

CUADERNO FIRP S847-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

FENOMENOS INTERFACIALES

en el DESTINTADO de PAPEL DESPERDICIO

Orlando ROJAS y Johnny BULLON

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 EN EL DESTINTADO DEL PAPEL DESPERDICIO

Contenido

1. FENÓMENOS INTERFACIALES Y SURFACTANTES	1
1.1 Definiciones	1
1.2 Aplicaciones	2
1.3 Surfactantes	3
2. PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES DE SURFACTANTES	5
2.1 Carácter anfífilo	5
2.2 Adsorción	6
2.3 Asociación	8
3. DIAGNÓSTICO "INTERFACIAL" DEL PROCESO DE DESTINTADO	9
4. LAS PROPIEDADES BÁSICAS: ADHESIÓN Y MOJABILIDAD	11
4.1 Adhesión	11
4.2 Los dos tipos de repulsión	13
4.3 Teoría de DLVO	14
4.4 Mojabilidad y ángulo de contacto	16
5. LA DETERGENCIA	18
5.1 Cambio de mojabilidad	18
5.2 Desestabilización de la adhesión	19
5.3 Estabilización de la Dispersión	20
5.4 Otros fenómenos involucrados	20
6. FLOTACIÓN	21
6.1 Celda de flotación	21
6.2 Principio físico-químico de la flotación	22
6.3 Arrastre burbuja-partícula	23
6.4 Variantes en la flotación	24
7. CONCLUSIONES	25
8. BIBLIOGRAFÍA	26

1. FENOMENOS INTERFACIALES Y SURFACTANTES

1.1. Definiciones

Un fenómeno interfacial es por definición un fenómeno que se produce en una interfase y cuya existencia está ligada a la presencia de una interfase.

Una **interfase** es el límite entre dos fases inmiscibles. La propiedad más relevante de la interfase es su área, la cual es en general grande en la mayoría de las aplicaciones de interés. Al dispersar una fase en otra, se obtienen varios sistemas:

humo	=	dispersión de sólido en gas
niebla	=	dispersión de líquido en gas
espuma	=	dispersión de gas en líquido o sólido
emulsión	=	dispersión de líquido en líquido
suspensión	=	dispersión de sólido en líquido

a los cuales hay que añadir los sistemas en los que el gran área no se obtiene por dispersión, sino por formación de un medio poroso, como en las aplicaciones pretoleras, catalíticas y otras.

Nótese que la palabra española interfase es la traducción de dos palabras que en otros idiomas expresan dos conceptos levemente diferentes. Por ejemplo en inglés se tiene la palabra "*interfase*" que textualmente significa entre caras, y la palabra "*interphase*" que significa entre fases. Ya que la superficie de contacto de una fase con otra se hace a través de una "cara", los conceptos son muy vecinos y es probablemente por eso que la lingüística castellana no hace la diferencia. La fusión de los dos conceptos es todavía más clara cuando se nota que el sustantivo "interfase" se escribe con "s" y el adjetivo correspondiente "interfacial" se escribe con "c".

En la mayoría de las aplicaciones de interés se encuentra en la interfase un tercer tipo de sustancia llamada **surfactante** del inglés "*surfactant*" (= surface active agent). Estas sustancias permiten controlar las propiedades del sistema y según el caso y el uso se califican como jabón, detergente, tensoactivo, emulsionante, dispersante, espumante, humectante, hidrofobante, inhibidor de corrosión, etc...

La lista anterior evidencia el gran número de propiedades que puede tener un agente activo superficialmente o surfactante. Por eso se prefiere el neologismo "surfactante" a la palabra castellana tradicional "tensoactivo", porque esta última implica una acción sobre la tensión, lo que es sólo una propiedad de los surfactantes.

En muchos textos se encontrará un uso equivalente de las palabras "**superficie**" e "**interfase**", particularmente en la literatura anglosajona. En el presente se prefiere introducir una leve diferencia entre el uso de las palabras, guardando el vocablo "superficie" para el caso del límite entre una fase condensada (líquido o sólido) con una fase no condensada (gas y eventualmente vacío). En cuanto a la palabra interfase se aplicará al límite entre dos fases condensadas (líquidos inmiscibles o un líquido y un sólido).

1.2. Aplicaciones.

Como no existe prácticamente ninguna actividad individual, comercial o industrial que no involucre detergencia, espumas, emulsiones, dispersiones etc., se puede decir que tenemos que enfrentar o usar fenómenos interfaciales cada vez que estemos en presencia de una frontera bidimensional de los objetos tridimensionales que conforman nuestro mundo.

A pesar de esta situación no se contemplan cursos de fenómenos interfaciales en la mayoría de las carreras técnicas de las Universidades o Institutos Tecnológicos Superiores. Esto se debe probablemente a que la enorme cantidad de trabajos de investigación producidos en este campo han sido difíciles de adaptar a pensums universitarios, y como consecuencia la transferencia de conocimiento en este campo ha quedado a nivel de grupos de investigación y en algunos escasos cursos de postgrado. Este cuaderno es un intento de divulgación a un nivel relativamente elemental.

Volviendo a las aplicaciones de los surfactantes en los procesos industriales se puede citar una gran variedad de actividades e industrias que hacen uso extensivo de ellos.

La industria de la limpieza, bien sea con fines domésticos (lavaropas, lavaplatos, desinfectantes etc.) ó industriales (metalmecánica, alimenticia) es la que hace el mayor uso de surfactantes en forma de polvos ó líquidos.

La industria agroalimenticia usa surfactantes en formulaciones pesticidas para pulverizar sobre las cosechas, en formulaciones limpiadoras o protectoras de frutas y vegetales, en el acondicionamiento de alimentos en forma de emulsiones, dispersiones o espumas. No habría mayonesa, ni helado, ni pan de sandwich esponjoso sin la presencia de surfactantes naturales o artificiales.

Las industrias de pinturas, barnices y tintas usan formulaciones complejas que involucran líquidos y sólidos finamente divididos y que son ejemplos típicos de dispersiones y emulsiones.

Varias operaciones fundamentales de la industria química y petroquímica involucran fenómenos interfaciales: enriquecimiento de minerales por flotación, lixiviación, intercambio iónico, extracción líquido - líquido, etc. Ciertos procesos tienen su fundamento en un sistema dispersado como la polimerización en emulsión o en suspensión, y la fabricación de espumas sólidas o elastómeras.

La industria petrolera hace un uso intensivo de los surfactantes, desde su inyección en los yacimientos para vencer las fuerzas capilares que atrapan el petróleo en el medio poroso rocoso, hasta la utilización de la química deshidratante, o el acondicionamiento en forma de emulsión aceite-en-agua para conferir la forma de combustible fluido a los bitúmenes o residuos altamente viscosos, o para almacenar y transportar los asfaltos destinados a la construcción o reparación de carreteras.

Las industrias del sector higiene y salud producen un sin número de lociones, cremas, leches, espumas, ungentos, suspensiones, dispersiones, etc, en los cuales el acondicionamiento dispersado es esencial para conferirles las propiedades deseadas.

El cuerpo humano hace uso de sustancias surfactantes en los alvéolos pulmonares, en los jugos biliares, en el líquido lacrimal, en la saliva, etc., sin contar que las paredes celulares son membranas bicapas formadas de fosfolípidos -una variedad de surfactante anfótero-.

Se podría probablemente encontrar unas cuantas aplicaciones más, pero es tiempo de abordar el tema central de este cuaderno, a saber las aplicaciones de interés en la industria papelera y más particularmente en el **destintado de papel desperdicio**.

Desde algunos años se está tratando de reciclar una gran variedad de productos usados, en particular papel, y eso por dos razones: una de carácter económico, ya que el material reciclado es una materia prima más barata que la original; otra de carácter ecológico, que tiene que ver con la acumulación o la eliminación de "basura". De particular importancia es el proceso de destintado del papel recuperado, en el cual se involucran varios fenómenos interfaciales, ya que se debe primero "limpiar" la fibra, es decir remover la tinta adherida a la fibra, lo que tiene que ver con la **detergencia**, y luego se debe **dispersar** las partículas de tinta y separarlas, a menudo por **flotación**. Se discutirán en detalles los mecanismos y los fenómenos involucrados en las secciones 3 a 6 de este cuaderno.

La industria papelera tiene que ver con fenómenos interfaciales y surfactantes en varios otros sectores. El manejo de la pulpa suspendida requiere dispersantes; el encolado del papel y la producción de una superficie apropiada para recibir la tinta implica la deposición de una emulsión-suspensión. La hidrofiliación o la hidrofobación del papel o del cartón requiere la pulverización de surfactantes, etc.

La industria papelera es también productora de sustancias surfactantes, ya que los licores residuales de digestión, llamados licores negros, contienen derivados de la lignina con propiedades típicas de surfactantes, entre ellos los lignosulfonatos, agentes dispersantes de primera categoría para los lodos de perforación de la industria petrolera.

1.3. Surfactantes (véase Salager y col. cuadernos FIRP S301 a S304)

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un **grupo polar** y un **grupo apolar**. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P; los grupos polares más comunes son los grupos: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. Los grupos hidroxilo y eter deben tener un cierto orden de multiplicidad para producir un grupo polar apropiado (poliol, polieter).

En cuanto al grupo apolar es en general una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo ó alquil-arilo con típicamente 12 a 20 átomos de carbonos.

La figura 1 indica la estructura molecular de algunos de los surfactantes más corrientes. Usualmente se clasifican los surfactantes de acuerdo a su ionización en medio acuoso. Aquellos que se disocian en un ión surfactante cargado negativamente (anión) y un catión metálico se llaman **surfactantes aniónicos**. A esta categoría pertenecen los jabones o carboxilatos, los alquil-benceno sulfonatos (detergentes en polvo), los dodecil (éster) sulfato (agente espumante más corriente), y los xantatos (agentes colectores de flotación de minerales). Estos son los surfactantes más importantes desde el punto de vista de la producción ya que representan más del 50% del total.

Después de los surfactantes aniónicos, los más importantes son los **surfactantes noiónicos** que representan un 40% de la producción total. Estos surfactantes no producen iones cuando se encuentran en solución acuosa y sus grupos polares son del tipo polialcohol y/o polieter (poli-óxido de etileno). A esa categoría pertenecen los alcoholes, alquilfenoles polietoxilados, y los esteres de sorbitan etoxilados o no.

Los surfactantes noiónicos son mucho menos sensibles a los electrolitos que los surfactantes aniónicos y por tanto pueden usarse en medio salino, particularmente en agua dura que contiene iones divalentes de calcio y magnesio.

Los demás surfactantes son los **catiónicos** que poseen una carga positiva y los anfóteros que tienen a la vez una carga positiva y una carga negativa. No se usan, sino en aplicaciones especiales que justifican su costo.

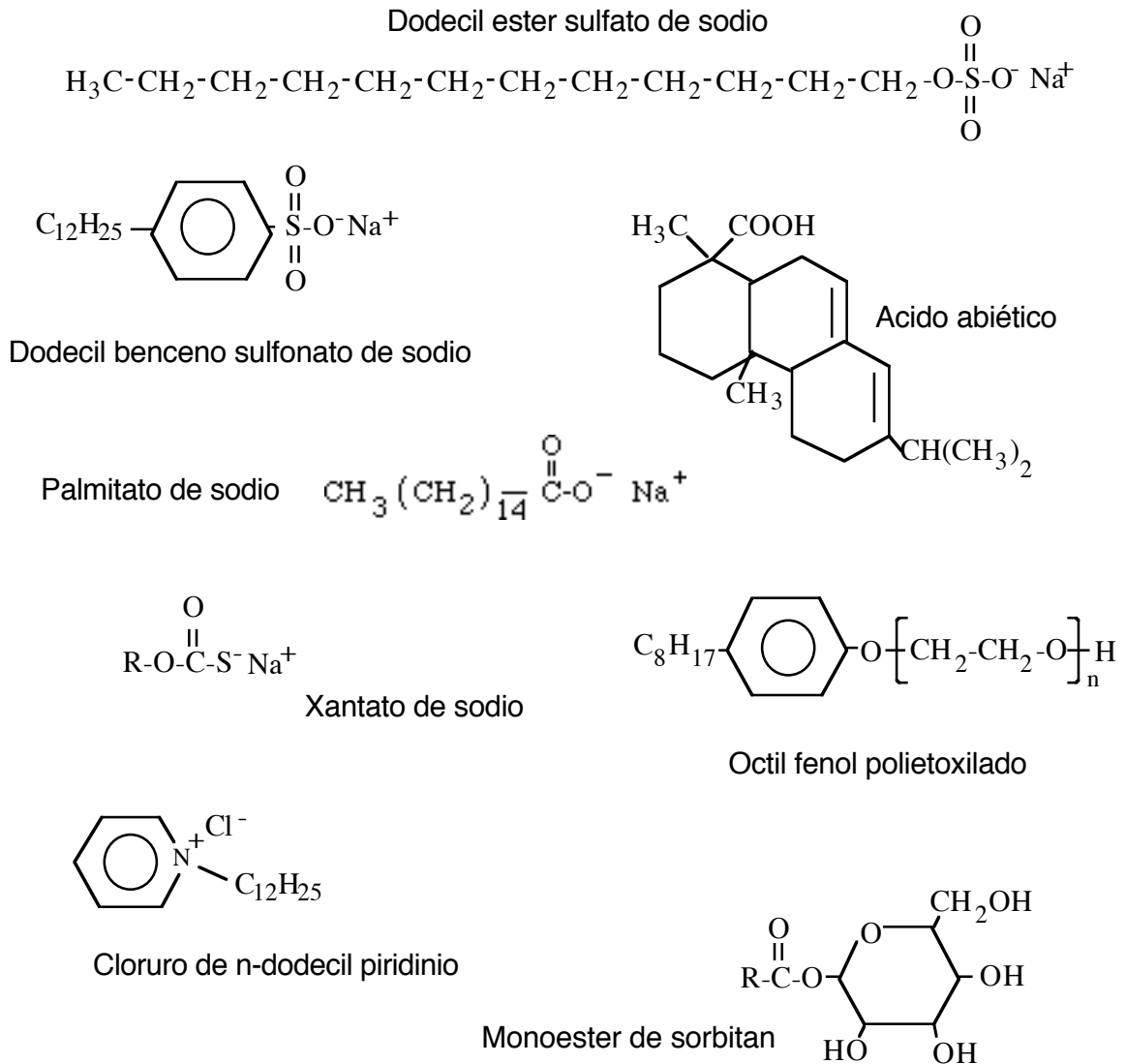


Figura 1: Algunos surfactantes

2. PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES DE SURFACTANTES

2.1. Carácter anfífilo

Los surfactantes son sustancias que poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. Como tales pertenecen a la clase de las sustancias **anfífilas**. El vocablo anfífilo fue propuesto por Winsor por su significado etimológico: de ambos lados ("anfi" como antitéatro o anfibio) y amigo ("filo" como el filósofo o filántropo). Un anfífilo es por lo tanto una sustancia química cuya molécula posee una afinidad a la vez por las sustancias polares y por las sustancias apolares. Se habla también de afinidad hidrofílica y lipofílica (o hidrófoba).

La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferencialmente en una superficie o una interfase. La figura 2 muestra que la ubicación a la superficie o a la interfase es la única forma que tiene un surfactante para satisfacer su doble afinidad grupo hidrofílico-agua y grupo apolar-aceite. Si el surfactante está dentro del seno de la fase acuosa, su grupo polar está rodeado de moléculas de agua (solvatación) lo que es favorable para su solubilización, pero su grupo apolar está separando moléculas de agua lo que es desfavorable. Si el surfactante está disuelto en una fase oléica, su grupo apolar posee interacciones con el solvente pero no su grupo polar.

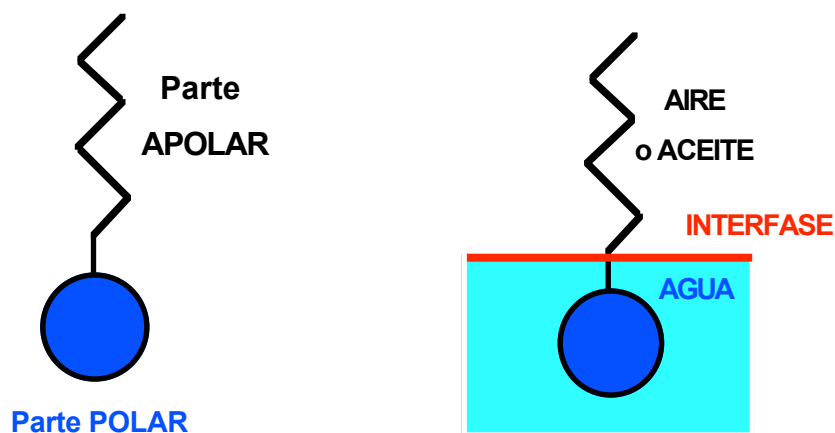


Figura 2: Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase

Nótese que las interacciones entre el grupo polar ionizado o el agua son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares (London) entre grupos metilenos. En consecuencia un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posea un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado (carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio, fosfato...) por eso un surfactante se esquematiza

a menudo con una pequeña "**cabeza**" polar y una larga "**cola**" apolar. Ciertos anfífilos como por ejemplo los sulfonatos de tolueno o de isopropil benceno, no son surfactantes porque su grupo apolar es demasiado pequeño; son sustancias esencialmente solubles en agua, llamadas hidrótropos.



Como regla general se requieren por lo menos 10 a 12 grupos metileno en la parte apolar. En forma semejante los grupos polares no ionizados de tipo hidroxilo -OH y eter -O son relativamente poco polares y deben estar presente en cierto número para que lleguen a formar un grupo polar adecuado. Por ejemplo el dodecanol no es un surfactante sino un aceite (polar). Al contrario el dodecanol con 10 grupos óxido de etileno es un surfactante.

2.2. Adsorción

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase líquido-líquido se dice que **se adsorbe**.

La **adsorción** es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer su doble afinidad. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-agua.

En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola) (Véase fig. 3). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático.

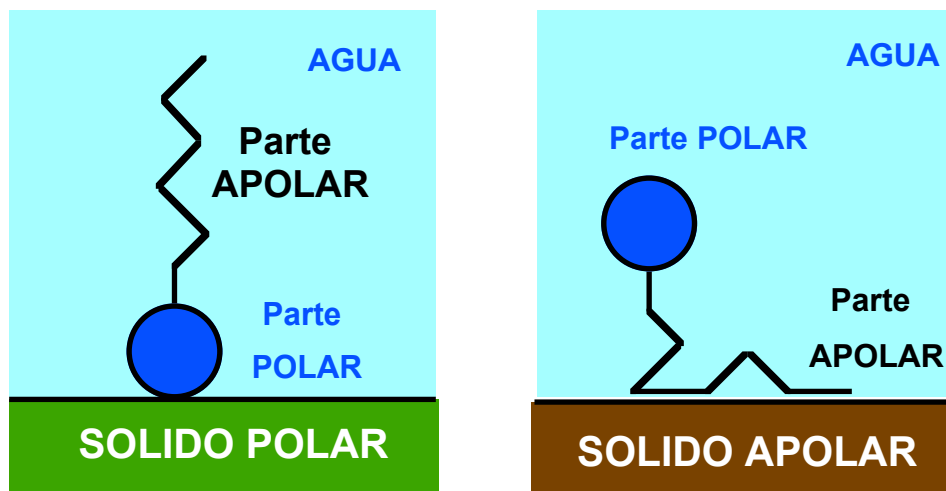


Figura 3: Adsorción en una interfase sólido-líquido

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El **equilibrio adsorción-desorción** se establece entre la interfase y la o las fase líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el

surfactante posee una energía libre menor. En consecuencia se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible a la interfase, lo que resulta en lo que se llama una **monocapa**. En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones). Típicamente una molécula de surfactante ocupa unos 30-50 Å² de área interfacial.

Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa y una superficie metálica, está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática), en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación. Tal hidrofobación se utiliza en la flotación de minerales o en la inhibición de la corrosión.

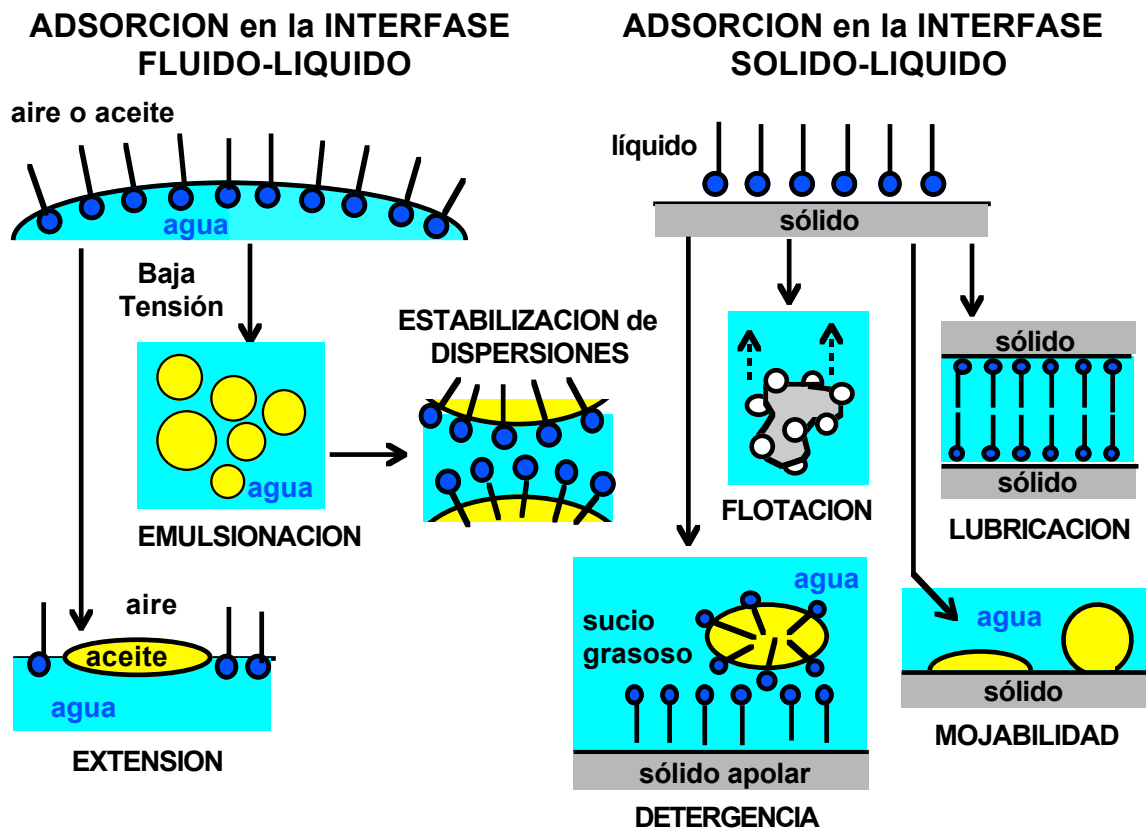


Figura 4: Propiedades resultantes de la adsorción del surfactante en la interfase

El grado de hidrofobación se mide mediante el **ángulo de contacto** aire-agua-sólido que define el concepto de **mojabilidad** el cual se discutirá más adelante.

Estas y otras propiedades indicadas en la figura 4 se deben a la presencia de surfactantes adsorbidos en la interfase.

2.3. Asociación

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de **auto-asociación**.

Se acaba de ver que las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, a saber la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse.

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada **concentración micelar crítica**, el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamadas **micelas**. Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar se sustrae al ambiente acuoso (véase fig.5).

La concentración micelar crítica o **CMC** es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares).

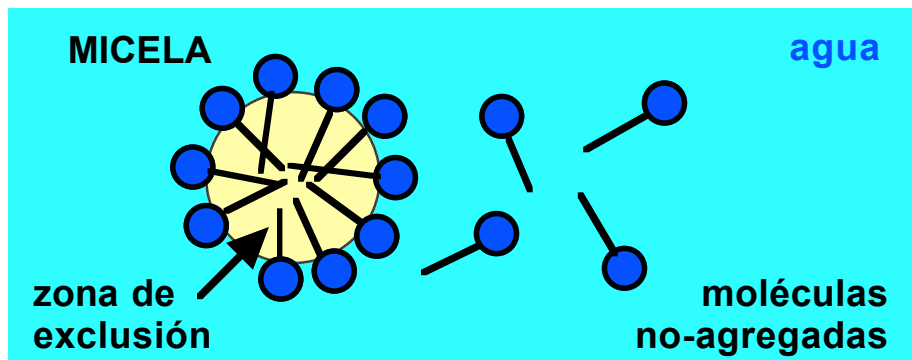


Figura 5: La Micela



Aunque se puede considerar que la micelización es un tipo de microprecipitación, debe quedar claro que una solución micelar es una monofase estable.

Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de **solubilización**. Pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos se pueden producir soluciones micelares que contienen más aceite que agua. Tales sistemas de alta solubilización se llaman **microemulsiones** o **cristales líquidos** según su estado de fluidez.

3. DIAGNOSTICO "INTERFACIAL" del PROCESO de DESTINTADO.

El destintado de papel desperdicio es un proceso complejo que involucra varios fenómenos interfaciales. El presente **diagnóstico** tiene como propósito **desagregar** las diferentes operaciones y **discriminar** los fenómenos y mecanismos que entran en juego.

La Figura 6 indica en forma esquematizada las diferentes operaciones llevadas a cabo en un destintado seguido de flotación de la tinta.

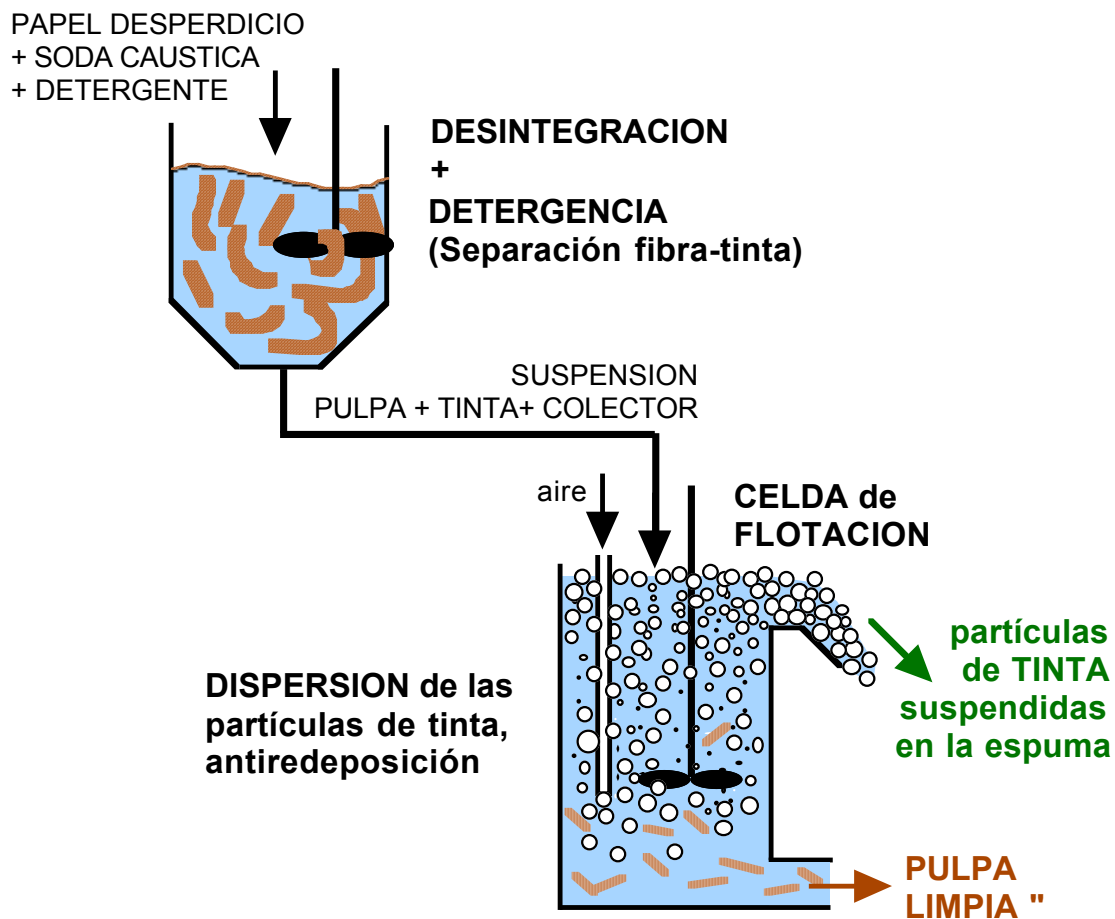


Figura 6: Mecanismos involucrados en el destintado

La primera operación referida como **desintegración** consiste en una agitación mecánica del papel reciclado suspendido en una solución cáustica y detergente. La combinación de **acción detergente** y de **agitación** es clásica de la detergencia doméstica e industrial. En el presente caso se pueden discriminar los fenómenos siguientes en lo que se refiere a detergencia:

- **Dispersión mecánica** de conglomerados de fibras y partículas de tinta (macro dispersión).
- **Hinchamiento** de las fibras de celulosa bajo la acción alcalina, lo que tiende a producir deformaciones.
- **Humectación** de la interfase fibra-tinta por penetración del surfactante.
- **Emulsión** de las resinas y aceites saponificables que puedan contener las partículas de tinta y como resultado su desintegración en partículas finas. Esto facilita la desintegración de los conglomerados de la macrodispersión.
- Finalmente se produce el **despegue** del contacto fibra-tinta por combinación del efecto del surfactante que debilita la adhesión, y de la energía mecánica que provee el arrastre.

Además de estos fenómenos atribuibles a la acción detergente, se deben considerar los relacionados con la **acción dispersante**:

- Las moléculas de surfactante y de otros agentes protectores recubren las partículas de tinta para **evitar su redeposición** en otra fibra y para **impedir su aglomeración**.
- Los micelas de la solución acuosa **solubilizan** materiales líquidos o sólidos en forma finamente dividida.

La acción dispersante es fundamental porque por un lado impide que se revierta la separación fibra-tinta y por el otro evita la desagregación de la tinta producida por la detergencia.

En el proceso de **separación por lavado**, la acción dispersante es la que garantiza que las partículas de tinta se mantengan suspendidas en el líquido y finalmente puedan ser arrastradas con él.

En la segunda parte de la Figura 6 se esquematizó el proceso de separación de las partículas de tinta por **flotación**. La flotación consiste en inyectar burbujas de aire y dejar que esas colecten partículas de tinta, pero no las fibras. Eso implica cuatro fenómenos concurrentes:

- **Hidrofobación de las partículas de tinta**, y como consecuencia reducción de su recubrimiento hidrofílicante y dispersante.
- **Hidrofílicación de las fibras de celulosa** que deben quedar completamente mojadas por el agua.
- Generación de **espuma** fina con los medios apropiados y un agente espumante adecuado.

- **Estabilización** (relativa) de la espuma para que se produzca un drenaje notable del líquido sin que se rompa la espuma. El propósito es llegar a una **espuma rígida** (en inglés "froth")

La interpretación y la comprensión de todos estos fenómenos requiere una introducción breve acerca de la **adhesión** y la **mojabilidad**, la cual se encuentra en la sección siguiente. Más adelante se usarán estos conceptos para explicar en detalle la detergencia y la flotación.

4. LAS PROPIEDADES BASICAS: ADHESION y MOJABILIDAD

4.1. Adhesión

La **cohesión** entre las moléculas de un fragmento de una sustancia se debe a las llamadas fuerzas de interacción molecular de Van der Waals . Estas fuerzas son el "cemento" de la materia y actúan a muy corta distancia, típicamente en función del inverso de la sexta potencia de la distancia.

Existen tres tipos de fuerzas de Van der Waals, llamadas de Keesom (interacción entre dipolos permanentes), de Debye (interacción entre dipolo permanente y dipolo inducido) y de London (fuerzas de dispersión). Las dos primeras involucradas moléculas polares y poseen valores del orden de 1 kcal/mol, mientras que la tercera se aplica a moléculas apolares y tienen un valor diez veces menor.

La Figura 7 ilustra la diferencia entre **cohesión** y **adhesión**, la primera siendo la energía requerida para despegar un área unitaria entre dos caras de una misma sustancia, la segunda siendo el mismo concepto aplicado a dos caras de sustancias diferentes.

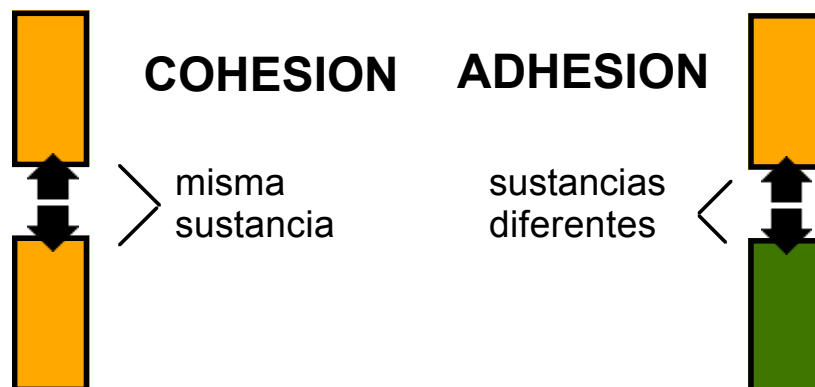


Figura 7: Cohesión y Adhesión

El llamado "**parámetro de solubilidad**" (véase Barton 1983), δ suministra un estimado de las fuerzas de cohesión; se define tal que su cuadrado es igual a la entalpía molar de vaporización (ΔH_{VAP}) dividida por el volumen molar en estado líquido, v_{LIQ} :

$$\delta^2 = \Delta H_{VAP} / v_{LIQ}$$

La adhesión entre dos sustancias diferentes 1 y 2 se obtiene tomando la media geométrica entre los valores de cohesión correspondientes a las sustancias respectivas:

$$\delta_{12}^2 = \delta_1 \delta_2$$

Esta relación ilustra la diferencia entre adhesión y cohesión. Si las sustancias 1 y 2 poseen una cohesión muy diferente (por ejemplo una es polar y la otra apolar), el valor de la adhesión será muy distinto a ambos valores de cohesión y como consecuencia no habrá adhesión fuerte.

Al contrario si las sustancias son de la misma naturaleza y por lo tanto poseen una cohesión semejante, será la adhesión también semejante.

Recientemente se ha dedicado un libro "enciclopédico" a los parámetros de solubilidad y a su uso (Barton).

Nótese que la presencia de una capa de surfactante adsorbida en la interfase (véase Figura 8) puede modificar considerablemente las fuerzas de cohesión o adhesión, puesto que estas actúan a muy corta distancia (del mismo orden de magnitud que el espesor de la capa de material adsorbido). Es en esta propiedad que se fundamenta la acción de los agentes dispersantes, además de la posibilidad de repulsión por parte de las sustancias adsorbidas.

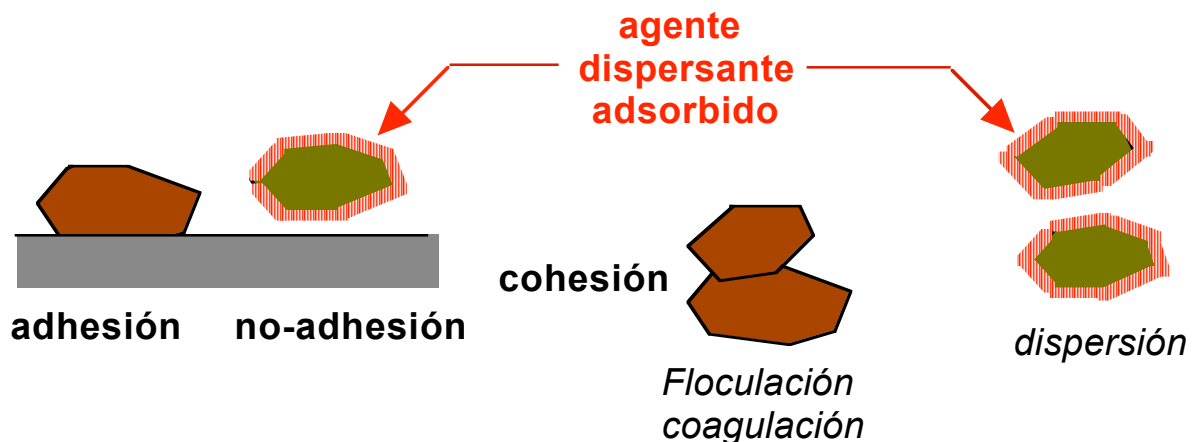


Figura 8: Acción de un agente dispersante

4.2. Los dos tipos de repulsión

En presencia de surfactante iónico, por ejemplo, un jabón y de partículas apolares, la adsorción del surfactante se produce por la cola lipofílica, quedando el grupo carboxilato hacia el agua. (Veáse figura 9 izquierda)

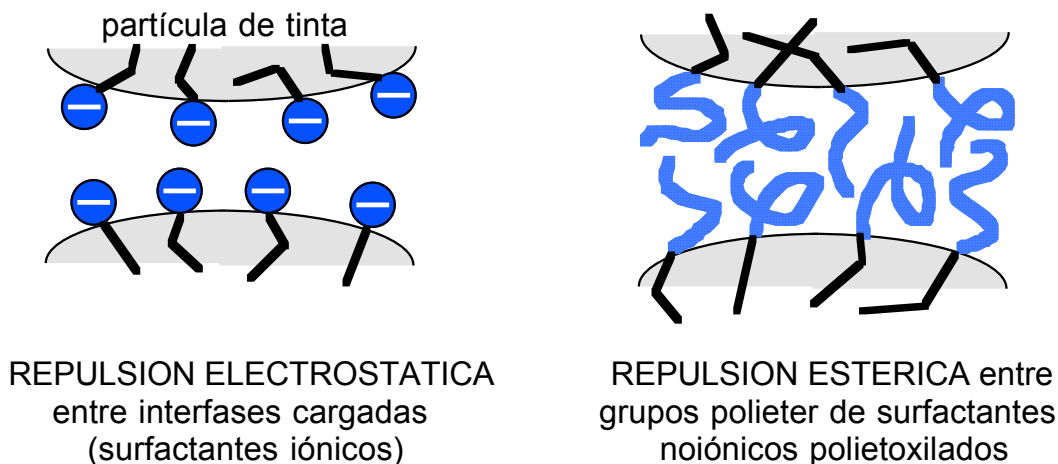


Figura 9: Los dos tipos de repulsión

Las cargas negativas asociadas con el grupo carboxilato $-\text{COO}^-$ están por lo tanto fijadas en la interfase, mientras que los cationes Na^+ se encuentran en la fase agua, distribuidos en lo que se llama la capa difusa de la doble capa eléctrica.

El resultado de esta situación es la formación de un potencial Ψ que decrece exponencialmente con la distancia con un "período" llamado longitud de Debye λ :

$$\Psi = \Psi_0 e^{-x/\lambda}$$

La longitud de Debye es típicamente de 100 Å. Por lo tanto la **repulsión electrostática** producida por el solapamiento de los potenciales de dos interfases se vuelve significativa a tales distancias, lo que es a veces suficientemente "lejos" para impedir que las fuerzas atractivas dominen la situación.

Existe otro tipo de repulsión llamado **repulsión estérica** de la raíz "estéreo" que está asociada con la idea de volúmen de espacio. La Figura 9 (derecha) ilustra el caso de repulsión estérica para un surfactante adsorbido de tipo polietoxilado. En tal caso el grupo hidrofílico puede ser muy largo, por ejemplo 20 grupos óxido de etileno. A pesar de que la cadena poli-óxido de etileno no está estirada sino más bien recogida en forma de serpiente o de pelota, eso significa que su alcance puede ser de varias decenas de Å. Como consecuencia los "brazos" de las moléculas adsorbidas en dos interfases vecinas empiezan a interactuar ("a tocarse") a distancia del orden de 100 Å. Como se ha mencionado, esta distancia puede ser demasiado grande para que las fuerzas atractivas dominen.

4.3. Teoría DLVO

Hace medio siglo Derjaguin y Landau en URSS y Verwey y Overbeek en Holanda propusieron independientemente una interpretación de la estabilidad de los coloides liofóbicos, que fue una de las primeras cuantificaciones en el campo. En su honor se llamó dicha teoría DLVO. La teoría DLVO (veáse Salager, cuaderno FIRP # S614A, 2007) se aplica a los coloides pero puede extrapolarse cualitativamente al campo de la dispersiones microscópicas.

Esta teoría considera que cuando se acercan dos interfases, la fuerza resultante es la combinación de las fuerzas atractivas de Van der Waals y de la fuerza de repulsión eléctrica.

La Figura 10 muestra la variación de la fuerza total resultante; en los dos casos extremos, la fuerza repulsiva domina cuando la distancia tiende a cero. Este efecto significa que no se puede llegar más allá que el contacto. A "gran" distancia (lo cual puede ser solamente 100\AA) la fuerza dominante puede ser repulsiva (caso a) ó atractiva (caso b).

La posibilidad de los dos casos resulta de la diferencia en la variación de los dos tipos de fuerza con la distancia dependiendo del tipo de material, del electrolito presente, del surfactante, etc.

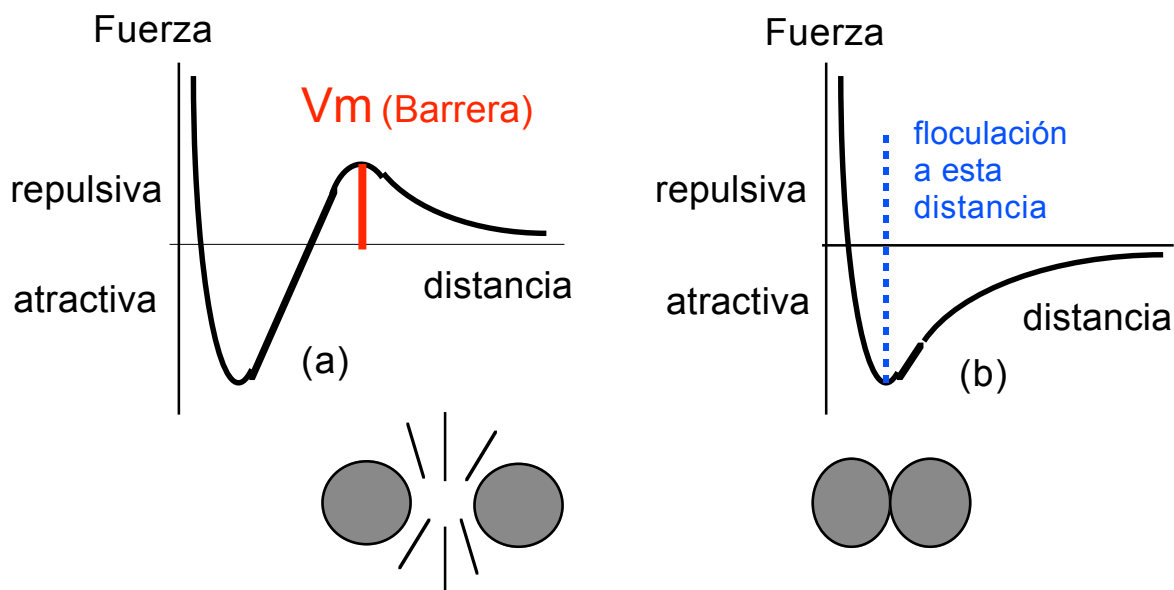


Figura 10: Fuerza resultante atractiva-repulsiva en función de la distancia entre las partículas.

En el caso "a" la fuerza es repulsiva a gran distancia y para llegar a la zona de distancia en la cual la fuerza es atractiva, se requiere vencer una barrera de potencial indicada como V_m . Si esta barrera es superior a lo que permite vencer la agitación térmica browniana (típicamente 15 kT), entonces las interfases no se pueden acercar y las partículas se mantienen dispersadas.

La Figura 11 resume el significado de la barrera y del mínimo, e indica de que dependen estos dos valores característicos.

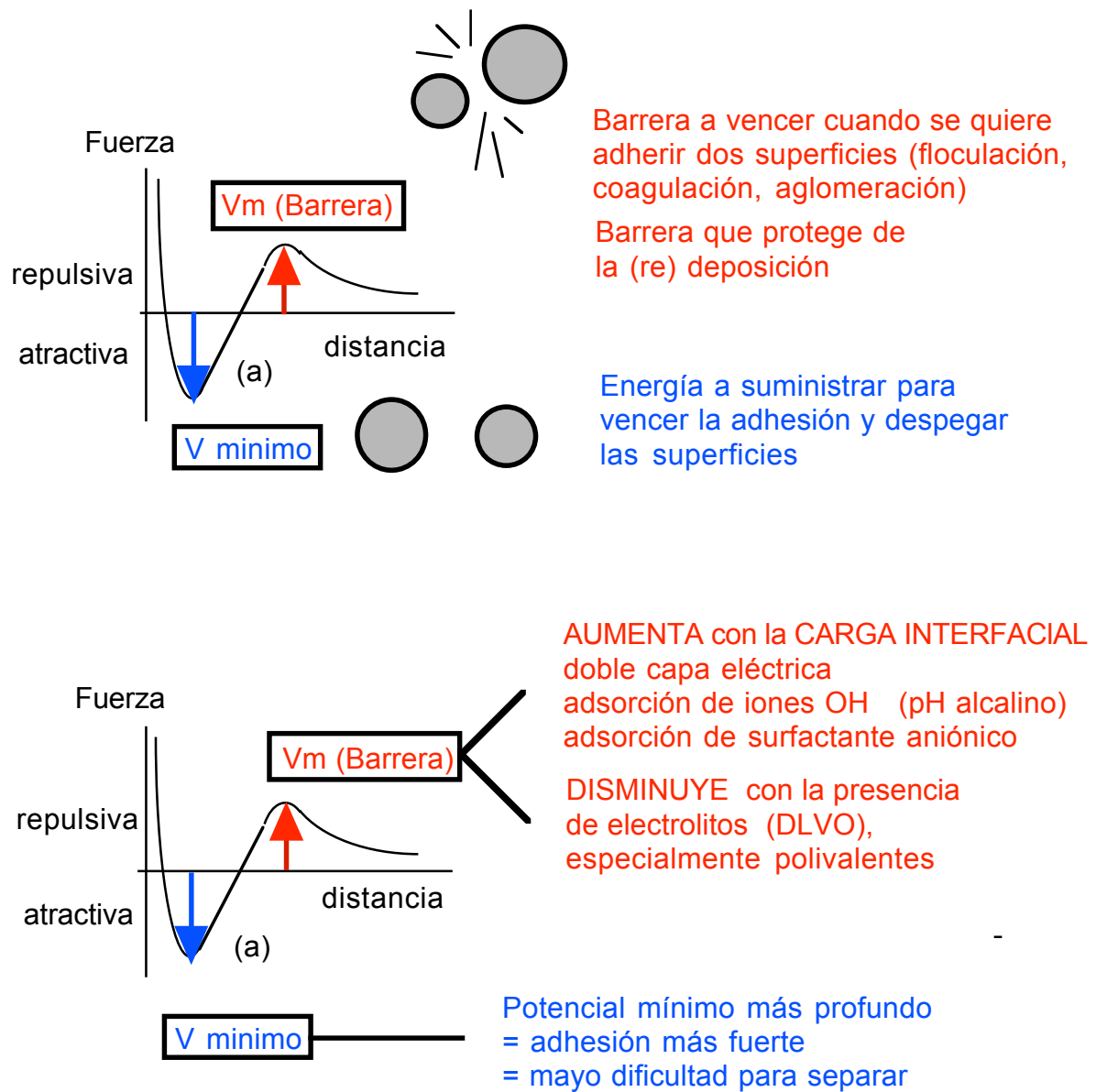


Figura 11: Significado físico de los diferentes conceptos involucrados en la teoría DLVO

En ciertos casos particulares la situación puede ser aún más compleja, con una fuerza que varía como lo indica la figura 12.

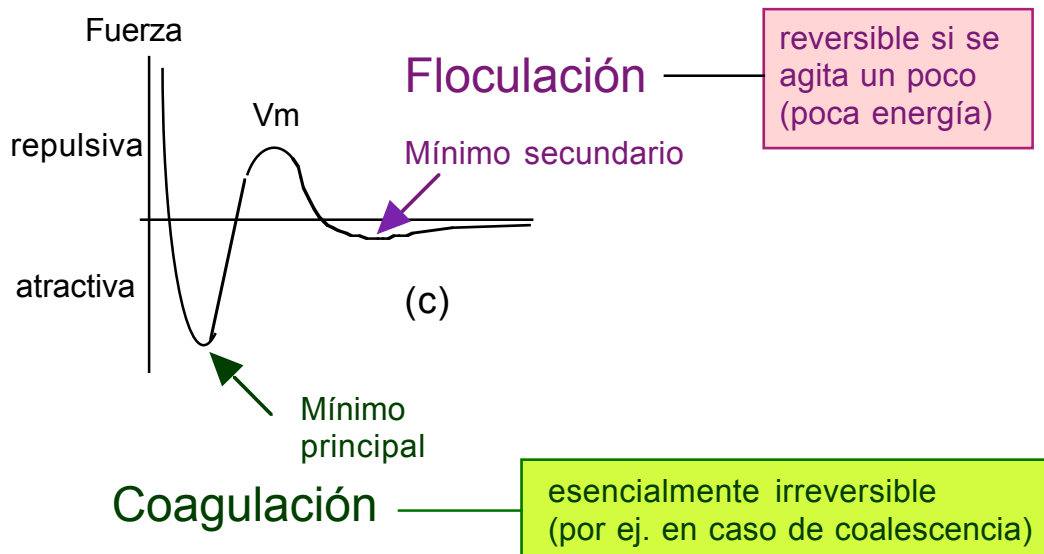


Figura 12: Caso con barrera y mínimo secundario

En tal caso existen dos mínimos, el que se encuentra a "gran" distancia se llama mínimo secundario. Cuando dos partículas se acercan a gran distancia la fuerza dominante es atractiva hasta llegar al mínimo secundario. En esta posición las partículas están levemente "pegadas". En vista de que el mínimo es poco profundo basta agitar el sistema para "despegar" las partículas. En este mínimo se dice que existe una **floculación**, lo cual es un fenómeno esencialmente reversible.

Al contrario el otro mínimo es mucho más profundo y corresponde a una adhesión más energética y esencialmente irreversible llamada **coagulación**.

Si se tratan de dos gotas de líquido, la distancia de floculación es demasiado grande para que se produzca la coalescencia, lo cual ocurre sólo si se alcanza el mínimo de coagulación.

4.4. Mojabilidad y ángulo de contacto

La **mojabilidad** es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el **ángulo de contacto** es la traducción cuantitativa de este concepto (véase Salager, *Cuaderno FIRP S160A*).

La figura 13 indica una situación típica en la cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo bañado en un fluido 1. En la línea de contacto trifásico existe un equilibrio vectorial de fuerzas (por unidad de longitud):

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{13} = 0$$

donde γ indica la tensión interfacial, superficial o energía libre por unidad de área.

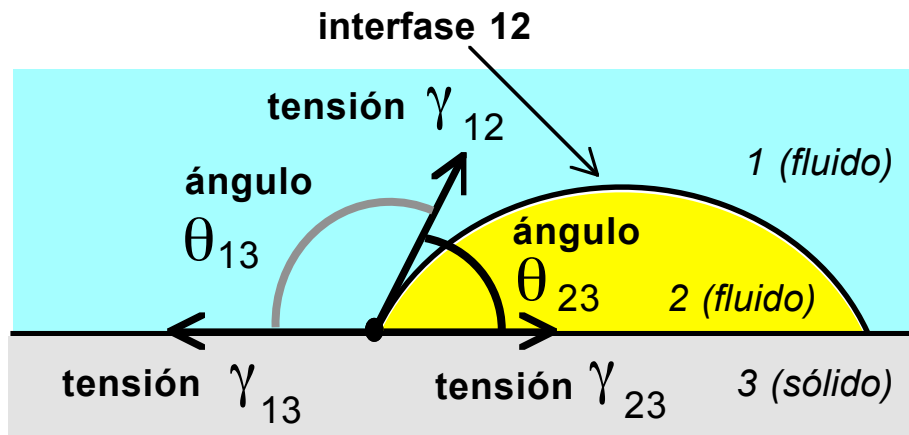


Figura 13: Mojabilidad y ángulo de contacto.

En el caso de la figura 13, el sólido es plano, lo que simplifica la traducción en proyección del equilibrio vectorial, el cual se puede escribir.

$$\gamma_{13} = \gamma_{23} + \gamma_{12} \cdot \cos \theta_{12}$$

donde θ_{23} es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3. Si este ángulo es muy pequeño (cerca de cero) la gota se extiende sobre el sólido y se dice que el fluido 2 moja el sólido 3. Si al contrario este ángulo es netamente superior a los 90° , entonces es el fluido 1 que moja el sólido 3 y se dice que el fluido 2 no moja el sólido 3.

Los dos casos están ilustrados en la figura 14. Si el fluido 1 es agua y el fluido 2 es aire, el agua moja el sólido en el caso a la derecha y no lo moja en el caso a la izquierda. En este segundo caso se dice que el sólido está hidrofobado. Es el caso de interés para que las burbujas de aire se peguen en un sólido (el área de contacto con el sólido es grande).

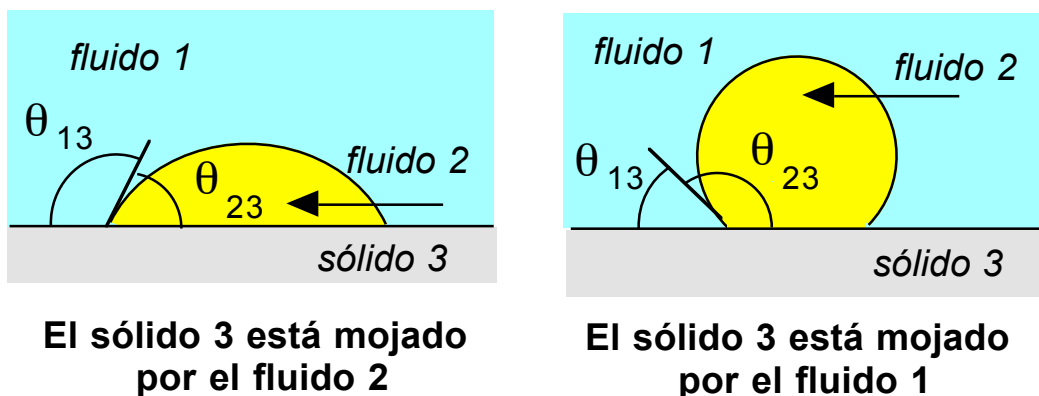


Figura 14: Mojabilidad

5. LA DETERGENCIA

Se conoce bajo el nombre de **detergencia**, el conjunto de fenómenos involucrados en la remoción de un "sucio" de un sustrato sólido. Se define como sucio una partícula sólida o una gota líquida de sustancia indeseable. En el caso que nos interesa el sucio será una partícula o una gota de tinta (sucio apolar), y el sustrato una fibra celulósica cuya polaridad depende del material adsorbido en su superficie.

Existen varios fenómenos capaces de promover la remoción de un sucio, particularmente el cambio de mojabilidad y la desestabilización de la floculación.

5.1. Cambio de Mojabilidad

La presencia de un agente surfactante en una interfase produce en general un cambio de tensión; como consecuencia la igualdad vectorial que define el ángulo de contacto, varía con la presencia de un surfactante.

La figura 15 ilustra este cambio. A la izquierda, una gota de sucio apolar está mojando la fibra. Si se añade surfactante en la fase acuosa la tensión agua-sucio disminuye, el sólido se torna más polar, y como resultado el agua moja al sólido (derecha). Que el sucio sea un líquido poco viscoso o una pasta casi sólida, de todas formas el resultado es que el área de contacto sucio-sólido disminuye considerablemente, y que el sucio produce una mayor protuberancia a la superficie del sólido.

Es ahora que se torna fundamental la agitación mecánica asociada con cualquier proceso de detergencia. Los remolinos son ahora capaces de "rollar" el sucio y eventualmente despegarlo del sólido.

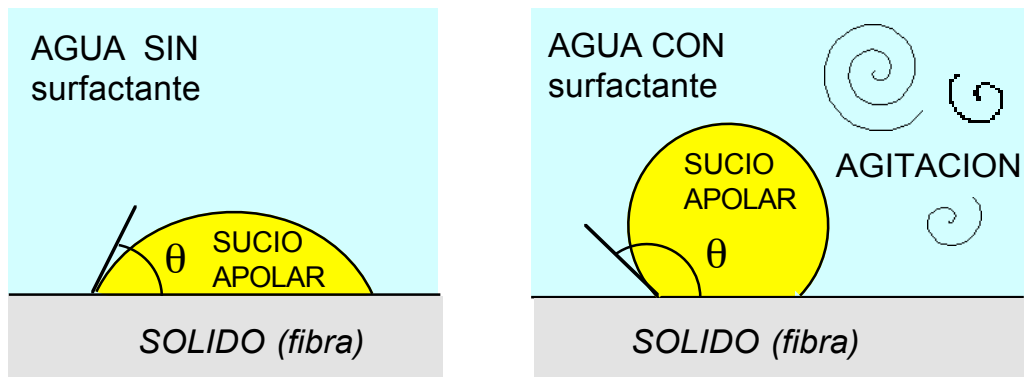


Figura 15: Cambio de mojabilidad y "rolling"

5.2. Desestabilización de la adhesión

La segunda forma de remover un sucio de un sustrato es desestabilizando las fuerzas de adhesión sucio-sustrato. La figura 16 ilustra tal desestabilización para el caso de un sucio y de un sustrato ambos apolares, lo que se aplica al caso de una partícula de tinta y una fibra hidrofobada, o a dos partículas de tinta.

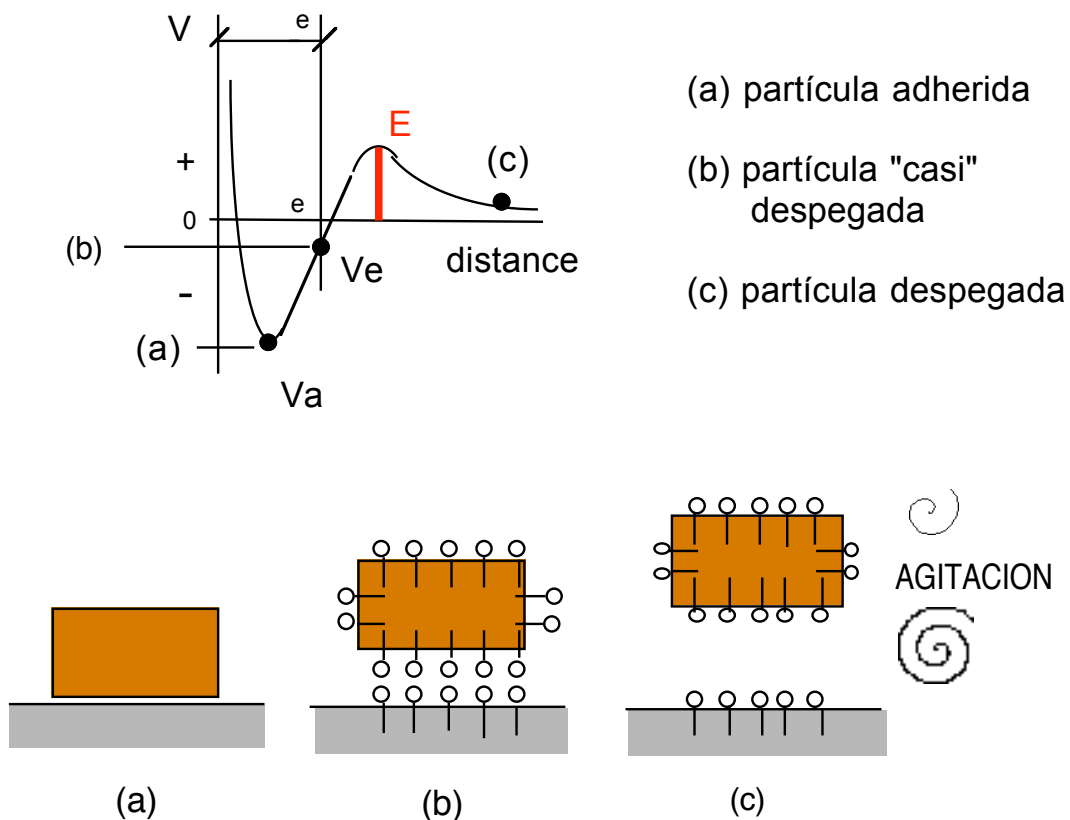


Figura 16: Destabilización de la adhesión

Primero el surfactante penetra por difusión en el intersticio entre el sucio y el sustrato. El intersticio corresponde al mínimo potencial (punto a). Al inmiscuirse el surfactante y adsorberse sobre ambas caras, y eventualmente repelerse (si es un surfactante iónico), la distancia entre las dos caras llega a la situación b, en la cual el potencial atractivo V_e es muchísimo menor que V_a . Esto significa que en la posición b, se requiere muy poca energía (V_e) para llegar a la zona de fuerza repulsiva. En consecuencia basta un poco de agitación mecánica para vencer el potencial V_e y despegar la partícula de sucio.

5.3. Estabilización de la dispersión

Nótese que una vez despegada la partícula, es importante que no vaya a depositarse en otro sitio, y que no vaya a coagularse con otras partículas. Es por ello que una de las características fundamentales de la detergencia es la acción dispersante llamada antiredeposición.

La figura 16 permite interpretar esta acción: una vez que se ha despegado el sucio, se debe vencer la barrera E para llegar a la adhesión Si la barrera E es suficientemente grande (mayor de 30 kT) no se van a depositar las partículas ni van a coagularse entre si.

La adsorción de surfactante "por la cola" tiende a hidrofilar tanto la superficie del sustrato como la de la partícula de sucio. Si el surfactante esta cargado (iónico) o si posee una interacción estérica grande (noiónico polietoxilado), entonces las fuerzas repulsivas son suficientes para impedir que las dos caras se acerquen a distancia en la cual prevalecerían las fuerzas de atracción.

Esta acción dispersante es la que se utiliza en el proceso de "enjuague" cuando se arrastran las partículas suspendidas por una corriente de agua. En el destintado corresponde a la separación por lavado.

5.4. Otros fenómenos involucrados

Además del cambio de mojabilidad y de la destabilización de la adhesión, la detergencia involucra otros fenómenos más o menos importantes según el caso.

De un lado la combinación de los efectos anteriores y de la agitación, y a veces de la deformación del sustrato, puede producir el fraccionamiento del sucio en partículas o gotas más pequeñas. Incluso si el surfactante usado es apropiado, se puede producir una fina emulsión con gotas del orden del micrómetro.

Si la fase acuosa contiene surfactantes en concentración superior a su concentración micelar crítica, lo que es generalmente el caso, entonces una parte del sucio apolar puede solubilizarse en forma molecular en el interior de las micelas.

6. FLOTACION

La **flotación** es un proceso de separación ampliamente utilizado en el enriquecimiento de minerales, y desde hace algunos años en el tratamiento de aguas residuales. Existen varios tipos de flotación. Aquí se examinará el proceso llamado de flotación por espumeo (*froth flotation* en inglés).

6.1. Celda de flotación

Una celda de flotación es un recipiente de tipo tanque agitado en el cual se introduce una suspensión acuosa de las dos sustancias a separar, en general dos sólidos en el caso de interés, las fibras de celulosa y las partículas de tinta despegadas de la fibra.

La figura 17 ilustra la introducción de burbujas de aire en la parte inferior de la celda, en general debajo del sistema de agitación cuyo propósito es no solo de agitar la suspensión, sino también dividir las burbujas de aire hasta dimensiones mínimas.

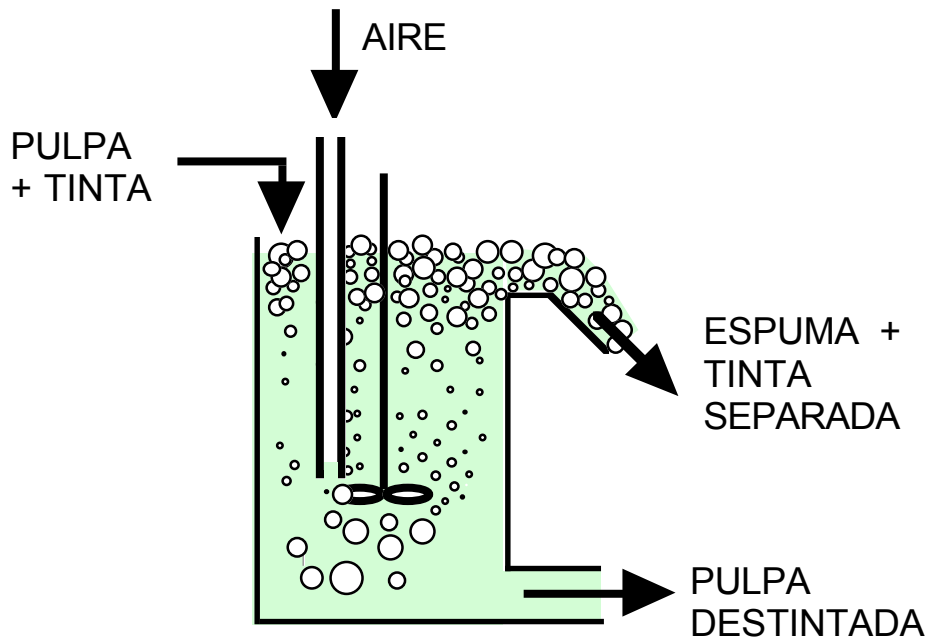


Figura 17: Principio de una celda de flotación

El ajuste físico-químico-mecánico es tal que las burbujitas de aire se adhieren a las partículas de tinta pero no a las fibras. Como consecuencia las partículas de tinta son arrastradas hacia arriba con las burbujitas de aire. El sistema contiene un agente espumante que estabiliza la espuma formada y permite formar una espuma rígida casi

seca llamada "froth" en inglés. Esta espuma se descarga por un vertedero o cualquiera sistema de arrastre que pueda implementarse.

Mientras tanto se recoge por la parte inferior la suspensión de fibras en el agua, que producirá la pulpa destintada.

La tecnología de la flotación es relativamente antigua y en general se dispone de una excelente experiencia en cuanto a lo que se refiere a los aspectos mecánicos (agitación) y fluomecánicos (remoción de espuma, descarga). La principal dificultad reside en el aspecto físico-químico.

6.2. Principio Físico-químico de la flotación

La clave del proceso es la obtención de una mojabilidad diferente para las partículas de tinta y para las fibras. Este problema puede ser en ciertos casos muy complejo. Afortunadamente en el caso del destintado no lo es, por la naturaleza diferente de la tinta (un polímero apolar) y de la fibra celulósica (un polímero con muchos sitios polares).

Después de la etapa de detergencia ambos sólidos están recubiertos de surfactantes de tipo carboxilato (aniónico) adsorbido por la cola. Como resultado la superficie de ambos sólidos es relativamente hidrofílica, lo que garantiza una buena dispersión en agua y evita la redeposición.

Al llegar a la celda de flotación se añaden varios aditivos referidos como colectores y espumantes. Si el papel del espumante es obvio, conviene discutir más en detalle el del colector. Es en general un surfactante capaz de hidrofobar (aún parcialmente) uno de los sólidos, sin hidrofobar el otro. Es decir que debe adsorberse preferencialmente sobre el sólido a hidrofobar.

En presencia de una capa de carboxilato adsorbido (carga negativa) la adición de un surfactante catiónico produce una hidrofobación, ya que se adsorbe fuertemente por la cabeza (positiva), quedando la cola dirigida hacia el aceite. El problema es que tal hidrofobación se producirá tanto sobre la tinta como sobre la fibra, resultando inadecuado para la separación. Se debe por tanto buscar una hidrofobación menos severa.

En realidad bastaría en el caso presente eliminar el carboxilato de las superficies para que cada una vuelva a encontrar su mojabilidad natural : la fibra hidrofílica y la tinta hidrófoba. Eso no es fácil porque el surfactante de tipo carboxilado está adsorbido y la desorción es un fenómeno lento que implica además una dilución considerable.

En consecuencia se debe encontrar alguna otra forma de eliminar o reducir el efecto del carboxilato adsorbido. Una forma práctica y barata es la adición de iones calcio, en general en forma de cal.

Los carboxilatos de calcio son surfactantes muy poco disociados, aún a pH alcalino y por lo tanto se reduce considerablemente la carga iónica superficial y como consecuencia también la hidrofiliidad. Esta reducción es suficiente para que las partículas de tinta vuelvan a su mojabilidad natural, a saber hidrófoba. En cuanto a las fibras su contenido oxigenado basta para mantenerlas hidrofílicas.

Nótese que después de haber añadido cal, ya no existe la acción dispersante y que se puede presentar el fenómeno de redeposición. Es por lo tanto importante mantener la

celda de flotación bajo una fuerte agitación para prevenir las condiciones mecánicas favorables a la redeposición de la tinta sobre las fibra y la coagulación entre las partículas de tinta. La coagulación es deseable mientras que la redeposición no lo es. En vista de que se quiere que haya una buena adhesión entre las partículas de tinta y las burbujas en un medio bastante agitado, se deberá ajustar el tamaño de las burbujas y de las partículas de tinta a un valor relativamente pequeño, típicamente en el rango 20 - 80 μm .

6.3. Arrastre burbuja-partícula

La figura 18 indica los dos casos de interacción. Arriba a la izquierda el ángulo de contacto aire-partícula de tinta hidrófoba es pequeño, y por tanto la partícula está esencialmente no mojada por el agua. Como consecuencia la partícula será arrastrada por la burbuja en el fenómeno referido como flotación. Nótese que si las partículas son más grandes que las burbujas, son las burbujas las que se adhieren a la partícula de tinta (figura 18 abajo-centro).

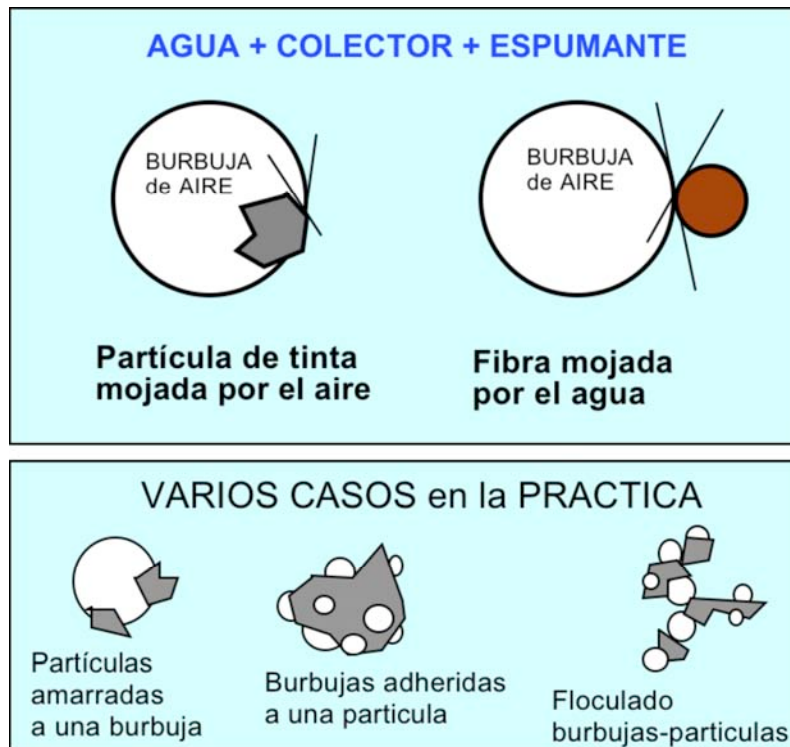


Figura 18: Principio de la flotación

Arriba a la derecha se ilustra el contacto de una burbuja con una fibra hidrofílica, la cual está mojada por el agua, y por lo tanto se encuentra esencialmente fuera de la burbuja. En tal caso la agitación mecánica del medio y las fuerzas de Arquímedes son suficientes para producir la separación. La fibra no flota, sino que se sedimenta.

6.4. Variantes en la flotación

Los procesos de flotación de minerales y de depuración de aguas residuales presentan una serie de variantes, algunos de las cuales podrían aplicarse al proceso de destintado.

(1) La flotación convencional se hace con un agente colector y con aire. Hay por supuesto una gran variedad de colectores y además se debe tomar en cuenta la temperatura, el pH y los electrolitos que pueden también producir una adsorción e hidrofobación selectiva, referida como flotación "gamma". En ausencia de colector se puede separar una sustancia hidrófoba, y es el caso de la remoción de trazas de aceite por flotación.

(2) El segundo tipo de flotación es por microburbujas producidas mecánicamente o por expansión de agua saturada de aire. Las microburbujas son capaces de formarse y aumentar de tamaño en la superficie de las partículas o en el seno de un conglomerado de partículas floculadas y de burbujas (veáse figura 18 abajo-derecha) y pueden así producir una flotación imposible de lograr con burbujas convencionales.

(3) Se puede también usar aceite en lugar de aire como agente flotador.

(4) Finalmente se puede recurrir a un agente transportador que de un lado coagula las partículas a separar, y del otro lado posee una propiedad hidrófoba natural. Tal flotación llamada en inglés "*piggyback*" utiliza en general un hidrocarburo pesado, viscoso y pegajoso como agente transportador. La figura 19 ilustra el tipo de conglomerado que está flotando. Tal tipo de flotación puede además tener la ventaja de que el hidrocarburo puede actuar como ablandador del material de las partículas, lo que puede ser interesante en ciertos casos, particularmente si se puede inducir una despolimerización y por tanto una desagregación del material de la tinta.

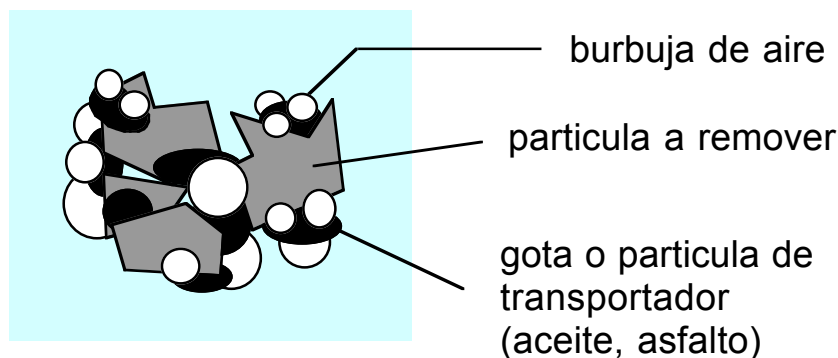


Figura 19: Conglomerado de la flotación tipo "piggyback"

7. CONCLUSIONES

No hay duda que los aspectos más determinantes del proceso de destintado del papel desperdicio involucran fenómenos interfaciales, y que el estado de superficie de las partículas de tinta y de las fibras es lo que controla las diferentes etapas del proceso.

Al principio se debe usar un medio altamente hidrofizante (pH alto, surfactante humectante) y una intensa agitación mecánica (rolling o despegue).

Esta situación impide la redeposición de las partículas de tinta y por tanto es favorable en el proceso de separación por lavado. Pero el lavado implica un consumo considerable de agua.

Si se quiere usar la flotación como medio de separación tinta-fibra, se debe volver a un medio donde la tinta sea hidrófoba y la fibra hidrófila. Esto implica que se debe reducir la acción humectante mediante la neutralización del surfactante aniónico; bien sea añadiendo un catiónico, bien sea añadiendo iones calcio. En ambos casos la reducción del carácter iónico debe ser adecuada para evitar la hidrofobación de la superficie del sustrato fibroso, pero suficiente para disminuir la hidrofiliidad de la capa de surfactante adsorbido en la tinta tornandola así hidrófoba.

En el proceso mismo de flotación existe un gran número de variables susceptibles de mejorar la separación bien sea con una o varias etapas.

Una comprensión apropiada de los fenómenos interfaciales involucrados debe permitir mejorar el diagnóstico de funcionamiento de una planta y orientar los ensayos destinados a mejorarlo.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM. Standard Terminology relating to soaps and other detergents D459-90
- Barton A., *Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters*, CRC Press, Boca Raton 1983
- Cáceres H., Briceño C., Gonzalez G. Descripción del proceso de destintado por flotación, 1^{ra} parte. *Revista Acotepac*, Colombia, Agosto 1990, p. 39
- Heindel T. Fundamentals of flotation deinking, *Tappi Journal*, marzo 1999
- Kouloheris A. Surfactants: Important Tools in Chemical Processing. *Chemical Engineering*. Oct 1989, p. 30
- Kouloheris A. Foam: Friend and Foe. *Chemical Engineering*, Oct 1987 p. 88
- Ortner H. *Dispersión: una posibilidad de mejorar la calidad de pastas destintadas, especialmente usando como materia prima periódicos impresos con el proceso off-set*. Dpto. Información y Documentación IMCyP-Guadalajara. México.
- Robinson B., Hartwell P. Deinking pulp grows up to be more sophisticated. *Pulp and Paper International*, junio 1997
- Salager J. L. Detergencia, *Cuaderno FIRP S330A*, ULA (1988)
- Salager J. L., Peña V., Rojas O. Fenómenos Interfaciales y Surfactantes en la Industria Papelera. 2^{da} *Jornadas Técnicas Papeleras Venezolanas*, 1990.
- Salager J. L. Surfactantes en solución acuosa. *Cuaderno FIRP S201A*, ULA (1993)
- Salager J. L. Adsorción y mojabilidad, *Cuaderno FIRP S160A*, ULA (1998)
- Salager J. L., Fernandez A. Surfactantes — Partes 1 y 2. Generalidades y materia prima. *Cuaderno FIRP S301PP*, ULA (2004)
- Salager J. L., Fernandez A. Surfactantes — Parte 3. Aniónicos. *Cuaderno FIRP S302PP*, ULA (2004)
- Salager J. L., Fernandez A., Scorzza C. Surfactantes — Parte 4. Noiónicos. *Cuaderno FIRP S303PP*, ULA (2004)
- Salager J. L., Fernandez A., Scorzza C. Surfactantes — Partes 5 y 6. Catiónicos y otros. *Cuaderno FIRP S303PP*, ULA (2004)
- Salager J. L. Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos, *Cuaderno FIRP N° 614A*, ULA (2007)
- Salager J. L. Fundamentos de la flotación. *Cuaderno FIRP N° 335*, ULA (2007)
- Seifert P. Recnet innovations in paper recycling. *Tappi Journal*. Feb 1994,
- Turrado S., Castañeda V., Castro C. Tecnología y proceso de destintado de papel desperdicio. *III Jornadas Técn. de la Celulosa y el Papel*, Concepción. Chile, 1987.
- Turrado S. *Destintado de papel desperdicio*, Curso AVTCP, 1989.
- Yarar B. "Flotation" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol.B.2., VCH Publishers Weinheim, 1988 pp. 23-1, 23-30
- Yarar B., Rao S. "Froth Flotation" en J. J. Mcketta (ed): *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, vol.23., Marcel Dekker, N.Y.1985, pp.454-508

Título: Fenómenos Interfaciales en el Destintado del Papel Desperdicio
Autor: Orlando Rojas y Johnny Bullón
Referencia: Cuaderno FIRP N° 847A
Versión # 3 (15/12/2007)
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