

CUADERNO FIRP S311-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

EL MUNDO DE LOS SURFACTANTES

Jean-Louis SALAGER

Ponencia presentada el 25 de febrero de 1992 en el marco de la
Cátedra Hans Neumann de la Escuela de Ingeniería Química de la ULA

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Venezuela
Versión # 01 (1992)

El MUNDO de los SURFACTANTES

Contenido

1. INTRODUCCION	2
2. FENOMENOS FUNDAMENTALES	3
2.1. ADSORCION.....	3
2.2. ASOCIACION.....	4
3. AGRICULTURA E INDUSTRIA AGROALIMENTARIA	8
3.1. EXTENCION de PRODUCTOS FITOSANITARIOS.....	8
3.2. MONOCAPA ANTI-EVAPORACION.....	8
3.3. LIMPIEZA Y ESTERILIZACION.....	9
3.4. BEBIDAS AROMATIZADAS.....	9
3.5. ALIMENTOS POLIFASICOS.....	9
4. PROCESOS INDUSTRIALES	10
4.1. FLOTACION DE MINERALES.....	10
4.2. LIXIVIACION DEL MINERAL DE URANIO.....	11
4.3. EXTRACCION POR SOLVENTE - RUPTURA DE EMULSIONES.....	11
4.4. SEPARACION POR EVAPORACION O DESTILACION.....	12
4.5. RECICLAJE DE PAPEL USADO.....	12
4.6. FABRICACION DE LA PULPA DE PAPEL.....	13
4.7. DESHIDRATACION DE UN MEDIO GRANULADO.....	14
4.8. SURFACTANTES EN LA INDUSTRIA TEXTIL.....	14
5. LUCHA ANTICONTAMINACION	15
5.1. TRATAMIENTO DE AGUAS ACEITOSAS USADAS.....	15
5.2. DERRAMES PETROLEROS EN EL MAR.....	16
5.3. EXTRACCION POR MICELAS.....	16
6. INDUSTRIA PETROLERA	18
6.1. LODOS DE PERFORACION.....	18
6.2. ESTIMULACION DE POZOS.....	18
6.3. RECUPERACION MEJORADA DE PETROLEO.....	19
6.4. DESHIDRATACION.....	20
6.5 OTROS USOS PETROLEROS.....	21
7. USOS DOMESTICOS	22
7.1. JABONES Y DETERGENTES.....	23
7.2. AGENTES ESPUMANTES.....	24
7.3. AGENTES SUAVIZANTES.....	25
7.4. ACCION HUMECTANTE Y TENSOACTIVA.....	26
7.5. HIDROFOBACION - INHIBICION DE LA CORROSION.....	26
8. SALUD Y BIOAPLICACIONES	27
8.1. MONOCAPAS.....	27
8.2. POLIMEROS DE ASOCIACION - MEMBRANAS.....	28
8.3. POLIMEROS DE ASOCIACION - MICELAS.....	28
8.4. MICROEMULSIONES.....	30
8.5. MACROEMULSIONES.....	30
8.7. LOS OTROS SISTEMAS POLIFASICOS.....	32
8.8. BACTERICIDAS.....	32
9. PRODUCTOS DISPERSADOS COMPLEJOS, PINTURAS	33
9.1. POLIMERIZACION en EMULSION.....	33
9.2. PINTURAS.....	34
9.3. TINTAS.....	35

EL MUNDO de los SURFACTANTES

1. INTRODUCCION

El campo de aplicación de los surfactantes es probablemente el más interdisciplinario de la ciencia y de la tecnología moderna.

Cuando se examina una superficie o una interfase, es decir, un límite entre dos sustancias inmiscibles, hay una fuerte probabilidad de encontrar un fenómeno interfacial que pone en juego a un surfactante. En nuestro entorno y en nosotros mismos se consiguen una gran variedad de superficies y de interfaces. Existen, además, muchos procesos industriales que manipulan fragmentos de sustancias u objetos delimitados por una superficie.

Delante de una diversidad tal, es indispensable organizar o clasificar la forma y el orden en el cual se presentarán los diferentes puntos que debe abarcar el presente cuaderno.

El Mundo de los Surfactantes pone en juego una muy grande variedad de surfactantes utilizados por sus propiedades particulares o por los fenómenos interfaciales que ellos permiten producir en la amplia gama de procesos industriales, de uso doméstico o de fenómenos naturales.

Se pueden utilizar tres entornos para organizar el mundo de los surfactantes:

(1) En función de una clasificación de los surfactantes por tipo, por su estructura química, por su ionización en el agua, etc. Los cuadernos FIRP 300 y FIRP 301 al 304 utilizan la clasificación convencional fundamentada sobre la ionización en fase acuosa: surfactantes aniónicos, catiónicos, noiónicos y anfóteros.

(2) En función de las propiedades particulares o de los fenómenos involucrados. Se hablará entonces de tensoactivos (disminuyen la tensión), de jabones y de detergentes (para lavar), de humectantes (para cambiar la mojabilidad o el ángulo de contacto), de dispersantes, de agentes espumantes o antiespumantes, de emulsionantes o de desemulsionantes, de inhibidores de corrosión, de agentes antiestáticos, de desenredantes, de suavizantes, de estabilizantes, etc.

Esta clasificación no es del todo satisfactoria porque la propiedad del surfactante no depende exclusivamente del surfactante mismo, sino también del ambiente fisicoquímico. Un agente deshidratante, utilizado para desestabilizar una emulsión, es a menudo un buen agente emulsionante en otro ambiente fisicoquímico. Por otro lado, ciertos surfactantes pueden presentar varias de las propiedades mencionadas.

(3) En función del proceso industrial, del uso doméstico o del fenómeno natural en el cual se consiguen. Esta clasificación no es satisfactoria tampoco, ya que muchos procesos o fenómenos naturales, aunque muy diferentes en naturaleza, se fundamentan en el mismo principio.

De hecho, aunque haya solo un número reducido de fenómenos fundamentales, el número de aplicaciones es extremadamente elevado, y su variedad considerable.

En este cuaderno, se revisarán los fenómenos fundamentales que ponen en juego a los surfactantes, y se describirá brevemente un cierto número de aplicaciones escogidas por su importancia y/o por su interés ilustrativo.

2. FENOMENOS FUNDAMENTALES

Con excepción del poder bactericida de ciertos surfactantes, fenómeno del cual no hay una explicación absolutamente segura, se puede decir que todas las propiedades y usos de los surfactantes provienen de dos propiedades fundamentales de estas sustancias: de una parte, su **capacidad de adsorberse** a las interfases y de otra parte su **tendencia a asociarse** para formar estructuras organizadas.

2.1. ADSORCION

Todos los surfactantes poseen una molécula que presenta a la vez un grupo polar (o hidrofílico) y un grupo apolar (hidrofóbo o lipofílico).

El grupo **polar** es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos (O,S,N,P), mientras que el grupo **apolar** es en la mayoría de los casos un hidrocarburo parafínico o alquil-aromático. La figura 1 muestra la estructura de un surfactante muy utilizado en los polvos para lavar: el Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (véase cuaderno FIRP 300).



Fig.1. Dodecil benceno sulfonato de sodio

En vista de su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfase agua-aire ó agua-aceite, ella puede orientarse de manera a que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica "fuera" del agua, en el aire o en el aceite. Desde un punto de vista energético, se puede decir que la energía libre de una molécula de surfactante a la interfase es inferior a la de una molécula solubilizada en el seno de una fase acuosa. La transferencia desde el seno de una fase acuosa a la interfase, llamada **adsorción** es por lo tanto espontánea.

La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o en una interfase líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial, de donde el nombre "tensoactivo". La tensión es responsable de la curvatura de las interfases, de la formación de gotas, de un gran número de inestabilidades capilares y de numerosos fenómenos de estabilización de interfases. Las fuerzas capilares involucradas pueden ser considerables y se pueden encontrar aplicaciones en la fabricación de adhesivos, la recuperación mejorada de petróleo, la colocación de una monocapa protectora, la contracción de capas de petróleo flotando, etc.

El descenso de la tensión favorece la deformación y la ruptura de una interfase, la formación de sistemas dispersos como las emulsiones o las espumas, la movilización del petróleo residual, la limpieza industrial, etc.

La adsorción de surfactantes no se limita a las interfases fluido-fluido. Ella se produce también en las interfases líquido-sólido, y eventualmente gas-sólido. La fuerza motriz de la adsorción en una interfase líquido-sólido puede incluir uno o varios de los efectos siguientes: atracción polar por la presencia de cargas eléctricas en el sólido, efecto hidrofóbo, formación de estructuras de baja energía, así como algunos otros efectos de menor interés.

Cualquiera sea el caso, siempre es la presencia de una capa (en general monocapa) de surfactante a la interfase que es responsable de un cierto número de fenómenos utilizados en las aplicaciones (fig.2).

La adsorción de surfactantes iónicos permite producir un efecto antiestático. Si el balance de cargas adsorbidas no alcanza la neutralidad, las superficies tienden a repelerse, lo cual constituye un mecanismo de estabilización de sistemas dispersos. El impedimento estérico producido por moléculas de surfactante adsorbidas puede ser también responsable de la estabilización de muchos sistemas dispersos.

La adsorción de surfactantes en las interfases puede modificar los equilibrios trifásicos sólido-fluido-fluido y conducir a la extensión en forma de una monocapa o al cambio de mojabilidad de una superficie, fenómenos que son ampliamente utilizados en procesos industriales tales como la hidrofiliación y la hidrofobación, la flotación, el secado, la lubricación, la detergencia, etc.

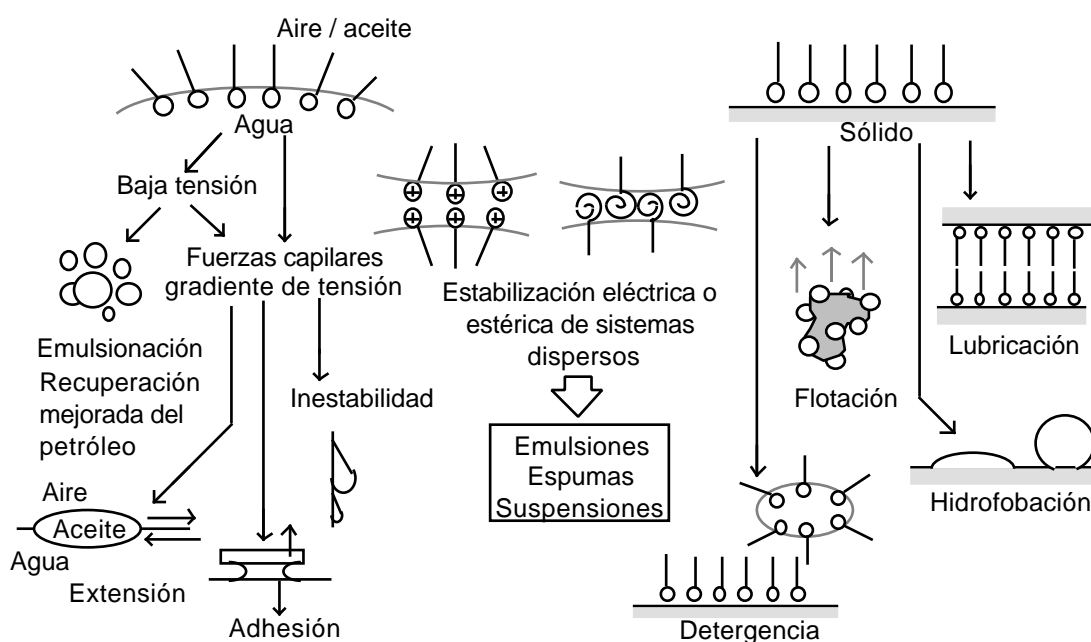


Fig.2. Fenómenos relacionados a la adsorción

2.2. ASOCIACION

Cuando a una solución (acuosa por ejemplo) se le añade cada vez más surfactante, este comienza por adsorberse a las interfases disponibles, luego su concentración en forma monomolecular aumenta hasta que se forman las primeras micelas (véase cuaderno FIRP 201).

La **micela** es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable. En solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas del agua y la formación un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.

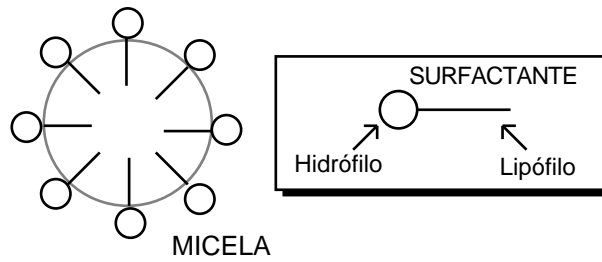


Fig. 3. Micela

La micelización es entonces un tipo de microprecipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa. La analogía con un fenómeno de precipitación está reforzada por el hecho de que la micelización se produce a una concentración particular (llamada "concentración micelar crítica" o CMC). Sin embargo es conveniente considerar una solución micelar como un coloide y no como una dispersión, ya que el tamaño de las micelas es del orden de 50 a 100 Å. Las soluciones micelares presentan propiedades relativamente similares a las soluciones de polímeros, otros coloides lipofílicos.

El fenómeno de la micelización se produce como un compromiso entre dos tipos de efectos: los efectos que tienden a favorecer la formación de una micela, particularmente el efecto hidrófobo, que aumenta con el tamaño de la cadena hidrocarbonada del surfactante. De otra parte, los efectos que tienden a oponerse a la formación de una micela, tal como la repulsión entre los grupos hidrofílicos, particularmente importante en el caso de surfactantes iónicos. La presencia de un alcohol que se intercala entre las moléculas de surfactante en la interfase, o la adición de electrólitos que produce un efecto de pantalla que reduce el campo eléctrico intermolecular, reduce las fuerzas repulsivas y por este efecto favorece la micelización.

Los efectos que favorecen la micelización producen un descenso de la CMC y viceversa. Se ha hablado sólo de micelas en medio acuoso, pero se puede considerar que los mismos fenómenos se producen en medios apolares, bien que en forma diferente.

Las micelas son responsables de una propiedad fundamental de las soluciones de surfactantes: su **poder solubilizante**.

La figura 4 muestra la variación de la concentración de hidrocarburo solubilizado en una solución de surfactante en función de la concentración de este último. A partir de la CMC, la solubilización aumenta considerablemente, ya que el hidrocarburo penetra dentro del corazón de las micelas.

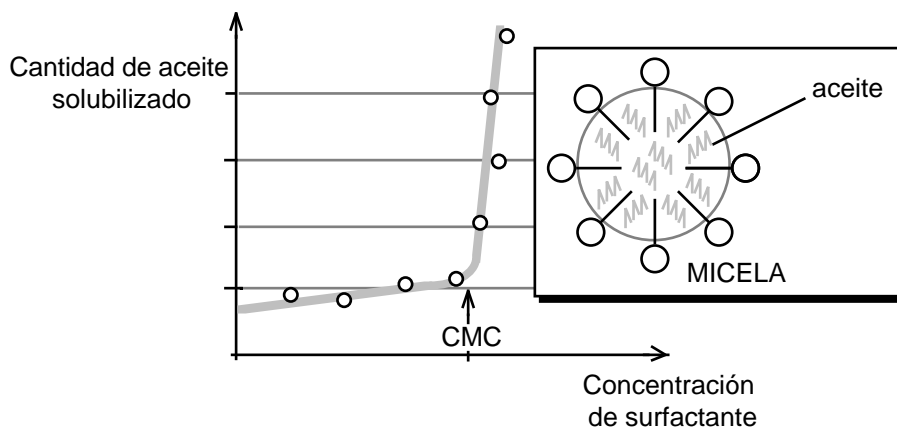


Fig. 4. Solubilización micelar.

La **solubilización micelar** puede producirse por diversos mecanismos (veáse cuaderno FIRP 201). Ella permite "disolver" aceite en agua o viceversa, lo que es de gran interés para diversos tipos de aplicaciones tales como la detergencia, la vectorización de medicamentos, la separación y la extracción selectiva.

En ciertos casos la solubilización puede ser considerable y se observan sistemas llamados "**microemulsiones**". El término microemulsión se ha escogido mal ya que se puede pensar que se trata de una (macro) emulsión compuesta de (micro) gotas. Este no es el caso general y es mejor considerar una microemulsión como una solución micelar en la cual las micelas están hinchadas y se tocan entre ellas. En realidad, se encuentran micelas y micelas inversas en coexistencia, a menudo en una estructura bicontinua.

A veces el tipo de surfactante favorece la formación de una estructura estratificada plana llamada cristal líquido que posee propiedades birefringentes utilizadas en pantallas planas. Estas estructuras y otras menos organizadas tienden a inmovilizar grandes cantidades de solvente para formar geles. (ver fig.5).

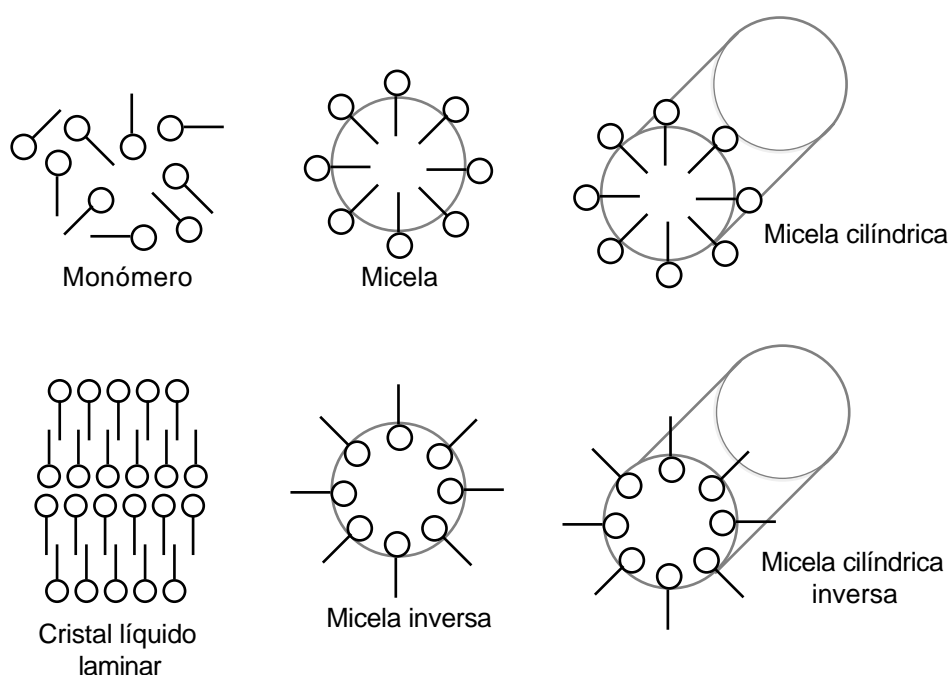


Fig. 5. Diferentes estructuras producidas por la asociación de surfactantes

Ciertos surfactantes de origen natural, tales como los fosfolípidos, tienden a formar estructuras bidimensionales de tipo membrana bicapa.

La figura 6 muestra la forma como las moléculas de fosfolípidos de tipo lecitina, se agrupan en una bicapa. Las membranas celulares contienen además proteínas.

Cuando se somete a agitación ultrasónica una dispersión de fosfolípidos, se pueden fabricar microcápsulas agua en agua, a veces agrupadas en varias capas concéntricas, llamadas "liposomas". La microencapsulación liposómica posee un interés considerable y podría revolucionar la vectorización de ciertos medicamentos.

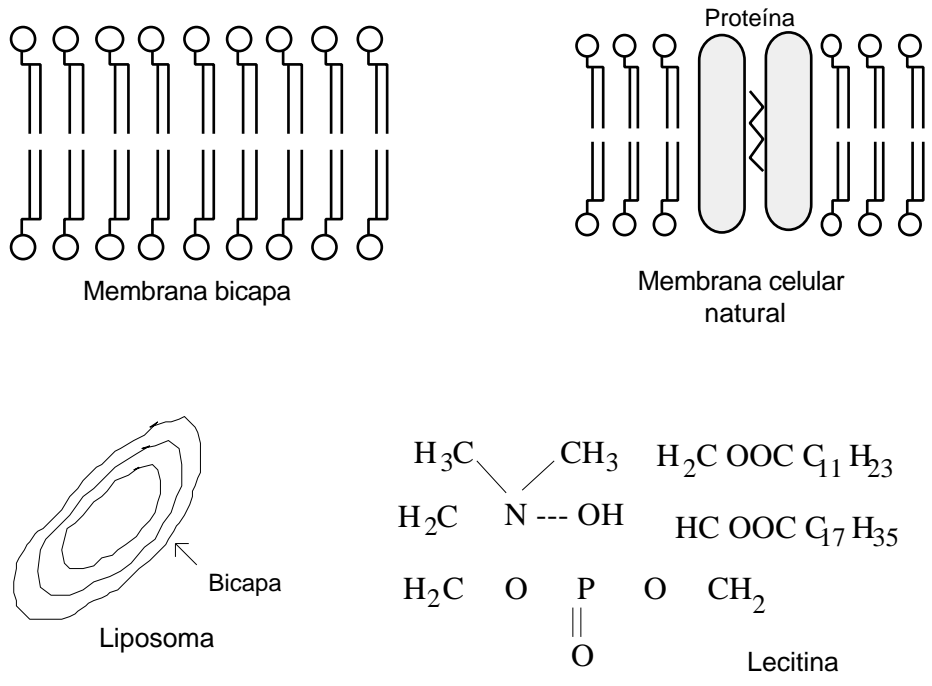


Fig. 6. Asociación bidimensional de fosfolípidos para formar membranas, microcápsulas y liposomas

3. AGRICULTURA E INDUSTRIA AGROALIMENTARIA

Las actividades agrícolas y la industria agro-alimentaria utilizan ampliamente los surfactantes. Los productos fitosanitarios se pulverizan bajo forma de aerosol (tensoactivo) el cual, a veces contiene una fase orgánica dispersa (emulsionante) para disolver los herbicidas y los insecticidas. La aplicación fitosanitaria tiene como meta recubrir la superficie tratada de una capa de producto (humectante).

En ciertos países cálidos se utiliza una monocapa superficial para reducir la evaporación del agua de lagos y lagunas.

La utilización de surfactantes en los productos alimenticios permite un acondicionamiento variado y agradable: cremas, suspensiones, emulsiones, polvos solubles o dispersables, etc.

3.1. EXTENSION de PRODUCTOS FITOSANITARIOS

La figura 7 muestra la importancia de la propiedad llamada "mojabilidad". A la izquierda la gota de solución del producto fitosanitario no moja la fruta o la hoja. El ángulo de contacto excede ampliamente los 90° . De este hecho la gota no se extiende, el contacto gota-vegetal es malo y en general la gota "rodará" y no se quedará sobre la superficie. En el caso de la figura de la derecha, la solución contiene un surfactante humectante capaz de producir un ángulo de contacto pequeño, aún sobre la superficie cerosa de ciertas frutas y hojas. La gota puede entonces extenderse sobre una superficie mucho más grande, lo que disminuye la posibilidad de rodar y al contrario favorece la evaporación del agua que dejará un residuo sólido activo sobre la superficie. En ciertos casos se pueden pulverizar emulsiones, lo cual implica varias condiciones a la vez.

3.2. MONOCAPA ANTI-EVAPORACION

En ciertos países cálidos y áridos (Israel, Australia, India, etc) se esparce una monocapa de surfactante insoluble (ácido graso, alcohol graso) sobre la superficie de los lagos o de las lagunas, con el fin de reducir la evaporación. Esta reducción se debe a dos fenómenos: de una parte la monocapa superficial juega un papel de barrera física que disminuye considerablemente el contacto aire-agua. De otra parte la presencia de la monocapa reduce el chapaleo producido por el viento, lo que disminuye notablemente la turbulencia cerca de la superficie y por tanto la evaporación.

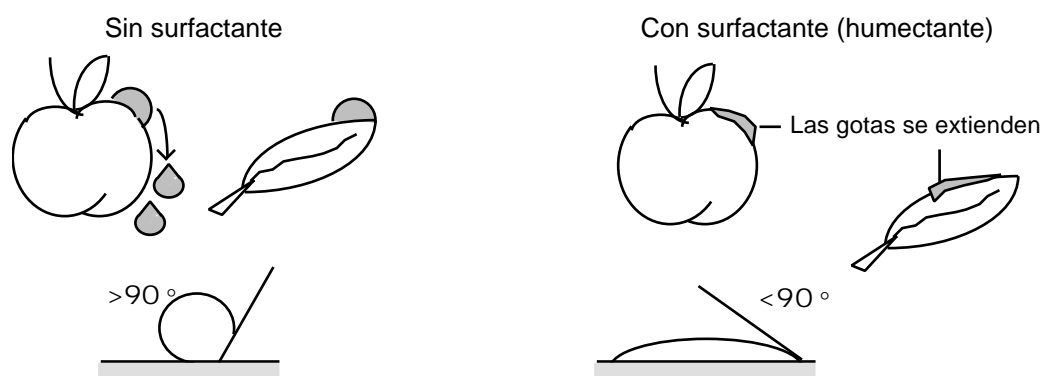


Fig. 7. Importancia de la mojabilidad.

3.3. LIMPIEZA Y ESTERILIZACION

Las condiciones de manipulación de los alimentos y de los productos acondicionados terminados deben asegurar la ausencia de microorganismos.

La única manera de mantener la presencia de microorganismos a un nivel suficientemente bajo es realizando una desinfección periódica. Este problema es particularmente severo en las industrias donde los productos contienen proteínas en medio acuoso. En el caso de la industria lechera el problema es mucho más complejo ya que la presencia de calcio inhibe la acción de los detergentes corrientes. Por tanto se deberán utilizar detergentes insensibles a los cationes (no iónicos), mezclados a surfactantes bactericidas de tipo catiónico. Nótese que una solución al 1% de alquil trimetil amonio posee un poder bactericida equivalente al etanol.

Estos surfactantes bactericidas se utilizan como agentes de enjuagado después de una limpieza realizada con ayuda de detergentes o de productos cáusticos.

3.4. BEBIDAS AROMATIZADAS

Las bebidas aromatizadas, gaseosas o no, contienen productos perfumados naturales o sintéticos. Estos saborizantes son en general esencias orgánicas insolubles en el agua. Su solubilización se asegura por la presencia de micelas de surfactantes biocompatibles como los ésteres de sorbitan.

En las bebidas alcoholizadas de tipo anisado se forma una microemulsión que se destruye cuando se adiciona agua, lo cual produce un coloide blanquecino de microgotas de esencia de anís.

Ciertos alimentos y bebidas aromatizadas particularmente aquellas que derivan de los productos lácteos, poseen una estructura compleja: Son a la vez emulsiones o dispersiones y a veces espumas (chantilly, cremas, helados).

3.5. ALIMENTOS POLIFASICOS

En la presentación de muchos productos alimenticios acabados pueden existir varias fases. El caso más típico es la mayonesa, una emulsión de aceite en agua. En la mayonesa hecha en la casa los surfactantes son productos naturales que se consiguen en la yema del huevo (lecitina, colesterol). En los productos industriales se conseguirán sobre todo surfactantes biocompatibles de tipo monoglicéridos o éster de sorbitan.

A menudo, los agentes emulsionantes o dispersantes permiten homogeneizar un sistema grasa-agua como en el caso de la leche o del chocolate. Para asegurar la conservación de estos productos se recurre a la deshidratación. Es necesario rehidratarlos en el momento de su utilización. Para que la dispersión de estos polvos de leche o de chocolate se realice espontáneamente y sin la formación de grumos, es necesario adicionar agentes humectantes y dispersantes.

Este problema que no ha sido todavía resuelto por todos los fabricantes de polvos alimenticios a disolver, se presenta en otras situaciones: Polvos farmacéuticos para rehidratar, etc.

En conclusión se puede decir que la industria agroalimenticia utiliza con ventaja toda la panoplia de las propiedades de los surfactantes.

4. PROCESOS INDUSTRIALES

Un cierto número de procesos industriales utilizan los surfactantes. Ciertos dependen de una manera determinante de este, otros lo utilizan como un aditivo que facilita las operaciones. Se examinarán algunos casos típicos.

4.1. FLOTACION DE MINERALES

El enriquecimiento de minerales consiste en separarlos de la ganga terrosa que les acompaña. Se utiliza el proceso de flotación, probablemente una de las más viejas utilidades de los surfactantes en la industria. Cada año centenas de millares de toneladas de minerales de cobre, zinc, hierro, mezclas de sulfuros, sílice, fosfatos y fluoruros son enriquecidos por flotación (véase cuaderno FIRP 335).

El proceso de separación mineral-ganga se ilustra en la figura 8. Se introduce el mineral finamente molido en suspensión acuosa en la celda de flotación. La suspensión contiene uno o varios surfactantes llamados colectores, en general xantatos o catiónicos. Estos surfactantes se adsorben sobre las partículas de mineral pero no sobre las de ganga. Como consecuencia las partículas de mineral presentan una superficie hidrofobada sobre la cual pueden pegarse burbujas de aire o gotas de hidrocarburos.

A la izquierda de la figura 8 se muestran los dos casos de interacción partícula-burbuja de aire.

La celda de flotación es un medio suficientemente agitado para producir pequeñas burbujas de aire mediante una corriente introducida por el fondo. Las burbujas de aire suben y colectan las partículas de mineral. La solución también contiene un agente espumante que produce una espuma relativamente persistente, la cual se derrama por un vertedero. La espuma contiene un mineral considerablemente enriquecido en relación al mineral original.

Este procedimiento presenta numerosas variaciones y las formulaciones de surfactantes son a menudo complejas.

Se puede también utilizar procesos de flotación por etapas de manera de separar diversas sustancias de un mismo mineral (véase cuaderno FIRP 335).

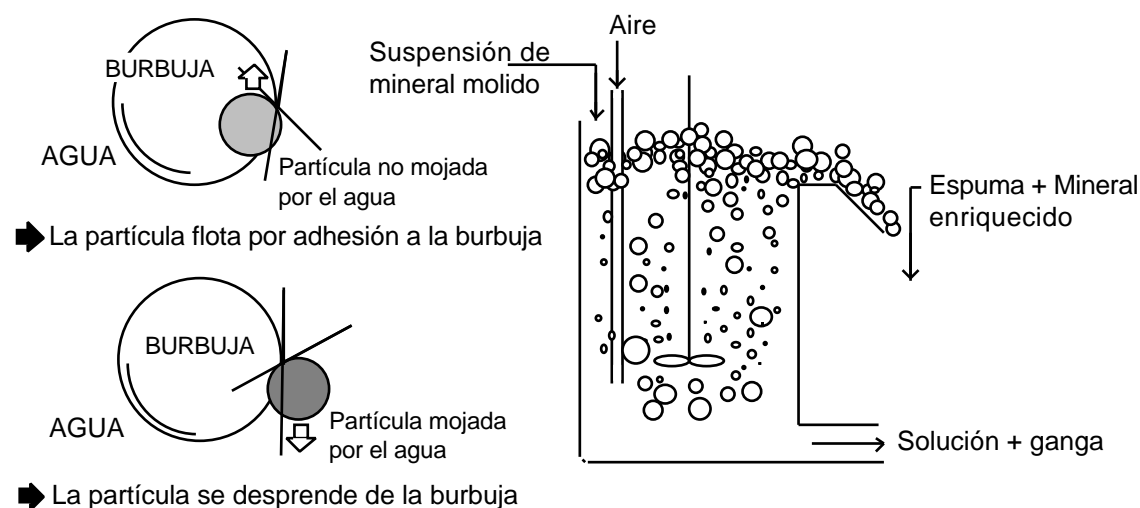


Fig. 8. Principio del enriquecimiento de minerales por flotación

4.2. LIXIVIACION DEL MINERAL DE URANIO

El mineral de uranio contiene el óxido U_3O_8 e impurezas de tipo arcilloso principalmente kaolin. La lixiviación del mineral se hace por percolación de una solución de ácido sulfúrico que se alimenta por aspersión. (ver fig.9).

El óxido es mojable al ácido pero no el kaolin. En consecuencia la percolación no es uniforme y ciertas zonas no son alcanzadas por el ácido que tiene tendencia a circular por caminos preferenciales.

Se elimina el problema adicionando un surfactante humectante a la solución ácida. En el caso del mineral de uranio se utiliza alquil sulfonatos de ácidos grasos o lignosulfonatos, sustancias que pueden soportar el medio sulfúrico.

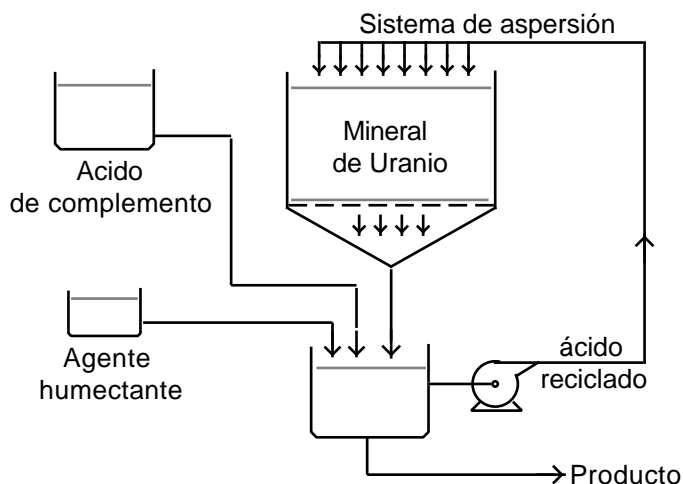


Fig. 9. Lixiviación de un material de óxido de uranio

4.3. EXTRACCION POR SOLVENTE - RUPTURA DE EMULSIONES

Numerosos procesos industriales utilizan la extracción líquido-líquido como sustituto físico-químico a los viejos métodos de ataque químico. La extracción líquido-líquido pone en juego un soluto disuelto en un diluyente, los cuales se colocan en contacto con un solvente. Durante el contacto, una parte del soluto se transfiere del diluyente al solvente. Después de la separación el soluto se recupera del solvente (ver fig. 10)

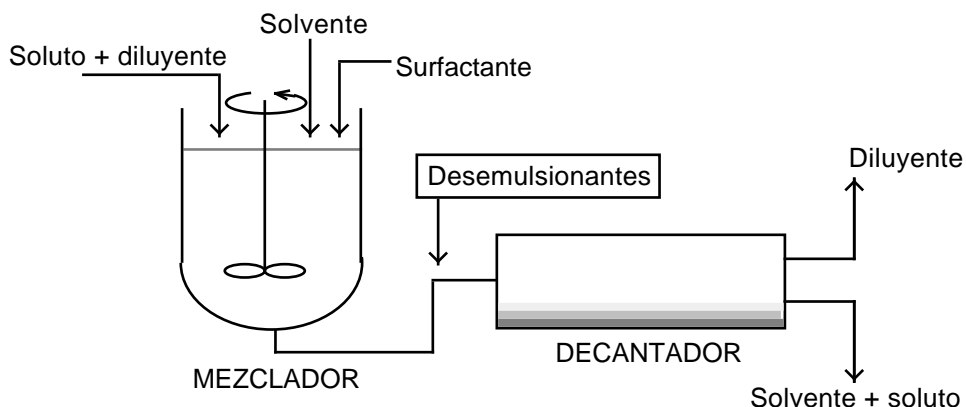


Fig. 10. Esquema de una etapa de extracción líquido-líquido

Los problemas operacionales provienen de que a medida que el contacto se hace mayor, mejor es la transferencia. Sin embargo como el diluyente y el solvente deben ser inmiscibles, se debe formar una emulsión (de gran superficie, por tanto de pequeñas gotas), para facilitar el contacto. Se corre el riesgo de crear un problema adicional, a saber de formar una emulsión difícil de romper. En efecto para formar una emulsión de gotas pequeñas es necesario adicionar un surfactante. Pero, por otra parte, ese surfactante se comporta a menudo como un emulsionante.

Se deberá, entonces, adicionar un desemulsionante para eliminar las emulsiones persistentes que aumentan el tiempo de residencia y producen pérdidas de solvente.

4.4. SEPARACION POR EVAPORACION O DESTILACION

En muchos de los procesos industriales, la separación del soluto y del diluyente se utiliza por evaporación o por destilación. Se puede, al límite, considerar que se trata del mismo caso anterior y que el solvente no es otro que una cierta cantidad de entalpía. En estos casos se observa, a menudo, la formación de espumas persistentes que tienden a reducir la capacidad de producción del evaporador o de la columna de destilación. Se debe utilizar un agente inhibidor de espuma.

4.5. RECICLAJE DE PAPEL USADO

La industria papelera utiliza diversos tipos de surfactantes y también se obtienen algunos como subproductos (*véase* cuaderno FIRP 847). Desde hace algunos años y por motivos de conservación del ambiente tanto como económicos, una parte de la pulpa de papel producida proviene del papel reciclado.

El proceso de reciclaje comprende una serie de operaciones en las cuales intervienen surfactantes de manera determinante. La Figura 11 ilustra el esquema de estas operaciones.

Es necesario, primeramente, desfibrar el papel en un recipiente donde el papel usado se mezcla con una solución cáustica. La pasta recuperada es, entonces, tratada con un detergente complejo donde se persigue despegar las partículas de tinta de la superficie de las fibras de celulosa. Esta detergencia es un poco particular, pero el proceso es esencialmente igual al del lavado de la ropa.

Una vez que las partículas de tinta se separan de las fibras, hay que extraerlas de la pasta. Se diluye esta y se adicionan los ingredientes necesarios al proceso de separación. Este puede llevarse a cabo de dos maneras. La primera es por lavado-enjuagado, y requiere la adición de agentes antideposición y una gran cantidad de agua. La segunda, la cual se ilustra en la figura 11, consiste en separar las partículas de tinta por flotación. Se necesitará entonces un agente espumante y un colector de flotación que asegure una buena hidrofobación de las partículas de tinta, manteniendo las fibras celulósicas hidrofílicas.

Las técnicas modernas tienden a utilizar la flotación por aire disuelto del cual se hablará más tarde. A menudo se combinan las inyecciones de aire como en el caso de la figura 11.

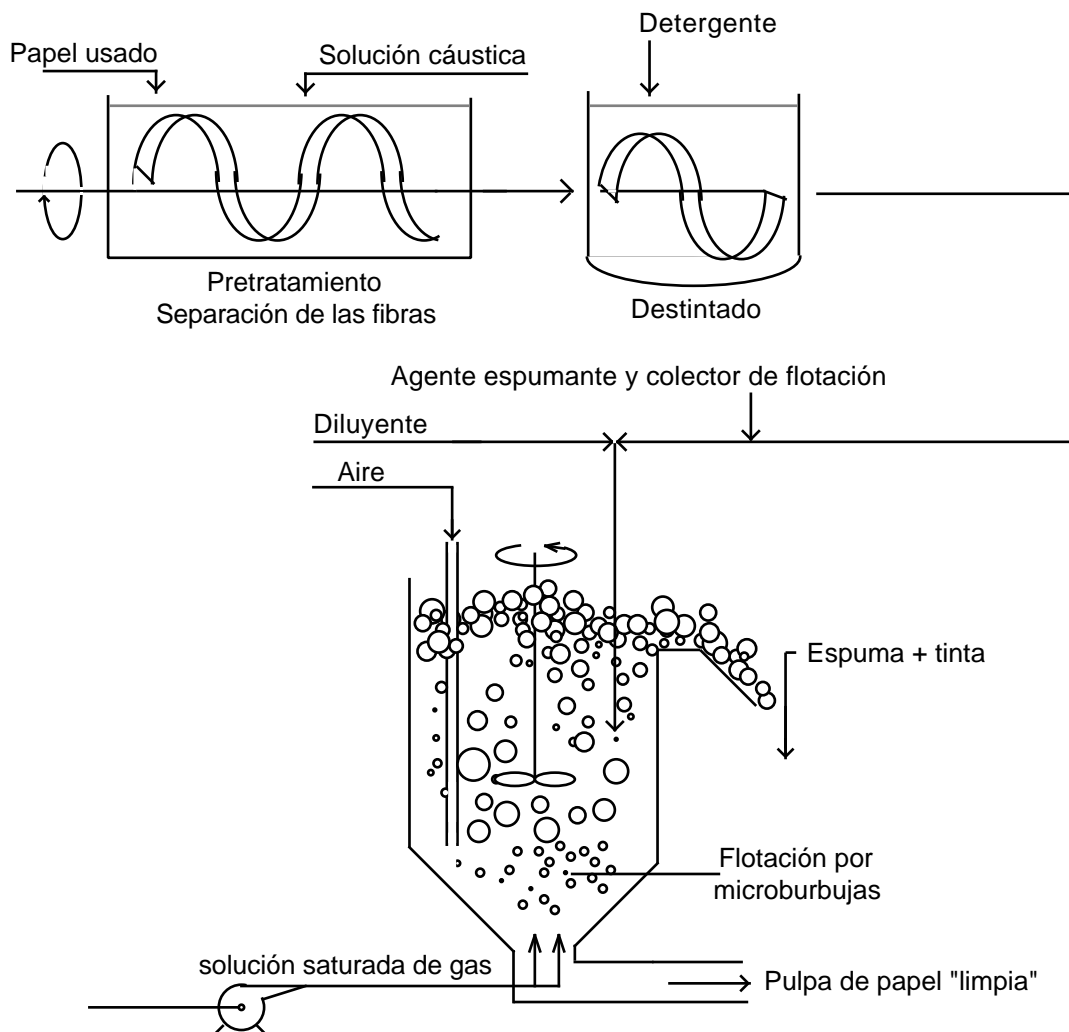


Fig. 11. Proceso de reciclaje de papel usado.

4.6. FABRICACION DE LA PULPA DE PAPEL

La pulpa de papel se obtiene por la separación de las fibras celulósicas del polímero que las mantiene unidas entre ellas: la lignina.

La lignina es un compuesto macromolecular tridimensional basado en la unidad guayacil propano. Para degradar este polímero y volverlo hidrosoluble se puede atacar con una solución cáustica o una solución de sulfito. En los dos casos la lignina se solubiliza bajo la forma de sustancias que poseen un carácter surfactante marcado. En el proceso Kraft, las sustancias obtenidas son los lignosulfonatos, los agentes dispersantes utilizados en los lodos de perforación.

La digestión se realiza a alta temperatura y en un reactor bajo presión. A la salida del digestor se debe proceder a una expansión violenta para llevar la mezcla licor-pulpa a la presión atmosférica. La presencia de surfactantes provenientes de la lignina, y en los casos de la digestión alcalina, de la saponificación de los ácidos carboxílicos y de las resinas, garantiza la estabilidad de las espumas formadas en la expansión adiabática. Hay que utilizar agentes antiespumantes para poder manejar el licor negro residual.

4.7. DESHIDRATACION DE UN MEDIO GRANULADO

Numerosos productos o residuos se obtienen bajo forma de suspensiones de gránulos o de partículas que es necesario filtrar y secar, como en el caso de los floculantes de tratamiento de las aguas usadas, minerales enriquecidos por flotación, suspensiones de polvo de carbón, etc.

El carbón a veces se transporta bajo forma de suspensión en agua, lo que permite un bombeo en tuberías, eliminándose virtualmente el problema de la manipulación como un sólido. De todas maneras, es necesario separar el carbón pulverizado del agua, al final del transporte y secarlo, particularmente si debe ser utilizado como combustible mezclado con aceite de tipo carbón-fuel. Se utiliza en general un filtro a tambor que trabaja al vacío (mostrado en la figura 12). La humedad residual del carbón separado, se reduce considerablemente si se adiciona un agente hidrofobante, que de una parte facilita la separación del carbón-agua y de otra parte reduce considerablemente el número de gotas de agua que permanecen atrapadas en el carbón granulado. El surfactante hidrofobante debe ser también tensoactivo ya que esto favoriza el drenaje de agua aspirada por el vacío a través de la torta de filtración.

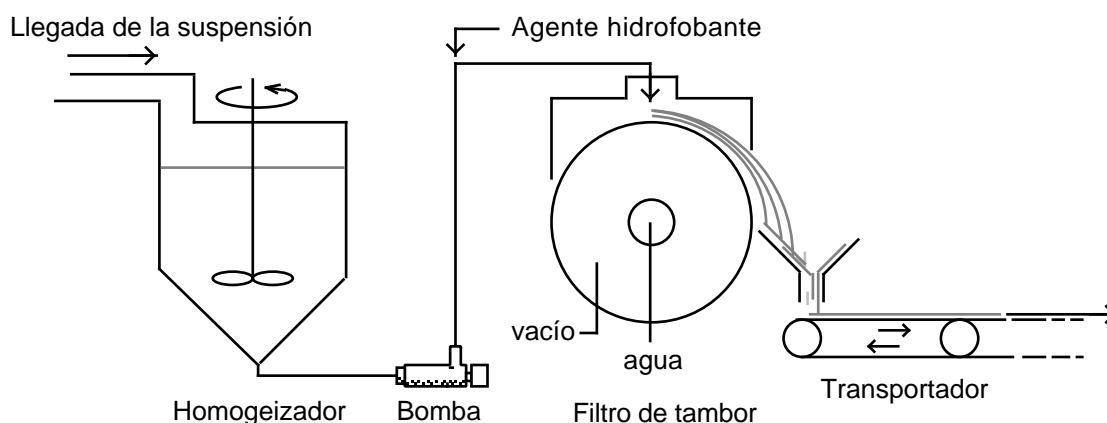


Fig. 12. Deshidratación de una suspensión de carbón

4.8. SURFACTANTES EN LA INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil utiliza una gran variedad de surfactantes, de un lado para mejorar el rendimiento de las diferentes operaciones y de otra parte para proporcionarle ciertas propiedades a los productos terminados.

Durante el lavado de la fibra natural bruta se utilizan detergentes no iónicos y aniónicos en medio alcalino. Durante la fabricación de hilos se utilizan emulsionantes de aceites lubricantes, en general ésteres de polialcohol. Antes del proceso de tintado, se pasan los materiales textiles por un baño de surfactante aniónico que tiene una finalidad múltiple. De un lado la adsorción de surfactante reduce la velocidad de las reacciones de tintado lo que produce una coloración final más uniforme. De otro lado el surfactante dispersa las partículas de colorante, y a veces juega un papel de mordiente, como el aceite de ricino sulfatado por el rojo de Turquía.

Los surfactantes pueden también producir un estado de superficie apropiado a las condiciones requeridas para la utilización de la tela: efecto acondicionador, efecto hidrofobante, efecto bactericida, etc.

5. LUCHA ANTICONTAMINACION

Nuestra civilización industrial tiende a verter cantidades de desechos que contaminan nuestro planeta. Sea por orden gubernamental o de iniciativa propia, la lucha contra la contaminación del aire, de las aguas y de las tierras se ha convertido en un tema de actualidad y de importancia. La contaminación aparece de diferentes y numerosas formas más o menos evidentes y más o menos insidiosas.

5.1. TRATAMIENTO DE AGUAS ACEITOSAS USADAS

El tratamiento de aguas usadas antes de ser vertidas al caudal hidráulico local se realiza ahora sistemáticamente. Estas aguas usadas pueden contener agentes contaminantes diversos: aceite, proteínas, microorganismos, etc.

En la mayoría de los casos se procede, entre otros tratamientos, a la floculación de los materiales coloidales con ayuda de polielectrólitos, o a veces con surfactantes poliméricos como los lignosulfonatos que facilitan la coagulación de las proteínas.

Cuando los efluentes contienen gotas de aceite de muy pequeño diámetro, ellas no se separan espontáneamente por sedimentación y es necesario recurrir a métodos más refinados. La figura 13 muestra el principio del filtro coalescedor, que no es más que un medio poroso compuesto de fibras hidrófobas sobre las cuales las gotas de aceite se adhieren y coalescen entre ellas. Cuando una gota formada alcanza un cierto tamaño, el arrastre de la corriente de agua la traslada hasta un tanque de sedimentación donde se separa por gravedad.

El otro procedimiento mostrado por la figura 13 es la flotación por aire disuelto. En este procedimiento se introduce por el fondo de la celda de flotación una solución acuosa saturada de aire bajo presión. Al suceder la expansión se forman burbujas de aire minúsculas, las cuales colectan las gotas de aceite. Con surfactantes apropiados este método se puede utilizar para separar una gran variedad de coloides.

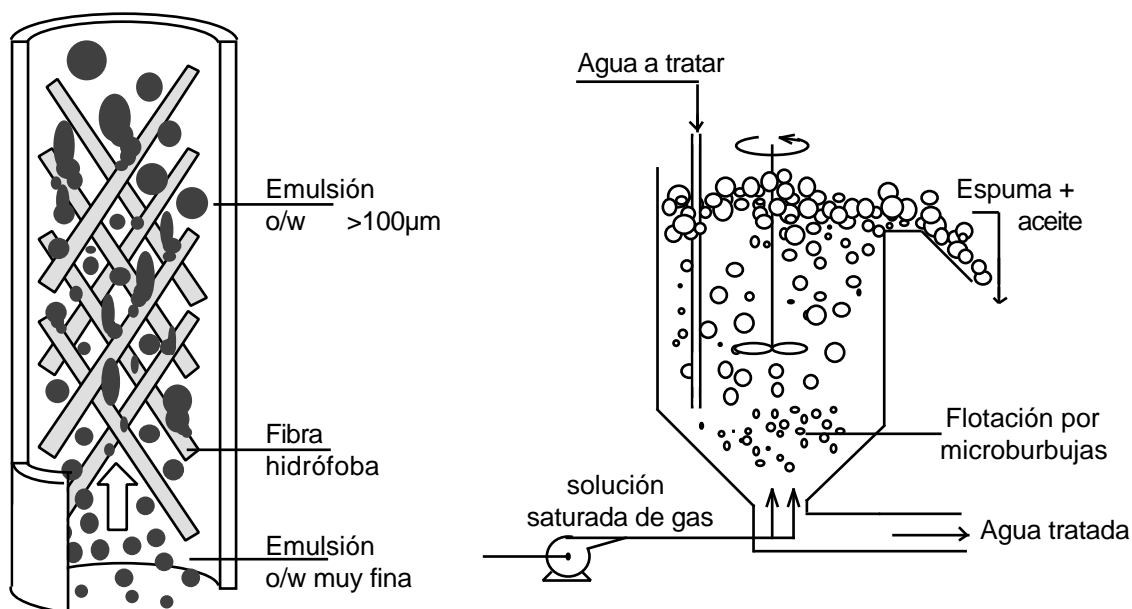


Fig. 13. Métodos de separación no convencionales de pequeñas gotas de aceite en medio acuoso

5.2. DERRAMES PETROLEROS EN EL MAR

Las famosas mareas negras han provocado desastres ecológicos. Si se llega a mantener la capa de hidrocarburos en el mar y si se puede evitar su expansión, se puede a menudo reducir considerablemente la severidad del problema.

La expansión de la capa de petróleo se debe a la presencia de surfactantes naturales en el crudo.

Si se coloca alrededor de la capa de petróleo una monocapa de surfactante que posea una tensión superficial más baja, se puede producir la contracción de la capa (*ver fig. 14*). Es interesante notar que la monocapa responsable de la inhibición del establecimiento de la capa petrolera presenta un espesor de 20 a 30 Å, es decir, un millón de veces más pequeño que el espesor de la capa (para fijar las ideas).

La contaminación producida por la incorporación de tal surfactante a los bordes de las playas es muchísimo menor que los daños potenciales que produciría el derrame de petróleo.

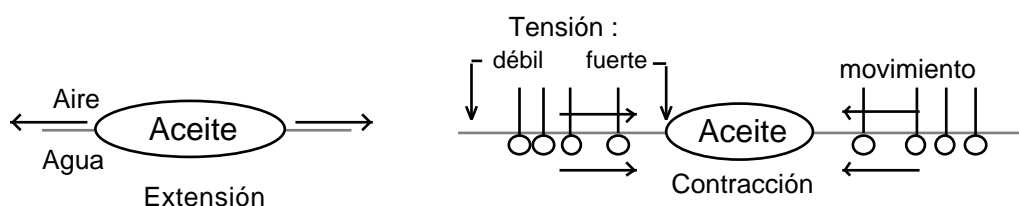


Fig. 14 Contracción de una pequeña capa de aceite

Si la capa de petróleo no puede ser bombeada, es conveniente dispersarla en finas gotas. Esta dispersión aumenta la superficie de la masa de hidrocarburo, lo cual acelera las reacciones de biodegradación. Los surfactantes utilizados deben tener evidentemente una toxicidad muy baja en resguardo de la fauna marina. Se utilizan ésteres de sorbitan u otros polialcoholes, sulfosuccinatos y sus derivados etoxilados. Si se utilizan surfactantes fosfatados, estos pueden servirle de nutrientes a los microorganismos. Trabajos recientes muestran que ciertos microorganismos excretan productos metabólicos que poseen propiedades surfactantes.

5.3. EXTRACCION POR MICELAS

Estudios recientes han mostrado que se puede utilizar el poder solubilizante de las micelas para extraer ciertas sustancias contaminantes aún cuando su concentración sea extremadamente baja.

Las micelas pueden solubilizar aceite en su zona central hidrofóbica, y sustancias anfífilas (alcohol, fenol) en su superficie por comicelización. Ellas pueden también atraer iones hidrosolubles y mantenerlos en su vecindad. Este es el caso del ion nitrato con las micelas catiónicas.

La figura 15 muestra algunos casos de asociación entre una micela y un contaminante. Como la extracción del contaminante se realiza aún cuando éste está a muy baja concentración y de manera completamente selectiva, se puede hablar de extracción por micela.

Una vez el contaminante asociado a las micelas, se procede a una ultrafiltración de la solución micelar para recuperar el solvente acuoso purificado. Las micelas cargadas de contaminantes pueden romperse por intercambio iónico o por otro procedimiento. Este nuevo tipo de proceso de separación es muy prometedor para eliminar las últimas trazas de ciertos contaminantes.

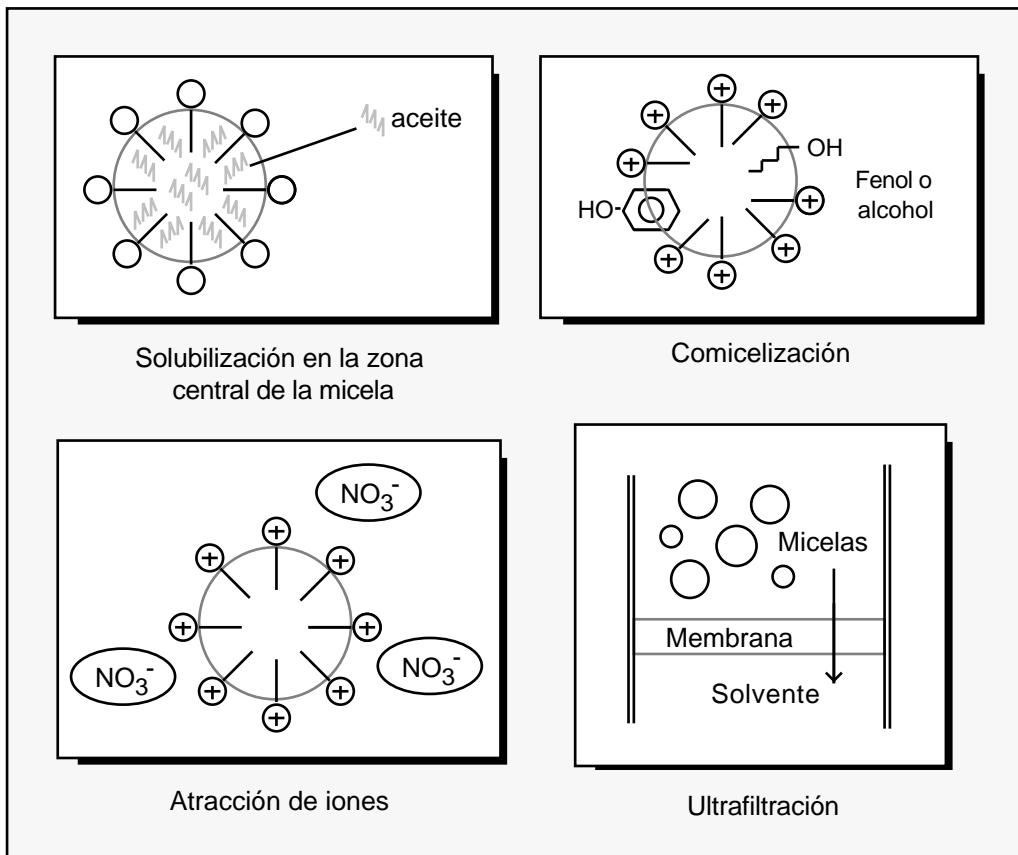


Fig. 15. Casos de asociación entre una micela y un contaminante

6. INDUSTRIA PETROLERA

La industria petrolera debe enfrentar los problemas provocados por los fenómenos interfaciales desde las operaciones de perforación hasta el condicionamiento de los productos acabados (véase cuaderno FIRP 350).

6.1. LODOS DE PERFORACION

Durante la perforación de un pozo petrolero la barrena perfora diferentes formaciones rocosas más o menos duras. La barrena se sitúa a la extremidad de un tubo hueco en el cual se bombea un lodo de perforación (ver fig. 16).

Los lodos de perforación contienen: agua (para enfriar), aceite (para lubricar), arcillas (para lograr las propiedades reológicas apropiadas), sales de metales pesados (para aumentar la densidad), y se estabilizan mediante agentes dispersantes (lignosulfonatos y defloculantes) para evitar la filtración del agua en la roca almacén, emulsionantes (sulfonatos) y polímeros viscosantes (xantano).

Cuando se finaliza la perforación se inyecta cemento para consolidar el espacio anular entre el tubo y la pared del hueco perforado por la barrena. Se desplaza el lodo por la inyección de un acondicionador seguido de la inyección de cemento. Como el cemento no debe fraguarse en el interior del tubo, se utiliza un retardador que es un agente dispersante de tipo lignosulfonato o sulfonato de calcio. En las formaciones con gran permeabilidad se reduce la filtración del agua adicionando antifloculantes de tipo sulfonato de naftaleno.

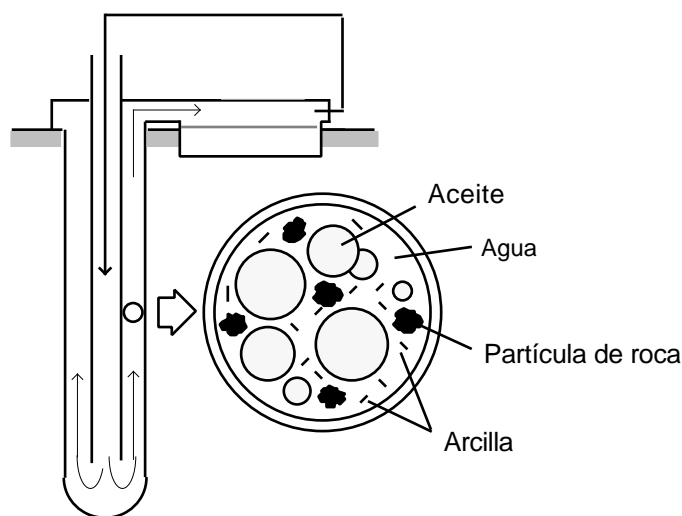


Fig. 16. Circuito seguido por un lodo de perforación.

6.2. ESTIMULACION DE POZOS

Como el desplazamiento en un pozo de petróleo presenta geometría cilíndrica, la mayor resistencia se produce cerca del pozo. Se realizan en general operaciones de acabado que tienden a facilitar el desplazamiento del petróleo en la vecindad de los pozos: fractura, acidificación, etc.

Aquí, se discutirá la acidificación. Este método consiste en inyectar una solución ácida capaz de disolver parcialmente la roca y por lo tanto aumenta la porosidad y como consecuencia, la permeabilidad, en la vecindad del pozo.

Se utiliza ácido clorhídrico para las rocas calcáreas (caliza) y una mezcla de ácido clorhídrico y fluorhídrico para las rocas silíceas (arenisca).

Estos ácidos presentan muchos inconvenientes; por una parte son extremadamente corrosivos y atacan las partes metálicas de las bombas y de las tuberías; por otro lado, poseen tendencia a atacar la roca muy rápidamente y por este hecho no penetran muy lejos dentro del yacimiento. Finalmente su contacto con el petróleo puede producir precipitaciones de asfaltenos y de otros sólidos susceptibles de tapan el medio poroso.

Se pueden remediar todos estos inconvenientes inyectando la solución ácida en forma de una emulsión de ácido en kerosén (ver fig.17).

La fase continua de la emulsión es un corte petrolero ligero que contiene un emulsionante, gotas de ácido y un dispersante de partículas sólidas (alquil fenol y alquil amonio etoxilados), al igual que inhibidores de corrosión (surfactantes catiónicos). Como la fase continua es un hidrocarburo, el contacto entre el ácido y las armaduras metálicas se reduce considerablemente y por consecuencia se controla la corrosión.

De otra parte la emulsión penetra en los poros (fig. 17) y las gotas de ácido son transportadas relativamente más lejos en los poros antes del contacto con los granos rocosos.

Se tiene por lo tanto una mayor penetración que por la inyección del ácido puro. Por otro lado la resistencia mecánica del medio poroso es menos afectada.

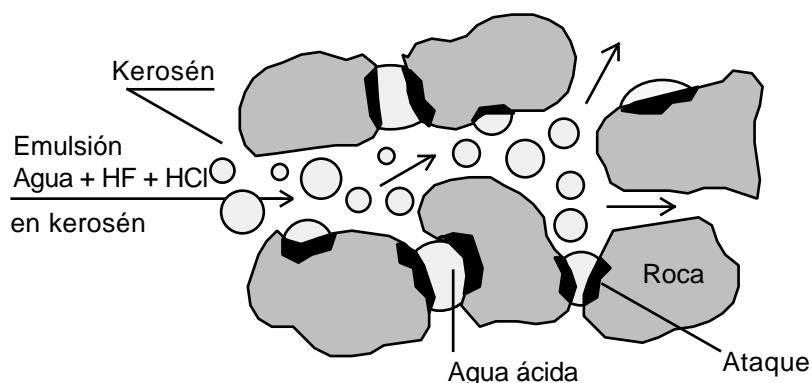


Fig. 17. Acidificación controlada por la inyección de una emulsión ácida en kerosén.

6.3. RECUPERACION MEJORADA DE PETROLEO

En el estado actual de la tecnología y en las condiciones económicas vigentes, se abandona un yacimiento petrolero cuando este ha producido un 30% del crudo existente originalmente. En otras palabras, queda aún el 70% del crudo original en el yacimiento. Este crudo está atrapado por las fuerzas capilares, encontrándose en forma de glóbulos desconectados y por lo tanto no movilizables por las técnicas convencionales de drenaje acuoso.

En los años 70 se realizó un gran esfuerzo de investigación financiado por la industria petrolera para estudiar procedimientos susceptibles para recuperar el petróleo abandonado. Estos métodos llamados de recuperación asistida o mejorada del petróleo (RMP en español, EOR en Inglés), implican la inyección de fluidos destinados a desplazar el petróleo. Uno de los métodos químicos de los más prometedores desde el punto de vista de la recuperación final, pero de los más complejos desde el punto de vista técnico, es la inyección de surfactante para producir bajas tensiones o microemulsiones (véase cuaderno FIRP 357).

La fig. 18 muestra el esquema clásico del pozo inyector (I) y de los pozos productores (P) utilizados en la RMP. En el caso del drenaje con solución de surfactantes se inyecta la solución tensoactiva, la cual se empuja con una solución de polímeros hidrosolubles suficientemente viscosa para producir un buen barrido.

Al bajar la tensión interfacial, los glóbulos de petróleo se movilizan y se forma un banco de aceite (desplazamiento difásico agua-aceite) que llega a los pozos productores. Dado el impacto económico, se realizaron numerosos estudios sobre este tema y se dispone hoy en día de centenares de referencias cuyo interés no se limita simplemente a la RMP. En efecto todo lo que se ha aprendido sobre los sistemas surfactante-agua-aceite en los estudios sobre la RMP, ha permitido avanzar a muy grandes pasos en dos ramas vecinas, las cuales habían permanecido en el empirismo hasta la década de los 70: las emulsiones y las espumas.

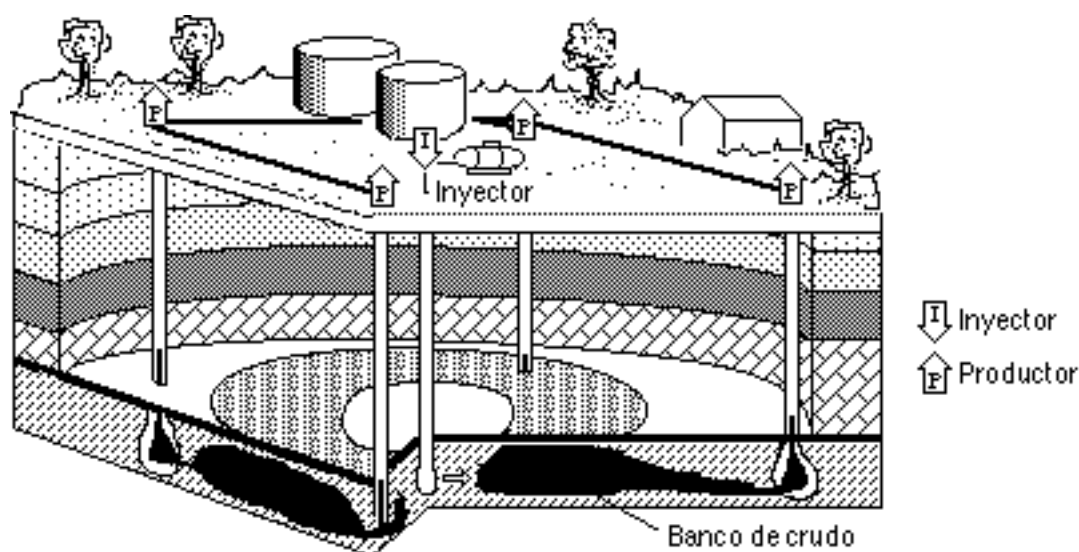


Fig. 18. Esquema de la inyección de surfactante en los métodos de recuperación mejorada de petróleo

6.4. DESHIDRATACION

Una de las operaciones industriales donde los surfactantes aparecen como un producto milagroso es la deshidratación de crudo. En efecto, el petróleo llega a la superficie bajo forma de una emulsión agua en aceite, y es por lo tanto indispensable eliminar el agua hasta un máximo de 1% BSW.

Esta eliminación se realiza en un aparato de deshidratación que pone en juego las fuerzas de sedimentación (calentamiento, campo electrostático) pero también la formulación fisicoquímica o a través de los productos deshidratantes o desemulsionantes (véase cuaderno FIRP 353). Estos productos son surfactantes poliméricos de tipo hidrofílicos, capaces de combinarse con los surfactantes naturales (asfaltenos, resinas), para obtener una formulación apropiada a la cual la emulsión se romperá más rápidamente.

La acción del desemulsionante es a veces misteriosa y su escogencia como su dosificación ha estado largo tiempo reservado al campo de algunos expertos y de numerosos vendedores. Hoy ya no es así, y se puede abordar el problema de los agentes deshidratantes de manera casi cuantitativa (véase cuaderno FIRP 853)

6.5. OTROS USOS PETROLEROS

Los surfactantes se utilizan en muchos otros casos de interés para para la industria petrolera, algunos de los cuales se tratan en otras secciones como la acción inhibidora de la corrosión de los surfactantes catiónicos (véase sección 7.5), y el poder bactericida (véase sección 8.8) que se utiliza en el agua reinyectada o en los tanques de almacenamiento.

La aplicación recién más importante en Venezuela es el acondicionamiento emulsionado de los crudo pesados. A principios de los años 80 se realizaron numerosos estudios, en particular en el lab. FIRP, con el propósito de encontrar una forma económica de fluidizar los crudos extra-pesados de la faja del Orinoco. Algunos años más tarde INTEVEP S.A. desarrolló el producto llamado Orimulsión™, emulsión O/W (70/30) de bitúmen estabilizada por un surfactante noiónico fabricado en el país por la empresa Etoxyl. Esta emulsión se está comercializando como combustible sustituto del carbón para plantas termoeléctricas. BITOR S.A., filial de PDVSA tiene planes de comercialización del orden del millón de barriles diarios para fines de la década. No cabe duda que la complejidad del problema y la magnitud de la producción prevista requieren todavía un esfuerzo de investigación y desarrollo para garantizar un óptimo técnico-económico de tal producto.

Otros productos con excelente potencial de desarrollo en Venezuela son las emulsiones asfálticas, bien sea como concreto asfáltico de carreteras, bien sea como recubrimiento o pintura aislante, bien sea mezclado con polímeros para mantas protectoras o impregnados.

En lo que concierne a los productos acabados (gasolinas, combustible, aceites lubricantes) contienen numerosos aditivos, usados muy a menudo por sus propiedades surfactantes: detergentes, solubilizantes, dispersantes, antiestáticos, inhibidores de corrosión etc.

7. USOS DOMESTICOS

Desde el punto de vista de las cantidades producidas, la utilización principal de los surfactantes es la formulación de jabones, detergentes y otros productos para el lavado y la limpieza. Nos limitaremos aquí a los productos que no han sido tratados en las secciones precedentes, donde se han considerado los surfactantes en el sector higiene-salud.

7.1. JABONES Y DETERGENTES

Los jabones se componen principalmente de sales de ácidos grasos. La marca "Palmolive™" indica claramente la fuente de los ácidos grasos: los aceites triglicéridos de origen vegetal. En realidad, una buena parte de los ácidos grasos utilizados en los jabones provienen de un aceite de origen animal, como por ejemplo el sebo de res recuperado en los mataderos (*véase* cuaderno FIRP 301).

Los jabones se hidrolizan en el agua y producen una solución alcalina que tiene un poder desengrasante (pero irritante de los ojos); si se utiliza carboxilatos de etanolamina (menos irritantes) se reduce el pH y el poder desengrasante producido por la alcalinidad. Sin embargo, la presencia de compuestos anfóteros y no iónicos puede mantener un buen poder de lavado, aún en agua dura.

Los detergentes sintéticos son menos sensibles a la dureza del agua que los jabones. Además, la mayor parte de los polvos para lavar contienen un porcentaje considerable de agentes secuestrantes (tripolifosfato, nitrilo-acetato u otros). Los detergentes, bien sean como polvo para lavar o como productos líquidos, deben presentar diversas propiedades que definen la acción detergente. La figura 19 muestra el caso de la acción detergente sobre un sucio sólido. Las moléculas de detergente deben poder adsorberse sobre el sucio y sobre el sustrato, y en particular situarse entre ellos para poder separarlos (*véase* cuaderno FIRP 330).

Esta acción se basa sobre la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey y Overbeek) y las teorías subsecuentes que describen el balance de fuerzas atractivas y repulsivas entre dos partículas sólidas (*véase* cuaderno FIRP 614).

Hay evidentemente muchos casos, dependiendo de si el sucio y el sustrato son de la misma naturaleza o de naturaleza diferente. Sin embargo todos se basan en el mismo principio: el detergente produce el despegado del sucio. Es necesario también, un poco de energía mecánica para terminar de arrancar la partícula de sucio y llevarla lejos de su posición inicial. Esta energía mecánica se introduce en forma de agitación.

Una vez la partícula separada del sustrato, hay que evitar que se aglutine con otras partículas o que se pegue de nuevo al sustrato. Para esto se incorpora al detergente, agentes dispersantes (iónicos o no iónicos) y agentes antideposición (carboximetil celulosa) (*véase* cuaderno FIRP 331). Estas sustancias se adsorben sobre la superficie de las partículas e impiden que se acerquen a otra superficie (por repulsión eléctrica o estérica). En ciertos casos, el surfactante recubre la superficie en un grado tal que la partícula de sucio se mantiene en suspensión coloidal. Los protectores coloidales son a menudo polímeros surfactantes.

La acción detergente comprende otros fenómenos, particularmente aquellos en los cuales se trata de sucios líquidos, como por ejemplo una gota de aceite sobre un sustrato. El surfactante juega aquí un rol fundamental en lo que concierne al cambio de mojabilidad. El sustrato que estaba mojado por la gota de aceite se vuelve hidrofílico. Por este hecho la superficie de contacto de la gota de aceite disminuye considerablemente, así como la fuerza que la mantiene unida al sustrato. Se necesita un poco de agitación para despegar la gota. La separación de dicha gota se produce a menudo por arrollamiento, lo que necesita una menor cantidad de energía que el despegado. Como en el caso del sucio sólido, la gota debe protegerse contra la floculación o contra la redeposición por una capa adsorbida.

Se notará que la adsorción de un surfactante a las superficies agua-aceite y agua-líquido modifica las tensiones interfaciales y por la tanto el equilibrio vectorial que define la mojabilidad (véase cuaderno FIRP 160). La reducción de la tensión interfacial agua-aceite facilita la deformación de la gota de aceite y su ruptura eventual.

El último fenómeno puesto en juego en la acción detergente es la solubilización micelar, ya sea en el corazón de las micelas (aceite) o a su superficie (sustancia polar). Sin embargo parece que la solubilización no influye grandemente en la eliminación del sucio.

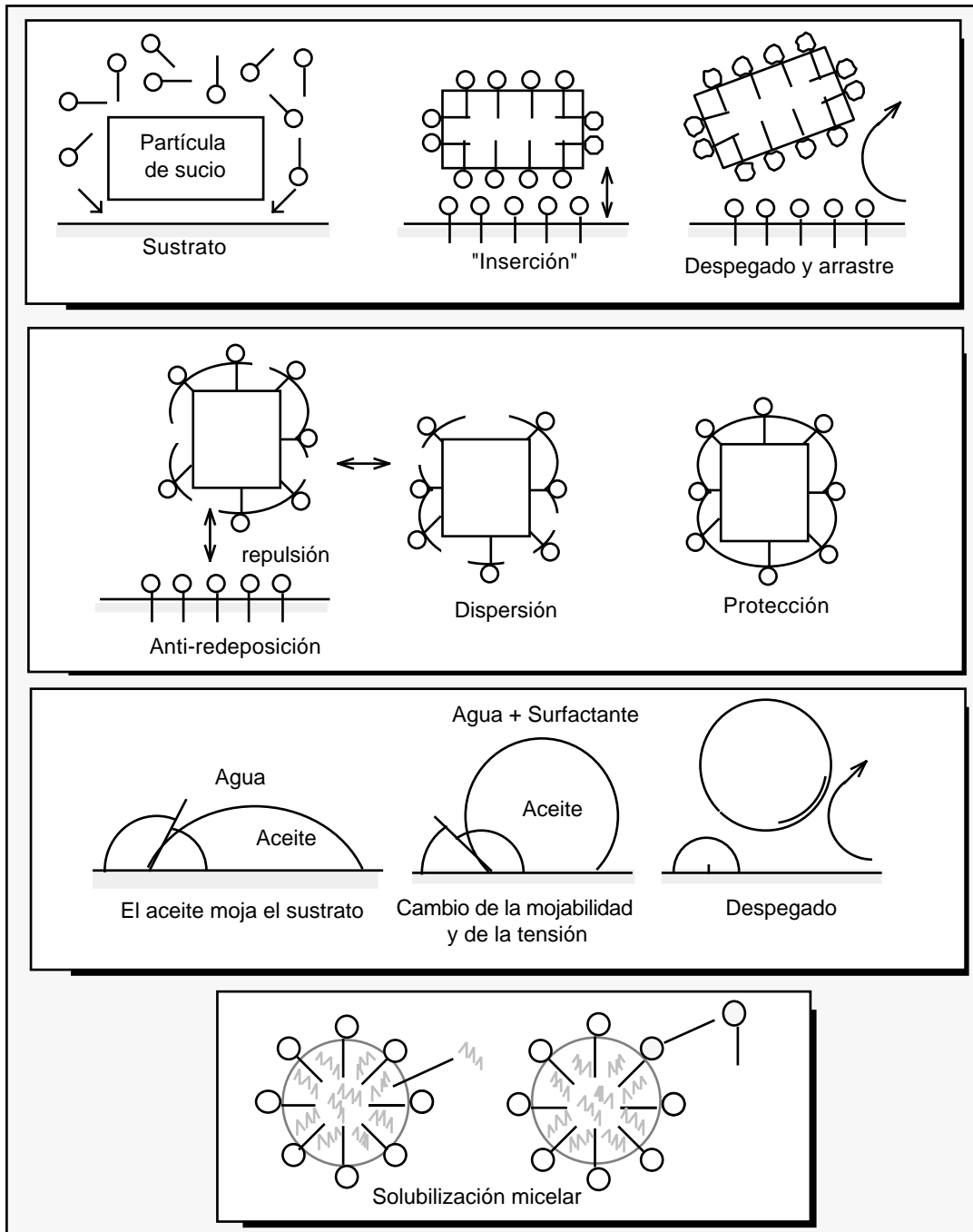


Fig. 19. Fenómenos puestos en juego en la acción detergente

7.2. AGENTES ESPUMANTES

Algunas publicidades para los productos para lavar o de higiene personal asocian la formación de espuma y el poder limpiador. Si bien es cierto que esto es verdad en algunos casos, en general se puede decir que la espuma no es ni necesaria ni suficiente para un buen lavado. Los detergentes "baja-espuma" para los aparatos lavaplatos y lavarropas son la prueba de eso. Los mecanismos que se han discutido en la sección precedente no tienen nada que ver con la presencia de espuma.

Sin embargo, algunos productos producen mejores resultados gracias a su espumabilidad y conviene dilucidar el porqué. De un lado la formación de espuma implica una agitación mecánica violenta. Por esto el usuario de champú se induce a friccionarse la cabeza después de habérselo aplicado, así como el utilizador de la pasta de dientes se le sugiere frotarlos vigorosamente. El mensaje dice "*es necesario obtener espuma*" por lo tanto hay que frotar generosamente.

La exigencia de aportar energía mecánica se satisface (en parte por lo menos) por la exigencia de formar la espuma. En el caso de las pastas de dientes, podría parecer curioso el uso un agente espumante, pero al leer la lista de agentes componentes se descubre en la mayoría de las pastas dentales al agente espumante principal de los champús, el dodecil sulfato de sodio.

La segunda razón proviene de la reología de las espumas. Estas son intermedios entre los fluidos y los sólidos, esencialmente sólidas a baja tasa de cizallamiento. La dispersión de partículas y de gotas en una espuma es estable, debido a la alta viscosidad del sistema. También las pastas dentales contienen un polvo abrasivo en suspensión.

Los cabellos pueden contener depósitos de partículas diversas a menudo de gran tamaño; la espuma permite mantenerlas en suspensión. La eliminación de la espuma exige una gran cantidad de líquido, lo que garantiza un buen enjuagado. Al saber que el poder espumante máximo se produce ligeramente por debajo de la CMC, se puede visualizar la presencia de espuma como una excelente prueba de mal enjuagado.

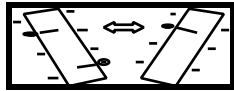
7.3. AGENTES SUAVIZANTES

El lavado de ropa o la aplicación de un champú, viene seguido de la aplicación de un suavizante que permite reestablecer las propiedades reconocidas como agradables y que definen la suavidad.

La figura 20 muestra que inmediatamente después del lavado con detergente, las fibras presentan una carga electrostática notable, ya por el hecho que los sustratos biológicos tienen un punto isoeléctrico a pH muy inferior al del agua pura o porque queda una cierta cantidad de surfactante aniónico adsorbido sobre la fibra.

El papel del suavizante, en general un surfactante catiónico, es el de adsorberse sobre las fibras para:

- Producir un efecto antiestático, ya que neutraliza la carga negativa natural o adsorbida.
- Dejar una capa de "colas" lipofílicas que asegura una buena lubricación y un efecto desenredante.



Luego del lavado (surfactante aniónico)

- Carga electrostática --> Repulsión
- Ausencia de lubricación



Luego de la adsorción de un surfactante suavizante (catiónico)

- Acción antiestática
- Acción lubricante.

Fig. 20. Acción suavizante de los surfactantes catiónicos

7.4. ACCION HUMECTANTE Y TENSOACTIVA

Se ha notado que la detergencia implica a menudo una acción humectante. Un gran número de productos de uso doméstico ponen en juego la acción humectante. Los productos para lavar vidrios y espejos deben impedir la formación de gotas esféricas (fig.21) lo que implica un ángulo de contacto muy pequeño (agente humectante), y un fuerte aplastamiento, lo que por relación causa-efecto significa un aumento de la superficie que favorecerá la evaporación, el secado y el reparto de eventuales depósitos sólidos de manera uniforme y sin dejar aureolas.

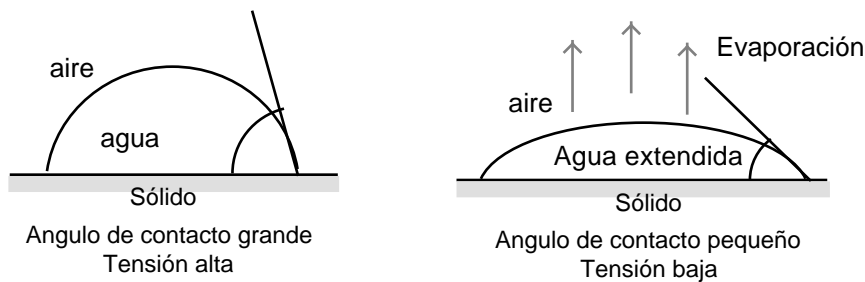


Fig. 21. Acción humectante

7.5. HIDROFOBACION - INHIBICION DE LA CORROSION

A veces, se necesita, un efecto contrario al anterior. Es el caso de la aplicación de productos protectores sobre el cuero: encerado de zapatos, impermeabilizador en aerosol. Se busca entonces aumentar al máximo el ángulo de contacto con el agua, lo que da por resultado la reducción de la superficie mojada y la desestabilización por arrollamiento. Cuando se utiliza un poco de materia grasa al fondo de una sartén, antes de freír un huevo, se hidrofoba el metal de manera que el huevo (esencialmente constituido por agua) "moje" lo menos posible al metal y no se pegue. El papel de las superficies tratadas con teflón es idéntico.

La hidrofobación se obtiene a menudo gracias a una monocapa de surfactante catiónico, la cual ofrece una protección contra la corrosión (fig.22, arriba). La figura 22 (centro) muestra el mecanismo clásico de la corrosión electroquímica en medio ácido. La primera etapa es la adsorción de los protones sobre la superficie metálica, a la que le sigue una reacción electroquímica de transferencia de electrones del metal al hidrógeno, el cual se desprende en forma gaseosa, lo cual hace a la reacción irreversible. El catión metálico puede

disolverse en fase acuosa o reaccionar con un anión, por ejemplo un anión sulfuro, para formar otra fase sólida.

En presencia de un surfactante catiónico (fig.22, abajo), por ejemplo un amonio cuaternario de cadena larga, la mayor parte de los sitios de adsorción están ocupados por iones amonio y por tanto los protones no pueden adsorberse, lo que bloquea la corrosión.

Además, la capa de surfactante adsorbida funciona como una monocapa de grasa que aísla al metal de la fase acuosa. Esta hidrofobación protege al metal de cualquier agresión química proveniente del agua (sal, oxígeno disuelto).

Es evidente que la inhibición de la corrosión es un tema que pudiera introducirse en cualquiera de las secciones anteriores, ya que es de primera importancia en muchas aplicaciones industriales.

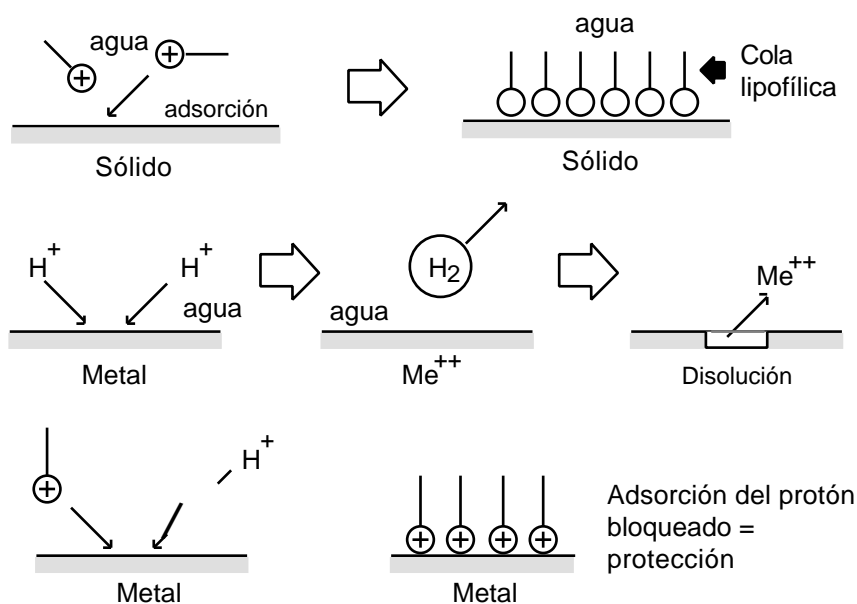


Fig. 22. Hidrofobación e inhibición de la corrosión

8. SALUD Y BIOAPLICACIONES

Numerosos fenómenos naturales ponen en juego los conceptos de mojabilidad, adsorción, solubilización, etc. Numerosos surfactantes se encuentran en sustancias naturales de origen vegetal y animal.

Como para las otras aplicaciones discutidas anteriormente, no se pueden clasificar fácilmente las aplicaciones biológicas. Sin embargo se pueden citar algunos ejemplos típicos, naturales o artificiales, de la presencia de un fenómeno interfacial y/o de un surfactante.

8.1. MONOCAPAS

Las monocapas adsorbidas pueden cambiar radicalmente las propiedades de ciertas superficies. Se consiguen numerosos ejemplos en las estructuras biológicas, como por ejemplo el efecto del surfactante pulmonar, la lubricación de las articulaciones, la protección de las mucosas, etc.

Como ejemplo examinaremos los diferentes fenómenos interfaciales que se producen al exterior de la córnea (*ver* fig.23). La membrana conjuntiva está cubierta por una película de líquido secretado por las glándulas lagrimales que contiene un agente humectante. La película de líquido tiende a adelgazarse por drenaje gravitacional y por evaporación. Es evidente que si la película se rompe, la membrana conjuntiva se seca y aparece el síndrome del ojo seco.

Cuando el ojo funciona normalmente, hay mecanismos que se oponen a que esto ocurra. Primero la película está estabilizada por un fenómeno electroviscoso y el ángulo de contacto con la membrana es esencialmente cero por la presencia de un humectante. Por otra parte la superficie exterior de la película presenta una monocapa adsorbida de un surfactante de naturaleza lipídica, que recubre la superficie y reduce considerablemente la evaporación.

Cuando el espesor de la película se reduce excesivamente, es necesario mover las pestañas para reestablecer la película a su estado original.

Los colirios para los ojos secos y para los lentes de contacto contienen surfactantes poliméricos (alcohol polivinílico, hidroxipropilmetilcelulosa) que tienden a aumentar el espesor de la película del líquido lagrimal y a retardar su drenaje y su evaporación.

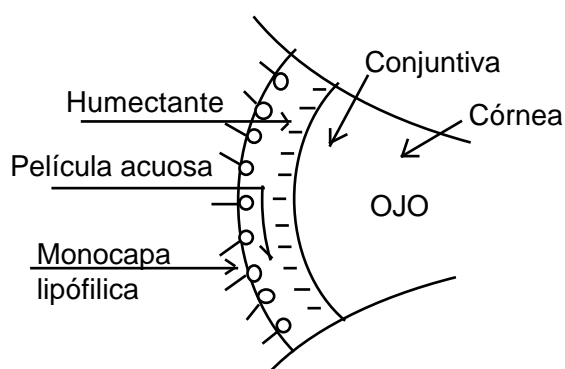


Fig. 23. Fenómenos interfaciales en la película supra-corneana

8.2. POLIMEROS DE ASOCIACION - MEMBRANAS

Se ha discutido en la sección 2.2 que los surfactantes pueden agruparse en distintos tipos de estructuras de asociación. En el caso de los fosfolípidos de tipo lecitina o sus equivalentes con otro tipo de grupo polar, se puede producir fácilmente monocapas superficiales o bicapas. Estas últimas son el esqueleto estructural de las membranas naturales y artificiales.

Es interesante notar que la estructura de la membrana depende del tipo de ácidos grasos que se encuentran en la molécula de fosfolípidos. D. Shah y sus colaboradores han estudiado diversos tipos de lecitina con ácidos grasos más o menos insaturados. Ellos notaron que la presencia de dobles enlaces afectan la separación intermolecular en las membranas, lo cual tiene un efecto sobre sus propiedades (ver fig.24).

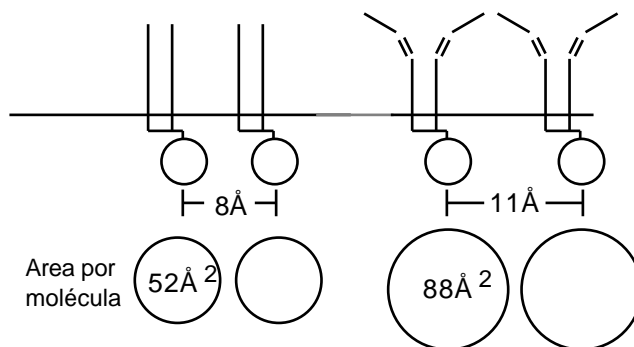


Fig. 24. Efecto de la insaturación de los ácidos grasos sobre el espacio intermolecular en una membrana

Es bien conocido que la flexibilidad de las membranas, su hidrólisis, su interacción con los iones de calcio así como la incorporación de colesterol, depende de la insaturación de los fosfolípidos que la forman.

Se ha encontrado, así mismo, que la naturaleza acomoda las situaciones a lo mejor posible. Por ejemplo, los lípidos situados en las membranas de los órganos próximos al corazón de algunos renos contienen una más alta proporción de ácidos saturados que los que están situados en las patas (y por lo tanto expuestos a una temperatura más baja).

En el mismo orden de ideas, recordaremos las recomendaciones dietéticas de consumir aceites insaturados. Es probable que las membranas resultantes de fosfolípidos insaturados, sean más fácilmente degradables ya que ellas son menos compactas.

Podemos imaginarnos también que la penetración de sustancias extrañas depende de su naturaleza y de su compactación, y que habrá que tenerlo en cuenta cuando se fabriquen microcápsulas o liposomas.

8.3. POLIMEROS DE ASOCIACION - MICELAS

Los surfactantes en solución acuosa tienden a asociarse para formar micelas, a veces, a muy baja concentración (ver sección 2.2). El interior de las micelas se parece a una pequeña gota de hidrocarburo y permite por lo tanto disolver sustancias hidrófobas tales como medicamentos y vitaminas (ver fig. 25).

La micela puede entonces jugar el papel de una pequeña cápsula que se debería llamar monocápsula si se quiere ser consistente con los prefijos. Estas monocápsulas pueden entonces servir de protectores de su contenido contra las degradaciones químicas o enzimáticas.

Elas pueden también servir de transportadores de gas. Se ha llegado a fabricar micelas de surfactantes fluorocarbonados capaces de disolver gas carbónico u oxígeno. La experiencia del ratón "respirando" una solución de surfactantes fluorados cargada de

oxígeno (de hecho una solución micelar), muestra el interés de estos sistemas, en particular como sustitutos temporales de la sangre.

Las micelas normales y sus homólogas "inversas" ofrecen en su interior condiciones diferentes, y en general opuestas en lo que concierne a la polaridad, al medio en el cual ellas están dispersas. Por esto ellas pueden comportarse como un pequeño reactor químico o biológico en el marco de lo que se ha bautizado como catálisis micelar.

Las micelas pueden también incorporar ciertas sustancias afílicas no en su interior pero si bajo la forma de comicelización. En estos casos el anfífilo forma parte de la superficie micelar de una forma o de otra (ver fig. 25).

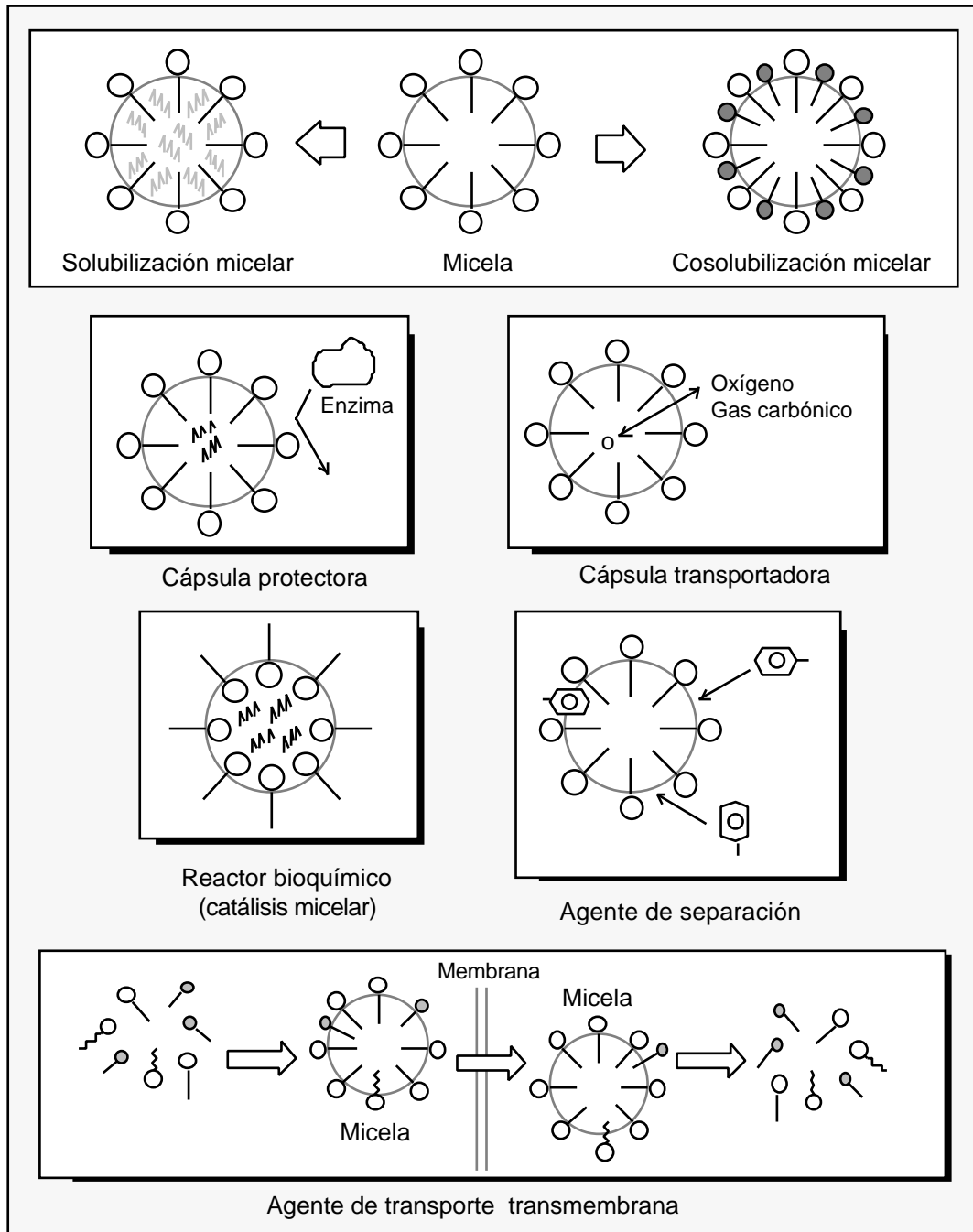


Fig. 25. Micelas y bioaplicaciones

Se consiguen casos de comicelización en el metabolismo intestinal donde las sales biliares, los fosfolípidos, el colesterol, los ácidos grasos y los mono/di/glicéridos se asocian a veces de manera determinante como en el caso del pasaje a través de la mucosa intestinal.

Se puede también pensar en las micelas como vehículos extractores y transportadores en ciertos procesos de separación, particularmente algunos relacionados a la biotecnología. Se ha mostrado recientemente que las micelas pueden ser utilizadas para extraer las últimas partes por millón de fenol, benceno o de nitrato de manera extremadamente selectiva que deja presagiar muchas aplicaciones.

8.4. MICROEMULSIONES

Cuando se habla de microemulsión se debe mencionar primero que una microemulsión no es una emulsión que posee gotas muy pequeñas (ver cuaderno FIRP 607). Es mejor ver una microemulsión como una solución micelar donde las micelas están extremadamente hinchadas y se tocan entre ellas. En tal sistemas se puede considerar que las micelas y las micelas inversas coexisten, siguiendo el modelo de Winsor. Hoy sin embargo, se prefiere la noción de estructura bicontinua propuesta por Scriven

De todas maneras se puede considerar que una emulsión está compuesta de una superficie extremadamente replegada sobre ella misma, pero de curvatura local próxima de cero. Las microemulsiones presentan una muy grande superficie de contacto agua-aceite donde se encuentra el surfactante adsorbido. De hecho la microemulsión no es más que esa superficie acompañada de agua y aceite que solvatan el surfactante.

Los mecanismos de solubilización micelar se aplican a las microemulsiones, pero con un factor multiplicativo que puede ser considerable. Hoy, se puede conseguir formulaciones donde el surfactante cosolubiliza 25 veces su peso de agua y aceite. En otros términos son suficientes 4 gramos de surfactante para solubilizar 50 g de agua y 50 g de aceite. Estos resultados son extremos y se aplican a los casos de hidrocarburos ligeros. La solubilización de aceites polares biocompatibles por surfactantes aceptados por la farmacopea están por ahora muy por debajo de estas cifras. Trabajos recientes han mostrado sin embargo, que se puede aumentar considerablemente la solubilización con ayuda de un aditivo apropiado.

8.5. MACROEMULSIONES

Las macroemulsiones o simplemente emulsiones se conocen desde hace mucho tiempo ya que muchos productos naturales se presentan bajo esta forma: productos lácteos, látex, sebo, etc.

Desde el punto de vista biológico una emulsión presenta una muy gran superficie de contacto agua-aceite, lo cual favorece las reacciones química o bioquímicas que se producen en la interfase. Las sales biliares son excelentes agentes emulsionantes y la división de los aceites y grasas en finas gotas es el primer paso hacia su biodegradación.

En un mismo orden de ideas, la lucha contra la contaminación por medio de microorganismos está acompañada a menudo de un aporte de agentes emulsionantes que facilitan la división.

Las macroemulsiones se utilizan como base para la elaboración de productos farmacéuticos o cosméticos que incorporan a la vez un aceite y una fase acuosa, ya sea por razones de consistencia (cremas), de degradación mecánica (pintura de labios), de sabor (emulsión de aceite de hígado de bacalao), de contacto (crema fría), de dosificación controlada (medicamentos, aporte energético), etc.

En lo que concierne a la biotecnología es probable que las emulsiones desempeñen un papel particularmente importante en los procesos de separación y de extracción

(extracción líquido-líquido, flotación con gota de aceite). Las macroemulsiones son en efecto mucho más fáciles de romper o de separar que las microemulsiones y las micelas, y serán a menudo requeridas por razones de costo.

En lo que concierne a las aplicaciones de dosificación controlada se debe nombrar el caso particular de emulsiones múltiples w/o/w, emulsiones de aceite en agua en las que las gotas de aceite contienen pequeñas gotas de agua. Cuando el agua "interna" contiene una sustancia que se desea dosificar lentamente será suficiente estabilizar la barrera aceitosa ya sea por medios fisicoquímicos, por un método físico aumentando la viscosidad o por un método químico como la polimerización.

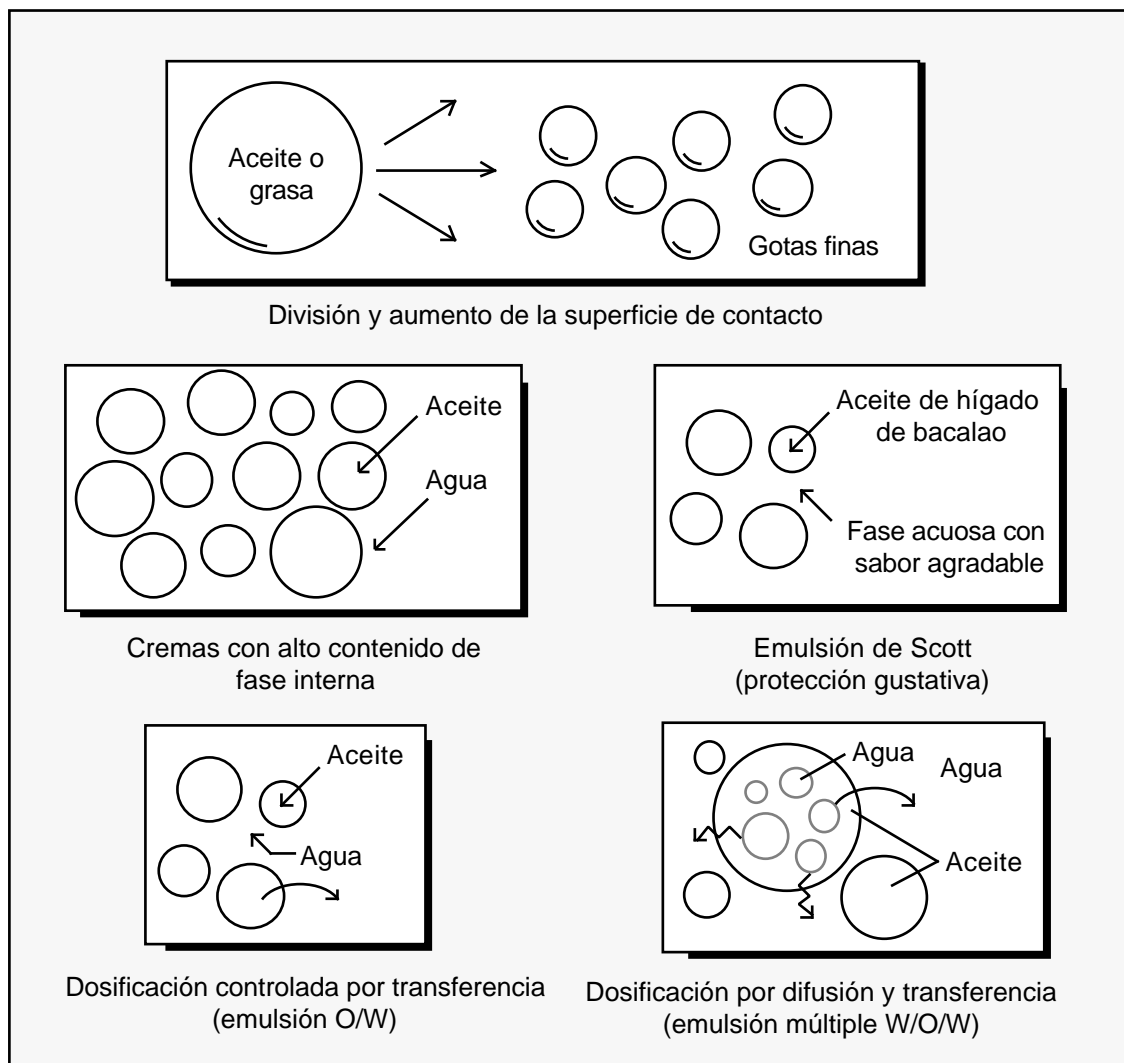


Fig. 26. Bioaplicaciones de las macroemulsiones

8.7. LOS OTROS SISTEMAS POLIFASICOS

Las suspensiones sólido-líquido tienen aplicaciones farmacéuticas, particularmente en la disolución en medios líquidos de productos liofilizados.

Lo mismo se aplica a las espumas, utilizadas como un vehículo sólido y a la vez muy poco denso pero que deja trazas activas después de su ruptura, como las espumas espermicidas.

Ciertos surfactantes siliconados bajan suficientemente la tensión superficial para ser utilizados como antiflatulentos.

8.8. BACTERICIDAS

No se sabría hablar de las aplicaciones biológicas de los surfactantes sin mencionar las propiedades bactericidas de algunos de ellos. Casi todos los surfactantes catiónicos son bactericidas de amplio espectro, particularmente los alquil-trimetil-amonios, los alquil bencil dimetil amonios, los n-alquil-piridiniums y los alquil sulfoxonios. Ellos se utilizan en solución acuosa al 1-2% como desinfectante, esterilizante de material quirúrgico y como aditivos de ciertos jabones.

Algunos surfactantes catiónicos presentan además un poder fungicida y se utilizan en aplicaciones externas. Ciertos surfactantes aniónicos presentan ciertas propiedades bactericidas como por ejemplo los sulfosuccinatos, o como inhibidores enzimáticos como por ejemplo el sarcosinato láurico (alquil amino-ácido) que protege contra la caries mediante el bloqueo de la acción de la hexoquinasa.

9. PRODUCTOS DISPERSADOS COMPLEJOS, PINTURAS

En la sección 6 se discutió de los lodos de perforación que son a la vez una emulsión aceite-en-agua y una dispersión de varios sólidos. Existen numerosos otros sistemas complejos, los cuales se han agrupados en esta sección a pesar de que su uso es muy variado: petroquímica, industria de la construcción, carreteras, artes gráficas etc.

9.1. POLIMERIZACION en EMULSION

La tecnología de producción de polímeros se inició con el método de polimerización en masa, en el cual se hace una cohada que contiene una cierta cantidad de monómero y catalizadores. Tal técnica presenta graves problemas de homogeneización, control de temperatura y remoción del calor de reacción. También no es fácil manejar el "bloque" de polímero formado en el reactor.

Para evitar estos problemas se intentó producir la reacción de polimerización en un medio solvente orgánico. Esto permite resolver ciertos problemas pero crea otros, tales como un peso molecular más bajo y la necesidad de remover el solvente al final de la reacción.

La etapa siguiente fue usar el agua como medio diluyente, o mejor dicho como medio dispersante. Así nació la polimerización en emulsión y en dispersión, en las cuales la fase monómero está dividida en elementos de pequeño tamaño.

En presencia de un surfactante se habla de polimerización en emulsión, mientras que se habla de polimerización en suspensión si no hay surfactante. En realidad se requiere siempre un agente de superficie y los procesos tienen varias similitudes.

En el proceso de polimerización en emulsión se obtiene el polímero en forma de pequeñas partículas. Este tipo de acondicionamiento es particularmente apropiado para las operaciones de moldeo, estiramiento o extrusión. En efecto la viscosidad de soluciones orgánicas de polímeros se torna excesiva a partir de 10 - 20% de polímero, mientras que las suspensiones acuosas pueden alcanzar 50 - 60% de polímero y presentar todavía una viscosidad aceptable. Tal efecto sobre la viscosidad es por supuesto importante también en las pinturas y en las tintas.

La polimerización en emulsión se usa hoy en día para producir poliestireno, policloruro de vinilo, metilmetacrilato y otras sustancias de gran importancia industrial. En algunos casos de copolimerización uno de los monómeros puede ser liposoluble mientras el otro es hidrosoluble (por ejemplo compuestos acrílicos).

Un segundo tipo de situación ocurre en las llamadas emulsiones químicamente reactivas, las cuales contienen sustancias susceptibles de reaccionar entre ellas cuando las condiciones apropiadas se logran.

Por ejemplo si se desea producir un endurecimiento (agente de enlace cruzado) basta realizar la mezcla de las dos sustancias. Es lo que se hace en las llamadas resinas poliméricas. Si se quiere demorar el endurecimiento, se puede producir una emulsión estable que contenga a la vez gotas de ambas sustancias. Al aplicar tal emulsión sobre un sustrato, se deberá esperar la evaporación del agua para que el polímero reactivo y el endurecedor entren en contacto. Tal mecanismo se usa en pinturas emulsionadas, adhesivos, y tratamientos diversos de fibras o aglomerados.

Se puede también predecir la modificación parcial de la propiedad de un polímero al formarlos más o menos hidrosoluble. Tal es el caso de ciertas pinturas (acción espesante) y de las resinas usadas en deshidratación de crudo.

Ciertos sistemas de interés práctico pueden ser considerablemente complejos, en particular cuando la emulsión contiene partículas sólidas, que sean de pigmento, o de relleno. En estos casos se desea que exista una excelente adhesión entre el sólido y el polímero, y para eso, lo mejor es producir el contacto sólido-monomero antes de proceder a la polimerización. En tal caso el estado superficial del sólido es determinante en cuanto a la capacidad de adhesión.

El campo de las emulsiones de polímeros es muy activo en cuanto a investigación se refiere y los surfactantes pueden jugar un papel determinante.

A continuación se discutirán dos casos de importancia: las pinturas y las tintas.

9.2. PINTURAS

Las pinturas de base agua son las más antiguas y existe evidencia que fueron usadas extensivamente hace miles de años con agentes dispersantes naturales como goma arábiga, huevo, sangre, cola, etc.

Sin embargo tales pinturas ofrecen una débil protección superficial, en particular contra el agua, y por eso fueron sustituidas por las pinturas de base aceite polimerizable (linaza, terebentina). Hace un cuarto de siglo la tendencia se ha invertido de nuevo gracias a la introducción de las pinturas emulsionadas de tipo polimérico (látex, acetato vinilo y compuestos acrílicos).

Que la pintura sea de base agua o de base aceite es necesario dispersar materiales sólidos finamente divididos, bien sea pigmentos para impartir opacidad y/o coloración, bien sea aditivos reológicos como arcilla o talco. A tales fines se requieren surfactantes del tipo dispersante, agentes de mojabilidad, y polímeros hidrosolubles llamados coloides protectores, cuyo papel es evitar una sedimentación.

Si la pintura es una emulsión aceite en agua, se requiere adicionalmente agentes emulsionantes y humectantes de los pigmentos inorgánicos hidrodispersibles. Las pintura de tipo látex contienen a menudo agentes antiespumantes y preservativos, a menudos surfactantes catiónicos.

La fabricación de pintura implica una sucesión de operaciones en las cuales se manipulan dispersiones o emulsiones con sus respectivos surfactantes. Cabe mencionar que una buena comprensión de los fenómenos involucrados es determinante para evitar incompatibilidades y para optimizar el resultado.

En las técnicas de electrodeposición de látex para obtener un recubrimiento integral, el surfactante juega un papel importante tanto por su acción dispersante y estabilizadora del látex, como por la carga eléctrica que imparte a las gotas y que permite la electrodeposición.

Para terminar esta sección se mencionará el papel de los surfactantes en los removedores de pintura, que sean de base alcalina acuosa o solventes orgánicos. En ambos casos se requiere una acción modificadora de la mojabilidad y un efecto viscosante de tipo tixotrópico.

9.3. TINTAS

Las tintas como las pinturas son formulaciones complejas que contienen partículas de pigmentos y un vehículo, el cual es a menudo complejo. Ciertas tintas son emulsiones, a veces con propiedades reológicas exóticas como las tintas para bolígrafo que deben ser tixotrópicas para pasar entre la bola y el soporte.

Muchas tintas se fabrican según procedimientos patentados hace mucho tiempo y ahora del dominio público. La tecnología ha progresado en forma empírica, pero hoy en día se pueden explicar la mayoría de los resultados logrados por tanteo.

Las tintas para impresoras de chorro deben formar gotículas muy pequeñas, muy monodispersas, y cargadas uniformemente, lo que requiere una baja tensión y un control del estado superficial.

Las tintas de impresión laser son realmente de tipo toner. Los toners son en general mezclas de sólidos que contienen partículas de pigmento dispersadas en un polvo de resina termofluida. Los toners se usan en aparatos que producen una imagen electrostática, a la cual adhieren; una vez formada la imagen con toner adherido, este debe fundirse para obtener una imagen permanente.

Existen numerosos otros materiales para impresión gráfica, como por ejemplo los papeles carbón y las cintas tintadas de transferencia. Hace unos años se introdujo el sistema multicopia NCR (no carbón requerido) que contiene microcapsulas de tintas que se rompen al producirse una presión.

Todos estos sistemas dispersados involucran coloides protectores, agentes humectantes, emulsiones, y otros surfactantes.

Texto: El Mundo de los Surfactantes.
Autores: Jean-Louis Salager y Raquel Antón
Referencia: Cuaderno FIRP # 311A
Versión # 1 (01/03/1992)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

 ***Derechos reservados***

*Prohibida la reproducción sin autorización
del autor o del editor (Lab. FIRP, ULA)*

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402957
e-mail: firp@ula.ve
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
<http://www.firp.ula.ve>