

CUADERNO FIRP S340-C

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

FENOMENOS INTERFACIALES y SURFACTANTES en la INDUSTRIA PAPELERA

*Jean-Louis SALAGER, Johnny BULLON
y Orlando ROJAS*

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Mérida-Venezuela
Versión # 3 (2007)

FENOMENOS INTERFACIALES y SURFACTANTES en la INDUSTRIA PAPELERA

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 SURFACTANTES	1
1.2 ADSORCIÓN Y MICELIZACION.....	2
2. MECANISMOS BASICOS DE LA ACCION DISPERSANTE.....	3
3. MECANISMOS DE LA DETERGENCIA	5
4. FLOTACION GASEOSA	6
5. PROCESO DE DESTINTADO.....	7
6. OTROS USOS DE LOS SURFACTANTES	10
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	11

1. INTRODUCCIÓN

La gran mayoría de las actividades industriales involucran procesos de contacto, transporte ó separación de sistemas multifásicos. Cada vez que hay varias fases en coexistencia, hay interfases, y en la mayoría de los casos estas interfases están cubiertas de sustancias surfactantes, bien sea de origen natural o intrínseco al proceso, bien sea porque se añadieron como aditivos. Estos surfactantes actúan en muy baja concentración, pero son capaces de afectar las propiedades del sistema, en forma que luce a veces milagrosa a los ojos de los no especialistas (1).

La industria papelera no escapa a esta situación y utiliza una gran variedad de sustancias surfactantes. En el manejo de la pulpa se requiere dispersar las resinas, eliminar las burbujas, impedir la formación de espuma en la filtración, etc. En el destintado de fibra secundaria se requiere una acción detergente para separar las partículas de tinta, se necesita un agente dispersante para evitar que floculen o que se redepositen sobre las fibras, y finalmente se deben tener las condiciones apropiadas para el método de separación, sea por lavado o por flotación.

En el acondicionamiento del papel se usan varios tipos de recubrimientos, los cuales son en general suspensiones de sólidos orgánicos ó inorgánicos en los cuales la homogeneidad es un factor determinante.

En ciertos casos se debe tornar el producto mojable por el agua (papel "tissue") ó al contrario hidrofobarlo (cartones). Aquí también se usan surfactantes como agente clave.

En este cuaderno se presentarán rápidamente algunos mecanismos básicos y luego se examinará como estos mecanismos participan en un proceso de actualidad: el destintado de fibra secundaria.

1.1. SURFACTANTES

Los surfactantes son sustancias químicas cuya molécula presenta una parte polar y una parte apolar (2). La parte apolar es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, incluyendo a veces un núcleo aromático, con un número de átomos de carbono variando en general entre 12 y 20. La parte apolar se califica de hidrófoba ó lipofílica y se denota R.

La parte polar está compuesta por uno ó varios grupos funcionales polares que contienen heteroátomos (O,N, etc). Los grupos polares ó hidrofílicos más comunes son: carboxilato (RCOO^-), sulfonato (RSO_3^-), sulfato (ROSO_3^-), amonio (RNH_3^+), polióxido de etileno ($[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-$), etc. La figura 1 indica la formula desarrollada de algunos de los surfactantes más utilizados. Algunos se denominan aniónicos por que forman un ion negativo en solución acuosa; entre ellos se pueden mencionar los alquil benceno sulfonatos (detergentes), el lauril sulfato (espumante) y las sales de ácidos grasos (jabones). Otros forman cationes en agua y se denominan catiónicos, como por ejemplo el cetil trimetil amonio, un agente bactericida, hidrofobante y antiestático.

Los que no se ionizan en agua se llaman noiónicos. Sus grupos polares están formados por funciones éter, éster, alcohol, cetona, ácido, amina ó amida. Entre los más corrientes se pueden citar los alquil fenol etoxilados (detergentes, dispersantes) y los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno (dispersantes).

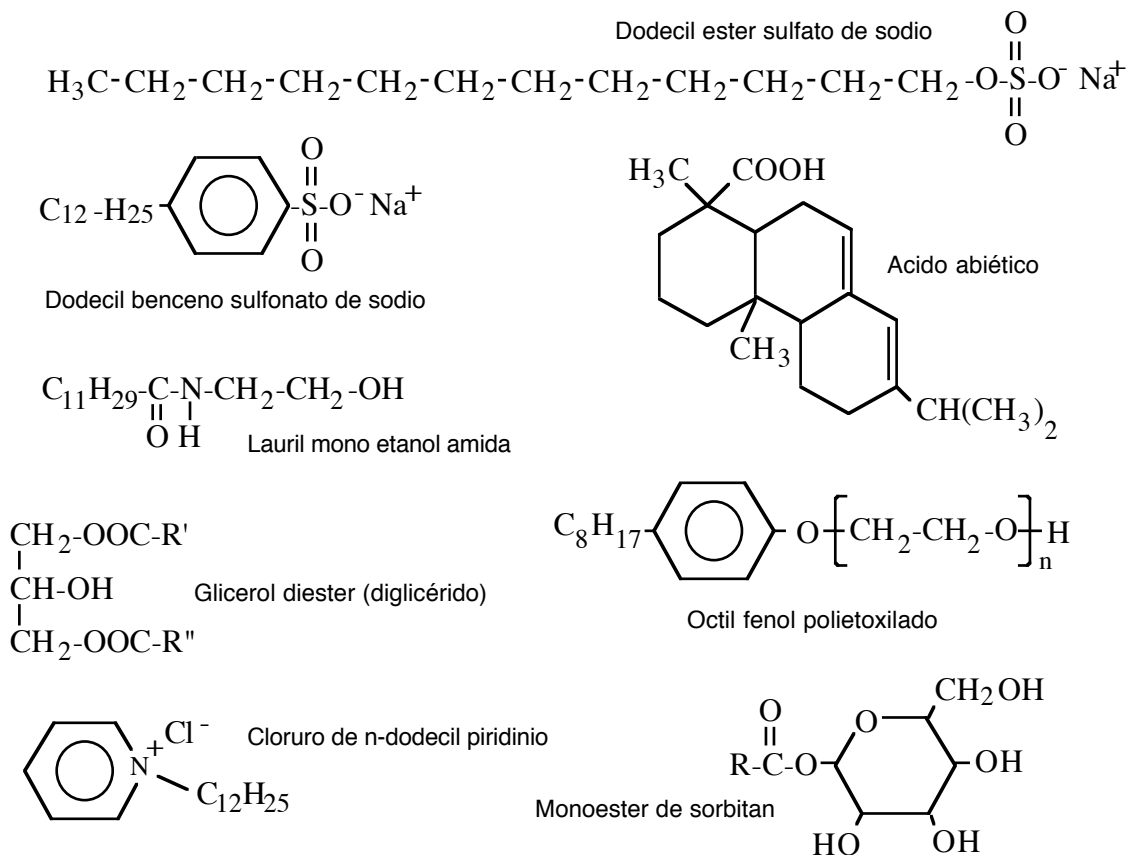


Fig. 1: Algunos surfactantes corrientes

1.2. ADSORCION y MICELIZACION

La dualidad polar-apolar de las moléculas de surfactantes, les confiere propiedades muy particulares. Para satisfacer su doble afinidad, las moléculas de surfactantes se ubican en la interfase de tal forma que su grupo polar esté bañado en agua y su grupo apolar esté fuera del agua. Esta migración de las moléculas de surfactante en la interfase se llama adsorción. La adsorción puede deberse al grupo hidrófobo señalado anteriormente, o a otros efectos como la atracción electrostática. La adsorción interfacial de tipo monocapa no es el único tipo de estructura que pueden formar los surfactantes.

También tienen la propiedad de formar coloides de agregación llamados micelas (véase fig.2). Las micelas son agregados más o menos esféricos que se forman a partir de una cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (3). En las micelas, las "colas" hidrocarbonadas de las moléculas de surfactantes se juntan y así se extraen del agua. El corazón de las micelas es un medio apolar susceptible de disolver sustancias orgánicas insolubles en agua. Las micelas son responsables de la solubilización que se observa durante la detergencia. De particular interés en la industria papelera es la solubilización de los jabones de resinas formados, lo cual evita su redeposición en las fibras.

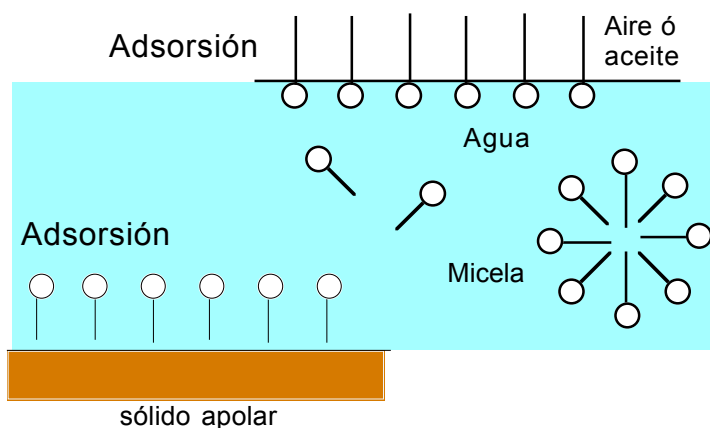


Fig. 2: Surfactante adsorbido en superficies sólido-líquido y líquido-fluido, y micelas

2. MECANISMOS BASICOS DE LA ACCION DISPERSANTE

En la industria papelera una gran parte de los surfactantes se usan como dispersantes de sólidos. Un dispersante es un surfactante capaz de adsorberse a una partícula sólida y de inhibir la tendencia de la partícula a flocular con otra de una misma naturaleza y de adherirse sobre un sustrato (en cuyo caso se habla de agente anti-redeposición).

La figura 3 indica que al cubrirse una partícula de una monocapa de surfactante, pueden existir varios fenómenos que impiden bien sea el acercamiento de otra partícula, bien sea el drenaje de la película de agua entre partículas. Si el surfactante posee una carga eléctrica se tendrá una repulsión electroestática suficiente para impedir un acercamiento (caso 3 a). La teoría llamada DLVO (4), permite dar cuenta del balance entre las fuerzas de atracción entre partículas (Van der Waals) y las fuerzas de repulsión electro-estáticas. La figura 4 indica la fuerza resultante en función de la distancia entre partículas. En el caso (a) existe un máximo de repulsión a cierta distancia relativamente grande y las partículas no pueden flocular. En el caso (4 b) no existe tal barrera y se produce la floculación.

Volviendo a la figura 3 (caso 3 b) se observa que se impide el acercamiento entre las partículas si las moléculas adsorbidas de surfactantes poseen un parte polar suficientemente voluminosa para mantener las interfases alejadas. Tal proceso de estabilización se debe a una repulsión estérica y se observa con surfactantes noiónicos de tipo polietoxilado en los cuales el grupo hidrofílico contiene por lo menos 15 grupos óxido de etileno

Los dos fenómenos restantes de estabilización de la película interfacial (4 c y 4 d, respectivamente electroviscosidad y viscosidad interfacial) son de discusión más compleja y no se tratarán aquí.

Se notará que los fenómenos que promueven la estabilidad de una dispersión de partículas pueden aplicarse con poca variación a los casos de dispersiones de gotas (emulsión) o de burbujas (espumas) siempre y cuando la adsorción ocurra en forma semejante.

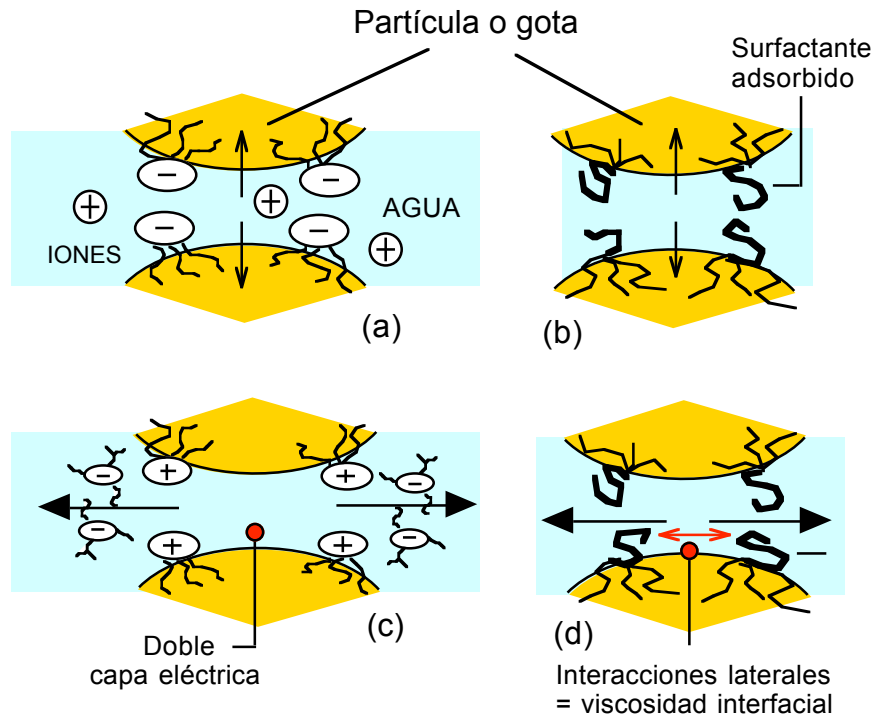


Fig. 3: Esquema de los cuatro efectos retardadores del drenaje de la película intergota debidos a la presencia de surfactante adsorbido en la interfase. (a) Repulsión electrostática, (b) Repulsión estérica, (c) Efecto electroviscoso, (d) Aumento de viscosidad interfacial.

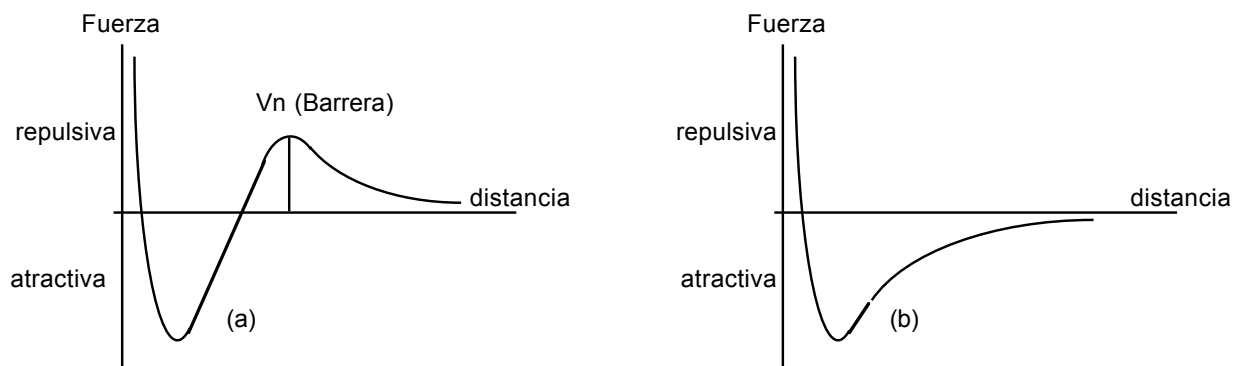


Fig. 4: Fuerza repulsiva-atractiva de interacción entre dos partículas según la distancia que las separa. (a) Floculación imposible (b) Floculación espontánea.

3. MECANISMOS DE LA DETERGENCIA

Aquí se tratará de la detergencia en medio acuoso (5) en cuyo caso el "sucio" es una gota o una partícula de sustancia insoluble en agua e hidrófoba en forma general.

El sustrato que nos interesa está compuesto de fibras celulósicas y por lo tanto se tratará primero el caso de una gota de sucio apolar orgánico O adherida a un sustrato polar S. La figura 5 (a) ilustra la situación en el aire o en el agua W sin surfactante.

El ángulo de contacto θ_{OS} es más pequeño que el ángulo de contacto θ_{WS} porque la gota de aceite se depositó sobre el sólido seco ó hidrofobado. Al introducir un surfactante en el agua, las tensiones interfaciales cambian y se obtiene un nuevo equilibrio (fig. 5 b) en el cual el ángulo θ_{WS} es menor que el ángulo θ_{OS} . En otros términos el sustrato está más mojado por la solución acuosa que por el sucio.

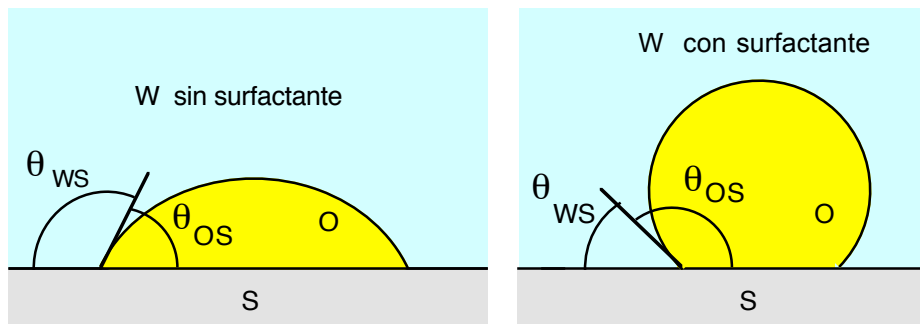


Fig. 5: Encogimiento de una gota de sucio orgánico O por aumento de la mojabilidad del sustrato S por la fase acuosa W mediante la adición de un surfactante

Como consecuencia el área de adhesión del sucio al sustrato ha disminuido y una agitación mecánica apropiada basta para "rollar" la gota y eventualmente despegarla.

Cuando se trata de despegar un sucio sólido, el mecanismo de remoción se basa sobre los conceptos relativos a los dispersantes, que fueron discutidos anteriormente. Cuando el sucio apolar está adherido a un sustrato polar, las fuerzas de atracción no son muy fuertes y la remoción es fácil. Mas difícil es el caso de un sucio apolar sobre un sustrato apolar. Por ejemplo una partícula de tinta sobre un papel hidrofobado. El caso es idéntico a aquel de los conglomerados de partículas apolares como los que se consiguen en los "toners" de fotocopiadora ó en tintas láser.

La fig. 6 indica el mecanismo de separación en este último caso: sucio apolar sobre sustrato apolar en presencia de una solución acuosa de surfactante. El sucio y el sustrato se encuentran originalmente a una distancia muy pequeña, esencialmente cero (caso 6 a). Las moléculas de surfactantes se inmiscuyen por difusión entre el sucio y el sustrato con la parte apolar hacia los sólidos y su parte polar hacia el agua que también tiene tendencia en penetrar entre las dos monocapas. Esto resulta en la creación de un espacio "e" pequeño pero no nulo entre el sucio y el sustrato (caso 6 b). La curva de potencial indica que a esta distancia existe todavía una fuerza atractiva (V_e) pero su valor ha disminuido considerablemente con respecto a la situación anterior. En los casos favorables V_e es suficientemente pequeño como para que las fuerzas de agitación mecánica puedan despegar el sucio (caso 6 c).

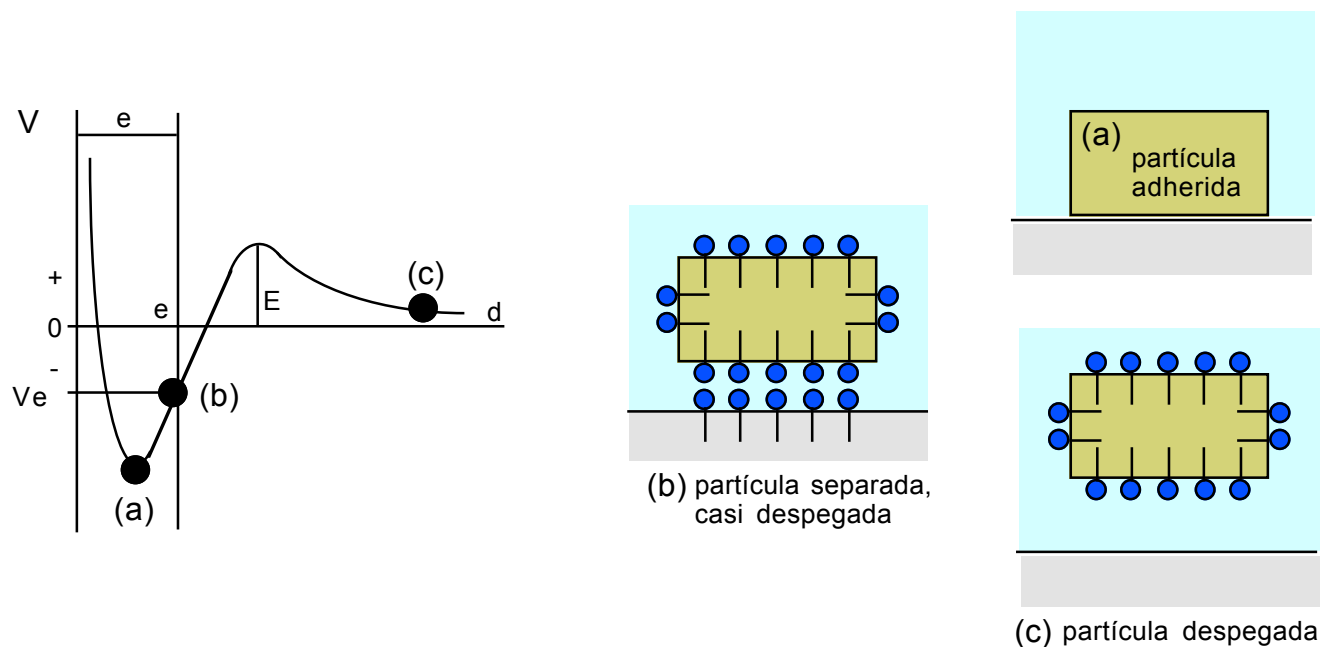


Fig. 6: Mecanismo de remoción de una partícula de sucio sólido apolar sobre un sustrato apolar.
Diagrama de las energías potenciales involucradas

4. FLOTACION GASEOSA

La flotación gaseosa es un proceso que se fundamenta sobre una mojabilidad diferente de dos especies sólidas. Es muy usado en la práctica para separar minerales de la ganga de aluminosilicatos en la cual están dispersados (6-7).

En el caso que nos interesa se tienen dos tipos de partículas: las fibras de celulosa, naturalmente mojables al agua y las partículas de tinta de tipo polimérico que son hidrofóbicas. Se debe notar que en ciertos casos las fibras se encuentran hidrofobadas, y que por lo tanto una remoción del agente hidrofobante se impone antes de proceder a la flotación.

La fig.7 indica el mecanismo de la flotación gaseosa. Las partículas de tinta (aglomeradas o no) se adhieren a las burbujas ya que el ángulo de contacto sólido apolar-aire es menor que el ángulo de contacto sólido apolar-agua. Al contrario las fibras se mantienen en la fase acuosa ya que no son mojables por el aire.

En consecuencia las burbujas arrastran hacia arriba las partículas apolares, las cuales se concentran en la espuma que se separa mecánicamente.

La eficiencia de la flotación puede mejorarse con un contacto íntimo entre las burbujas y las partículas a coleccionar. Eso implica que las burbujas sean pequeñas (para subir lentamente y tener un gran área de contacto) y que por otra parte las partículas sean grandes en tamaño y de poco peso. Este último compromiso se obtiene con partículas coloidales floculadas en forma de fractales de dimensión intermedia entre 2 y 3.

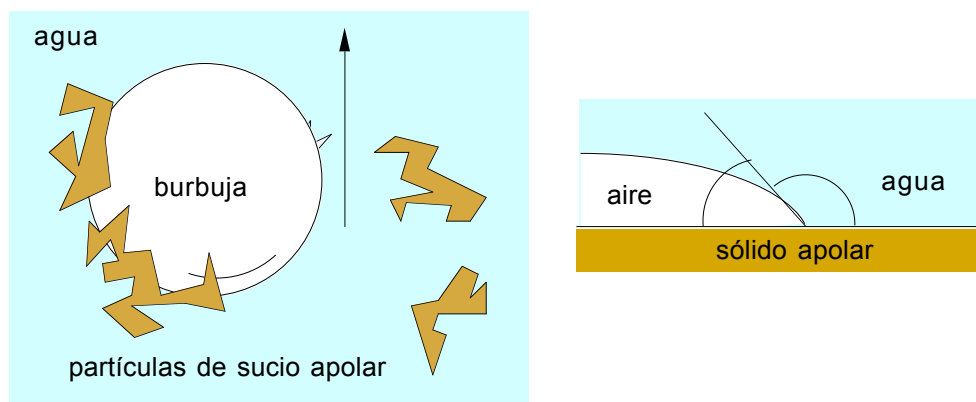


Fig. 7: Mecanismo de la flotación mediante burbujas de gas

5. PROCESO DE DESTINTADO

Primero se debe examinar las características del sucio que se quiere remover, a saber la tinta de impresión. Contiene en general un pigmento granular ligado con una resina polimérica con eventualmente algunos residuos de aceites vegetales ó minerales. Según los procesos de impresión y el tratamiento del papel, la adhesión papel-tinta será más o menos difícil de romper. En todos los casos se deberá combinar una acción detergente de tipo químico con una agitación mecánica para lograr el destintado (8).

El medio detergente contiene hidróxido de sodio para llegar a un pH del orden de 9 con el fin de: (a) saponificar los aceites vegetales que puedan haber penetrado en el papel, (b) hidrofilar los grupos hidroxilo de la celulosa y facilitar la separación de fibras, (c) disolver eventuales agentes hidrofobantes, (d) producir la adsorción de iones hidroxilo con carga negativa en las fibras.

Por otra parte se añade un surfactante que en esta etapa juega un papel detergente, pero que también debe ser compatible con la acción flotante o dispersante de la etapa siguiente. Se notará que los requerimientos de la etapa siguiente son más severos y que son ellos los que hacen decidir el surfactante a usar como detergente.

Si se utiliza una separación por flotación se emplean jabones (sales de ácidos grasos en C16-C18) ó carboxilatos resinosos (ácido abiético, ácido "tall oil"), a veces mezclados con ácidos etoxilados o alcoholes etoxilados que ayudan a dispersar los jabones divalentes en exceso, y mantener una buena acción detergente. En tal caso el hidróxido de sodio sirve también para neutralizar los ácidos introducidos.

Si se usa una separación por lavado, se emplearán detergentes noiónicos como los alquil fenol etoxilados, los cuales promueven la acción dispersante independientemente de la dureza del agua. La penetración del surfactante en la interfase tinta-fibra se favorece mediante una agitación mecánica susceptible de romper las "placas" de tinta, y por artificios de mojabilidad tal como la introducción de una pequeña cantidad de aceite.

Es probable que se tenga un amplio rango de ajuste en cuanto a la selección del medio detergente compatible con la etapa posterior de separación.

La presencia de hidróxido de sodio tiende a producir una coloración amarillenta sobre las fibras, por lo que es necesario añadir un agente blanqueador. En vista del pH se usa un agente

oxidante, en general peróxido de hidrógeno, que además posee propiedades bactericidas. El peróxido de hidrógeno no es muy estable y se deben añadir agentes estabilizadores y secuestrantes (silicato de sodio, NTA o EDTA).

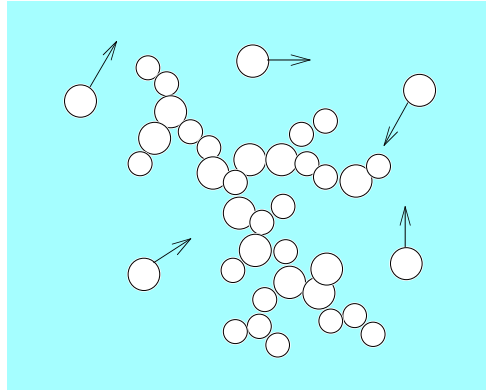


Fig. 8: Partícula de tipo conglomerado fractal producida por la floculación browniana.

Si la separación se efectúa por flotación se requiere por un lado que las partículas de tinta sean de tamaño adecuado para amarrarse a las burbujas, y por otra parte que el surfactante produzca suficiente espuma con burbujas finas.

Si la detergencia es eficaz las partículas son del orden de 10 μm , es decir, bastante pequeñas. Para que las burbujas (necesariamente esféricas) puedan entrar en contacto con las partículas es deseable formar conglomerados de tipo fractal (fig.8), los cuales se obtienen por floculación. La floculación ocurre cuando dos partículas pueden acercarse suficientemente sin que haya una barrera repulsiva. La teoría DLVO predice que se aumenta la velocidad de floculación bien sea introduciendo electrólitos (NaOH, silicato) en sistemas con surfactantes iónicos, bien sea reduciendo la ionización del surfactante, por ejemplo mediante la formación de un jabón de calcio poco disociado.

Los flóculos formados poseen la estructura ramificada (fig. 8) de un fractal, lo cual aumenta considerablemente la probabilidad de captura por una burbuja ya que ocupa un volumen con "radio de giro" muy superior a la esfera que contiene la misma cantidad de material.

Es probable que una buena parte de los jabones de calcio formados (bien sea con la dureza del agua ó por la adición de cal) precipitan en forma de grumos aceitosos que también flotan con la tinta.

Es posible que los flóculos de jabón de calcio jueguen un papel notable en la recolección. Se notó que si hay demasiado jabón ó si hay dispersantes de jabones de calcio, la eficiencia de flotación disminuye.

En cuanto a las burbujas, estas deben ser lo suficientemente pequeñas para no ascender demasiado rápidamente. Además cuando más dividido está el aire, mayor es el área de las burbujas y por lo tanto mejor la recolección. Es recomendable un tamaño de burbuja inferior a los 100 μm .

Se pueden obtener burbujas más finas mediante una agitación violenta, pero en este caso el proceso de captación de los flóculos está inhibido por la alta turbulencia. Por tanto es conveniente buscar otro método de generación de burbujas más finas. Se ha propuesto la expansión de una solución acuosa saturada de aire a alta presión. Este tipo de método genera

burbujas muy regulares cerca del punto de inyección y puede usarse como la última etapa de purificación de la fibra destintada (fig. 9).

En la etapa de flotación se debe ajustar la capacidad espumante del sistema, particularmente la estabilidad dinámica de la espuma. En efecto se debe recoger una espuma que contenga el máximo de partículas de tinta pero el mínimo de líquido (el cual puede arrastrar fibras).

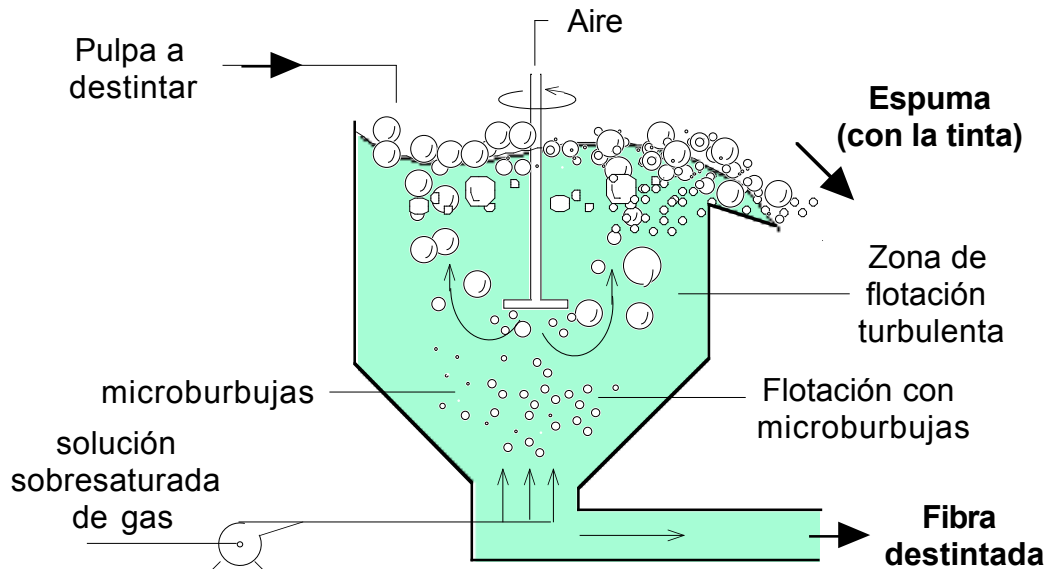


Fig. 9: Posibilidad de dos tipos de flotación: el tipo convencional y el tipo microburbujas

En general se debe proceder en dos etapas para satisfacer este compromiso. La primera etapa recoge rápidamente una espuma no drenada con alto contenido acuoso, mientras que la segunda puede terminar la separación en condiciones de menor agitación y devolver fibras y surfactantes no utilizados. De todas formas se tiene interés en producir una espuma relativamente seca para reducir los problemas de contaminación por efluentes. Finalmente se notará que la espuma recoge la mayor parte de los surfactantes y que por lo tanto el desecho de tinta debe tratarse en forma apropiada.

En cuanto al proceso de lavado consiste en mantener las partículas de tintas dispersadas en el medio acuoso y en separarlas por filtración ó sedimentación. Este proceso requiere en general de un alto volumen de agua y por lo tanto de productos químicos.

El manejo del proceso es más simple y más flexible en cuanto a requerimientos químicos ya que basta con tener un detergente que sea también un dispersante. Sin embargo el rendimiento es levemente menor que en el caso de la flotación, ya que una parte de las fibras finas se separan con la tinta.

La tendencia futura es probablemente mejorar el diseño de las celdas de flotación y ajustar la formulación del surfactante. Una vez dominados estos dos problemas aparecerán claramente las ventajas de este proceso de separación: menor volumen de agua, separación de los surfactantes, y mayor rendimiento.

6. OTROS USOS DE LOS SURFACTANTES

En este texto se ha hecho énfasis en los fenómenos interfaciales y los surfactantes involucrados en el destintado de la fibra reciclada. Existen muchos otros usos convencionales o menos conocidos.

Durante la cocción es deseable eliminar las resinas que retardan la penetración del licor de cocción (9). Estas partículas de resinas pueden eliminarse por emulsificación-suspensión con un surfactante añadido al licor de cocción. También se puede eliminar la resina residual de la pulpa mediante su saponificación. Un surfactante noiónico de tipo nonil fenol etoxilado permite mantener los jabones de resinas dispersados y reduce la viscosidad de la suspensión fibrosa de alta consistencia.

En el proceso de separación y concentración del licor residual se producen espumas, las cuales pueden controlarse con ésteres de poliglicol ó polietilen glicol.

En las operaciones de recubrimiento del papel se usan mezclas que contienen materiales inorgánicos finamente divididos. Para estabilizar estas dispersiones se usan también surfactantes, en general de tipo copolímeros bloque EO-PO, o alquil fenol etoxisulfatos. Se usan también una gran variedad de emulsiones de resinas sintéticas e incluso de microcápsulas (10) que utilizan una gran variedad de surfactantes.

El tratamiento superficial por pulverización de surfactantes catiónicos puede también asegurar una protección bactericida y una cierta hidrofobación que favorece la impresión posterior.

Para terminar es conveniente notar que la industria papelera produce surfactantes. En efecto los licores negros contienen derivados hidrosolubles de lignina que presentan a veces excelentes propiedades surfactantes. Estudios realizados en nuestro laboratorio FIRP han mostrado que no solo los lignosulfonatos sino otros compuestos de la lignina poseen propiedades dispersantes, emulsionantes y espumantes de interés (11-13).

Se puede pensar que en un futuro próximo se extraerán estos surfactantes de los licores negros y porque no, se intentará probarlos en el proceso de destintado.

REFERENCIAS

- (1) Kouloheris A. P., Surfactants - Important tools in chemical processing, *Chem. Eng.*, oct 1989, 130.
- (2) Salager J.L., Surfactantes - Partes I a V, Cuadernos FIRP N° 301-304, ULA (1987)
- (3) Salager J.L., Surfactantes en solución, Cuaderno FIRP N° 201, ULA (1986).
- (4) Salager J.L., Teorías relativas a la estabilidad de colóides liofóbicos, Cuaderno FIRP N° 614, Univ. de Los Andes (1986).
- (5) Salager J.L., Detergencia, Cuaderno FIRP N° 330, ULA (1987).
- (6) Leja J., Surface chemistry in flotation, Plenum (1982).
- (7) Lemlich R. Ed., Adsorptive bubble separation techniques, Academic Press (1972)
- (8) Turrado S., Destintado de papel desperdicio, Curso AVTCP 1989
- (9) Ling T., Hancock T., & Olson C., The effect of surface active material on Kraft pulping, 8th Inter. Symp. on *Surfactants in Solution*, Gainesville, FLA, junio 1990.
- (10) Vaurio F., Emulsion in the papermaking industry, en *Emulsion and emulsion technology*, K. Lissant Ed., M. Dekker, Vol. II, 517 (1974).
- (11) Romero Z., Espumas de licores residuales de pulpaje: Reología en medios porosos, Tesis, Informe Técnico FIRP N° 8704, Univ. de Los Andes, 1987.
- (12) Rosquete N., Obtención de lignosulfonatos a partir de aguas residuales de pulpaje de bagazo por el proceso a la soda, Tesis, Informe Técnico FIRP N° 8705, Univ. de Los Andes, 1987.
- (13) Padilla A., Propiedades interfaciales de derivados de la lignina de licores residuales de pulpaje Kraft y al sulfito, Tesis MSc, Univ. de Los Andes, 1989.

Texto: Fenómenos interfaciales y surfactantes en la industria papelera
Autores: Jean-Louis Salager, Johnny Bullón, Orlando Rojas
Referencia: Cuaderno FIRP S340C
Versión #3 (2007)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
e-mail: firp@ula.ve
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
www.firp.ula.ve