, estas se hacen más grandes y comienzan a precipitar por acción de la fuerza de gravedad, afectando la estabilidad del coloide. Para contrarrestar este efecto, existen las fuerzas electrostáticas o de repulsión que neutralizan las fuerzas de atracción hasta estabilizar el sistema.

Una teoría referida a la estabilidad de los sistemas coloidales es la teoría del DLVO; teoría propuesta por Derjaguin y Landau en Rusia y Verwey y Overbeek en Holanda. Esta teoría considera que al acercarse dos interfases, la fuerza resultante es la combinación entre las fuerzas de atracción (van der Waals) y las de repulsión (electrostática), incluyendo las fuerzas repulsivas de contacto producidas cuando la distancia es cero (compresibilidad). Estas fuerzas pueden variar de acuerdo a la distancia presente entre las interfases; a pequeñas distancias, la fuerza dominante es la repulsiva de compresibilidad así como a distancias mayores y medias dominan las fuerzas de van der Waals y las electrostáticas, respectivamente.

En la figura 3.2 se muestra una grafica del comportamiento fuerza-distancia que explica la teoría DLVO. Se observan que existen dos mínimos, uno más pronunciado que el otro, (mínimo principal y mínimo secundario respectivamente). Se observa que a mayor distancia la fuerza que predomina es la fuerza atractiva que produce el mínimo secundario. Es allí donde las partículas se encuentran relativamente juntas y con una agitación se puede recuperar la estabilidad del sistema. El mínimo principal es más pronunciado y aquí ocurre una adhesión más fuerte e irreversible. Estos fenómenos, dependiendo de la reversibilidad del proceso, se denominan: floculación para procesos reversibles y coagulación para procesos esencialmente irreversibles (Salager, 1997).

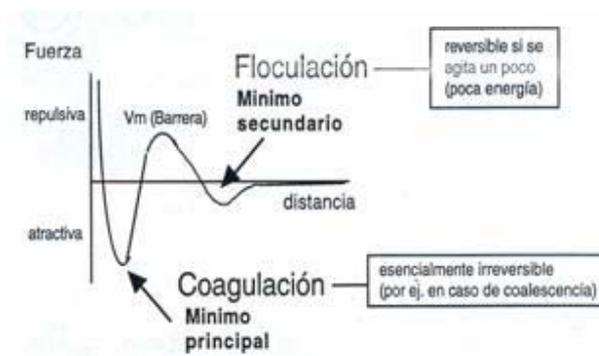


Figura 3.2 Comportamiento fuerza – distancia de la teoría DLVO (Salager, 1997)

Existen coloides que son de naturaleza inestables; un ejemplo de ellos son los coloides hidrófobos. La estabilización de estos tipos de sistemas ocurre mediante la adición de electrolitos en el medio. Estos crean alrededor de la partícula una doble capa eléctrica que permite a dichas partículas permanecer separadas entre sí, debido a que todas quedan cargadas positiva o negativamente, causando una repulsión y evitando una coagulación que lleve a la sedimentación. Un sólido, al ser sumergido en un líquido, por adsorción adquiere una carga eléctrica proveniente del medio dispersante, o por pérdidas de iones de la superficie del cristal (Salager, 1993).

En la figura 3.3 se observa que las partículas A y B están cargadas negativa y positivamente; cada partícula atrae iones del signo opuesto, o también llamados contraiones. La partícula que se encuentra cargada positivamente, atrae los iones negativos y estos se adhieren a la superficie formando una capa de iones denominada capa fija o capa Stern. En esta superficie la concentración de iones es mucho mayor y va disminuyendo hacia el interior del líquido donde van quedando los iones que no lograron adherirse a la superficie. Este nivel de iones se denomina capa difusa o de Gouy-Chapman.

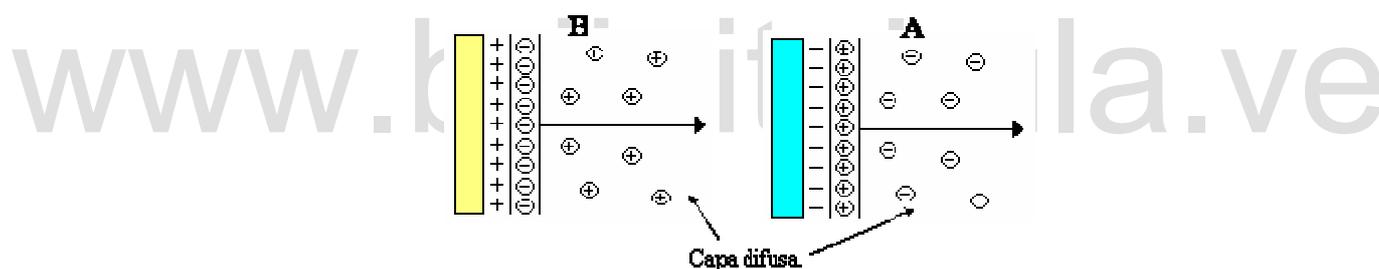


Figura 3.3. Modelo de doble capa eléctrica (Salager, 1993)

Así también, existe una zona de neutralidad donde las cargas eléctricas de la partícula se dejan de percibir. A la diferencia de potencial que existe entre la capa fija y la capa difusa se le denomina potencial zeta. El valor del potencial zeta proporciona un estimado de la carga de la partícula.

3.4 FENOMENOS INTERFACIALES EN SISTEMAS DISPERSOS

En la interfase de un sistema disperso pueden ocurrir fenómenos ya sean de equilibrio o dinámicos.

3.4.1 Cohesión y adhesión: La unión de dos superficies de una misma sustancia se denomina cohesión, mientras que el caso de la unión de dos caras de diferentes sustancias se denomina adhesión.

Estos fenómenos están determinados por las fuerzas atractivas entre partículas y alteran la estabilidad del sistema. Una manera de recuperar la estabilidad es mediante el uso de un surfactante que actúe a muy corto alcance.

3.4.2 Repulsión: La repulsión electrostática ocurre cuando existe un solapamiento de los potenciales de dos interfases. Para un surfactante iónico, la adsorción ocurre de forma tal que las cabezas del mismo quedan en la fase acuosa y las cargas eléctricas asociadas con el grupo polar están fijas en la interfase; mientras, los contraiones se encuentran en el agua, distribuidos en la doble capa eléctrica. Resulta entonces un potencial que decrece con la distancia, también llamado potencial de Debye. La repulsión estérica ocurre debido al gran tamaño de los grupos polietoxilados de los surfactantes no iónicos y no permite la unión o el acercamiento de dos interfases vecinas. La repulsión entrópica es la producida por la presencia de un polímero ligado o unido a la interfase en uno o varios puntos donde están los grupos que tienen afinidad por la otra fase.

3.4.3 Mojabilidad: Es un término que indica la afinidad que existe entre un líquido y un sólido y una manera cuantitativa de expresar esta propiedad es el ángulo de contacto que se mide entre la gota y el sólido. Si el ángulo formado entre la gota y la superficie del sólido es menor a 90 grados (ángulo medido con respecto a la fase acuosa) se dice que el líquido moja la superficie, mientras que si el ángulo formado es mayor a 90°, se afirma que el fluido no la moja. La mojabilidad depende de la relación vectorial entre las tensiones interfaciales o superficiales y de la adhesión de una superficie sobre otra. En la figura 3.4 se observan los distintos casos de mojabilidad

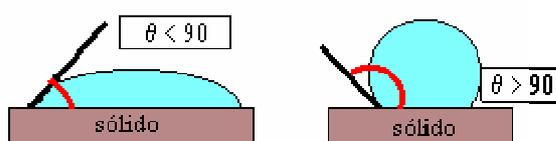


Figura 3.4 Diferentes casos de mojabilidad (Salager 1997)

3.4.4 Capilaridad: Es una capacidad o cualidad que presenta una sustancia para adsorber un líquido. Esto sucede cuando las fuerzas intermoleculares adhesivas entre el líquido y el sólido son mayores que las fuerzas intermoleculares cohesivas del líquido.

3.4.5 Potencial de flujo: Es un fenómeno dinámico que ocurre cuando un fluido arrastra los iones de la capa difusa de la doble capa eléctrica presentes en una partícula. Esto trae como consecuencia la

deslocalización de cargas eléctricas debido a que iones del signo contrario se adsorben sobre la partícula. Esto hace que las partículas drenen más lentamente haciéndolo parecer más viscoso.

3.4.6 Viscosidad aparente: Esta propiedad se ve afectada (aumenta) debido a la gelificación que ocurre en las capas de solventes cercanas a la interfase; esto trae como consecuencia una reducción en la velocidad de drenaje.

3.4.7 Viscosidad interfacial: Una viscosidad interfacial alta resiste al movimiento de la interfase; este movimiento ocurre cuando una de las partículas adheridas a la interfase tiende a desplazar a las que la rodean.

3.5 PREPARACION DE UN SISTEMA DISPERSO SOLIDO - LÍQUIDO

Una suspensión es un sistema de dos fases donde un sólido es dispersado finamente en un líquido. Toda suspensión tiene la tendencia de sedimentar cuando está en reposo. Por esta razón se estudia la formulación de estos sistemas para obtener suspensiones que no sedimenten y tengan buena fluidez (Brito, 1985).

Uno de los factores a controlar es el tamaño de la partícula, ya que puede ejercer una gran influencia sobre la viscosidad de la suspensión. La reducción del tamaño de partícula tiene un efecto beneficioso sobre la estabilidad de la suspensión.

Los métodos de dispersión tienen como principio la degradación microscópica de la materia. La preparación de un sistema disperso depende del método de dispersión a emplear, ya sean del tipo molienda, ultrasonido o eléctrico.

La dispersión por molienda consiste en la trituración mediante el uso de molinos de bolas o molinos coloidales. Este método no permite alcanzar los niveles de subdivisión deseados, debido a que las partículas tienden a aglomerarse por la acción de fuerzas mecánicas o de atracción. Con el molino de bolas se pueden obtener partículas de hasta 60 μm , pero se pueden alcanzar partículas de menor tamaño si a la mezcla se le agrega algún diluyente inerte que limite la probabilidad de unión entre las partículas. Con el molino coloidal la dispersión obtenida es más fina. El principio de esta molienda es el efecto de corte que se produce por rotación de una superficie con una hendidura radial por la que fluye el líquido. El efecto de este molino es mucho mayor cuando el líquido es poco viscoso y el material es de baja densidad.

Otro método es la dispersión por ultrasonido, donde una suspensión macroscópica es sometida a vibraciones ultrasónicas de mayor frecuencia que las del sonido audible. En este proceso, la cavitación desempeña un papel importante debido a que es consecuencia de presiones locales muy altas. La forma de obtener vibraciones ultrasónicas es con los generadores de magnetostricción y esta operación se basa en el hecho de que los materiales ferromagnéticos cambian de forma en un campo magnético.

La dispersión eléctrica fue de gran utilidad en la dispersión de sistemas de coloides liofóbicos; hoy en día su utilidad está restringida debido a que origina, en muchos casos la descomposición del sistema, debido al calentamiento que le proporciona.

Cuando se tiene una suspensión, se busca controlar la velocidad de sedimentación, la facilidad de redispersión y evitar el apelmazamiento de las partículas. Con la reducción del tamaño de la partícula y con la adición de un surfactante se consigue una sedimentación más lenta. Una mejor manera de controlar este problema es logrando una floculación controlada de la partícula, formando flóculos de una estructura no compacta donde las partículas están unidas por fuerzas de van der Waals y sedimentan rápidamente, este tipo de suspensiones se recuperan fácilmente mediante una agitación suave.

La tendencia a la floculación depende de las fuerzas de atracción y repulsión entre las partículas. Las partículas se mantendrán dispersas si las fuerzas de repulsión son mayores que las de atracción. De lo contrario ocurrirá una coagulación en el sistema.

El estado floculado puede ser alcanzado humectando o dispersando directamente las sustancias hidrófobas con un agente tensoactivo. Este agente puede ser utilizado de manera indirecta humectando primero para producir una partícula desfloculada y floculando después con un agente adecuado como un coloide hidrófilo. La estabilidad de una suspensión se puede medir dejando en reposo el sistema en un tubo de ensayo y midiendo la altura de la capa de sedimento en función del tiempo.

4. PARTICULAS SOLIDAS COMO ESTABILIZANTES DE EMULSIONES

4.1 MECANISMO DE ESTABILIZACION

Pickerin en 1907, fue el primero en ver claramente que partículas sólidas finamente divididas podrían ser buenos agentes emulsificantes. Pickerin escribió: “aparentemente, un precipitado que consiste en cualquier sustancia insoluble que es mojado más fácilmente con agua que con aceite, en un estado de fina subdivisión actuará como un emulsificante”. Por este motivo, las emulsiones estabilizadas por partículas coloidales reciben el nombre de *pickering emulsions* en el idioma inglés. En español son llamadas suspoemulsiones (Tambe y col. 1993).

Pickerin preparó emulsiones de petróleo en agua con ayuda de lo que llamó sulfato de cobre básico finamente dividido. El demostró que se puede evitar la coalescencia de gotas de aceite si estas eran recubiertas por partículas sólidas finamente divididas.

La estabilización de una emulsión es alcanzada cuando pequeñas partículas difunden hacia la región interfacial y se mantienen en un equilibrio mecánico estable. Cuando las partículas se encuentran en la interfase, es decir, entre la fase dispersa y la fase continua, se forma una estructura rígida semejante a una capa fina que actúa como barrera que impide el acercamiento a cortas distancias entre las gotas y en consecuencia, su coalescencia.

Dependiendo del sistema, existen dos mecanismos para estabilizar una emulsión. En el primer mecanismo las partículas se absorben en la interfase aceite-agua y se mantienen allí formando una fase densa ya sea como una monocapa o una multicapa.

Un segundo mecanismo consiste en la interacción de las partículas formando una especie de red tridimensional que se desarrolla en la fase continua rodeando las gotas, proporcionando una estabilidad adicional. Este fenómeno ocurre cuando la partícula sólida es una arcilla.

Tadros y Vincent en 1983, estudiaron desde el punto de vista termodinámico el mecanismo por el cual las partículas sólidas estabilizan emulsiones. Consideraron que la energía libre surge cuando una partícula es desplazada desde la interfase aceite-agua hacia cualquiera de las fases en su totalidad. En la interfase las partículas hacen que la coalescencia de las gotas sean más difíciles, previniendo el

contacto entre ellas. La coalescencia ocurre cuando las partículas son desplazadas desde la interfase en la cual la partícula está en contacto con la fase acuosa y la fase orgánica simultáneamente.

La energía de unión de una partícula (E) en la interfase líquido-líquido está relacionada no solo con el ángulo de contacto (θ) sino también con la tensión interfacial (γ_{ow}). Asumiendo que la partícula es pequeña, en el orden de micras de diámetro y el efecto de la gravedad es despreciable, la energía requerida para remover la partícula de la interfase está dada por la ecuación 4.1 que se muestra a continuación:

$$E = \pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{ow} (1 \pm \cos \theta) \quad (4.1)$$

En la cual el signo dentro del paréntesis es negativo para remover la partícula desde la interfase hacia la fase acuosa y positiva para la fase orgánica y en la ecuación, r es el radio de la partícula.

La adsorción de una partícula en la interfase es prácticamente irreversible, debido a que la energía necesaria para despegar o remover una partícula es muy grande, a menos que la tensión interfacial (γ_{ow}) sea muy baja. Esto aplica para una partícula individual, es decir, a mayor concentración de partículas la energía de unión a la interfase líquido-líquido se incrementa linealmente.

La adsorción de las partículas coloidales juega un rol importante en la formación de las emulsiones. Si la adsorción de las partículas es bastante rápida, las gotas de la emulsión formada no se unen por colisión y se forma una emulsión muy fina. Si en cambio la adsorción de las partículas ocurre lentamente, la colisión de las gotas descubiertas lleva a la coalescencia de las gotas y, eventualmente conduce a una separación de fases.

4.2 FACTORES QUE CONTROLAN LA EFICIENCIA DE PARTICULAS COLOIDALES EN LA ESTABILIZACION DE EMULSIONES

4.2.1 Efecto de la concentración de las partículas

La estabilidad de las emulsiones se incrementa cuando existe un aumento en la concentración de las partículas sólidas en el sistema. Gelot en 1984 estudió los efectos de la concentración de los sólidos en la estabilidad de las emulsiones, obteniendo como resultados un incremento en el volumen de la emulsión y un decrecimiento el tamaño de gotas mientras aumentaba la concentración de las partículas disponibles para la emulsificación.

4.2.2 Efecto de la mojabilidad de las partículas y su naturaleza

Una característica fundamental para el uso de partículas sólidas como agentes estabilizantes es su mojabilidad para las dos fases, ya sea la fase orgánica o la fase acuosa. La mojabilidad puede ser diferente para cada fase y es expresada por el ángulo de contacto. Las partículas que son mojadas más por el agua que por el aceite actúan como agentes emulsificantes para emulsiones de aceite en agua, a diferencia de las que son mojadas por el aceite que forman emulsiones agua en aceite. Un esquema de esto se puede ver en la figura 4.1 que se muestra a continuación.

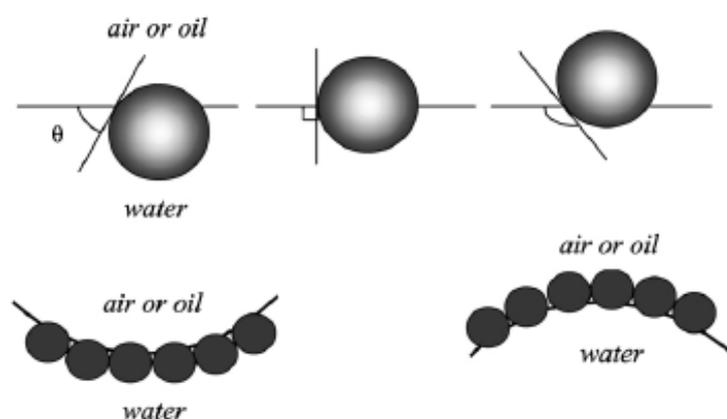


Figura 4.1. Diferentes casos de mojabilidad (Reghavendra et al 2007).

Existen muchos sistemas de partículas emulsificantes y el uso de ellas varía en función del tipo de emulsión deseada, partículas sólidas como alumina, cristales orgánicos, óxido de magnesio y trisilicatos de magnesio estabilizan emulsiones de agua en aceite. Mientras que partículas como la bentonita, silicatos de magnesio aluminio, la sílica y óxido de estaño estabilizan emulsiones de aceite en agua. También existen partículas sólidas como el dióxido de titanio que pueden estabilizar emulsiones del tipo agua en aceite y aceite en agua.

4.2.3 Efecto del tamaño de partícula

Las suspoemulsiones requieren que las partículas sólidas sean lo suficientemente pequeñas, generalmente diez veces menores que el tamaño de las gotas dispersadas en la emulsión. El tamaño de la partícula utilizada es uno de los factores más importantes que influyen en la efectividad de las partículas coloidales para la estabilización de emulsiones, debido a que el tamaño de ellas controla la habilidad de la partícula de residir en la interfase. En la figura 4.2 se puede apreciar una fotografía al

microscopio de una emulsión estabilizada con partículas donde se observa la relación de tamaños entre las partículas y las gotas en forma aproximada.

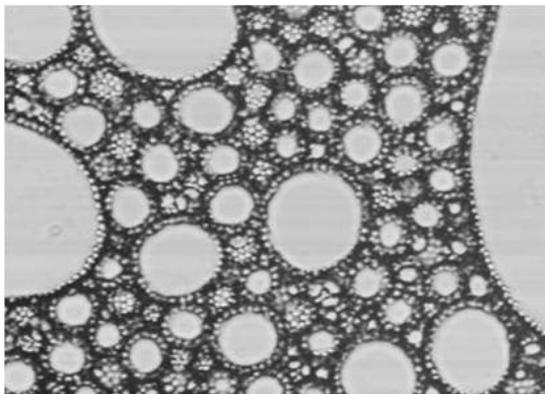


Figura 4.2 Fotografía de una suspoemulsión (Tilton, 2005)

4.2.4 Efecto de la interacción interpartículas

Muchas investigaciones han expuesto que para una efectiva estabilización, las partículas sólidas necesitan estar en un estado incipiente de floculación, esto indica que la interacción entre partículas es un factor importante en este proceso. La fuerza de la película interfacial observada en las gotas coloide-emulsión estabilizada, es una consecuencia del grado de interacciones interpartículas. Estas interacciones son responsables de la estabilidad mecánica de las partículas en la interfase aceite-agua que es lo que garantiza ese estado de incipiente floculación.

4.2.5 Efecto de la mezcla de partículas

En base a la realización de varias investigaciones se ha determinado que el uso de mezclas de partículas sólidas para la estabilización de emulsiones no han dado buenos resultados. Briggs, en mezclas de 50:50 en partículas de sílica y carbón en el que ambos estabilizan emulsiones, no obtuvo la estabilización de ninguna de las emulsiones.

4.2.6 Efecto del uso de electrolitos

Elevadas concentraciones iónicas tienden a disminuir el grosor de la capa alrededor de la gota. Cuando esto ocurre, la tasa de coalescencia de la gota de la emulsión aumenta. La presencia de iones inorgánicos en la fase acuosa también afecta la habilidad de la partícula para estabilizar la emulsión, esto se debe a que las partículas tienden a coagular a elevadas concentraciones de electrolitos.

La utilización de partículas sólidas como agentes estabilizantes de emulsiones proporciona una serie de ventajas como lo son la reducción de agentes emulsificantes y los surfactantes pueden ser reemplazados por materiales menos perjudiciales e incluso pueden ser evitados completamente. Una ventaja de estas emulsiones es que muchas de ellas no se pueden romper fácilmente por cambios de parámetros químicos como pH, concentración de la sal, temperatura y composición de la fase orgánica.

www.bdigital.ula.ve

5. ESPECTROSCOPIA

5.1 DESCRIPCION

El estudio de las distintas interacciones entre la radiación y la materia se define como espectroscopía; actualmente, este término abarca también otras formas de energía. La espectrometría y sus métodos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación, ya sea sobre átomos o sobre moléculas, mediante el uso de un instrumental o dispositivos electrónicos. Los métodos más comúnmente utilizados son los relacionados con la energía electromagnética ya que se puede presentar como luz y calor radiante, que a su vez son los más fáciles de reconocer y pueden ser demostrados con el modelo clásico de onda sinusoidal con parámetros como longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud. Los métodos espectrométricos son utilizados en la determinación de cantidades o concentraciones de una especie dada.

Las mediciones espectroscópicas son de intensidad, ya sea de energía absorbida o producida y de ello dependerá el tipo de espectroscopía a utilizar.

5.2 TIPOS DE ESPECTROSCOPIA

Los ensayos cualitativos y las degradaciones químicas como pruebas estructurales han sido suplementadas y en gran medida sustituidas en la química orgánica actual por métodos instrumentales de determinación de la estructura. Las más destacadas de estas técnicas son:

- Espectroscopía de absorción
- Espectroscopía de rayos X
- Espectroscopía de llama
- Espectroscopía de fluorescencia
- Espectroscopía visible
- Espectroscopía infrarrojo
- Espectroscopía de fotoemisión

5.3 ESPECTROSCOPIA DE LLAMA

Los procesos de medición para la espectroscopía de llama serán función de la absorción o emisión de luz utilizando el espectro electromagnético, los principales tipos de espectroscopía de llama son:

- Espectroscopía de absorción atómica
- Espectroscopía de emisión atómica
- Espectroscopía de fluorescencia atómica

5.4 ABSORCION ATOMICA

La absorción atómica es un método de análisis instrumental cuyo principio se basa en la capacidad que tienen algunas especies monoatómicas de absorber radiación a longitudes de onda muy específicas y que son características de cada especie. La absorción de dicha radiación comprende un proceso en el que la energía electromagnética es transferida a los átomos que componen la muestra, ya sea sólida, líquida o gaseosa, provocando que estas partículas pasen de un estado fundamental a un estado de mayor energía o excitación. Como estas diferencias de energía son características para cada especie, el estudio de las frecuencias de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los componentes de una muestra, (Skoog y col, 2001).

Según la teoría cuántica, todos los átomos, moléculas o iones poseen sus niveles de energía característicos. Cuando estos son estimulados por radiación electromagnética, ocurre la excitación y para que esto suceda es necesario que la energía de los fotones excitadores sea igual a la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes. A partir de estas diferencias de energía es que se pueden determinar la presencia y composiciones de componentes en una muestra, puesto que dichas diferencias de energía son características de cada compuesto, (Rubinson, 2000)

La absorbancia es una medida de la disminución de la potencia radiante y viene definida por la ley de Beer (Ecuación 5.1), donde a partir de una absorbancia conocida en función de la longitud de onda de un compuesto determinado, se puede conocer la concentración de un analito.

$$A = a b C \quad (5.1)$$

Donde A es la absorbancia; a es la constante de proporcionalidad o absortividad molar; b es el paso óptico y C es la concentración del analito en la muestra.

El uso de la ley de Beer presenta limitaciones del tipo instrumental, químico y limitaciones propias. Las limitaciones del tipo instrumental incluyen las ocasionadas por el tipo de radiación empleada, ya sea policromática o algún tipo de radiación parásita no deseada. Para obtener resultados óptimos en la utilización de esta ley, la radiación utilizada debe ser monocromática, pero esta es casi imposible de obtener ya que los equipos no seleccionan una longitud de onda sino un intervalo de ellas simétricas a la deseada. Otro tipo de limitaciones serían las causadas por la disolución, disociación o reacción del analito con el disolvente.

Una restricción propia de esta ley es que para concentraciones mayores a $0,01M$, los resultados se ven afectados ya que se disminuye el espacio de interacción entre los átomos o moléculas y, en consecuencia, se altera la distribución de cargas de las mismas. Una solución a esto consiste en realizar diluciones de la muestra hasta que la concentración de la misma se encuentra en el intervalo deseado.

5.5 INSTRUMENTAL DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El instrumental de absorción atómica consta de una fuente de radiación, una zona de muestra que contiene un nebulizador/quemador, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal. En la figura 5.1 se observa un instrumental típico de absorción atómica.

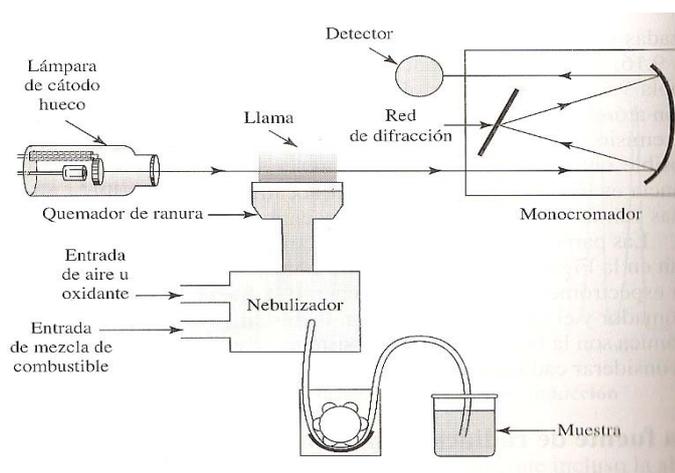


Figura 5.1 Instrumental de absorción atómica (Kenneth, 2000)

5.5.1 La fuente

Debe generar un haz de radiación lo suficientemente fuerte para que pueda ser detectada o percibida y medida fácilmente. A su vez, debe generar una radiación continua, cuya potencia no cambie bruscamente en un intervalo de tiempo. La fuente más comúnmente empleada para este método de análisis es la lámpara de cátodo hueco ya que posee propiedades como la anchura de línea estrecha y la alta intensidad a la longitud de onda correcta. Por lo general, esta lámpara es fabricada con el mismo material que se va a analizar para que suministre así la longitud de onda deseada, evitando interferencias.

5.5.2 Nebulizador/quemador

En esta sección del instrumental la muestra es transformada en pequeñas gotas. Una muestra líquida es succionada a través de un capilar para ser sometida a un atomizador de llama, donde la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante con un combustible y luego es llevado a la llama donde se produce la atomización. Durante la atomización ocurren una serie de procesos como la desolvatación, donde es removido todo el solvente quedando suspendido en el aire una especie de aerosol finamente dividido compuesto por moléculas gaseosas que luego forman un gas atómico. Dicho gas se ioniza en cationes y electrones; el producto deseado son los átomos excitados, puesto que a partir de ellos es que se realizan las mediciones necesarias. En la llama se produce una serie de productos no deseados como resultado de las interacciones del combustible con el gas oxidante. Ejemplo de ello son las moléculas e iones excitados por el calor de la llama, produciendo así espectros de emisión moleculares, atómicos e iónicos, que afectan la precisión del método.

Un factor muy importante para una buena atomización es la llama. El tipo de llama depende exclusivamente de la combinación combustible-oxidante y de las temperaturas alcanzadas con cada combinación como se puede observar en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades de los distintos tipos de llamas

Combustible	Oxidante	Temperaturas, °C	Velocidad de combustión, cm/s
Gas natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-400
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Oxido nitroso	2600-2800	285

La importancia de las velocidades de combustión radica en que las llamas sólo son estables a cierto caudal de combustible/oxidante y si éste no sobrepasa la velocidad de combustión, puede ocurrir un fognazo. La llama sólo es estable cuando el caudal y la velocidad de combustión son iguales.

Estructura de la llama: las regiones más importantes de la llama son la zona de combustión primaria, la zona interconal y la zona de combustión secundaria; el tamaño de cada una depende de la mezcla de combustible-oxidante. La zona más comúnmente utilizada para la espectroscopía de absorción atómica es la zona interconal, puesto que es rica en átomos libres, (Rouesac, 2003)

5.5.3 Selectores de longitud de onda

Son los encargados de seleccionar un ancho de banda de longitudes de ondas estrechos con el fin de proporcionar un aumento en la sensibilidad de la medida de la absorbancia en una muestra. Así se obtiene una relación lineal de absorbancia-concentración. En la espectrometría de absorción atómica es necesario eliminar las interferencias producidas por la emisión de radiación en la llama; estas interferencias se eliminan a través de un monocromador.

5.5.4 Detectores de radiación

Son dispositivos que conviertan la energía radiante en señal eléctrica. Un detector de radiación debe poseer una elevada sensibilidad y un rápido tiempo de respuesta.

5.5.5 Registrador o procesador de señal y dispositivos de lectura

Es un dispositivo capaz de amplificar la señal eléctrica del detector; también puede cambiar la señal eléctrica de continua a alterna y viceversa.

5.6 INTERFERENCIAS EN ABSORCIÓN ATÓMICA

En los métodos de espectrometría de absorción atómica se pueden presentar limitaciones o errores de medición debido a interferencias; los tipos de interferencias pueden ser:

- Interferencias químicas
- Interferencias espectrales

5.6.1 Interferencias químicas

Son los tipos de interferencia más comunes en este método instrumental y pueden ser controladas modificando las distintas variables disponibles. Los procesos que ocurren con mayor frecuencia son la formación de compuestos poco volátiles junto con las reacciones de disociación y las de ionización.

Cuando los aniones forman compuestos de baja volatilidad con el analito se registran valores menores de absorbancia. Esto es causado por la disminución en la velocidad de atomización y, a su vez, puede ser controlado por un aumento en la temperatura de la llama o utilizando agente liberadores o cationes que reaccionen con la interferencia y eviten su interacción con el analito.

Para las reacciones de disociación no se puede señalar un comportamiento específico debido a que no se conoce la naturaleza de las reacciones químicas que ocurren en la llama. Estos tipos de interferencias son controlados mediante observaciones modificando la temperatura, flujo y tipos de combustibles.

Cuando se utilizan oxidantes como el óxido nítrico que proporciona una temperatura elevada, ocurren con mayor facilidad las reacciones de ionización donde un átomo o molécula neutra pasa a ser un ion y su electrón. Cuando se utiliza un oxidante como el aire que proporciona temperaturas de llama inferiores, se producen interferencias menores que podrían ser despreciables. Para este tipo de interferencias, la concentración de analito medida es menor, y pueden ser controladas mediante el

suministro de supresores de ionización que generan electrones que llevan de nuevo el ion a un átomo neutro.

5.6.2 Interferencias espectrales

Estos tipos de interferencias ocurren cuando en la muestra se encuentra presente un compuesto que absorbe radiación a la misma longitud de onda que el analito, resultando imposible su resolución por el monocromador. Este proceso es poco frecuente debido a que para que esto ocurra, las separaciones entre las líneas de emisión deben ser menores de $0,01 \text{ \AA}$. Una solución a este problema es cambiar la longitud de onda.

Las interferencias espectrales también ocurren debido a la presencia de productos de combustión que poseen bandas de absorción anchas o partículas que dispersan la radiación. Si esto es producto de la mezcla combustible-oxidante, se realiza una corrección midiendo la absorbancia de un blanco.

5.7 EMISION ATOMICA

Cualquier elemento químico sometido a condiciones de excitación se convierte e emisor, lo que permite su caracterización y determinación. Este método proporciona un análisis cualitativo y cuantitativo de elementos presentes en una muestra.

La radiación proveniente de las emisiones atómicas contiene líneas características de todos o casi todos los elementos de una muestra sin que influya en ello el método utilizado para la atomización de la misma. Una ventaja de este método es que permite determinar varios elementos simultáneamente ya que es una técnica de análisis multielemental.

En este método, se mide la intensidad de radiación para cada elemento a su longitud de onda, a diferencia del método de absorción atómica que mide la absorbancia para cada elemento a una longitud de onda determinada. Este método permite utilizar tanto una detección simultánea como una secuencial. La detección simultánea se apoya en los policromadores mientras que la secuencial se basa en realizar un barrido espectral mientras que la muestra se introduce en el atomizador.

El método de emisión atómica puede emplearse desde concentraciones del 100% hasta partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb), dependiendo de la matriz, del elemento a analizar y del de excitación térmica utilizada.

El instrumental de este método es similar al de absorción atómica, la fuente emisora debe proveer una temperatura muy estable para obtener mejores resultados. La temperatura debe ser lo más constante para limitar los efectos de autoabsorción. Las fuentes más calientes producen una mejor atomización por lo que se prefiere una fuente de plasma a una fuente de llama.

Parece preferible, en todos los casos utilizar absorción atómica en lugar de emisión atómica debido a que los espectros de absorción son más simples que los de emisión. Sin embargo, la matriz en la que se encuentran el analito puede crear interferencias, interacciones químicas e inestabilidad de niveles que se producen a temperaturas elevadas y que dificultan el uso de las medidas de absorbancia.

En este método, la intensidad luminosa es proporcional a la concentración, por lo tanto:

$$I = K * C \quad (5.2)$$

Donde I es la intensidad luminosa, K es una constante y C la concentración del analito.

Esta expresión solo es válida para bajas concentraciones y en ausencia de autoabsorción y de ionización. (Rubinson, 2000)

5.8 ACONDICIONAMIENTO DE MUESTRAS PARA ESPECTROSCOPIA DE LLAMA

Para la realización de este método de análisis instrumental se requiere que la muestra sea disuelta ya sea en un medio acuoso o en cualquier otro disolvente. Esto es necesario debido a que no todas las muestras son líquidas, estas pueden ser también sólidas y por lo tanto requieren de un tratamiento previo para acondicionar la muestra para la atomización. Cuando la muestra es un sólido que no se disuelve en un disolvente, es necesario aplicar a éste condiciones más vigorosas como una digestión, mediante el cual con ayuda de ácidos, bases, agentes oxidantes o enzimas se logra su disolución. (Rubinson, 2000).

6. ARCILLAS BENTONÍICAS

6.1 GENERALIDADES

La bentonita es una arcilla compuesta principalmente por minerales del grupo de las esmectitas con independencia de su génesis y modo de aparición. La bentonita es una roca compuesta por varios minerales de los cuales son las esmectitas las que les proveen sus propiedades características.

Existen distintos tipos de bentonita como los son la cálcica, la sódica y una intermedia. La más normal es la cálcica, la bentonita sódica posee la capacidad de hincharse cuando toma agua mientras que la bentonita cálcica es poco hinchable. El hierro que contiene siempre le da color, aunque existe una bentonita blanca.

La bentonita en su estado natural es una roca blanda con una consistencia similar al caolín, es untuosa, friable y se adhiere fuertemente a la lengua. Su color característico es blanco, puede ser ligeramente amarilla, beige, marrón verdoso e incluso color rosa. Su forma y tamaño son variables. De esto depende el uso y aplicaciones que se le den. Una propiedad particular de estas arcillas es su capacidad de formar suspensiones coloidales, geles y películas plásticas.

El peso específico de la bentonita seca varía en débil proporción según la calidad y origen, oscilando entre 2,7 y 2,8. El peso específico aparente de los productos molidos es sensiblemente inferior, del orden de 1,6 a 1,8. El índice de refracción varía de 1,55 a 1,51.

Debido a las propiedades de estas arcillas, se hacen atractivas para diversos usos y aplicaciones a nivel industrial. La bentonita puede ser utilizada para la fabricación de moldes para fundición, aunque recientemente han sido sustituidas por otros materiales. Un gran uso de estas arcillas, a pesar de los distintos cambios en su formulación son los lodos de perforación.

Gracias a la elevada superficie específica (150-800 m²/g) de la bentonita le confiere una gran capacidad de adsorción e incluso de absorción. Debido a esto se emplea en la decoloración y clarificación de aceites, vinos, cidras y cervezas.

La bentonita constituye una carga muy interesante para los jabones, por su poder emulsificante o por su afinidad por las partículas carbonadas al efecto detergente.

6.2 COMPOSICION Y MINERALOGIA

Las esmectitas son filosilicatos con estructuras 2:1 y pueden ser de composición variable con un tamaño menor de 2 μm . La estructura de los filosilicatos se basa en el apilamiento de planos de iones de oxígenos e hidroxilos. Los oxígenos se unen formando capas de extensión infinita de forma tetraédrica. En el interior de los tetraedros se encuentran los Si^{+4} . Los hidroxilos se agrupan de forma octaédrica y los cationes octaédricos son generalmente Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} o Fe^{+3} y de manera menos frecuente Li^{+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} . La unidad fundamental de la esmectita la forma una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas.

Las capas que componen la esmectita se encuentran separadas por cationes débilmente hidratados como Ca, Mg y Na que compensan las cargas negativas resultantes de las sustituciones isomórficas. La presencia de esta superficie interlamina y la débil carga en la misma es característica de este mineral.

6.3 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

Las importantes aplicaciones industriales radican en las propiedades fisicoquímicas y estas provienen del tamaño de partícula, su morfología y las sustituciones isomórficas. Debido a estos factores la bentonita presenta una elevada área superficial y la gran cantidad de superficie activa.

Estas propiedades permiten a la bentonita interactuar con diversas sustancias en especial con compuestos polares, por lo que tienen un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido-líquido desarrollando propiedades viscoplásticas en suspensiones acuosas.

La existencia de cargas en las láminas se compensa por la entrada en el espacio interlamina de cationes débilmente ligados y con un estado variable de hidratación que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes.

La hidratación y deshidratación de la superficie interlamina son propiedades importantes para los diferentes usos industriales de la bentonita.

En ciertas bentonitas se aprecian aumentos de 10 a 20 veces el volumen, siendo los más comunes entre 12 y 15 veces. En buenas calidades comerciales se logra una absorción por la bentonita de 5 a 6 veces su peso en agua. La absorción de agua en el espacio interlamina produce la separación

de láminas dando lugar al hinchamiento. A medida que estas capas se intercalan y la separación entre láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostáticas. Si el catión interlaminar es el sodio la capacidad de hinchamiento es mayor pudiendo llegar a producirse la disociación de cristales individuales de esmectitas, alcanzando el mejor desarrollo de propiedades coloidales.

Las esmectitas son eminentemente viscoplásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una especie de envoltura sobre las partículas laminares de esmectita, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

6.4 TRATAMIENTOS QUE MEJORAN LA CALIDAD DE LAS BENTONITAS

Las bentonitas pueden ser sometidas a procesos físicos y químicos que mejoraran las propiedades y optimizaran su uso industrial.

El tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica generando una sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo que produce un incremento en la superficie específica, la capacidad de intercambio iónico, la polaridad de la partícula y la actividad catalítica lo que dará a lugar diferentes productos con diversas propiedades.

El tratamiento ácido permite la eliminación de carbonatos y demás impurezas como óxidos que se encuentran de forma natural en las arcillas. De estos ataques ácidos se obtiene la formación de centros ácidos lo cual convierte a la bentonita en materia potencial para ser empleada en adsorción.

Mediante el proceso de activación, los protones atacan los grupos hidroxilos de las capas internas de la estructura laminar, esto a su vez, produce la eliminación de los cationes metálicos de los sitios octaédricos generando un nuevo poro en la estructura de la arcilla (Tuesta, E. y col. 2005).

También se puede efectuar una activación sódica sobre bentonitas cálcicas, tratándolas con carbonato de calcio para obtener bentonitas sódicas. Si los cationes inorgánicos son sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga la arcilla presentará afinidad por moléculas orgánicas, a estas bentonitas se les denomina arcilla organofílica y tienen importantes aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos. Las arcillas naturales son organofóbicas (Alemdar, 2005).

7. ORGANOCOMPUESTOS

Las arcillas en estado natural son hidrofílicas, por lo tanto se hace necesario reducir su polaridad de manera que mejore su compatibilidad por los compuestos orgánicos. Estos cambios son realizados generalmente por una reacción de intercambio iónico entre los cationes alcalinos situados en la matriz de la arcilla y moléculas orgánicas cationicas. La importancia en la modificación de la superficie de estas arcillas radica principalmente en expandir el espaciado interlaminar permitiendo el ingreso de moléculas orgánicas a la matriz de la arcilla. Esta modificación también mejora la miscibilidad de la arcilla en solventes orgánicos. A estas arcillas modificadas se les denomina organocompuestos (Feng Zhao y col, 2009).

En la actualidad, muchas investigaciones se han centrado en las arcillas bentoníticas y en sus aplicaciones. Esto se debe a su capacidad de intercambiar cationes y a su gran habilidad de hinchamiento. Se ha obtenido mucha información desde las publicaciones de Jordon (1949) quien publicó "Organophilic bentonites. I. Swelling organic liquids" el cual promueve la idea de purificar aguas de desecho contaminadas mediante el uso de estas arcillas.

En 1985, las investigaciones de Wolfe demostraron que la montmorilonita también puede actuar como adsorbente de compuestos orgánicos. Estas investigaciones se realizaron removiendo contaminantes orgánicos en el agua como fenol, benceno, tolueno, butanol, entre otros. Estas aguas fueron tratadas con organocompuestos preparados a partir de aminas primarias como propilamonio, dodecilamonio y dodecildiamonio.

Los organocompuestos se preparan a partir de la modificación de la bentonita con aminas cuaternarias; las aminas son un tipo de surfactante que presentan un ion nitrógeno que se encuentra ubicado al final de la cadena y es denominado como la cabeza hidrofílica. Esta cabeza se encuentra cargada positivamente. El intercambio iónico ocurre por la sustitución de metales alcalinos como el sodio o calcio por la cabeza catiónica de la amina. Las aminas más frecuentemente empleadas son las de cadena larga, de 12 a 18 átomos de carbonos y, una vez cubierto un 30% de la superficie de la arcilla, esta se vuelve hidrofóbica u organofílica (Feng Zhao y col, 2009).

El principal componente de un organocompuesto es la arcilla bentonítica. Esta arcilla es una ceniza volcánica alterada químicamente compuesta principalmente de la arcilla mineral montmorilonita. Esta arcilla, en estado natural puede absorber más de siete veces su peso en agua. Una

vez tratada la arcilla puede absorber de un 5 a un 10% en peso de agua pero alcanza de un 40 a un 70% de su peso en aceite.

Una vez modificadas, al ser introducidas en el agua, las aminas de la arcilla se activan y se extienden perpendicularmente sobre la superficie de la misma. Un ion cloro o bromo se adsorbe a la cadena carbonada. Una vez que el sodio abandona la matriz, este se une al ion cloro lo que forma una sal la cual es removida. El resultado es un surfactante neutral con una base sólida la cual es el organocompuesto (Internet <http://www.aquatechnologies.com>).

www.bdigital.ula.ve

8. ANTECEDENTES

El uso de partículas coloidales en la estabilización de emulsiones, ha sido un tema que ha venido tomando cada vez más fuerza a través de los últimos años, debido a los descubrimientos de ciertas ventajas que poseen estas partículas sobre otros estabilizantes de emulsiones para algunas aplicaciones muy específicas, como fabricación y mejoramiento de lodos de perforación, preparación de cosméticos y tratamiento de aguas entre otros.

El pionero en el descubrimiento de estas propiedades estabilizadoras de emulsiones de las partículas sólidas finamente divididas, fue Percival Spencer Umfreville Pickering en el año de 1907, trabajando con sistemas agua, aceite y partículas (Tambe y Sharma, 1993).

El interés que despertó este descubrimiento llevó a la continuación de los estudios en el campo. Una de las primeras conclusiones interesantes obtenidas fue que no todos los sistemas eran satisfactoriamente estabilizados por partículas, en algunos casos la estabilización fallaba. Briggs en el año 1921 luego de observar el fenómeno, concluyó que para que la estabilización fuese exitosa, las partículas deben tener la energía suficiente para poder llegar a la interfase y formar la película estabilizadora que evita la coalescencia (Tambe y Sharma, 1993).

Otro hecho curioso que se encontró fue que no todas las partículas estabilizaban el mismo tipo de emulsiones, algunas estabilizaban emulsiones aceite en agua (O/W) y otras agua en aceite (W/O). Finkle en el año 1923 al percatarse de esta particularidad logró determinar que el tipo de emulsión formada dependía de la mojabilidad de la partícula, concluyendo que partículas hidrofílicas estabilizan emulsiones O/W mientras que las hidrofóbicas estabilizan emulsiones W/O.

Otra observación importante surgió de la mano de Shulman y Leja en 1954, quienes notaron que existía una influencia en la estabilización de emulsiones y el tamaño de la partícula. Ellos usaron partículas de sulfato de bario de distintos tamaños y encontraron que aquellas que tenían un diámetro de 1 μm permitían la formación de emulsiones estables, mientras que las que alcanzaban ya un diámetro de 10 μm no lo hacían satisfactoriamente (Tambe y Sharma, 1994).

Sobre el mecanismo por el cual ocurre la estabilización de las suspoemulsiones han surgido varias conclusiones basadas en trabajos realizados por distintos autores.

En el año de 1983, Trados y Vincent trabajaron con sistemas en equilibrio agua, aceite y sólidos y notaron que cuando el ángulo de contacto, medido al equilibrio, se encuentra cercano a los 90°, medidos respecto a la fase acuosa; las partículas tienden a permanecer en la interface. Para que la emulsión se destruya se hace necesario que las partículas se muevan un poco más hacia una de las fases, lo que representa una cantidad de energía adicional que funge como un impedimento a la coalescencia de la fase interna y por ende un mecanismo de estabilización de la suspoemulsión.

Gelot y colaboradores en 1984, trabajaron en estabilización de emulsiones de tolueno y agua, utilizando como partículas bentonita, caolinita y carbón negro. Consiguieron que las emulsiones más estables eran aquellas preparadas con la bentonita, ya que esta se hincha y adquiere una forma gelatinosa que impide la coalescencia de las gotas, mientras que la caolinita permanece en forma cristalina y no lo hace tan efectivamente.

En el año de 1985, Levine y Sanford determinan que existe una relación directa entre la energía de adsorción de las partículas en interfase con la interacción entre las partículas y las gotas, y también con un efecto entrópico producido por el movimiento Browniano (Tambe y Sharma, 1994).

Otro trabajo en este campo es el de Denkov en 1992, quien propuso que la estabilización de las suspoemulsiones se lograba por la presión capilar que se genera en el proceso de deformación de la interfase líquida alrededor de las partículas adsorbidas.

Tambe y Sharma en el año 1983 concluyen que las suspoemulsiones son estabilizadas debido al impedimento estérico entre gotas que proporcionan las partículas adsorbidas y por el aumento de la viscosidad aparente en la interfase. También comprobaron que la presencia de iones inorgánicos puede modificar tanto el tipo de emulsión formada como la estabilidad de la misma. También observaron que la concentración de partículas, su mojabilidad y el pH de la fase acuosa pueden tener un efecto similar.

En la Universidad de Los Andes, se han llevado a cabo también estudios en el campo de las suspoemulsiones.

En el año 2000, Zambrano estudió distintos sistemas surfactante, aceite y agua y les adicióno arcillas organofílicas, notando que la presencia de estas producía un aumento considerable en la estabilidad de las emulsiones.

Moreno en el 2003 evaluó el efecto que tiene sobre las suspensiones de bentonita en soluciones acuosas de diferentes surfactantes la formulación fisicoquímica de las mismas, centrándose en observar la estabilidad a distintas temperaturas y el comportamiento reológico en estado estacionario y dinámico. Moreno concluyó que a medida que la salinidad de las soluciones aumenta disminuye su estabilidad, así como también que el aumento del contenido de sólidos produce de igual forma un aumento en la viscosidad y que la viscosidad disminuye cuando la concentración del electrolito es menor.

En el año 2004, Bustamante evaluó el efecto de la formulación sobre distintas propiedades de las suspoemulsiones como: Estabilidad, tamaño de las partículas y las propiedades cinéticas, eléctricas y reológicas. Encontró que la estabilidad de las suspensiones aumenta a medida que lo hace su potencial Z por un aumento de la doble capa. Bustamante también realizó una determinación cualitativa de la bentonita mediante la realización de una marcha analítica.

Porras en el año 2007 evaluó el efecto de la mojabilidad de la bentonita sobre el tipo de emulsiones obtenidas así como el de la concentración de sal, concluyendo que la presencia de sal estabiliza emulsiones O/W en presencia de bentonita no actúa como un agente modificador de la mojabilidad de la bentonita y solo afecta la estabilidad de las emulsiones. También concluyó que el ácido esteárico si actúa como agente modificador de la mojabilidad de la bentonita ya que dependiendo de la concentración del mismo se obtenían emulsiones O/W o W/O.

9. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

9.1 REACTIVOS Y SUSTANCIAS

Se utilizaron dos muestras de arcilla bentonítica, una purificada según el procedimiento descrito por Alemdar (2005) y la otra sin tratamiento alguno.

Para la digestión ácida de las muestras de bentonita purificada y no purificada se utilizó ácido nítrico al 65%, ácido clorhídrico concentrado al 37% y peróxido de hidrógeno al 35%. Todos provienen de la casa fabricante Riedel-De Haem.

Para la obtención de las curvas de adición estándar del sodio, se preparó una solución patrón con cloruro de sodio de alta pureza y con un máximo de 0,00002% de aluminio, manufacturado por Riedel-De Haem.

Para la preparación de los sistemas al equilibrio se utilizaron dos tipos de arcilla bentonítica, una purificada según el procedimiento descrito por Alemdar (2005) y la otra sin tratamiento alguno. A su vez se utilizó agua destilada y como fase orgánica se utilizó parafina Disquifar de la casa fabricante VASSA USP y aceite de soya. Como electrolito se utilizó cloruro de sodio proveniente de la casa fabricante Riedel-De Haem.

9.2 MATERIALES Y EQUIPOS

El material de vidrio empleado para la digestión ácida consistió en dos balones de digestión de 100 ml, uno para cada muestra. Las mediciones de los volúmenes añadidos de ácido se realizaron en pipetas graduadas de 10 ml. El equipo de digestión se completó con condensadores de bola para obtener un reflujo total y evitar las pérdidas por vaporización al momento de la adición del ácido. Como material adicional se utilizaron vidrios de reloj, embudos, balones aforados, termómetros y un equipo de filtrado por succión.

Para la determinación de las curvas de calibración se utilizaron 5 balones aforados de 100 ml, pipetas de 2, 5 y 10ml y como material de ayuda se utilizaron espátulas, propipetas, vasos de precipitado, buretas, balones de 1000 ml, entre otros.

Las mediciones de masas se realizaron en la balanza analítica marca Denver, modelo APX-200 como la que se muestra en la figura 9.1.



Figura 9.1 Balanza analítica usada

El calentamiento fue proporcionado por mantas marca Simerstat Universal y la determinación de la composición de la muestra se realizó mediante el uso de un espectrofotómetro (spectr AA) marca Varian, modelo 55B como el mostrado en la figura 9.2.



Figura 9.2 Equipo de espectroscopía de llama

A su vez, con la finalidad de analizar los mecanismos de estabilización de los dos tipos de bentonita, se realizó una microscopía de la fase emulsionada obtenidas para cada sistema al equilibrio. El equipo utilizado fue un microscopio Nikon Eclipse E600 con cámara digital Nikon DXM 1200.

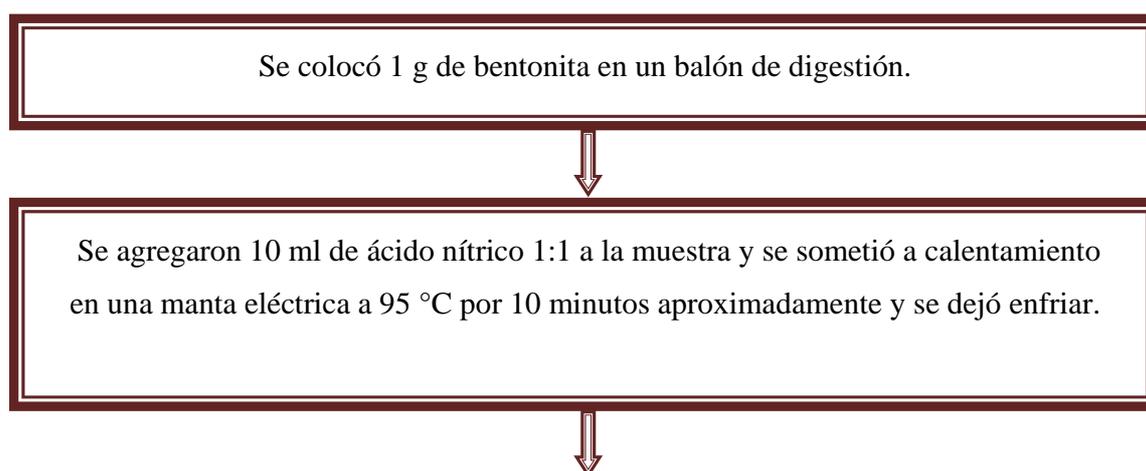
El material de vidrio empleado para la preparación de los sistemas fueron tubos de ensayo de 50 ml; se utilizaron 10 tubos de ensayo por cada barrido. Las mediciones de los volúmenes añadidos se realizaron mediante el uso de buretas de 50 ml para el aceite y la parafina y de 25 ml para la solución salina. Una vez preparados los sistemas, estos fueron sometidos a agitación en un Vari-Mix durante 24 horas. La conductividad de los sistemas se determinó con un conductímetro Konduktometer E-527 de la casa fabricante Metrohm Herisau.

9.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el análisis de la composición química de la bentonita, por ser esta una matriz sólida, es necesario acondicionarla, de modo tal que permita su análisis a través de un equipo de absorción atómica. Dicho acondicionamiento consistió en una digestión ácida cuyo procedimiento se expone más adelante. Este método es una fuerte digestión ácida que extrae, de la red cristalina de la bentonita, los elementos presentes en estructuras de silicatos como el sodio, metal de interés para este estudio.

9.3.1 Digestión ácida

Se realizó la digestión ácida de dos muestras, para la bentonita purificada y para la no purificada, procediendo de igual manera para ambas. Para dicha digestión, se siguió el protocolo de digestión ácida de matrices sólidas avalado por la Environmental Protection Agency (EPA) (véase anexo A). Los pasos se detallan a continuación y se realizaron para cada bentonita por separado:



Se agregaron 5 ml de HNO_3 concentrado; se agitó durante 30 minutos y se observó la formación o no de humos marrones. De ocurrir la formación de estos era necesaria otra adición del ácido hasta que no se observara el fenómeno.

Se calentó a $95\text{ }^\circ\text{C}$ sin ebullición por dos horas hasta dejar aproximadamente 5 ml de líquido remanente y se dejó enfriar.

Se agregaron 2 ml de agua destilada y 3 ml de peróxido de hidrógeno al 36 %. Se colocó de nuevo en la plancha de calentamiento hasta observar efervescencia, la cual verifica la reacción del peróxido. Se calentó hasta que la efervescencia cesó.

Se agregaron alícuotas de 1 ml de peróxido a cada muestra y se calentó para ver si ocurría efervescencia de nuevo. Esto se repitió hasta que la efervescencia no se observó, lo cual tomó 6 alícuotas para cada muestra y se dejó enfriar.

Se calentó hasta $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas para secar la muestra sin ebullición, dejando un líquido remanente de aproximadamente 5 ml.

Se añadieron 10 ml de ácido clorhídrico concentrado con calentamiento a $95\text{ }^\circ\text{C}$ y agitación constante durante 15 minutos.

Se dejó enfriar la muestra y se procedió al filtrado. El filtrado se recogió en balones aforados de 100 ml cada uno, se enrasó y se refrigeró para su posterior análisis.

9.3.2 Obtención de la curva de calibración para el sodio y determinación de la concentración de sodio en las muestras problema

La solución patrón de sodio se preparó pesando 0,1271 g de sal de cloruro de sodio y se diluyó hasta el aforo de un balón de 100 ml con la solución del cloruro de potasio. La concentración de la solución resultante fue de 500 ppm en sodio.

A partir de la solución madre de 500 ppm, se preparó una solución de NaCl de 10 ppm, con la cual se elaboraron las distintas soluciones para construir la curva de calibración por el método de adición estándar para cada tipo de arcilla.

A cada balón de 100 ml se le añadieron 20 ml de muestra problema y volúmenes de solución patrón de 0, 20, 40, 60 y 80 ml y se enrasaron con agua destilada hasta 100 ml. Se midió la intensidad de emisión de cada una de las muestras en el equipo y se construyeron las curvas de calibración

9.3.3 Sistemas al equilibrio agua -aceite-bentonita.

Se prepararon sistemas al equilibrio en proporción 70% agua y 30% fase orgánica con 0,5% en peso de bentonita con base en el sistema global. Estos sistemas consistieron en la realización de barridos de salinidad modificando el tipo de fase orgánica y el tipo de bentonita. El barrido de salinidad se realizó en proporción geométrica desde 0,015% hasta 3,744% en peso del electrolito.

Se realizaron las diluciones necesarias para el barrido a partir de una solución patrón de NaCl al 3,744%. Para cada tubo primero se agregó la cantidad necesaria de bentonita, luego la solución salina y por último la fase orgánica.

Cada sistema fue sometido a agitación constante durante 24 horas y luego se permitió que alcanzaran el equilibrio en aproximadamente 72 horas.

9.3.4 Medición de la conductividad de los sistemas

A cada sistema al equilibrio se le midió la conductividad en un conductímetro Konduktometer E-527 con precisión de $\pm 0,02$ mS. Se agitó cada tubo de ensayo y luego su contenido se vertió en un vaso de precipitado el cual contenía un agitador magnético. Con el sistema en agitación, se introdujo el electrodo y se determinó la conductancia del sistema. El equipo consta de varias escalas de medidas; la escala adecuada se seleccionaba de acuerdo al comportamiento del medidor.

En la figura 9.3 se presentan los resultados obtenidos para los sistemas preparados con aceite de soya. Los altos valores de conductividad corresponden a emulsiones con fase externa agua. A medida que aumenta la concentración de NaCl se observa de igual forma un aumento en el valor de conductividad debido a una mayor cantidad de iones presentes en la fase acuosa.

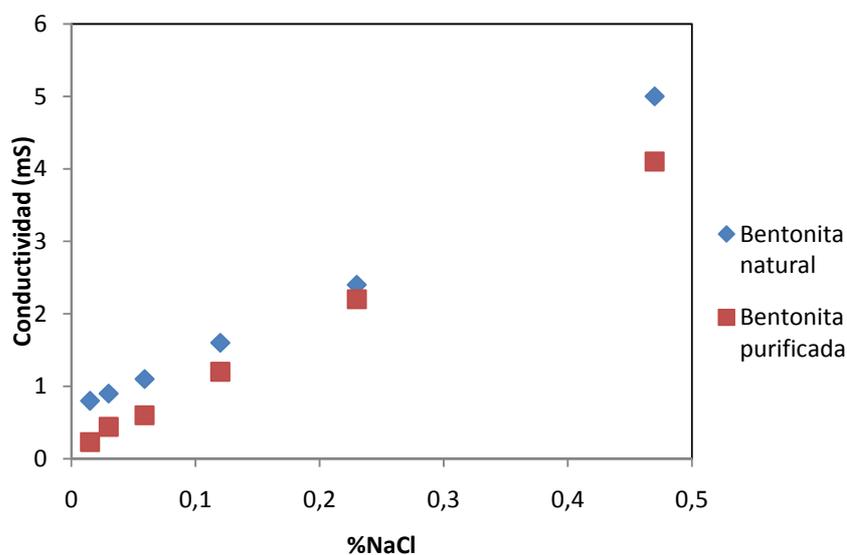


Figura 9.3. Medidas de conductividad de los sistemas preparados.

10. RESULTADOS Y DISCUSION

10.1 DIGESTION ACIDA

Siguiendo la metodología de la norma usada para la digestión acida, se agregó el ácido nítrico 1:1 a cada muestra de bentonita y se observó la formación de humos marrones durante el calentamiento. La presencia de dichos humos ocurre por la reacción de ataque del ácido sobre la red de silicatos de la bentonita, lo cual produce la liberación de los componentes que se desean analizar de dicha red. Ambas muestras respondieron de igual forma al ataque realizado con ácido nítrico.

Una posterior adición de ácido nítrico se realizó para verificar que la reacción del ácido había sido completa. Dichas adiciones no vinieron acompañadas por la formación de humos marrones, lo que significa que se había llevado a cabo completamente la liberación de los componentes de la red de silicatos.

Luego de que los componentes se encuentran en solución, los podemos dividir en dos grupos, los que tienen elementos a analizar y los que no. Los del primer grupo es necesario llevarlos a su forma iónica para su posterior análisis y los del segundo grupo se deben eliminar para evitar su interferencia.

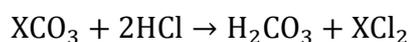
Se procedió a la adición de peróxido de hidrógeno a las muestras de digestión y se observó una efervescencia en el seno de ambas soluciones. Dicha efervescencia es producto de la oxidación de la materia orgánica que se encuentra en la bentonita y que forma parte del grupo de compuestos que hay que desechar.

Para este paso se observó una diferencia en el comportamiento de ambas muestras ante el ataque del peróxido. La que contenía la bentonita no purificada, mostraba una efervescencia más vigorosa que la de la bentonita purificada. Este comportamiento era de esperarse debido a que el proceso de purificación de bentonita cuenta en sus pasos con una oxidación de materia orgánica; es decir, la bentonita purificada ya había sido tratada anteriormente con peróxido de hidrógeno, lo que en su momento redujo al máximo la presencia de materia orgánica y esto se verificó con la efervescencia menos vigorosa.

Al agregar alícuotas de peróxido de hidrógeno a las muestras para determinar la total reducción de la materia orgánica, fue necesario añadir 6 alícuotas a la muestra de bentonita no purificada, para

observar que se detenía la efervescencia, mientras que para la purificada con 3 alícuotas fue suficiente. La explicación a esta diferencia es la misma que para la diferencia observada en la adición inicial ya mencionada.

El paso final consistió en añadir ácido clorhídrico a las muestras. Cuando se agregó dicho ácido, se observó un burbujeo en el seno de la solución y un desprendimiento de vapores. Esto se debe al ataque del ácido sobre los carbonatos liberados de la red de silicatos, con la finalidad de extraer los metales del compuesto para poder convertirlos a su forma iónica y así analizarlos posteriormente. Entonces los carbonatos formarían parte del grupo de los compuestos que tienen elementos a analizar. La reacción de eliminación de los carbonatos se presenta a continuación:



Donde X representa un metal.

Luego de finalizada la digestión se obtuvieron como producto, dos soluciones de 100 ml que contienen los metales que se desean analizar por espectroscopia de llama. No se observaron diferencias apreciables en la apariencia de las soluciones finales. En la figura 10.1 se observa una foto de las muestras obtenidas.



Figura 10.1 Muestras obtenidas luego de la digestión acida para bentonita purificada (izquierda) y no purificada (derecha).

10.2 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SODIO EN LA BENTONITA.

La determinación de la concentración de sodio en las muestras se realizó por la técnica de análisis instrumental de emisión de llama. Para ello se usó como combustible acetileno y como oxidante se usó aire. Con esta mezcla se puede llegar a obtener una temperatura de análisis entre 2100°C y 2400°C.

Fue necesario en primer lugar, realizar la curva de calibración, por el método de adición estándar, para el combustible y oxidante mencionados anteriormente, para ambas arcillas comparadas. Para ello se midió la intensidad de emisión (I) de las muestras patrones construidas a distintas concentraciones con el equipo y se llevó a una gráfica de intensidad de emisión (I) versus volumen de patrón de sodio añadido (V_s) en ml. La muestra con bentonita purificada se nombrará muestra A y la no purificada muestra B.

Los valores de emisión obtenidos para cada muestra se resumen en la tabla 10.1.

Tabla 10.1 Valores de emisión para la curva de calibración

Vpatrón (ml)	I_A	I_B
0	0,285	0,141
20	0,349	0,192
40	0,451	0,249
60	0,498	0,269
80	0,565	0,322

Al graficar estos valores, se obtuvo un comportamiento lineal, como reporta la bibliografía. En la figura 10.2 se observa la gráfica obtenida para las mediciones.

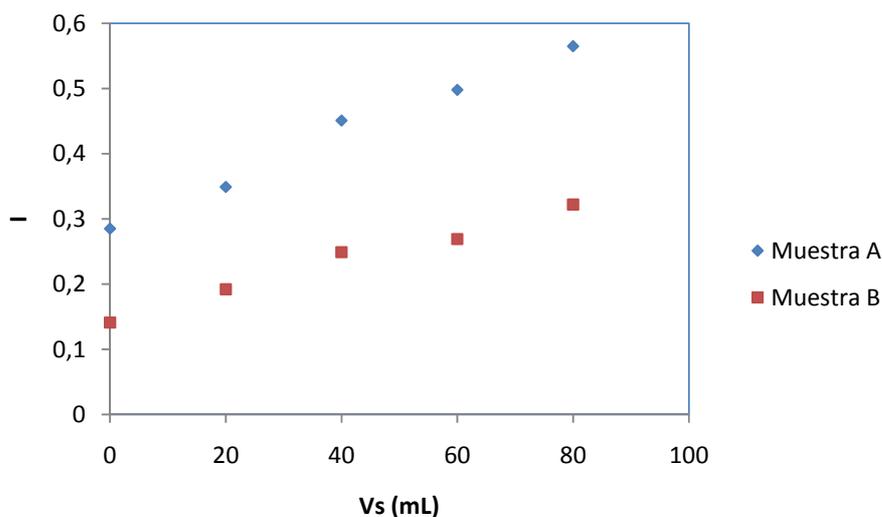


Figura 10.2 Curva de calibración para la determinación del contenido de sodio de las muestras

Con la finalidad de determinar la concentración de sodio de las muestras problema se realizó una regresión lineal de los datos de la curva de calibración. La finalidad de ello es obtener la ecuación de la recta que relaciona ambas magnitudes. Dicha regresión se muestra en la figura 10.3.

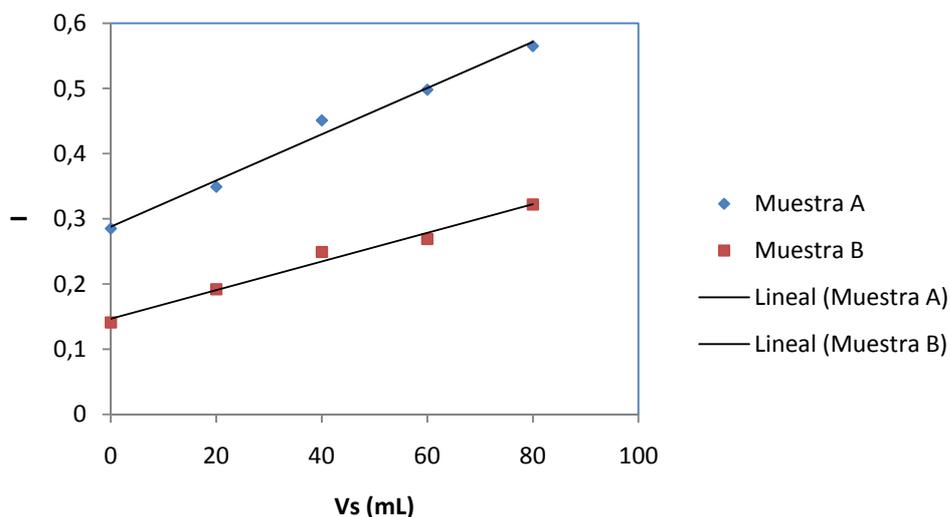


Figura 10.3 Regresión lineal de los datos de las curvas de calibración.

Para dichas regresiones, se obtuvieron las siguientes ecuaciones matemáticas:

$$I = 0,0035 \cdot Vs + 02878 \quad \text{Ec. 10.1 Muestra A}$$

$$I = 0,0022 \cdot Vs + 01468 \quad \text{Ec. 10.2 Muestra B}$$

El parámetro R^2 para estas regresiones lineales fueron 0,9881 y 0,983 para la muestra A y B respectivamente; lo que verifica que la aproximación a la línea recta es satisfactoria.

Hubo que hacer diluciones de las muestras problema para que entrarán los valores de intensidad en el rango de la grafica. Para la muestra A se tomaron 10 ml de la digestión y se diluyeron hasta 100 ml con agua destilada y para la muestra B la dilución consistió en tomar 20 ml de la digestión y diluir hasta 100 ml. Con estas diluciones se construyeron los patrones de la curva de calibración

Con las ecuaciones 10.1 y 10.2, se determinó la concentración de sodio de la muestra A y de la B, luego de devolver las diluciones hechas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.2.

Tabla 10.2 Concentración de sodio de las muestras problema

	[Na] ppm
Muestra A	411,14
Muestra B	181,82

Estos valores representan la cantidad de sodio que se encontraba en la muestra inicial de bentonita tomada, la cual fue 1 g. Se determinó entonces con esto, la concentración de sodio en las bentonitas y se obtuvo lo que se resume en la tabla 10.3

Tabla 10.3 Composición en peso de sodio de las bentonitas analizadas

	%Na
Bentonita Purificada	4,11
Bentonita sin purificar	1,81

De la tabla 10.3 se puede extraer que la bentonita purificada tiene un mayor contenido de sodio que la no purificada. Este resultado era el esperado ya que el método de purificación de bentonita

descrito por Alemdar, 2005, busca alcanzar la sustitución sódica de la bentonita, aumentando por consiguiente su composición en peso en este metal.

10.3 ESTUDIO DE SISTEMAS AL EQUILIBRIO ACEITE – AGUA – BENTONITA EN PRESENCIA DE UN ELECTROLITO.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los sistemas preparados con bentonita purificada y sin purificar, tanto para el aceite de soya como para la parafina. Estas fases orgánicas difieren en su polaridad debido a la naturaleza de sus constituyentes, siendo el aceite de soya más polar que la parafina. Todos los sistemas contienen 30 % de aceite, 0,5 % de arcilla, la sal en concentración variable y agua.

10.3.1 Sistema parafina – agua – bentonita purificada con composición variable de NaCl al equilibrio

En la figura 10.4 se puede observar el mapa de comportamiento de fases al equilibrio para este sistema. Aquí se pueden observar cuatro fases; aceite libre, agua libre, suspensión de bentonita en agua y un sedimento de bentonita.

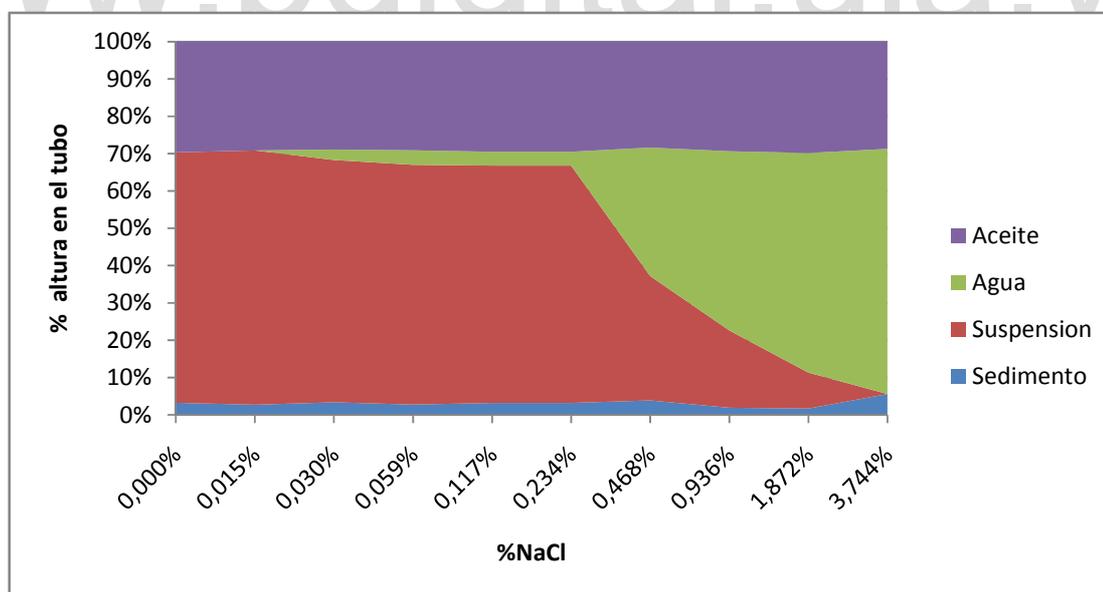


Figura 10.4. Mapa de comportamiento de fases al equilibrio para el sistema parafina – agua – bentonita purificada.

En este mapa se puede observar que la zona constituida por la parafina que se separa, permanece prácticamente invariable en tamaño para cualquier contenido de electrolito del sistema (cerca del 30 % del volumen total, correspondiente a virtualmente toda la proporción de aceite añadido). Es de resaltar a partir de lo mencionado, que no se pudo estabilizar una emulsión en este sistema para ninguna concentración de NaCl. Durante la preparación del mismo, se observó que una vez que se desmontaban los recipientes con los sistemas del agitador, las gotas formadas de fase dispersa colapsaban en forma inmediata con la consecuente separación total de las fases, en tiempos muy cortos. Esto es indicativo de que la bentonita no se ubica en la interfase para este sistema; las partículas migran por completo al agua y, por ende, se produce el colapso de la emulsión. La bentonita sódica presenta un mayor espacio interlamilar que la bentonita cálcica (Gutarra, 2005) lo que favorece la entrada de las moléculas de la fase orgánica a este espacio; sin embargo, para que dichas moléculas permanezcan adsorbidas entre las láminas es necesario que sean compatibles con la bentonita, ya sea por afinidad polar o electrostática (Lee y col., 2002; Zhao y col., 2009). Esta fase orgánica no presenta ningún tipo de afinidad ya que es una parafina lineal, completamente apolar y carente de carga. Es por ello que la bentonita no se ve modificada y se ubica en la fase acuosa con el consecuente colapso de la emulsión.

Para la zona acuosa, se tiene que se forma una suspensión estable en el tiempo para contenidos de sal añadidos comprendidos entre 0 y 0,23 %. Luego de este último valor, la estabilidad decrece rápidamente hasta hacerse completamente inestable para el mayor contenido de sal estudiado, 3,7 %. El valor de concentración de electrolito al que se comienza a desestabilizar la suspensión es un poco mayor al valor de la concentración crítica de coagulación (CCC) esperado para una suspensión de bentonita sódica al 0,5 % el cual es de 0,1 % (García-García y col., 2007; García-García y col., 2009). Sin embargo, se observa que el porcentaje de bentonita en la suspensión debería ser un poco mayor a 0,5 % ya que este se calcula con base en el sistema total y no sólo a la fase acuosa. Si se parte del supuesto de que toda la bentonita se encuentra en el agua, la suspensión presentaría un porcentaje de bentonita de 0,7 % y, por ende, se espera que también sea mayor el valor de la CCC; es decir, de la cantidad de sal requerida para la coagulación.

La cantidad de sedimento encontrado es prácticamente la misma para cualquier contenido de sal y se ubica en el orden de 3,16 % de la altura de tubo del sistema. Esto puede representar en general la

fracción de la bentonita que presenta el tamaño más grande y que se deposita bajo efecto de la gravedad en el fondo de los tubos.

En la figura 10.5 se encuentra una fotografía de los sistemas una vez que se alcanzó la separación al equilibrio.



Figura 10.5. Separación de fases al equilibrio para el sistema parafina – agua – bentonita purificada.

10.3.2. Sistema parafina – agua – bentonita natural con composición variable de NaCl al equilibrio

Para este sistema se consigue la formación de cinco fases; aceite libre, agua libre, suspensión de bentonita en agua, sedimento de bentonita y adicionalmente se consigue la formación de una cierta cantidad de emulsión para varias cantidades de electrolito en el sistema. Esto se puede apreciar en la figura 10.6

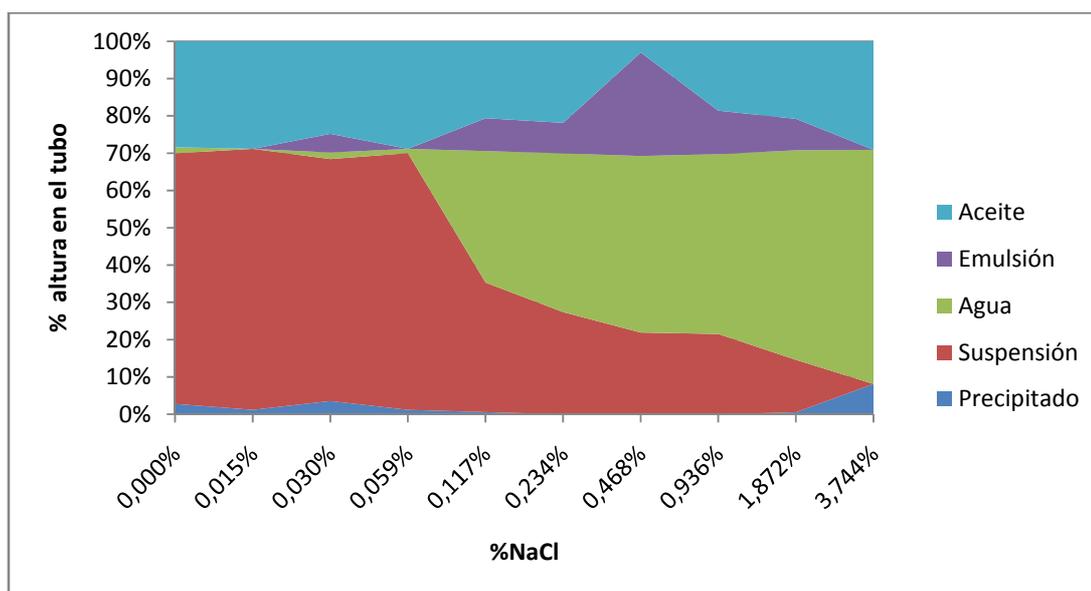


Figura 10.6. Mapa de comportamiento de fases al equilibrio para el sistema parafina – agua – bentonita natural.

La zona del aceite se ve disminuida para los porcentajes de sal en los que se encontró una mayor cantidad de emulsión. La emulsión obtenida fue muy poca en volumen y de tamaño de gota muy grande, la cual tenía una apariencia de espuma envejecida.

Este sistema también presentó un rápido colapso de las gotas de fase dispersa obtenidas durante la agitación una vez que esta cesaba. Sin embargo, en este caso el colapso no fue total para todos los contenidos de electrolito. La factibilidad de formación de emulsión para estos sistemas se puede atribuir al hecho de que esta bentonita no fue sometida al mismo proceso de eliminación de compuestos orgánicos naturales presentes, al que fue sometida la bentonita del sistema anterior. La presencia de estos compuestos puede haber hecho a esta bentonita más lipofílica y favorecer su ubicación en la interfase. Sin embargo, la poca cantidad de emulsión formada y su gran tamaño de gota muestra que la cantidad de estos compuestos orgánicos en la bentonita natural debe ser baja, ya que no hay mucha bentonita ubicada en la interfase y la interacción entre la bentonita y la parafina continúa siendo pobre.

El comportamiento de las zonas inferiores nos muestra la existencia de una suspensión estable de la bentonita en agua hasta un porcentaje de 0,059 %, para luego decrecer rápidamente hasta desaparecer para el máximo contenido de sal. El colapso de la suspensión a valores inferiores de concentración de NaCl comparados con el sistema anterior, e incluso inferiores al reportado por otros

autores, puede atribuirse al hecho de que si aquí hay presencia de bentonita en la interfase de las gotas de emulsión formada, la relación bentonita/agua es menor que en el sistema anterior con la consecuente reducción de la cantidad de electrolito que colapsa la suspensión (García-García y col., 2007; García-García y col., 2009).

La zona comprendida por el precipitado es variable en porcentaje, notándose para algunos contenidos de sal, que no se obtuvo precipitado alguno. La bentonita usada en este sistema fue tamizada dos veces, lo que pudo haber originado partículas de tamaño muy pequeño y uniforme que se dispersan muy bien en el agua. La bentonita del sistema anterior fue tamizada igualmente dos veces pero luego fue purificada y molida sin tamizarla luego, resultando en agregados de tamaño más grande que son los que se depositan en el fondo de los tubos del sistema anterior.

Otra posible explicación a este fenómeno lo constituye la posibilidad de que las partículas mas grandes de bentonita hayan sido retenidas por las películas de las gotas de emulsión, ya que se puede observar que las concentraciones de sal para las cuales no se tiene presencia de precipitado, corresponden de igual forma a aquellas a las que se encuentra la mayor cantidad de emulsión formada.

En la figura 10.7 se encuentra una fotografía de este sistema al equilibrio.



Figura 10.7. Separación de fases al equilibrio para el sistema parafina – agua – bentonita natural.

De la figura 10.7 se puede extraer un comportamiento adicional en la zona constituida por la suspensión. Se observa del tubo 1 al 4 un hinchamiento de la suspensión y luego una reducción gradual a medida que aumenta la concentración de sal. El fenómeno que sucede en estos primeros tubos es la sustitución por iones sodio de los iones de calcio presentes en la bentonita natural. Esto permite un mayor hinchamiento de la bentonita por aumento del espacio interlaminar y una mejor dispersión de la misma por aumento de la repulsión electrostática entre las superficies cargadas. Luego, a partir del tubo 4, la bentonita ha sido mayoritariamente sustituida por el sodio y una adición posterior de sal ocasiona la disminución del espesor de la doble capa eléctrica y, por ende, la reducción de la repulsión, dando el consecuente colapso de la suspensión.

10.3.3. Sistema aceite de soya – agua – bentonita purificada con composición variable de NaCl al equilibrio

El tercer sistema estudiado consistió en cambiar la fase orgánica por aceite de soya, utilizando bentonita purificada. Los resultados obtenidos al equilibrio se resumen en el diagrama mostrado en la figura 10.8.

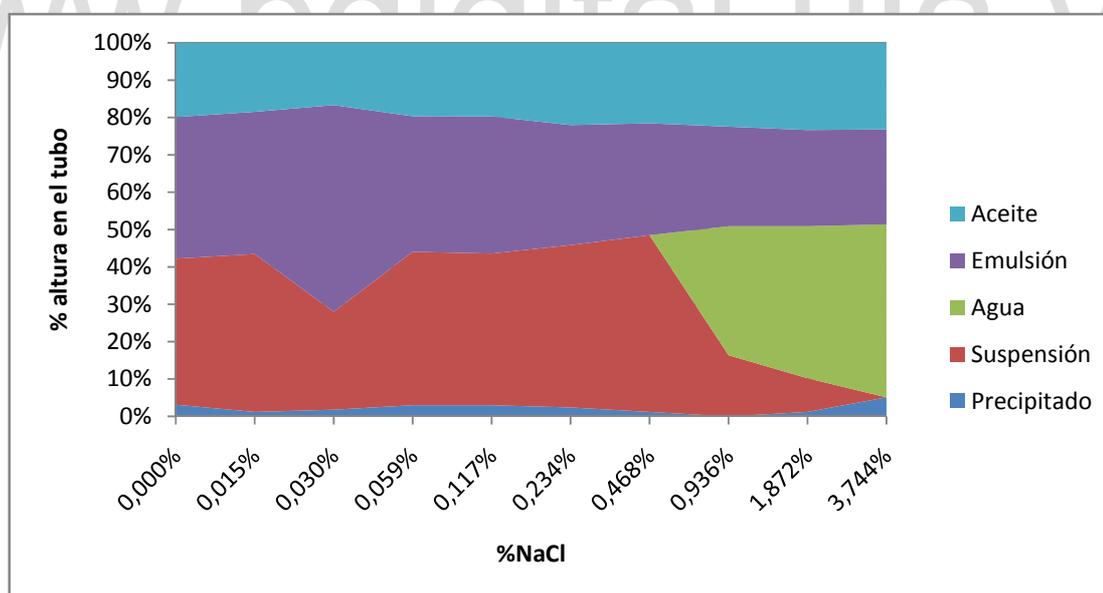


Figura 10.8. Mapa de comportamiento de fases al equilibrio para el sistema aceite de soya – agua – bentonita purificada.

El aspecto más resaltante de este barrido es que se forma una emulsión de tamaño de gota muy pequeño (no son visibles a simple vista como en el caso anterior) y de poca fluidez. La cantidad de emulsión obtenida disminuye progresivamente a medida que aumenta la cantidad de NaCl presente en el sistema.

Con base en los volúmenes finales separados en cada zona para cada tubo, se puede afirmar que la emulsión formada presenta una relación agua/aceite mayor a la unidad, aproximadamente de 3. Las emulsiones obtenidas son de fase continua agua, lo cual se verificó por medidas de conductividad eléctrica. La formación de esta emulsión que presenta tamaño de gota pequeño e incluso cierta estructura interna que se deduce por su ausencia de movimiento al inclinar el tubo, se puede deber a que por ser bentonita sódica presenta espacios interlaminares de mayor tamaño que los presentes en la bentonita cálcica. Esta situación favorece la adsorción de moléculas de fase oleica, la cual está constituida principalmente por ácidos carboxílicos de cadena insaturada, cuya polaridad es mucho mayor a la de la parafina. Así se forma entonces una bentonita organofílica o lo que se conoce actualmente como un organocompuesto (Beall y col, 2004, Roelofs y col, 2006, Sibold, 2007), favoreciendo su ubicación en la interfase con la consecuente estabilización de emulsiones de tamaño de gota pequeño y de estructura interna compleja.

Se tomó una pequeña muestra de la emulsión formada en estos sistemas y se llevó al microscopio con la finalidad de observar las estructuras formadas y esto se muestra en la figura 10.9. Aquí se aprecia la formación de gotas de distinto tamaño y se puede observar de igual forma la presencia de una película, de grosor considerable, alrededor de las gotas. Dicha película corresponde a la bentonita purificada y ubicada en la interfase aceite-agua, gracias a la adsorción de moléculas polares sobre la superficie de las partículas.

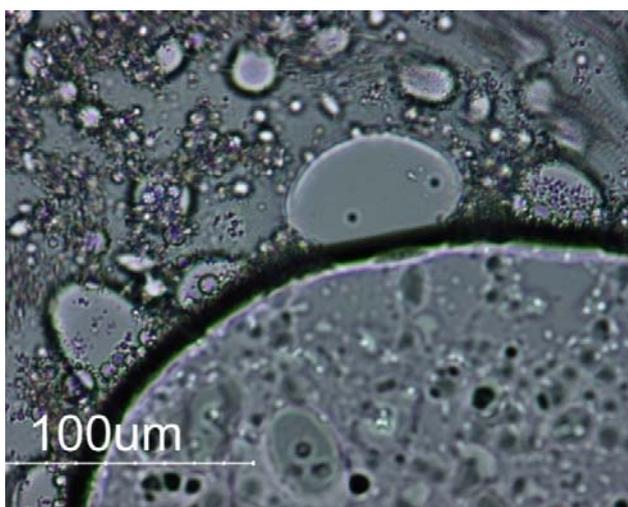


Figura 10.9. Imagen al microscopio de la emulsión formada en los sistemas aceite de soya – agua – bentonita purificada.

El comportamiento en la fase acuosa muestra la formación de suspensiones estables para composiciones de NaCl desde 0% hasta 0,47%, valor al cual comienza a desestabilizarse para hacerse completamente inestable a los mayores valores de concentración del electrolito. Aquí se observa un valor de concentración de desestabilización de la suspensión mucho mayor al observado para cualquiera de los sistemas anteriores, situación que se resume posteriormente en la tabla 10.5. Para las suspensiones obtenidas en este sistema existe una menor cantidad de agua disponible, ya que hay una gran cantidad de la misma comprometida en la emulsión y ubicada en los espacios lamelares. La concentración aproximada de bentonita en la suspensión se estima en el orden de 1,2% con base en los volúmenes extraídos del diagrama, lo que implica una concentración de NaCl mucho mayor para alcanzar la desestabilización de las mismas (García-García y col., 2007; García-García y col., 2009).

Se observa también una cantidad de sedimento en los sistemas de aproximadamente 2% de la altura del tubo, la cual debe representar la fracción de bentonita de mayor tamaño que se obtiene luego del proceso de purificación y que sedimenta por acción de la gravedad.

En la figura 10.10 se puede apreciar la apariencia de la emulsión obtenida para estos sistemas, así como la separación de las fases al equilibrio.



Figura 10.10. Separación de fases al equilibrio para el sistema aceite de soya – agua – bentonita purificada.

En la figura 10.10 se puede apreciar el color blanco de las emulsiones formadas, lo que implica un tamaño de gota pequeño, lo cual contribuye a la formación de la microestructura rígida y poco fluida, que se mencionó anteriormente.

10.3.4. Sistema aceite de soya – agua – bentonita natural con composición variable de NaCl al equilibrio

Para este caso, se consigue que prácticamente toda la fase oleosa se dispersa y forma una emulsión o/w (verificado por mediciones de conductividad) en todo el barrido de sal. Esto se puede apreciar en forma esquemática en la figura 10.10.

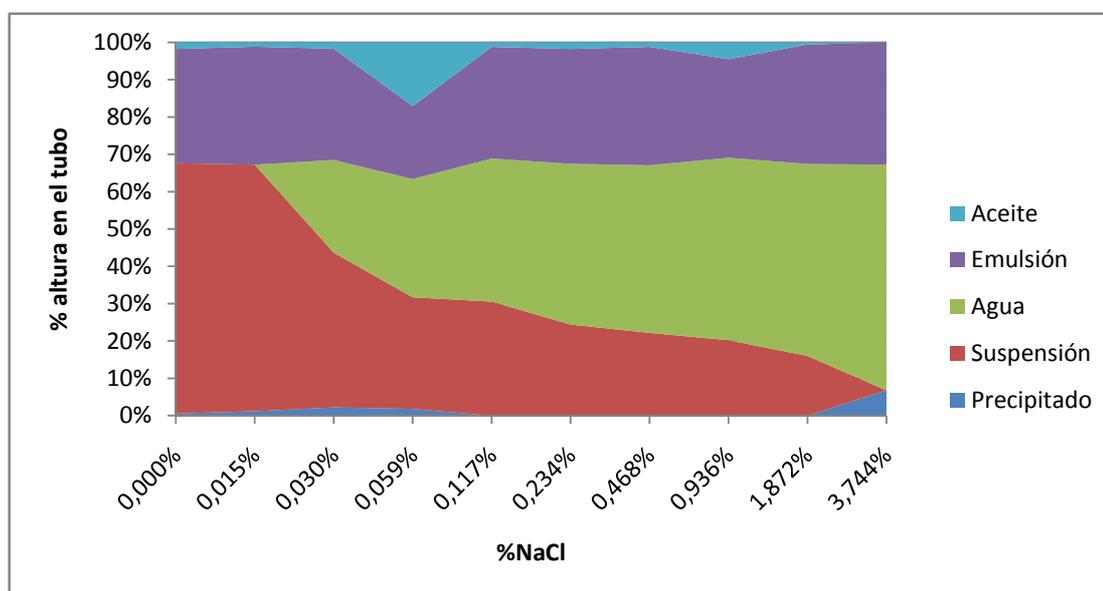


Figura 10.10. Mapa de comportamiento de fases al equilibrio para el sistema aceite de soya – agua – bentonita natural.

En esta figura puede observarse que la zona que corresponde al aceite libre, no emulsificado, es pequeña para casi todo el intervalo de concentración de electrolito estudiado. Cabe señalar que la relación agua/aceite en la región de emulsión es muy baja y del orden de 0,07, lo que asemeja este sistema a una espuma seca. En la figura 10.11 se puede apreciar que los glóbulos de aceite son visibles a simple vista y la estructura de la fase que contiene dichos glóbulos se parece a una espuma.

El hecho de que las gotas de fase interna en la emulsión sean más grandes que las que se obtienen con la bentonita sódica implica un área interfacial menor, lo que se traduce en menor cantidad de bentonita en la interfase. El espacio interlaminar de la bentonita cálcica es menor que el de la bentonita sódica (Gutarra, 2005), con lo que debe haber una menor cantidad de moléculas de aceite que puede entrar a dicho espacio y adsorberse, por ende, la bentonita es menos lipofílica que en el caso anterior por lo cual se ubica en menor cantidad en la interfase.

Lo anterior es evidencia de un mecanismo de estabilización distinto entre la bentonita purificada y la bentonita natural. Para el caso de la bentonita natural, la estabilización puede estar ocurriendo por un fenómeno de formación de estructuras muy cohesivas en la fase acuosa, que conforman una barrera a la coalescencia. Dichas estructuras pueden provenir del arreglo de la bentonita en la forma borde – borde (Lagaly y col., 2003), estructura que atrapa al aceite y no permite su coalescencia, con el consecuente creaming de la emulsión. Esta barrera no representa una verdadera ubicación de la bentonita en la interfase para disminuir su energía libre, sino una asociación de la misma en estructuras que separan el aceite del agua. Este comportamiento se puede respaldar mediante observación de la fotografía tomada al microscopio para este sistema y que se muestra en la figura 10.11. En dicha figura se observa la formación de una estructura, que retiene el aceite y lo separa efectivamente del agua.



Figura 10.11. Observación al microscopio de la estructura estabilizadora formada en los sistemas aceite de soya – agua – bentonita natural

En el caso de la bentonita purificada si se habla de una ubicación de la misma en la interfase, la cual se evidencia en la fotografía tomada en el microscopio para esos sistemas. Además en esos casos

se obtuvo un tamaño de gota más pequeño, lo cual constituye una evidencia adicional al hecho de que la bentonita efectivamente se ubica en la interfase.

Se observa que se obtiene una suspensión estable de bentonita natural en agua, desde 0 hasta 0,015 % de NaCl. Para valores mayores a este porcentaje, se observa un descenso considerable de la zona de estabilidad. Aquí la concentración de electrolito a la cual se desestabiliza la suspensión es muy baja, debido a que la concentración de bentonita en la suspensión debe ser menor tomando en cuenta que hay bentonita que se ubicó en las películas que estabilizan las gotas de aceite, con lo que la relación agua/bentonita se hace mayor que en cualquiera de los casos anteriores con la consecuente disminución de la cantidad de electrolito necesaria para que se produzca la coagulación.

En la figura 10.12 se puede observar una fotografía de este sistema una vez alcanzado el equilibrio.



Figura 10.12. Separación de fases al equilibrio para el sistema aceite de soya – agua – bentonita natural.

En la tabla 10.5 se resumen los valores más importantes obtenidos para los distintos sistemas estudiados. Se puede puntualizar, con base en los resultados presentados, que existe una correlación inversa entre la concentración de NaCl de desestabilización de la suspensión y la cantidad de bentonita que se ubica en la interfase de los sistemas con bentonita purificada o que forma estructuras que estabilizan en los sistemas con bentonita natural.

Tabla 10.5. Valores característicos para los sistemas estudiados.

Sistema	Cantidad de emulsión promedio (mL)	Relación WOR aproximada de la emulsión	Concentración de NaCl de desestabilización de la suspensión (%)
Bentonita purificada - parafina	0	0	0,23
Bentonita natural - parafina	3,5	0,13	0,059
Bentonita purificada - aceite de soya	17,2	3	0,47
Bentonita natural - aceite de soya	14,8	0,07	0,015

11. CONCLUSIONES

- El protocolo de digestión ácida de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), permite la extracción de sodio de la red de silicatos.
- El mecanismo de estabilización de la bentonita purificada es la adsorción de la arcilla en la interfase, específicamente por la formación de organocompuestos con moléculas orgánicas afines a la matriz.
- Se presumen que el mecanismo de estabilización de emulsiones de la bentonita natural consiste en la formación de redes que mantienen encapsulado el aceite
- La formación de una emulsión estable de aceite en agua estabilizada con bentonita, depende de la afinidad que tengan los componentes de la fase oleica por la matriz de la arcilla.
- Un aumento en la cantidad de cloruro de sodio en los sistemas agua – aceite - bentonita, produce la desestabilización de la zona correspondiente a la suspensión bentonita en agua
- El número de fases que se consiguen en un sistema agua – aceite – bentonita al equilibrio es mayor al conseguido en los sistemas tradicionales con surfactantes.

12. BIBLIOGRAFIA

- Beall, G., y M. Goss. «Self-assembly of organic molecules on montmorillonite.» *Applied Clay Science*, nº 27 (2004): 179-186.
- Binks, B., y O. Lumsdon. «Catastrophic phase inversion of water in oil emulsions stabilized by hydrophobic silica.» *Langmuir*, nº 16 (2000): 2539-2547.
- Binks, B., y O. Lumsdon. «Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles. Effect of particle size.» *Langmuir*, nº 17 (2001): 4540-4547.
- Bustamante, F. «Caracterización de Suspensiones en Bentonita.» Proyecto de Grado, U.L.A. Mérida, 2004.
- Duncan, J. *Introduction to Colloids and Surface Chemistry*. Eastbourne: Butterworth - Heinemann, 2003.
- García-García, S., C. Degueldre, S. Wold, S. Frick, y M. Glaus. «Determining pseudo-equilibrium of montmorillonite colloids in generation and sedimentation experiments as function of ionic strength, cationic form and altitude .» *Journal of Colloids and Interface Science*, 2009: Manuscrito aceptado.
- García-García, S., S. Wold, y M. Jonsson. «Kinetics determination of critical coagulation concentration for sodium and calcium montmorillonite colloids in NaCl and CaCl₂ aqueous solutions.» *Journal of Colloids and Interface Science*, nº 315 (2007): 512-519.
- Gutarra, A. «Materiales adsorbentes II: Arcillas.» Presentación en Congreso, Lima, 2005, 26-36.
- Lee, S., y S. Kim. «Delamination behavior of silicates layers by adsorption of cationic surfactants.» *Journal of Colloids and Interface Science*, nº 248 (2002): 231-238.
- Pashley, R., y M. Karaman. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Cornwall: John Wiley and Sons, 2004.
- Roelofs, J., y P. Berben. «Preparation and performance on synthetic organoclay.» *Apply Clay Science*, nº 33 (2006): 13-20.
- Rouessac, F., y A. Rouessac. *Análisis Químico. Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas. Teoría y Ejercicios*. Madrid: McGraw - Hill, 2003.

- Rubinson, K., y J. Rubinson. *Análisis Instrumental*. Madrid: Pearson Educación, 2001.
- Salager, J. «Coloides.» Cuaderno FIRP 130, U.L.A. Mérida, 1994.
- Salager, J. «Doble Capa Eléctrica Interfacial.» Cuaderno Firp 610, U.L.A. Mérida, 1993.
- Salager, J. «Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos.» Cuaderno FIRP 122, U.L.A. Mérida, 1997.
- Sibol, N., y otros. «Montmorillonite for clay polymer nanocomposites: Intercalation of tailored compounds based on succinic and hydric, acid and acid salt derivates, a review.» *Aply Clay Science*, nº 38 (2007): 130-138.
- Skoog, D., y F. Nieman, T. Holler. *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: McGraw - Hill, 2001.
- Tambe, D., y M. Sharma. «Factors controlling the stability of colloids - stabilized emulsions.» *Journal of Colloids and Interfase Science*, nº 157 (1993): 244-253.
- Tambe, D., y M. Sharma. «Factors controlling the stability of colloids stabilized emulsions. II. A model for the rheological properties of colloid - laden interfaces.» *Journall of Colloids and Interface Science*, nº 52 (1994): 1-63.
- Tambe, D., y M. Sharma. «The effect of colloidal particles on fluid - fluid interfacial properties and emulsion stability.» *Journal of Colloids and Interfase Science*, nº 162 (1994): 1-10.
- Toral, M. *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*. Bilbao: URMO, 1973.
- Zhao, F., C. Wan, X. Bao, y B. Kandasubramanian. «Modification of montmorillonite with aminopropylisooctyl polyhedral oligomeric silsequioxane.» *Journal of Colloids and Interfase Science*, nº 333 (2009): 164-170.

Páginas Web

Bentonita. www.segemar.gov.ar/P_Oferta_Regiones/Oferta/Bentonita

Espectroscopía. <http://en.wikipedia.org/wiki/Spectroscopy>

Espectroscopía. elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/spec/atomic/aa.htm

Coloides. <http://en.wikipedia.org/wiki/Colloid>

ANEXO A. PROTOCOLO DE DIGESTIÓN ÁCIDA DE LA EPA