



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Recuperación de Papel por Destintado

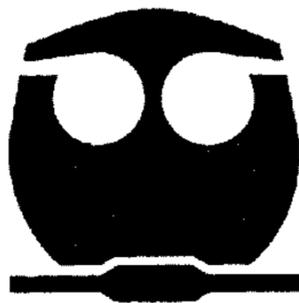
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CARLOS ALBERTO SAGREDO SUAZO



MÉXICO D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

M 352015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE
Vocal: Prof. JOSEFINA VIADES TREJO
Secretario: Prof. BERTHA LILIA AMENEYRO FLORES
1er. Suplente: Prof. ANA ISABEL CARRANCO PEREZ
2do. Suplente: Prof. ALFONSO DURAN MORENO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo reespolonal.

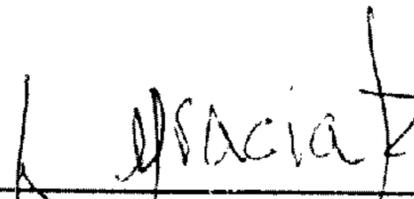
NOMBRE: Carlos Alberto

Sagredo Suazo

FECHA: 18/Noviembre/2005

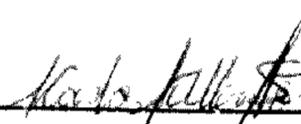
FIRMA: [Firma manuscrita]

Asesor del Tema



Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sustentante



Carlos Alberto Sagredo Suazo

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todos los conocimientos que en ti adquirí y que hoy en día son gran parte de lo que soy.

A mis compañeros de la escuela por los momentos que compartimos, en especial a todos aquellos que me hicieron los momentos difíciles más sencillos.

A todos las personas que comparten conmigo el laboratorio de superficies por su ayuda y su amistad; gracias Esteban por todo el apoyo que me has proporcionado.

A mis amigos: Juan, Arturo, Aarón, Arturo Cameras, Charly, Rubén, Mario, José, Luís, Ana, Víctor, Daniel, Alfredo y Karina espero contar con ustedes por mucho tiempo más. Nora muchas gracias por tu amistad incondicional y por estar ahí en los momentos difíciles.

A Ma. Virginia (mome) por adoptarme y consentirme como su segundo hijo.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por su tiempo, recursos, conocimientos y amistad que me ha dedicado.

A Sergio por todo el apoyo, consejos y momentos que ha tenido conmigo y con mi familia.

A mi familia por todos los años de cariño y comprensión que me han dado.

A mis padres y mis hermanas por enseñarme los verdaderos valores de la vida, gracias a ustedes aprendí que en la vida no hay barrera imposible de superar si se intenta con el corazón y con la fuerza necesaria.

En especial quiero dedicar este trabajo a las dos personas más importantes en mi vida, Tabata gracias por ser como eres y por el tiempo que hemos compartido juntos, no hay cosa que más anhele en la vida que estar contigo por siempre, te amo; Mamá todos los sacrificios que has hecho por mi no tengo forma de pagártelos, pero se que siendo una mejor persona día a día es suficiente para ti, muchas gracias.

Carlos Alberto Sagredo Suazo

Índice

| | |
|---|----|
| OBJETIVO | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 2 |
| Capítulo 1. Antecedentes. | |
| 1.1 Definición, Usos y Situación actual del papel. | 5 |
| 1.2 Cifras de producción y reciclaje de papel. | 6 |
| 1.2.1 Mundo. | 6 |
| 1.2.2 Latinoamérica. | 9 |
| 1.2.3 México. | 11 |
| 1.3 Referencias | 13 |
| Capítulo 2. Termodinámica de superficies. | |
| 2.1 Introducción. | 14 |
| 2.2 Tensión Superficial. | 14 |
| 2.2.1 Tensión superficial de un líquido puro y energía libre superficial. | 14 |
| 2.2.2 Tensión superficial de soluciones. | 16 |
| 2.2.3 Presión superficial. | 17 |
| 2.3 Parámetros termodinámicos superficiales. | 17 |
| 2.3.1 Energía interna superficial. | 17 |
| 2.3.2 Entalpía. | 20 |
| 2.3.3 Energía libre de Helmholtz. | 21 |
| 2.3.4 Energía libre de Gibbs. | 21 |
| 2.3.5 Ecuación de Gibbs – Duhem para la región superficial. | 22 |

| | |
|---|----|
| 2.4 Ecuación de adsorción de Gibbs. | 23 |
| 2.5 Referencias. | 27 |
| Capítulo 3. Tensoactivos. | |
| 3.1 Introducción. | 28 |
| 3.2 Clasificación de los tensoactivos. | 29 |
| 3.3 Tensoactivos no iónicos. | 31 |
| 3.3.1 Nonilfenol etoxilados. | 32 |
| 3.3.2 Variación de las propiedades superficiales con la temperatura. | 39 |
| 3.4 Usos. | 41 |
| 3.5 Referencias. | 43 |
| Capítulo 4. Diagramas de fases líquido – líquido. | |
| 4.1 Introducción. | 44 |
| 4.2 Diagramas de fases tensoactivos. no iónicos – agua. | 47 |
| 4.2.1 Regiones Isotrópicas. | 47 |
| 4.2.2 Regiones Anisotrópicas. | 48 |
| 4.2.3 Regiones Sólidas. | 51 |
| 4.3 Referencias. | 54 |
| Capítulo 5. Reciclaje de papel. | |
| 5.1 Introducción. | 55 |
| 5.2 Características de los desechos de papel. | 55 |
| 5.3 Ventajas y desventajas del reciclaje de papel. | 57 |
| 5.4 Tipos de reciclaje. | 58 |
| 5.4.1 Reciclado convencional. | 59 |

| | | |
|-----------|---------------------------|----|
| 5.4.2 | Reciclado con destintado. | 59 |
| 5.4.2.1 | Tinta. | 60 |
| 5.4.2.1.1 | Pigmento. | 60 |
| 5.4.2.1.2 | Aglutinante. | 62 |
| 5.4.2.2 | Tipos de tinta. | 63 |
| 5.4.2.3 | Métodos de impresión. | 64 |
| 5.5 | Referencias. | 69 |

Capítulo 6. Tratamiento de agua.

| | | |
|---------|------------------------|----|
| 6.1 | Introducción. | 70 |
| 6.2 | Tipos de tratamientos. | 70 |
| 6.2.1 | Físicos. | 70 |
| 6.2.2 | Químicos. | 71 |
| 6.2.2.1 | Precipitación química. | 72 |
| 6.2.3 | Biológicos. | 74 |
| 6.3 | Referencias. | 75 |

Capítulo 7. Desarrollo experimental.

| | | |
|-----|---|----|
| 7.1 | Etapas experimentales. | 76 |
| 7.2 | Reactivos. | 76 |
| 7.3 | Condiciones de operación | 79 |
| 7.4 | Diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos etoxilados. | 81 |
| 7.5 | Destintado de papel | 83 |
| 7.6 | Tratamiento de aguas residuales | 86 |

Capítulo 8. Resultados y discusión

| | |
|---|-----|
| 8.1 Condiciones de operación | 88 |
| 8.2 Diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos etoxilados. | 90 |
| 8.3 Destintado de papel | 95 |
| 8.4 Tratamiento de aguas residuales | 108 |
| 8.5 Referencias | 110 |
| | |
| CONCLUSIÓN | 111 |
| | |
| BIBLIOGRAFÍA | 113 |

Introducción

El aumento exponencial de la capacidad industrial en los últimos años aunado al incesante crecimiento demográfico ha elevado los niveles de contaminación a un punto tal que los gobiernos lo ven como un gran problema a futuro y han tomado medidas para detenerla. Si bien en los países desarrollados las reglamentaciones existen hace tiempo, en Latinoamérica prácticamente brillan por su ausencia, ya que donde las hay no se aplican como debieran.

Pero la conciencia social en lo que concierne a los desechos industriales o urbanos, se ha transformado en un fenómeno mundial. Gobiernos que una vez se mostraron indiferentes frente al tema de la disposición de desechos se ven en la actualidad obligados a promover leyes y hacerlas cumplir. Hoy en día no se concibe, en ningún lugar del mundo, un proyecto industrial o comercial sin una evaluación de impacto ambiental que lo acompañe.

En México de igual manera ha cobrado una gran importancia la protección del medio ambiente, por lo que se han creado organizaciones no gubernamentales, que preocupadas por el deterioro de la naturaleza, han contribuido a investigaciones que buscan soluciones. Aunque este tipo de organizaciones todavía no son tan populares, la sociedad y el gobierno han comenzado a tener acciones directas y a contribuir para solucionar este problema. El interés en nuestro caso es analizar qué parte de este problema es generado por el papel y proponer soluciones.

Este trabajo se orienta a realizar una investigación experimental para alcanzar procesos de reciclaje de papel más eficientes, contribuyendo de esta manera a que el reciclado tenga una mayor calidad y que la cantidad de papel que se recicla con respecto al que se desecha aumente significativamente.

El capítulo I está dedicado a la recopilación de información y cifras actuales de la industria del papel desde producción, desecho y reciclaje, ya que el conocimiento de dichas cifras permite un análisis más a fondo del problema que genera el mal tratamiento de los residuos y la falta de la cultura de reciclaje en nuestra sociedad.

El capítulo II proporciona las bases termodinámicas que describen los fenómenos presentes en el trabajo experimental, abordando conceptos como tensión superficial, presión superficial y los principales parámetros utilizados para describir una superficie, todo esto como preámbulo para establecer la ecuación de adsorción de Gibbs.

En el capítulo III se mencionan las principales propiedades físicas y superficiales de los tensoactivos, en este punto se hace hincapié en la familia de los nonilfenoles etoxilados dado que dichos materiales fueron los utilizados en la investigación experimental, por lo que se requiere tener un conocimiento más amplio de los mismos. Dentro del Capítulo IV se aborda el tema fundamental de la tesis, el cual comprende el estudio de los diagramas de fases de los sistemas agua-tensoactivo no iónico etoxilado.

El capítulo V habla de todo lo relacionado al reciclaje de papel, desde el proceso más básico hasta los procesos más elaborados, así como el estudio de todos los factores que pueden afectar el reciclaje como son los tipos de tintas, su composición y los métodos de impresión.

El capítulo VI proporciona información sobre otro punto importante que se consideró en este proyecto, el cual es el tratamiento del agua de desecho generada por el proceso de reciclaje por destintado, aquí se mencionan los diferentes tipos de tratamiento de agua existentes.

En el capítulo VII se presenta el método experimental utilizado, el cual consiste de cuatro etapas, la primera son las condiciones de operación, factor muy importante para conseguir un buen destintado, la segunda es la elaboración de los diagramas de fases para los sistemas tensoactivo no iónico – agua, la tercera etapa comprende el proceso de destintado, y la última etapa el tratamiento de las aguas residuales del destintado.

En el capítulo VIII se presentan los resultados obtenidos en la investigación experimental y su análisis. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas en el proyecto. Es importante mencionar que este trabajo está dedicado a proporcionar información útil, que posteriormente pueda ser implementada en la industria.

Objetivo

Fundamentar el proceso de reciclaje de papel por destintado, mediante el conocimiento de propiedades superficiales como la tensión superficial e interfacial y los diagramas de equilibrio de fases.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Definición, Usos y Situación actual del papel

El papel es un material en forma de hojas que se fabrica entretejiendo fibras de celulosa vegetal, el cual se emplea para la escritura, la impresión y el empaquetado, así como para numerosos fines especializados que van desde la filtración de precipitados en disoluciones hasta la fabricación de determinados materiales de construcción, en general el papel ha sido un material básico para la civilización del siglo XX y el desarrollo de su maquinaria, y ha sido también en gran medida, responsable del aumento en los niveles de alfabetización y educación en todo el mundo.

Acentuado por el desenvolvimiento de las tecnologías de empaque e impulsado por la publicidad invasiva de nuestros días, el consumo mundial de papel y cartón ha alcanzado cifras que llegan a ser un 25% superiores a las de hace 20 años¹. Consecuentemente los residuos de papel han aumentado, así como también las tasas de reciclado, sobre todo en países europeos pero no al punto de poder dar cuenta de todo el papel desechado.

Ha traído consigo la deforestación, de donde se obtiene la celulosa que es la materia prima del papel, y la contaminación de suelo, siendo ambos muy significativos, ya que para el año 2001 el papel representaba en México el 14% (4,430 miles de toneladas/ año) de los residuos sólidos y en la Ciudad de México para el año 1997 representaba el 23.83% de los residuos sólidos^{1 2}.

¹ (SEMARNAT, 2002)

² (Gobierno del Distrito Federal, 1999)

El problema no son estas cifras en sí mismas, sino que sólo se reciclan 316 mil toneladas por año en México, lo cual representa únicamente el 7.13 %¹, por lo que generar una cultura del reciclaje y sobre todo métodos más eficientes es vital.

La deforestación sigue en aumento día con día, sobre todo con la tala ilegal de bosques y por la falta de respeto e incumplimiento de las leyes en las áreas forestales protegidas, este problema de igual manera ha comenzado a ser tratado por las autoridades, un ejemplo claro de este problema es una encuesta realizada en el año 2004 en la página web de la SEMARNAT³, en la cual el 23.22% de los encuestados piensa que el mayor problema ambiental del futuro será la deforestación. Como vemos, el papel es uno de los materiales más importantes y de uso común para el hombre, sin embargo es también un gran problema de contaminación ambiental.

1.2 Cifras de Producción y Reciclaje de Papel

1.2.1 Mundo

En los últimos años el escenario mundial ha presentado un constante crecimiento en el rubro de papel y cartón. En 1980 se producían 170 millones de toneladas a nivel mundial, superando los 300 millones en 1998, lo que representa un incremento promedio de 7.2 millones por año. Este crecimiento puede explicarse en función del constante desarrollo de la industria del empaque y la imprenta que han impulsado usos no tradicionales de papel y cartón, que reforzó en buena forma la demanda a finales del siglo XX. Respondiendo a esta demanda muchas industrias del ramo han aumentado su capacidad de producción y se establecieron muchas otras nuevas, al punto que no ha habido región en donde desde 1980 a esta fecha haya disminuido el número de papeleras. Esto se muestra en la tabla 1,

³ (<http://www.semanat.gob.mx>)

donde se aprecia que las 5985 fábricas de papel existentes a principios del 80 aumentaron hasta 8855 a principios del 98, lo que permitió superar la barrera de los 300 millones de toneladas⁴.

| Año | Papel y Cartón | | | Pulpa de Celulosa | |
|------|----------------|---------------------|--------------|-------------------|---------------------|
| | N° Fábricas | Capac. (mill. Tons) | Kg. p/cápita | N° Fábricas | Capac. (mill. Tons) |
| 1980 | 5985 | 201.5 | 39.0 | 1427 | 154.4 |
| 1998 | 8855 | 349.5 | 50.4 | 5918 | 213.4 |

Tabla 1. Totales mundiales

El consumo y producción de pulpa acompañó la tendencia de crecimiento presentada por el papel. Sin embargo, este cambio ha sido mucho menos acentuado que el del producto terminado favoreciendo una diferencia cada vez mayor entre la producción mundial de papel y de pulpa (Gráfica 1).

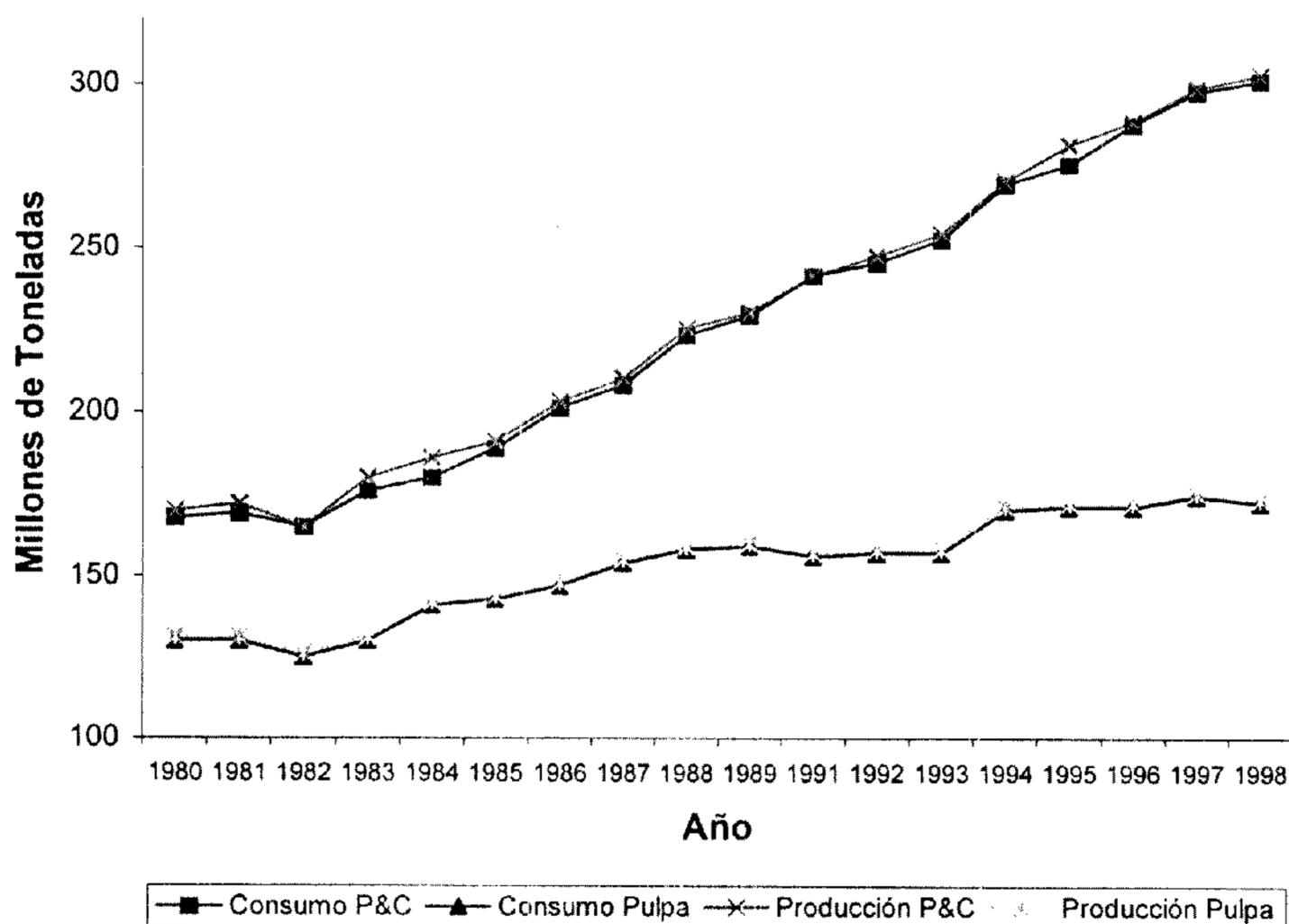


Gráfico 1. Producción y consumo mundial de papel y pulpa

⁴ (Álvarez, 2001)

Esto último concuerda con la menor capacidad de producción de pulpa que se tiene a nivel global (tabla 1), hecho que se debe al mayor riesgo que implica invertir en la industria de pulpa frente a mejorar la capacidad de producción de las papeleras fundamentalmente por la inestabilidad en el precio de la pulpa. Dicho riesgo se potencia si se tienen en cuenta los estoqueadores de pulpa, que compran, almacenan y venden pulpa a su conveniencia y que en muchos casos inciden en el precio de la misma, transformándola en un producto muy variable en cuanto a precio se refiere.

Si bien la variedad de aditivos que se le agregan a la pulpa a la hora de hacer papel constituye una cierta diferencia en el tonelaje que históricamente ha existido, el factor responsable del aumento del déficit en el tonelaje de pulpa respecto al del papel, es el creciente uso de fibras recicladas que lleva a que se requiera menor cantidad de pulpa virgen para elaborar papeles y afines. En el gráfico 2 se aprecia la evolución de la utilización de papel reciclado para la producción de pulpa.

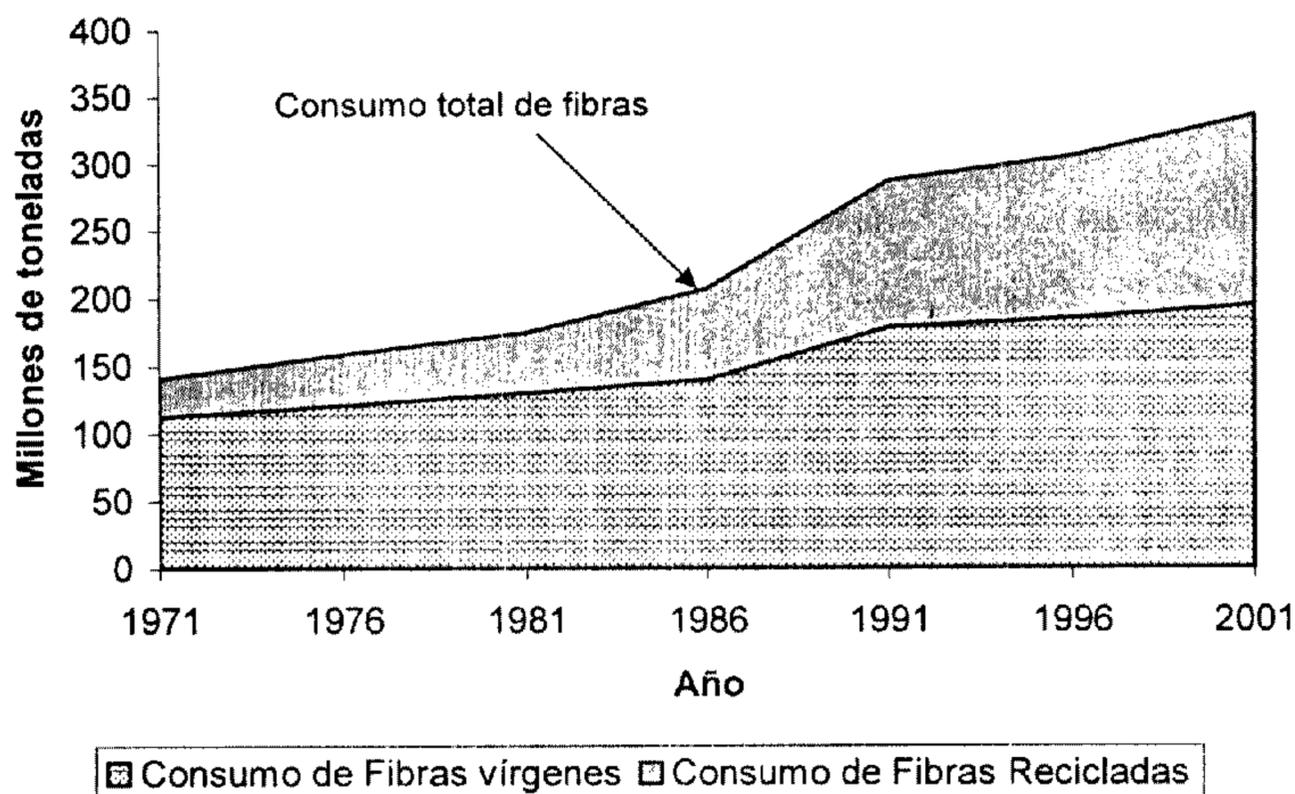


Gráfico 2. Consumo de fibras recicladas

Así, mundialmente se pasó de recuperar un 26% en 1975 a un 41% en el año 2001 del papel que se producía. En la Ciudad de México esta cifra es apenas del 7.13%, por lo que la situación es alarmante.

1.2.2 Latinoamérica

En el ámbito papelerero latinoamericano debe destacarse como los mercados más importantes a Brasil, Argentina, México, y Chile, que conjuntamente con Colombia y Venezuela abarcan más del 97 % de la producción de la zona (tanto de pulpa como de papel y cartón), el 87 % del consumo de papel y cartón, y el 98 % del consumo de pulpa.

Latinoamérica ha experimentado un crecimiento sostenido en producción y consumo tanto de pulpa como de papel (Gráfico 3). Sin embargo la importación en estas regiones sigue existiendo, debido a la poca producción en cierto tipo de papel; los principales productos importados desde Norteamérica son el cartón para corrugar, papel periódico y en menor grado pulpa de fibra larga y productos de empaque más elaborados como las cajas destinadas al embalaje de frutas. Por su parte y aprovechando la ventaja estratégica que el bajo costo de la madera implica, América Latina exporta a las plantas de Norteamérica grandes volúmenes de pulpa de fibra corta y en menor proporción otros bienes como papel sin aditivos.

La pulpa virgen es el principal producto de exportación de la región, fundamentalmente proveniente de Eucaliptos donde Brasil y Chile son los que más se destacan, países que doblaron sus ventas al exterior desde 1990.

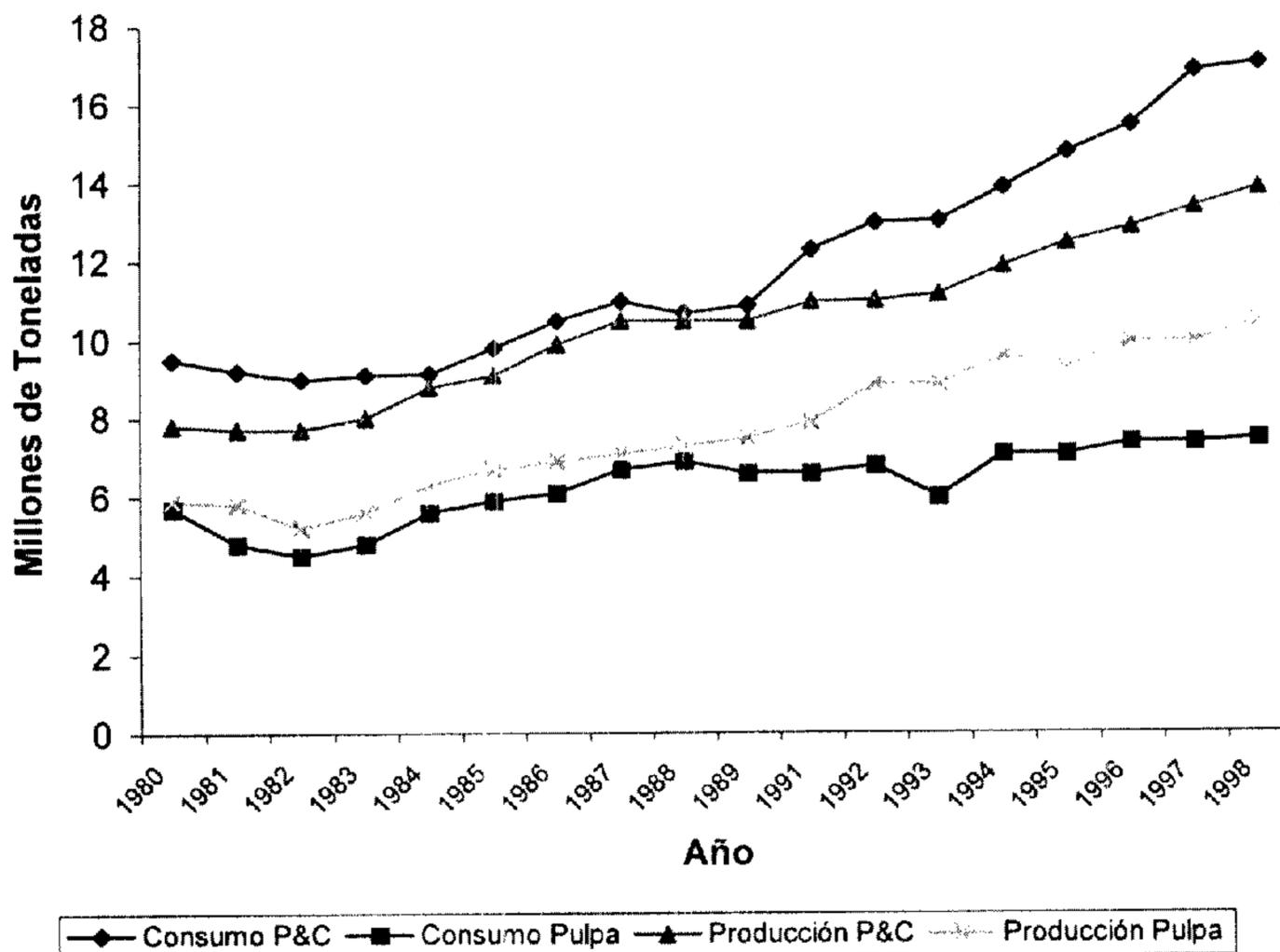


Gráfico 3. Producción y consumo de papel y pulpa en Latinoamérica

Actualmente el consumo aparente per cápita medio de papel en Latinoamérica es de 34.4 kg/hab·año, valor que está por debajo de la media mundial (≈ 50.4 kg/hab·año). Pero de consolidarse la expansión en la actividad económica de la región, es de esperarse que los aumentos en la capacidad de producción de pulpa no sólo se orienten hacia las exportaciones sino a satisfacer la creciente demanda interna de papel y cartón que determinaría una ampliación de la capacidad productora de éstos últimos.

En cuanto al reciclado se refiere, puede apreciarse en el Gráfico 4 que el consumo de fibras recicladas ha sido impulsado hacia valores cada vez mayores, fruto de la variación de capacidad en la producción de papel y cartón mundial.

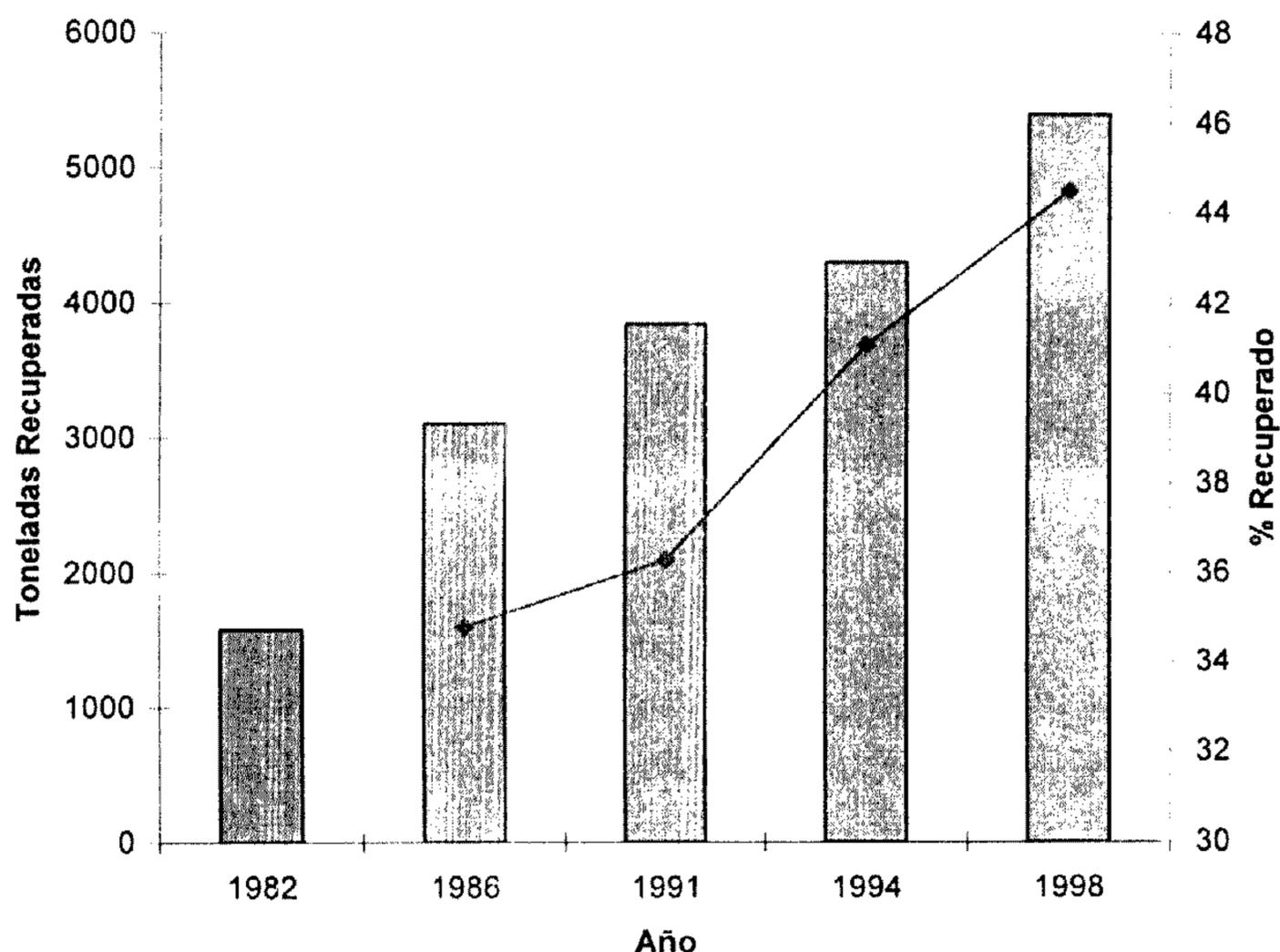


Gráfico 4. Recuperación de papel y cartón en Latinoamérica

Puede catalogarse a América Latina como una región en franco crecimiento. El fuerte de la región es indiscutidamente la producción de pulpa virgen dada su ventaja en los costos, aunque el aumento en la capacidad y el consumo de papel también deben destacarse.

1.2.3 México

La industria productora de papel y cartón en México es una de las más grandes e importantes, ya que para el año 2001 se ubicaba en el décimo noveno lugar a nivel mundial entre los países productores de papel y cartón con una producción de 3,811 miles de toneladas al año, sólo superado en Latinoamérica por Brasil que se encontraba en el décimo primer lugar con una producción de 7,354 miles de toneladas al año; en el ámbito de producción de pulpa de papel igualmente México

es un país importante, ya que para el mismo año se ubicaba en el vigésimo noveno lugar a nivel mundial con una producción de 384 miles de toneladas al año, superado en la Latinoamérica por Brasil (7,405 miles de toneladas al año), Chile (2,921 miles de toneladas al año) y Argentina (791 miles de toneladas al año)⁵.

En cuanto al consumo de papel y cartón México se encuentra entre uno de los de mayor tamaño, ya que para el año 2001 se situaba como el mercado número doce del mundo con un consumo anual de 5,313 miles de toneladas al año, el déficit que se presenta en cuanto a producción y consumo se equilibra con las importaciones de papel que se hacen principalmente de EE.UU. que es el mayor productor y consumidor de papel en el mundo, además de la cercanía geográfica que existe con el mismo. A nivel mundial las cifras de producción y consumo de papel aumentan conforme avanzan los años, esto no es ajeno a la industria Mexicana, la cual también presenta esta tendencia.

En México se cuenta con aproximadamente sesenta y un empresas productoras de papel y cartón, las cuales tienen una capacidad máxima de producción de 4,967 miles de toneladas al año, entre estas empresas destacan Corporación Durango, S.A. de C.V., Coparmex y Kimberly Klark de México; también se cuenta con seis empresas productoras de pulpa de papel las cuales tienen una capacidad máxima de 660 miles de toneladas al año.

En lo que se refiere a recuperación de papel en México la cifra en el año 2001 era de 2,174 miles de toneladas al año, representando el 41% del consumo de papel y cartón (5,313 miles de toneladas) y el 49% del papel y cartón desechado ambos para ese mismo año (4,430 miles de toneladas), sin embargo de este papel recuperado no todo se recicla, esa cifra sólo alcanza las 316 miles de toneladas al año, representando únicamente el 7.13% con respecto al papel y cartón que se desecha.

⁵ (Review, Pulp and Paper International, July, 2002)

1.3 Referencias

- (1) SEMARNAT (2003). Compendio de Estadísticas Ambientales 2002, México.
- (2) Gobierno del Distrito Federal de los Estados Unidos Mexicanos. (1999). Estudio Sobre el Manejo de Residuos Sólidos Para la Ciudad de México de los Estados Unidos Mexicanos. KOKUSAI KOGYO CO., LTD.(ed.). Vol. 1, México, pp. 2,3.
- (3) <http://www.semarnat.gob.mx>
- (4) Álvarez, Rodrigo. Destintado de desechos de papel para la obtención de pulpa de alta calidad. Uruguay, 2001.
- (5) Annual Review 2002; Pulp and paper international; Julio 2002; vol. 44; N° 7.

Capítulo II

Termodinámica de Superficies

2.1 Introducción

Una fase es un sistema termodinámico homogéneo con propiedades intensivas constantes, pero no podrá ser considerada estrictamente homogénea si se tienen en cuenta los efectos de paredes o interfases (región limítrofe entre dos fases homogéneas), debido a que las moléculas o los átomos de la superficie están en un medio circundante diferente al de las moléculas o los átomos de la fase de bulto. Si una de las dos fases es gaseosa a esta frontera se le denomina superficie.

2.2 Tensión superficial

2.2.1 Tensión superficial de un líquido puro y energía libre superficial

Las interfases se pueden clasificar por las fases que la componen en los siguientes tipos:

Sólido – Sólido
Sólido – Líquido
Sólido – Vapor
Líquido – Líquido
Líquido – Vapor

A cada una de las posibles interfases se le puede asociar una energía libre llamada “energía libre superficial” la cuál no es la energía libre que poseen las

moléculas de la superficie, sino que es la energía libre que poseen las moléculas por el hecho de estar situadas en la región superficial.

La tensión superficial es el resultado de fuerzas de atracción intermoleculares, como lo son las fuerzas de Van Der Waals, los enlaces polares, los puentes de hidrógeno, etc. en las moléculas situadas en la superficie. Una molécula localizada dentro del bulto de una fase líquida esta sujeta a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras una molécula situada en la superficie experimenta fuerzas atractivas desequilibradas (figura II.1) teniendo como resultado la atracción de ésta hacia el seno del líquido. Tantas moléculas como sea posible migran de la superficie del líquido hacia el bulto por lo tanto la superficie tiende a contraerse espontáneamente, debido a esto cuando una gota de un líquido puro se encuentra en equilibrio con su vapor y no hay ningún campo externo que le afecte, la gota asume una forma esférica.

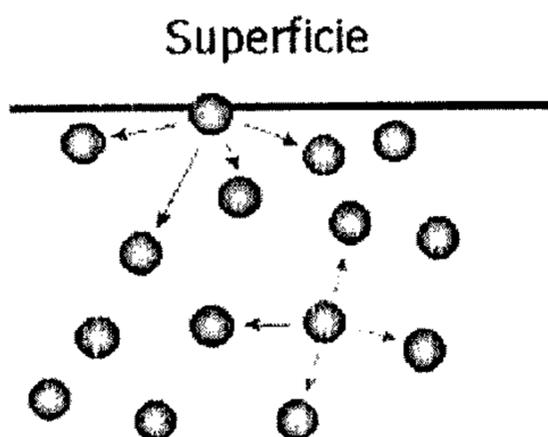


Figura II.1

Fuerzas intermoleculares

La tensión superficial actúa como una fuerza que se opone al aumento en área de un líquido, en término de trabajo la tensión superficial se puede expresar como:

$$dw = \sigma dA \quad (\text{II.1})$$

Donde w es el trabajo invertido en crear el área de superficie A y σ es la energía por unidad de área o tensión superficial, se expresa en Ergios/cm², Dinas/ cm o mN/m.

2.2.2 Tensión superficial de soluciones

La adición de un segundo componente al líquido puro repercute en modificaciones de la tensión superficial. Los diferentes eventos que pueden ocurrir se muestran en la figura II.2:

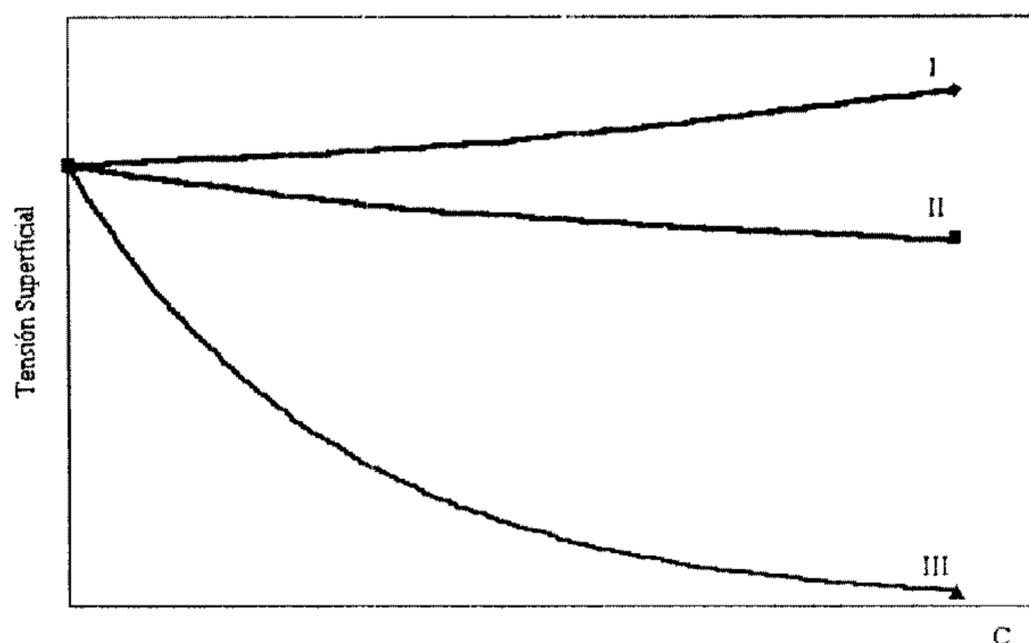


Figura II.2

Efecto de un soluto en la tensión superficial

En soluciones del tipo I, la adición del soluto conduce a un incremento en la tensión superficial, este tipo de comportamiento es característico de soluciones acuosas de electrolitos inorgánicos fuertes. En el caso de electrolitos débiles en agua, el comportamiento que se presenta con mayor frecuencia es el de tipo II, donde las soluciones presentan abatimientos tenues de la tensión superficial con el aumento de la concentración. Por último, la curva del tipo III corresponde a soluciones de agentes tensoactivos, los cuales presentan una actividad superficial muy alta, por lo que presentan la facultad de abatir la tensión superficial del disolvente a valores bajos aún a concentraciones mínimas.¹

¹ (Maron, 1978)

2.2.3 Presión Superficial

Este parámetro se define como la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la tensión superficial de una solución a cualquier composición. Para un sistema binario se puede escribir como:

$$\pi = \sigma_1^0 - \sigma \quad (\text{II.2})$$

Donde π es la presión de superficie, parámetro que es prácticamente independiente de la temperatura, σ_1^0 es la tensión superficial del solvente puro y σ la tensión superficial de la mezcla soluto – solvente a cualquier composición. La presión de superficie es una energía relativa y característica para cada sistema ya que sin efectos de cambios de temperatura mide únicamente el decremento energético de la superficie con respecto al solvente puro. Para el caso particular en el que la concentración del soluto en la solución es prácticamente cero, se tiene la diferencia máxima de tensiones superficiales y por lo tanto, la presión máxima de superficie (π^0); denotada por la siguiente ecuación:

$$\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0 \quad (\text{II.3})$$

2.3 Parámetros termodinámicos superficiales

2.3.1 Energía Interna

La primera Ley de la termodinámica establece que, para cualquier sistema homogéneo, el cambio de la energía interna se debe al calor que gana o pierde el sistema y al trabajo que el sistema realiza o recibe de sus alrededores. Lo anterior se expresa en la siguiente ecuación:

$$dU = dq + dw \quad (II.4)$$

Donde:

dU : Energía Interna del sistema

dq : Calor del sistema.

dw : Trabajo del sistema.

Considere un sistema compuesto por dos fases homogéneas α y β separadas por una interfase S (figura II.3).

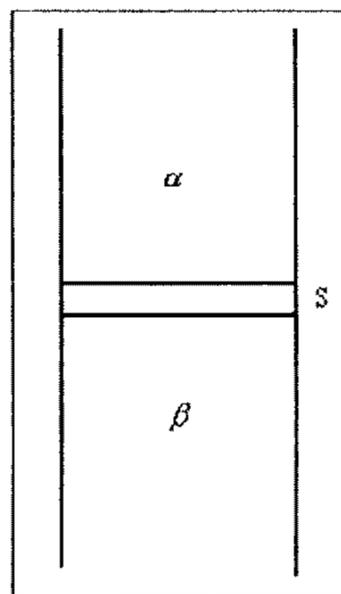


Figura II.3
Fases del sistema

Para este sistema se cumple que el cambio de la energía interna total es igual a la suma de los cambios de energía interna de cada una de las fases homogéneas presentes ($n\phi$), por lo que la energía interna total del sistema se escribe como:

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^s \quad (II.5)$$

En general:

$$dU = \sum_{i\phi} dU_i \quad (II.6)$$

En la ecuación II.5, los dos primeros términos están relacionados con las energías internas de las fases α y β ; el tercer término conocido como "energía interna superficial" representa el cambio de energía interna de la superficie en el sistema. Dentro de la ecuación II.4, el término de trabajo tiene dos contribuciones, la primera es el trabajo P-V y la segunda el trabajo efectuado al formarse la superficie, esto es:

$$dw = -PdV + \sigma dA \quad (II.7)$$

En cuanto al término de calor en la misma ecuación II.4, se le puede asociar a un cambio diferencial, y reversible:

$$dq = TdS \quad (II.8)$$

Donde T es la temperatura absoluta y S es la entropía. Si se sustituyen las ecuaciones II.7 y II.8 en la ecuación II.4, la energía interna del sistema incluyendo a la región superficial, es:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA \quad (II.9)$$

Todas estas ecuaciones que se han obtenido son para sistemas constituidos de un solo componente, sin embargo si el sistema presenta más de un componente se hace uso del potencial químico (μ) y el número de moles de las especies químicas (i) presentes:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_{n\phi} \sum_i \mu_i^{n\phi} dn_i^{n\phi} \quad (II.10)$$

La ecuación anterior representa el cambio total de la energía interna del sistema, si seguimos el mismo procedimiento para obtener la energía interna de cada fase, estas estarían representadas por las siguientes ecuaciones:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (\text{II.11})$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (\text{II.12})$$

$$dU^S = TdS^S - PdV^S + \sigma dA + \sum_i \mu_i^S dn_i^S \quad (\text{II.13})$$

2.3.2 Entalpía

La "entalpía" (H) se define por la siguiente expresión:

$$H = U + PV \quad (\text{II.14})$$

Diferenciando esta ecuación y sustituyendo la expresión obtenida para dU , se obtiene:

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA \quad (\text{II.15})$$

Para sistemas con más de un componente:

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA + \sum_{n\phi} \sum_i \mu_i^{n\phi} dn_i^{n\phi} \quad (\text{II.16})$$

2.3.3 Energía libre de Helmholtz

La "energía libre de Helmholtz" esta definida por la siguiente expresión:

$$F = U - TS \quad (\text{II.17})$$

Diferenciando la ecuación anterior y sustituyendo la expresión obtenida para dU , obtenemos:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA \quad (\text{II.18})$$

Para sistemas con más de un componente la ecuación II.15 se expresaría como:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_{n\phi} \sum_i \mu_i^{n\phi} dn_i^{n\phi} \quad (\text{II.19})$$

2.3.4 Energía libre de Gibbs

La "energía libre de Gibbs" se define por la ecuación:

$$G = U + PV - TS \quad (\text{II.20})$$

Diferenciando la ecuación II.20 y sustituyendo la expresión para dU , la energía libre de Gibbs estaría expresada por:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA \quad (\text{II.21})$$

Para sistemas que tienen más de un componente la ecuación anterior se expresaría como:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_{n\phi} \sum_i \mu_i^{n\phi} dn_i^{n\phi} \quad (\text{II.22})$$

2.3.5 Ecuación de Gibbs – Duhem para la región superficial

Integrando la ecuación II.10, la energía total del sistema formado por las fases α , β y la superficie S, es:

$$U = TS - PV + \sigma A + \sum_{n\phi} \sum_i \mu_i^{n\phi} n_i^{n\phi} \quad (\text{II.23})$$

Extendiendo esta ecuación a la región superficial, esta quedaría representada por la siguiente expresión:

$$U^S = TS^S - PV^S + \sigma A + \sum_i \mu_i^S n_i^S \quad (\text{II.24})$$

Diferenciando la ecuación anterior, el cambio en la energía interna de superficies es:

$$dU^S = TdS^S + S^S dT - PdV^S - V^S dP + \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i^S dn_i^S + \sum_i n_i^S d\mu_i^S \quad (\text{II.25})$$

Si a la ecuación anterior se le resta la ecuación obtenida para el cambio de energía interna (ecuación II.10), se obtiene la ecuación de Gibbs – Duhem para la región superficial:

$$S^S dT - V^S dP + Ad\sigma + \sum_i n_i^S d\mu_i^S = 0 \dots (\text{II.26})$$

2.4 Ecuación de adsorción de Gibbs

Uno de los principales objetivos de la química de superficie es determinar la cantidad de material que se adsorbe en la interfase y las características de la superficie en relación con las de la fase bulto.

Consideremos un compuesto líquido puro al cual se le agrega un agente con actividad superficial (soluto), éste tendrá efectos directos en las propiedades del compuesto, pero principalmente en la superficie. La ecuación de adsorción de Gibbs relaciona la concentración superficial del soluto con la tensión superficial y la actividad de bulto del soluto. En sistemas donde la tensión superficial y el número de moles pueden medirse directamente (sistemas líquido – líquido y líquido – vapor), la ecuación de adsorción de Gibbs puede ser utilizada para determinar la concentración en la superficie, proporcionando así parámetros físicos como el área superficial y parámetros termodinámicos como la energía estándar de adsorción.²

Para estudiar este fenómeno es necesario simplificar algunos factores en la ecuación de Gibbs – Duhem para la región superficial; bajo condiciones isotérmicas, el primer término de la ecuación desaparece, así como el segundo término cuando se considera a la superficie como un plano geométrico de separación y, por lo tanto, de volumen cero (primera convención de Gibbs). Bajo estas consideraciones, la ecuación II.26 se reduce a:

$$Ad\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.27})$$

Dividiendo esta ecuación por el área de la superficie (A), aparece un nuevo parámetro

² (Aveyard, 1973)

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.28})$$

Γ_i representa la cantidad de la especie i por unidad de área en la interfase, despejando de la ecuación anterior la diferencial de la tensión superficial ($d\sigma$) obtenemos la expresión:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{II.29})$$

La tensión superficial disminuye con la temperatura y afecta tanto a solutos como a disolventes, para cancelar este efecto es común escribir la ecuación II.29 en términos de presión superficial π en lugar de tensión superficial, que corresponde físicamente a una presión superficial bidimensional. Con estas consideraciones, la ecuación II.29 toma una nueva forma, conocida como la Ecuación de Adsorción de Gibbs.

$$d\pi = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{II.30})$$

En el caso particular de un sistema binario, como los acuosos que son los más frecuentes y de mayor interés, la ecuación anterior puede expresarse como:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{II.30})$$

El subíndice (1) se refiere al disolvente y (2) al soluto. Si consideramos el potencial químico del componente i en un sistema ideal.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad i = 1, 2 \quad (\text{II.31})$$

Y la ecuación de Gibbs – Duhem, ahora para el bulto en función del soluto ($i = 2$), obtenemos:

$$(1 - x_2)d\mu_1 = -x_2d\mu_2 \quad (\text{II.32})$$

Por lo que la ecuación II.30 toma la forma:

$$d\pi = \left[\Gamma_2 - \frac{x_2}{1 - x_2} \Gamma_1 \right] d\mu_2 \quad (\text{II.33})$$

Para concentraciones típicas de un tensoactivo $10^{-5} - 10^{-7}$ en fracción mol y que en la práctica pertenecen a la región a dilución infinita, nos enfrentamos a sistemas altamente diluidos y por tanto, donde $x_2 \rightarrow 0$. La ecuación II.30 se reduce a la expresión:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{II.34})$$

La ecuación anterior en términos del potencial químico ideal (ec. II.31) toma la siguiente forma:

$$d\pi = \Gamma_2 dRT \ln x_2 \quad (\text{II.35})$$

Diferenciando la ecuación II.35 y omitiendo los subíndices considerando a "x" como la fracción mol y a "Γ" como la concentración de superficie ambos del soluto o material con actividad superficial, se obtiene la siguiente expresión:

$$d\pi = \frac{\Gamma RT}{x} dx \quad (\text{II.36})$$

Despejando la concentración de superficie (Γ) se obtiene una expresión más útil de la ecuación II.30

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (II.37)$$

La ecuación de adsorción de Gibbs permite conocer la concentración del soluto en la superficie midiendo la tensión superficial, siendo la región a dilución infinita en términos de presión superficial-composición la región de mayor sensibilidad para el estudio de las interacciones soluto-disolvente.

2.5 Referencias

- (1) Maron S., Fundamentos de Fisicoquímica. Ed. Limusa, 9ª reimpresión, 1978.
- (2) Aveyard. An Introduction to the principles of surface chemistry. University Printinghouse, Cambridge, 1973, Cap. 1, pp. 15-17.
- (3) Ross, Sydney. Adsorption and thermodynamics at the liquid – liquid interface. Industrial and engineering chemistry, 57, 7, 40 - 52 (1965).
- (4) Hansen, R. S.; Baikerikar, K.G. Surface Equations of state in adsorption from solution. Pure and Applied chemistry. 48, 435-439 (1976).
- (5) Hansen, R. S.; Sogot, L. Surface tension of binary solutions of non-electrolytes. Journal of Colloid and Interface Science, 40, 3, 424 – 428 (1972).
- (6) Katz, J. Free energy of adsorption of nonionic surfactants at the saturated air – water interface. Journal of colloid and interface science. 56, 1, 179 – 180 (1976).

Capítulo III

Tensoactivos**3.1 Introducción**

Los tensoactivos son sustancias que abaten la tensión superficial (líquido – vapor) o bien la tensión interfacial (líquido – líquido). Esta propiedad se debe a que las moléculas tensoactivas presentan una estructura dual o anfifílica; la molécula está formada por grupos de solubilidades opuestas, una porción hidrofílica afín al agua o a las sustancias polares y otra hidrofóbica, afín a los aceites o las sustancias no polares (figura 1). Por esta razón, un tensoactivo es soluble en al menos una fase de un sistema líquido – líquido.

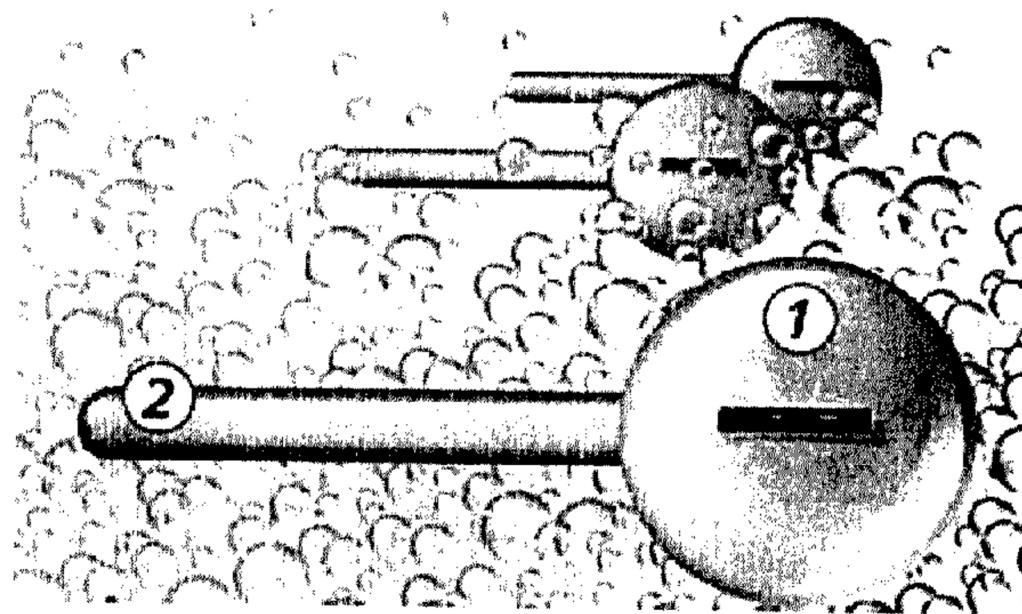


Figura 1. Estructura de un Tensoactivo.

(1) Porción Hidrofílica, (2) Porción Hidrofóbica.

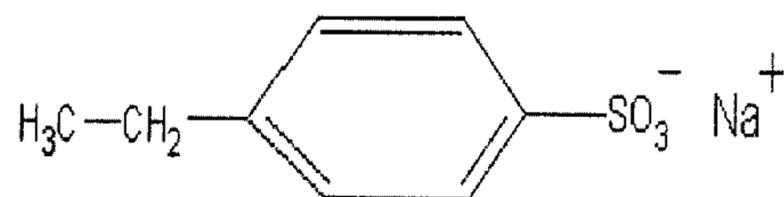
Debido a su estructura, un tensoactivo se concentra en la interfase modificando las propiedades superficiales o interfaciales del sistema en el que se encuentra disuelto. En la superficie o interfase, se pueden ubicar un número determinado de moléculas de tensoactivo, dependiendo de las condiciones termodinámicas del sistema y de la estructura misma del tensoactivo. Cuando la superficie ya no

acepta más tensoactivo, las moléculas forman en el seno del líquido agregados moleculares llamados micelas; la concentración a la cual ocurre este fenómeno se le conoce como Concentración Micelar Crítica (C.M.C.). Es por estas características que los tensoactivos presentan propiedades de detergencia, emulsificación, mojado, espumación, solubilización, dispersión, etc.

3.2 Clasificación de los Tensoactivos

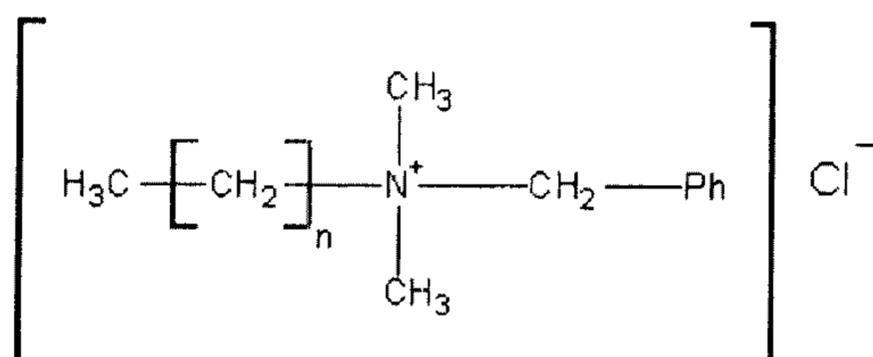
Los tensoactivos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cuatro grandes grupos¹:

- A) Aniónicos. Las moléculas de este grupo se ionizan en solución y se caracterizan por tener en su molécula cationes orgánicos o inorgánicos y una porción hidrofílica que contiene los grupos aniónicos unidos a la porción orgánica, en ellos el grupo hidrófobo se carga negativamente. El ejemplo típico es el dodecilsulfonato de sodio (materia prima para detergentes).

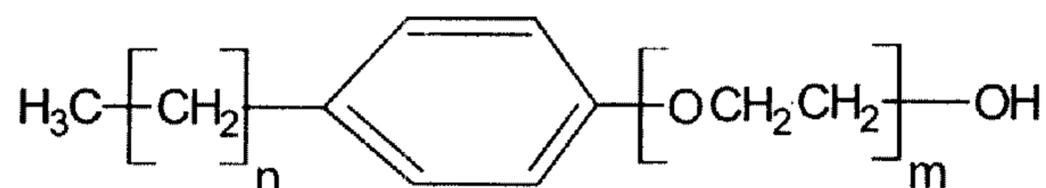


- B) Cationicos. Se ionizan en solución y se caracterizan por estar constituidos de una parte hidrocarbonada unida a un átomo que le proporciona carga positiva a la molécula; el grupo hidrófobo se carga positivamente. Un ejemplo es el cloruro de alquildimetilbencil – amonio.

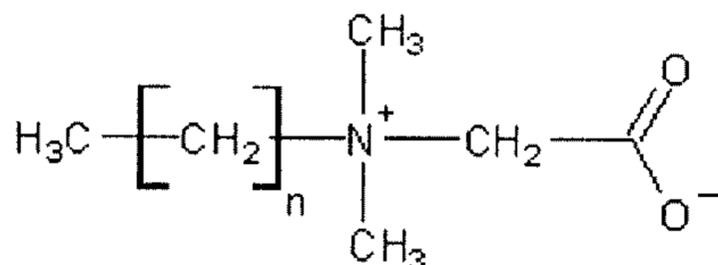
¹ (Sociedad Química de México, 1978)



- C) No iónicos. A diferencia de los tensoactivos anteriores, éstos no se ionizan en solución, su solubilidad es debida a la solvatación de la porción hidrofílica. Un ejemplo es el alquilfenol etoxilado.



- D) Anfóteros o anfólitos. Se caracterizan por la presencia de grupos catiónicos y aniónicos; el comportamiento de estas moléculas depende del medio ácido – base en el que se encuentren. Como ejemplo se puede mencionar a la alquildimetilbetaína.



3.3 Tensoactivos no iónicos

Los tensoactivos no iónicos etoxilados son principalmente derivados poli(oxietilenados), poli(oxipropilenados) y derivados de ésteres de ácidos grasos. Los tensoactivos no iónicos tienen la ventaja de ser estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras.

Cuando un tensoactivo no iónico se adiciona a un sistema agua – hidrocarburo, preferentemente se adsorbe en la interfase formando una monocapa. La curvatura cóncava o convexa de la monocapa adsorbida, depende del estado de disolución del no iónico. Las fuerzas de hidratación entre la cadena hidrofílica del tensoactivo y el agua son mayores a bajas temperaturas, provocando que la monocapa forme una curvatura convexa hacia el agua, dando como producto emulsiones del tipo aceite en agua (O/W).²

Como una mayor interacción significa mayor afinidad y menor energía interfacial, el consecuente incremento en la interfase no provoca un incremento en la energía libre del sistema. El decremento de la interfase aceite – tensoactivo contribuye al decremento de la energía libre del sistema a menores temperaturas, por lo tanto, la curvatura convexa hacia el agua es un estado termodinámicamente favorable².

Para un sistema de tres componentes agua – hidrocarburo – tensoactivo no iónico, se pueden tener varios tipos de dispersiones según la temperatura del sistema. Si la temperatura de la solución se eleva, la hidratación entre el agua y la parte hidrofílica, decrece gradualmente tomando un carácter más hidrofóbico. La curvatura convexa de la monocapa hacia el agua cambia gradualmente hasta una

² (Salgado, 2005)

curvatura cóncava. A la temperatura a la cual la curvatura de la monocapa adsorbida es casi cero, el tensoactivo no iónico forma pequeños agregados y la fase de tensoactivo se separa de la solución. Este fenómeno se conoce como "punto de enturbiamiento (cloud point)". Conforme las moléculas de tensoactivo forman agregados, la solución se separa en dos fases y la solubilización no ocurre por encima de este punto.

Shinoda³ define el "punto de enturbiamiento" como la temperatura de una pseudo – inversión de fases, la cual se caracteriza por la formación de agregados micelares que provoca una separación de fases, y en la cual los sistemas tensoactivo – agua se convierten en agua – tensoactivo.

3.3.1 Nonil Fenol Etoxilados (NFE)

Los éteres de nonil fenol poli(etoxilados), NF-n, donde n es el grado de polimerización con óxido de etileno (OE), conforman una de las familias homólogas de tensoactivos de mayor versatilidad, usos y disponibilidad dentro de la familia de los tensoactivos no iónicos. Estos tensoactivos aparecieron en el mercado por primera vez en Alemania, alrededor de 1930 como resultado de una investigación en busca de auxiliares para la industria textil.

Esta familia de tensoactivos varía en su apariencia dependiendo del número de óxido de etileno en su molécula. Para tensoactivos cuya n es menor a 30, la apariencia es de líquidos amarillos viscosos o incoloros, con pocos sedimentos y algo de turbidez. Los compuestos cuya n es mayor, tienen la apariencia de ceras amarillas o blancas que aumentan en dureza con el aumento de óxidos de etileno.

Los nonil fenol etoxilados presentan una estructura anfifílica, es decir, estas moléculas están compuestas por grupos con solubilidades opuestas (figura 2). La

³ (SHINODA, 1967)

porción hidrofóbica (repelente al agua) está compuesta por el nonil-fenol y la porción hidrofílica (atractiva al agua) por la cadena polioxi-etilénica, esta porción varía en el número de moléculas de óxido de etileno, y manifiesta diferentes propiedades según el número de uniones.

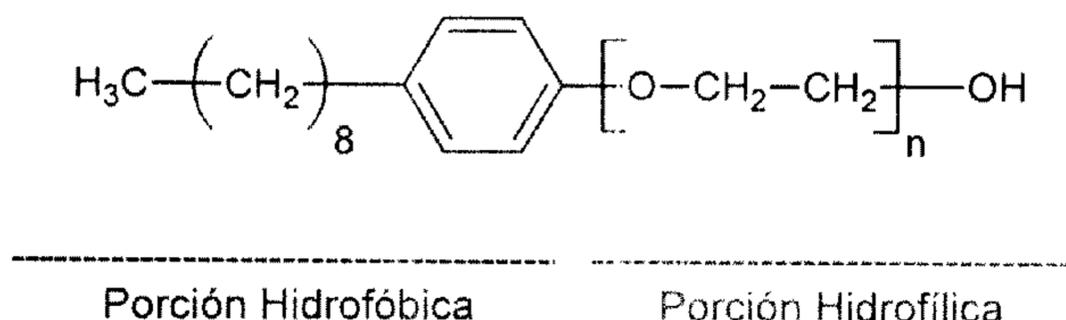
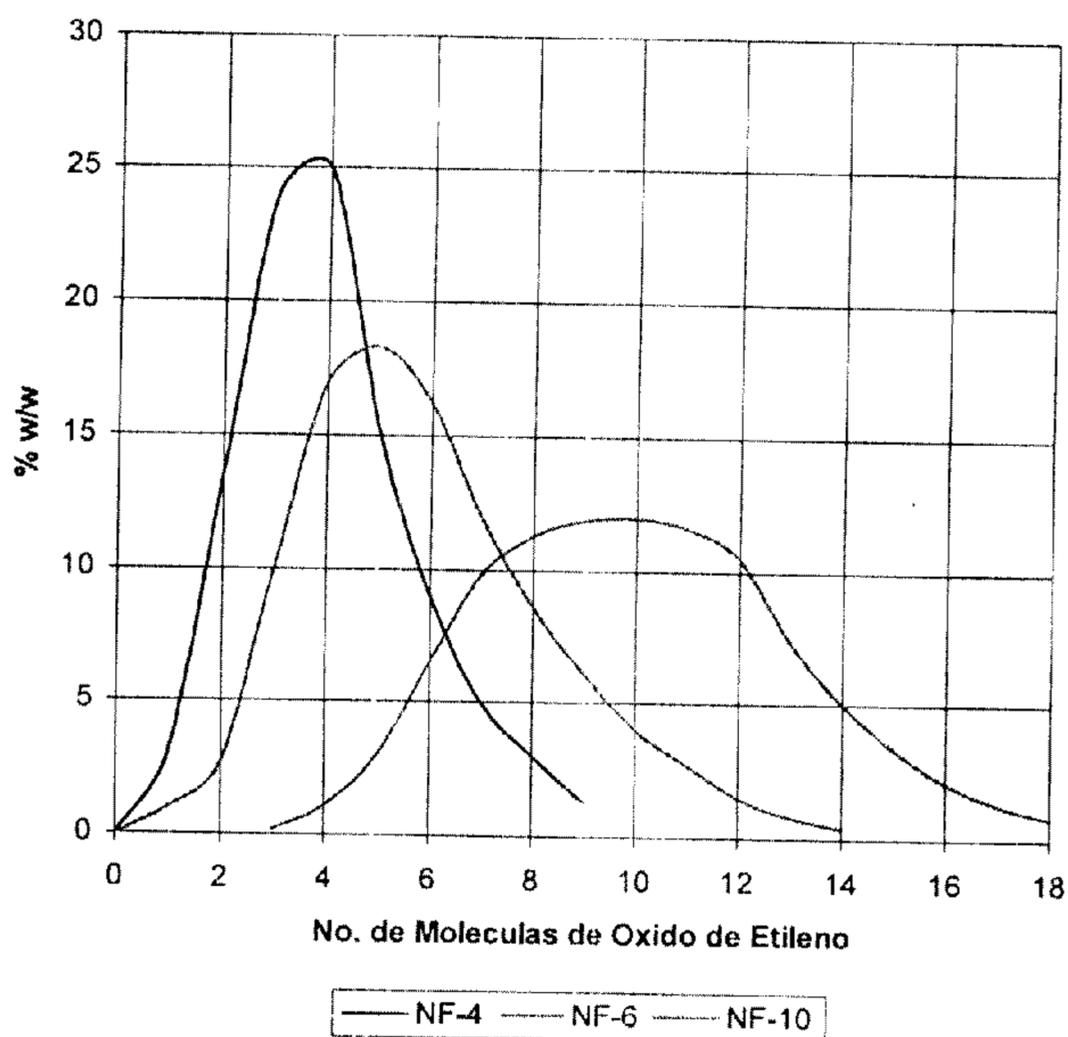


Figura 2. Estructura general de los NFE

Los nonil fenol etoxilados presentan propiedades de detergencia, humectación, solubilidad, tensión superficial e interfacial, HLB (Balance lipofílico - hidrofílico), estabilidad de espuma y otras, sin embargo estas propiedades pueden cambiar de lote a lote del producto⁴. Esta variabilidad de propiedades se origina desde el proceso de fabricación; varían según el contenido de óxido de etileno adicionado al nonil fenol y dependen de la relación promedio y de la distribución en pesos moleculares entre las poblaciones hidrofílica e hidrofóbica que los componen. La porción alifática presenta una distribución de pesos moleculares y la porción hidrofílica origina una segunda distribución de pesos moleculares de mayor influencia en las propiedades superficiales (Grafica 1)⁵; variaciones que se reflejan en el diagrama de equilibrio de fases.

⁴ (Barragán, 1990)

⁵ (ICI Americans Inc.)



Gráfica 1. Distribución de pesos moleculares de NF-n

El comportamiento de los NFE en solución y sus propiedades básicas dependen notablemente de la longitud de la cadena etoxilada, a continuación se presenta el efecto que tiene en algunas propiedades el aumento de la cadena etoxilada⁵:

Solubilidad. La frontera cualitativa y práctica para determinar la solubilidad de los NFE es: Para cadenas de óxido de etileno (OE) menores o iguales a seis se consideran solubles en aceites, y para cadenas de óxido de etileno mayores a seis se consideran solubles en agua, es decir, a mayor cantidad de OE, la molécula se vuelve más hidrofílica. La temperatura es un factor que afecta directamente la solubilidad de los NFE, ya que a temperaturas altas menor es su solubilidad, llegando incluso a la separación de fases o punto de enturbiamiento; el cual se ve afectado principalmente por dos cosas, la primera es por el tamaño de la cadena

⁵ (ICI Americans Inc.)

de OE, ya que mientras más larga sea, el punto de enturbiamiento aumenta; y la segunda es la presencia de iones en solución, los cuales disminuyen el punto de enturbiamiento (Tabla 1).

n: Número de Moléculas de OE

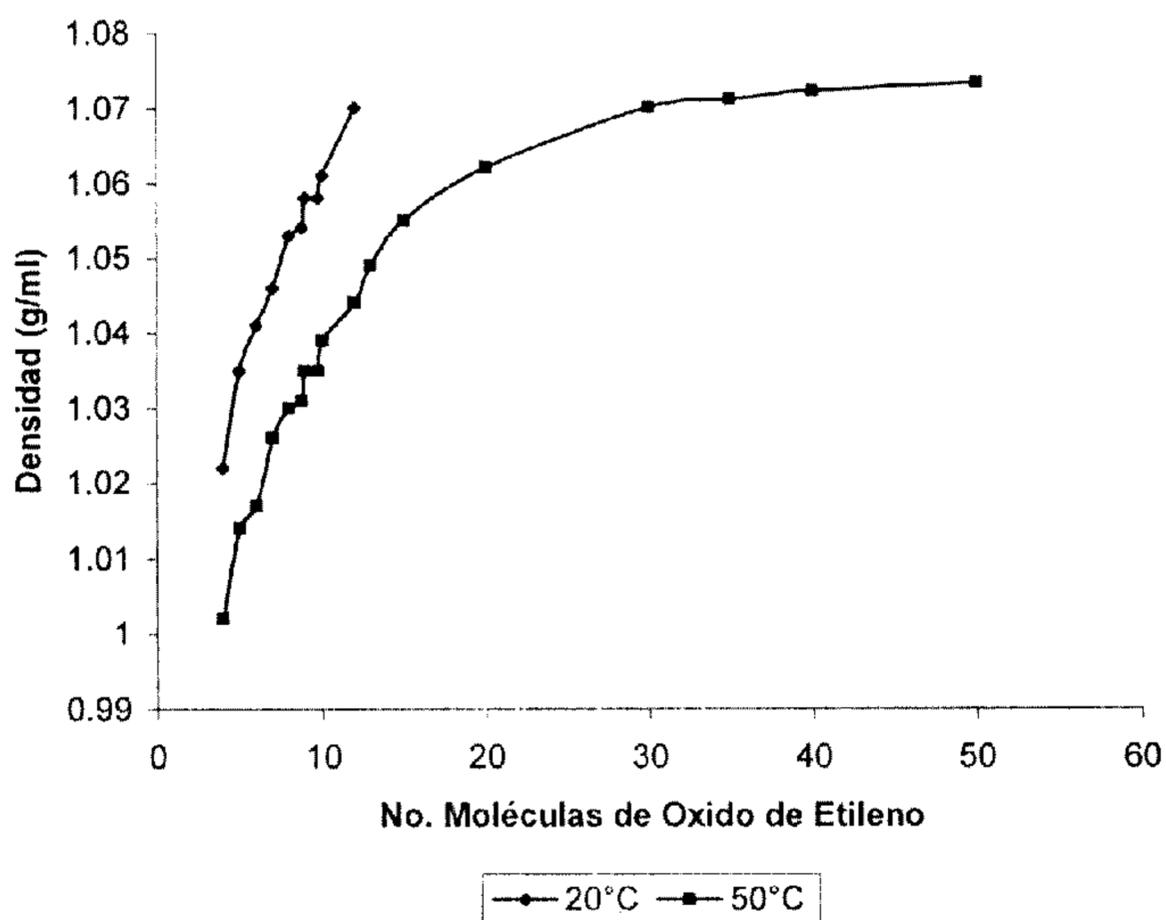
A: Punto de Enturbiamiento en °C (1% w/v en agua)

B: Punto de Enturbiamiento en °C (1% w/v en solución al 10% de NaCl)

| n | 8 | 8.75 | 9 | 9.75 | 10 | 12 | 13 | 15 | 20 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| A | 29 - 35 | 37 - 44 | 51 - 57 | 56 - 62 | 62 - 68 | 79 - 84 | 87 - 92 | 95 - 99 | - |
| B | - | - | - | - | - | 51 - 56 | 57 - 62 | 64 - 69 | 71 - 75 |

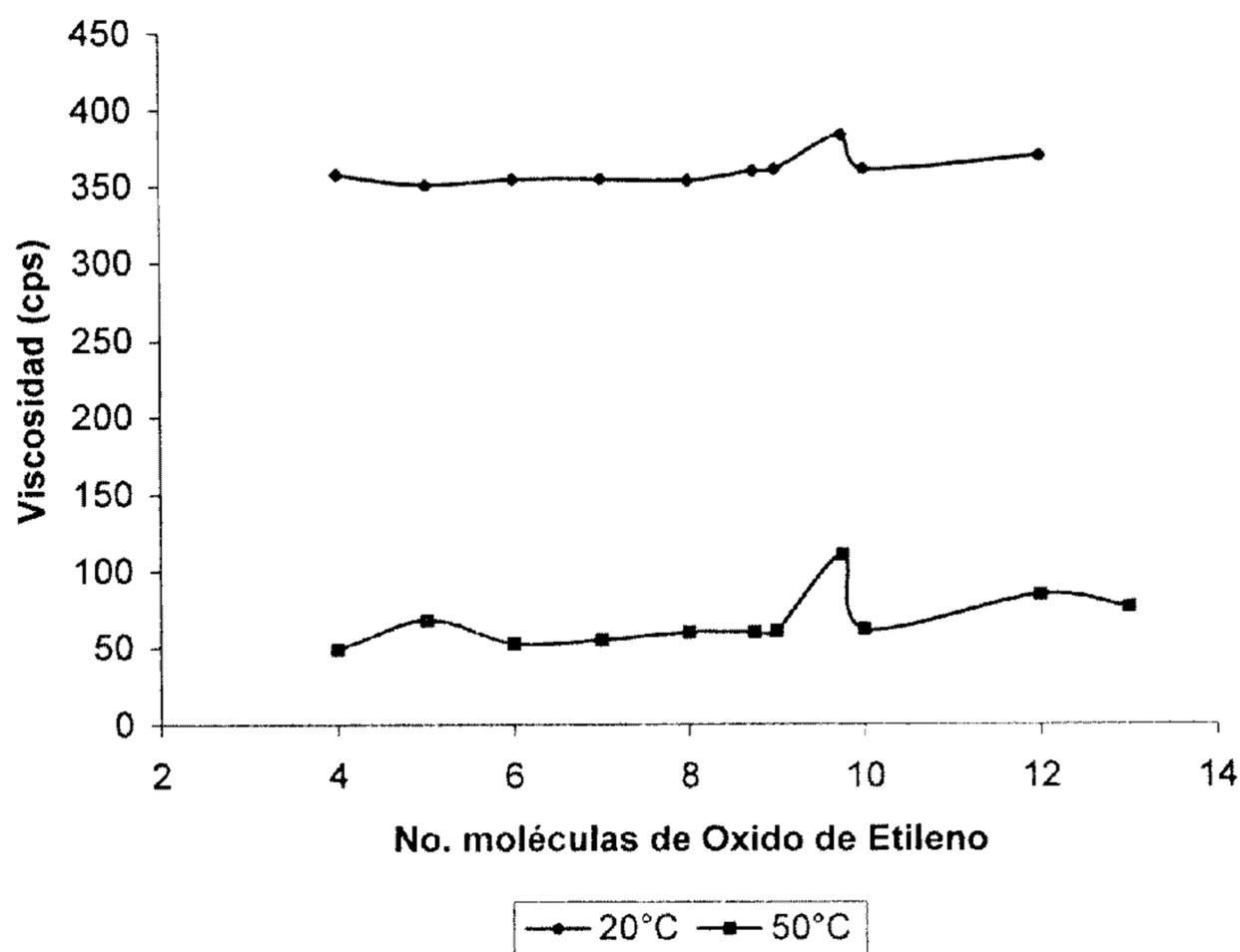
Tabla 1. Puntos de Enturbiamiento

Densidad. La densidad de los NFE se incrementa conforme aumenta el número de OE en la molécula, esto es de esperarse ya que la densidad es directamente proporcional al aumento del peso molecular. Otro factor que afecta la densidad de los NFE es la temperatura, a mayor temperatura menor densidad (Gráfica 2).



Gráfica 2. Relación del número de moléculas de oxido de etileno y la temperatura con la densidad

Viscosidad. Las viscosidades de los NFE a temperatura ambiente se mantienen casi constantes, excepto para los miembros de bajo contenido de OE ($n < 1.5$) los cuales reflejan una viscosidad elevada con respecto al resto de la serie homóloga probablemente debido a la alta viscosidad presentada por el nonil fenol puro (1540 cp a 25°C). Al aumentar la temperatura, como es común en casi todos los líquidos, la viscosidad de los NFE disminuye (Gráfica 3).



Gráfica 3. Relación del número de moléculas de oxido de etileno y la temperatura con la viscosidad

Tensión Superficial e Interfacial. Los NFE como todo tensoactivo presentan propiedades importantes en relación a la modificación de la tensión superficial e interfacial. Estos tensoactivos al concentrarse en las interfases, producen un abatimiento en la tensión superficial e interfacial. Para lograr el abatimiento en soluciones acuosas, se requieren cantidades del orden de 1×10^{-4} molar. Mientras

menor sea el contenido de OE en la molécula mayor será el abatimiento de la tensión superficial. Con el incremento del número de OE se aumenta la solubilidad en agua y se pierde poder tensoactivo, esto es, mientras más hidrófobo sea el carácter global de la molécula, mayor será su capacidad como tensoactivo. Este comportamiento se puede observar claramente acoplando la isoterma de BET

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (\text{III.1})$$

en la ecuación de adsorción de Gibbs; resultando lo siguiente⁶:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \beta \frac{x}{1-x} \right] \quad (\text{III.2})$$

Donde:

$$\beta = \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \quad (\text{III.3})$$

Sustituyendo el valor de β (ec. III.3) y simplificando la ecuación para fines prácticos considerando que la concentración micelar crítica (C.M.C.) se encuentra entre valores de 10^{-7} y 10^{-3} , entonces se obtiene una expresión más simple de la ecuación III.2

$$\pi = \Gamma RT \ln \left[1 + \frac{x}{x_{cmc}^2} \right] \quad (\text{III.4})$$

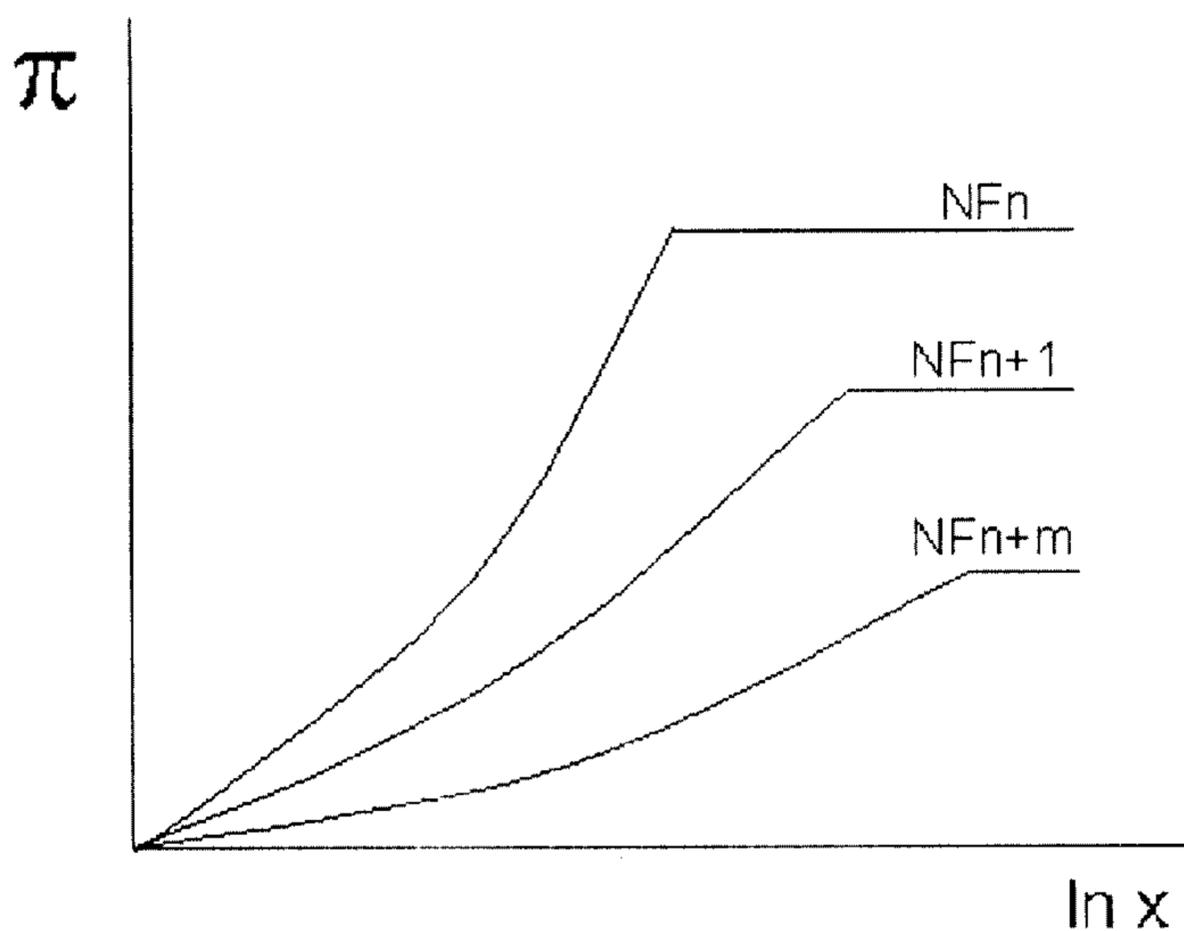
La ecuación anterior describe el cambio de la presión superficial con el aumento de la fracción mol de tensoactivo, y es válida únicamente cuando x se encuentra entre 0 y x_{CMC} ; Si tomamos el extremo cuando $x = x_{cmc}$, entonces $\pi = \pi_s$ y $\Gamma = \Gamma_s$,

⁶ (Gracia, 1999)

que son las propiedades de saturación, y la ecuación (III.4) se reduce a la siguiente expresión:

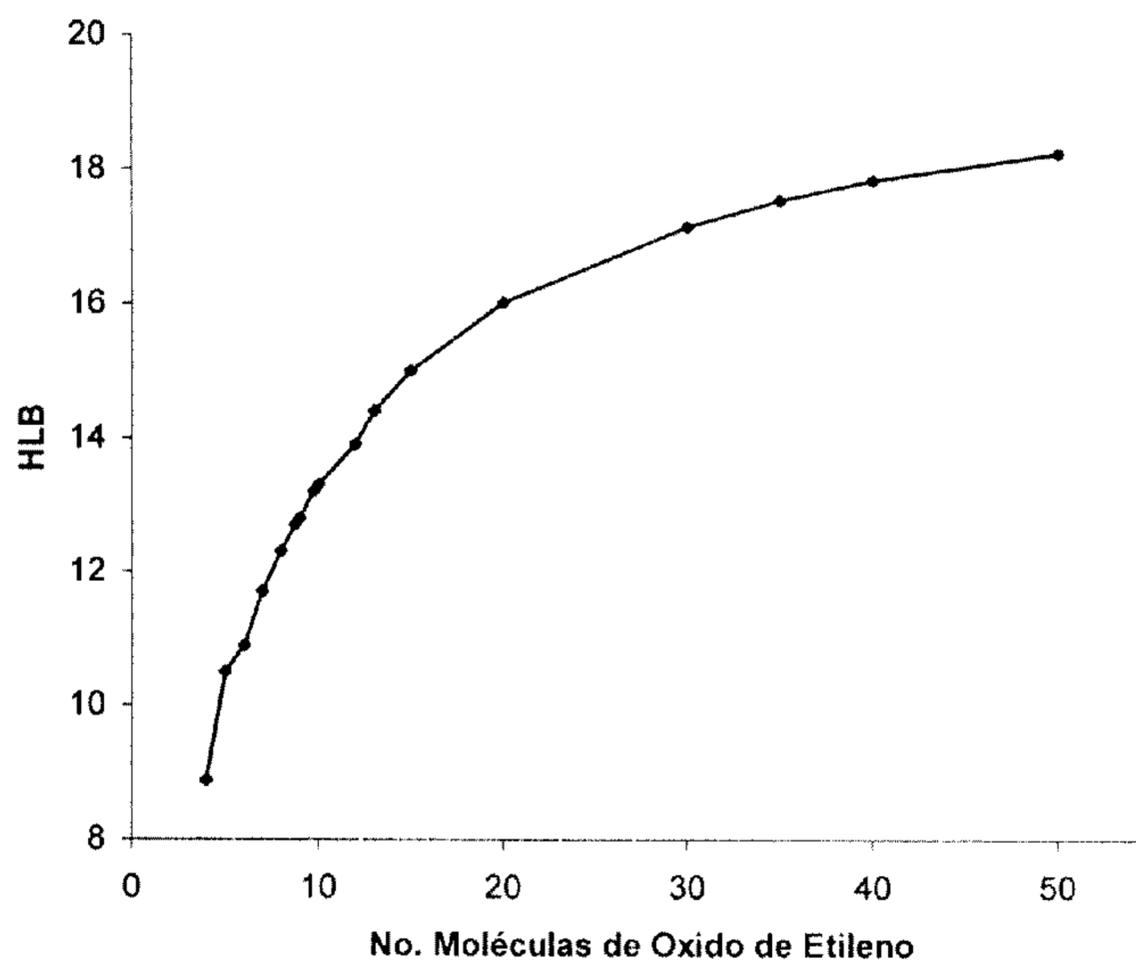
$$\pi_s = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{1}{x_{CMC}} \right] \quad (III.5)$$

Esta última ecuación nos muestra que mientras mayor es la concentración micelar crítica (C.M.C.) menor va a ser el valor de π_s ; el valor de la C.M.C. es menor mientras más hidrofóbica es una molécula, por lo tanto los NFE con bajo contenido de OE tienen una menor C.M.C. y tiene una mayor π_s (Gráfica 4).



Gráfica 4. Relación del número de moléculas de oxido de etileno y la concentración con la tensión superficial

HLB. El HLB es el balance lipofílico - hidrofílico de un tensoactivo, una molécula con HLB bajo es una molécula de carácter hidrofóbico y si el HLB de una molécula es alto entonces es hidrofílica, en el caso de los NFE mientras mayor es la cantidad de OE en la molécula, mayor es el HLB (Gráfica 5).



Gráfica 5. Relación del número de moléculas de oxido de etileno y el HLB

3.3.2 Variación de las propiedades superficiales con la temperatura.

Los tensoactivos etoxilados presentan modificaciones en sus propiedades superficiales al variar la temperatura. Existen principalmente dos efectos en competencia: la ruptura de puentes de hidrógeno y la variación en la solubilidad debido a efectos cinéticos (energía vibracional). Al incrementar la energía térmica del sistema muchos de los puentes de hidrógeno tienden a desaparecer (especialmente en moléculas con alto contenido de OE) incrementándose la hidrofobicidad de la molécula, por tanto, se provoca un abatimiento de la tensión

superficial. Al aumentar el contenido de OE en la molécula, mayor será el abatimiento provocado por el incremento en la temperatura (Figura 3)^{7,8,9}.

En el caso de la concentración micelar crítica (C.M.C) el efecto es más complejo, ya que en un principio al incrementar la temperatura el valor de la C.M.C. decrece hasta alcanzar un mínimo, pero, al continuar el incremento de temperatura, la C.M.C. aumenta. Este comportamiento es debido a que al iniciar el aumento de temperatura, el efecto de ruptura de puentes de hidrógeno predomina, provocando un decremento en el valor de la C.M.C.; al continuar el incremento en la temperatura, el efecto cinético aumenta desfavoreciendo la micelización e incrementando el valor de la C.M.C.. Estructuralmente, al iniciar el calentamiento el número de agregación de las micelas aumenta, y conforme se incrementa la temperatura éste comienza a disminuir; fenómeno que se observa físicamente mediante una intensificación de la turbidez de la solución que al alcanzar su máximo, comienza a decrecer, lo que demuestra que existe un cambio en el número de agregación durante el proceso de calentamiento (Figura 3)^{7,8,9}.

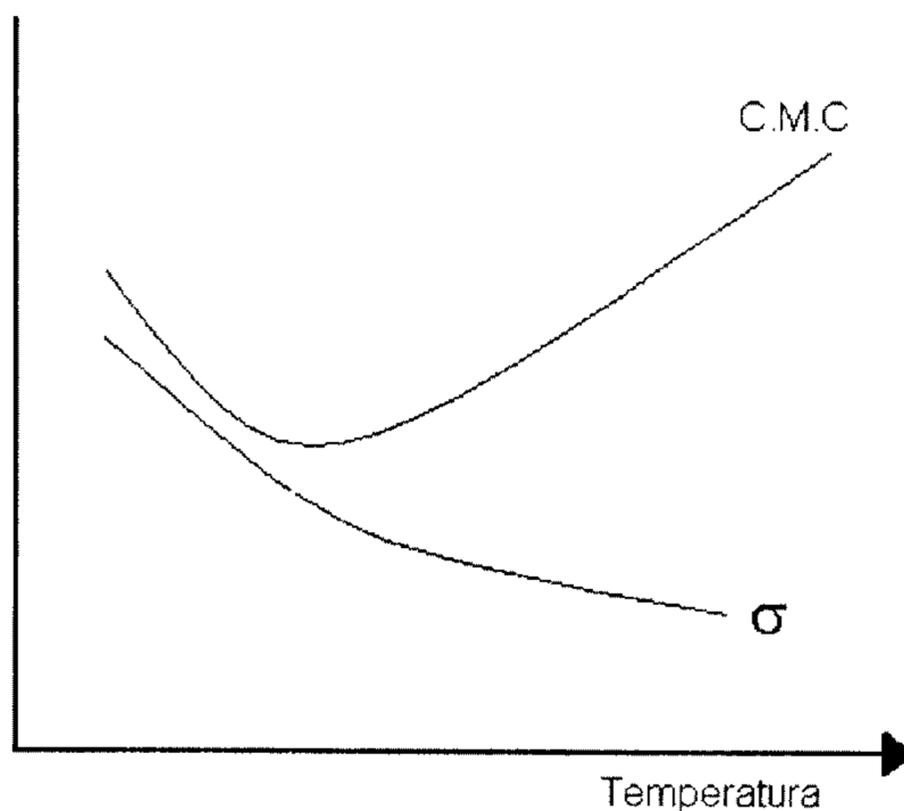


Figura 3. Variación de las propiedades superficiales con la temperatura

⁷ (Schick, 1962)

⁸ (Rosen, 1978)

⁹ (Crook, 1964)

3.4 Usos

Los NFE presentan una amplia gama de aplicaciones debido a la versatilidad que ofrece la molécula con respecto al contenido de OE el cuál varía desde una hasta varias decenas. A continuación se presenta una tabla de los principales usos según el tamaño de la cadena de OE en la molécula⁵:

| No. Moléculas de OE | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8.75 | 9 | 9.75 | 10 | 12 | 13 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|------|---|------|----|----|----|----|----|
| Agricultura | | | | | | | | | | | | | |
| Concentrados emulsificantes y polvos humectantes para herbicidas, pesticidas y fungicidas | * | * | * | * | * | * | * | * | * | | | | |
| Química | | | | | | | | | | | | | |
| Intermediarios para sulfación/ fosfación | * | * | * | * | | | | | | | | | |
| Polimerización en Emulsión | | | | | * | * | * | * | * | * | * | * | * |
| Eliminación de agua en sólidos | | | | | * | * | * | | | | | | |
| Carbón | | | | | | | | | | | | | |
| Polvo supresor | | | | | | | * | | | | | | |
| Construcción | | | | | | | | | | | | | |
| Concreto espumante | | | | | | | | | | | * | | |
| Concreto maleable | | | | * | | | * | | | | | | |
| Leche | | | | * | * | * | * | * | * | * | * | * | |
| Lavandería | | | | | | | | | | | | | |
| | * | * | * | * | * | * | * | | | | | | |
| Electrónica | | | | | | | | | | | | | |
| Tablas de circuitos impresos/ medio de transferencia de calor | | | | | | | * | | | | | * | * |
| Forros | | | | | | | | | | | | | |
| Teñido y engrasado | | | | | * | * | | | | | | * | |
| Institucional | | | | | | | | | | | | | |
| Alimento y abastecimiento | | | | | * | * | * | | | | | | |

⁵ (ICI Americans Inc.)

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cuero | | | | | | | | | | | | | |
| Bronceado | | | | | * | * | * | | | | | | |
| Metal | | | | | | | | | | | | | |
| Producción de hojas de aluminio y zinc | | | | | | | * | * | * | * | * | * | * |
| Lubricante para estampado de aluminio | * | * | * | | | | | | | | | | |
| Ácido para limpiar y conservar hierro | | | | | * | * | * | | | | | | |
| Desengrasante de hojas de hierro y acero | | | * | * | * | * | * | | | | | | |
| Fosfación de acero | | | | | * | * | * | | | | | | |
| Pintura | | | | | | | | | | | | | |
| Emulsificante de pinturas | | | | | * | * | * | | | | | * | * |
| Limpiadores de pintura para cepillos | | | | | * | * | * | | | | | | |
| Fotografía | | | | | | | | | | | | | |
| Agentes adherentes | | | | | | * | * | * | * | | | | |
| Papel | | | | | | | | | | | | | |
| Removedor de Resinas/ destintante / remojo de papel | | | * | * | * | * | * | * | * | * | * | | |
| Caucho | | | | | | | | | | | | | |
| Estabilizador de látex | | | | | | | | | | | | | * |
| Cuidado de la piel | | | | | | | | | | | | | |
| Geles limpiadores de mano | | | * | * | * | | | | | | | | |
| Limpiadores de tanques | | | | | | | | | | | | | |
| | * | * | * | * | * | * | | | | | | | |
| Textil | | | | | | | | | | | | | |
| Nivelación de tintes | | | | | * | * | * | | | | | | |
| Acabados | * | * | * | * | * | | | | | | | | |
| Lubricantes de Fibras | * | * | * | * | * | * | * | | | | | | |
| Carbonización de lanas | | | | | * | * | * | | | | | | |

Tabla 2. Usos de los NFE por industria

3.5 Referencias

- (1) Sociedad Química de México. Tensoactivos y sus aplicaciones en la industria, 1978.
- (2) Salgado, Liliana; Solís, Verónica. Polimerización en Emulsión sobre Diagramas de Equilibrio de Fases. Sistema Agua-Acrilato de Butilo Tensoactivos. Tesis, UNAM, México, 2005.
- (3) SHINODA, Kozo.. "The Correlation between the Dissolution State of Noionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant". *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 4 – 9. (1967).
- (4) Barragán, Alejandro; Vale, Dora; Gracia, Jesús. Diagrama de Equilibrio de Fases para el Sistema Agua-Nonil Fenol Etoxilado con 10 moles de óxido de etileno, *J. Comité Español sobre Detergentes y Tensoactivos*, 273-274, 1990
- (5) 'Synperonic NP Detergents and Surfactants Industry Group. ICI Americans Inc. Wilmington Delaware, Ref. No. CP/S/152E/190/1C.
- (6) Gracia Fadrique, Jesús. Langmuir – BET Surface Equation of State in Fluid – Fluid Interfaces. *Langmuir*. 15, 3279, 1999.
- (7) Schick, M.J.. *Journal of Colloid Science*, 17, 801 ,1962.
- (8) Rosen, Milton. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley Sons, New York, 1978.
- (9) Crook, E.H.. *Journal of Physics Chemistry*, 68, 3592, 1964

Capítulo IV

Diagramas de Fases Líquido - Líquido

4.1 Introducción

Cuando se agrega un líquido puro a otro líquido de las mismas características, y no se nota una separación de fases, se considera que los líquidos son miscibles entre sí; sin embargo no todos los líquidos son completamente miscibles entre sí, las mezclas existentes entre el extremo de la completa miscibilidad y el de la inmiscibilidad se consideran pares de líquidos parcialmente miscibles; no se mezclan en todas proporciones a todas las temperaturas. La temperatura del sistema afecta a las composiciones a las que ocurren las separaciones y la coalescencia de las fases, debido a esto para sistemas binarios existen tres tipos de sistemas. Los primeros son aquellos sistemas en los cuales la solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura (Figura 1), estos sistemas presentan puntos críticos de solubilidad superior. La región comprendida por debajo de la curva representa la zona de dos fases, mientras que la región por encima de la curva representa la región de una fase. Otro comportamiento lo comprenden aquellos sistemas en los que la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura (Figura 2); este tipo de sistemas presentan puntos críticos de solubilidad inferior. La región comprendida por encima de la curva a diferencia del caso anterior representa la región de dos fases, mientras que la región por debajo de la curva es la región de una fase. El último comportamiento es el que presentan aquellos sistemas en los cuales hay solubilidad a bajas temperaturas y también en altas temperaturas (Figuras 3 y 4); estos sistemas presentan puntos críticos de solubilidad inferior y superior. La región dentro de la curva representa la región de dos fases, mientras la región fuera de la curva es la región de una fase.¹

¹ (Castellan, 1987)

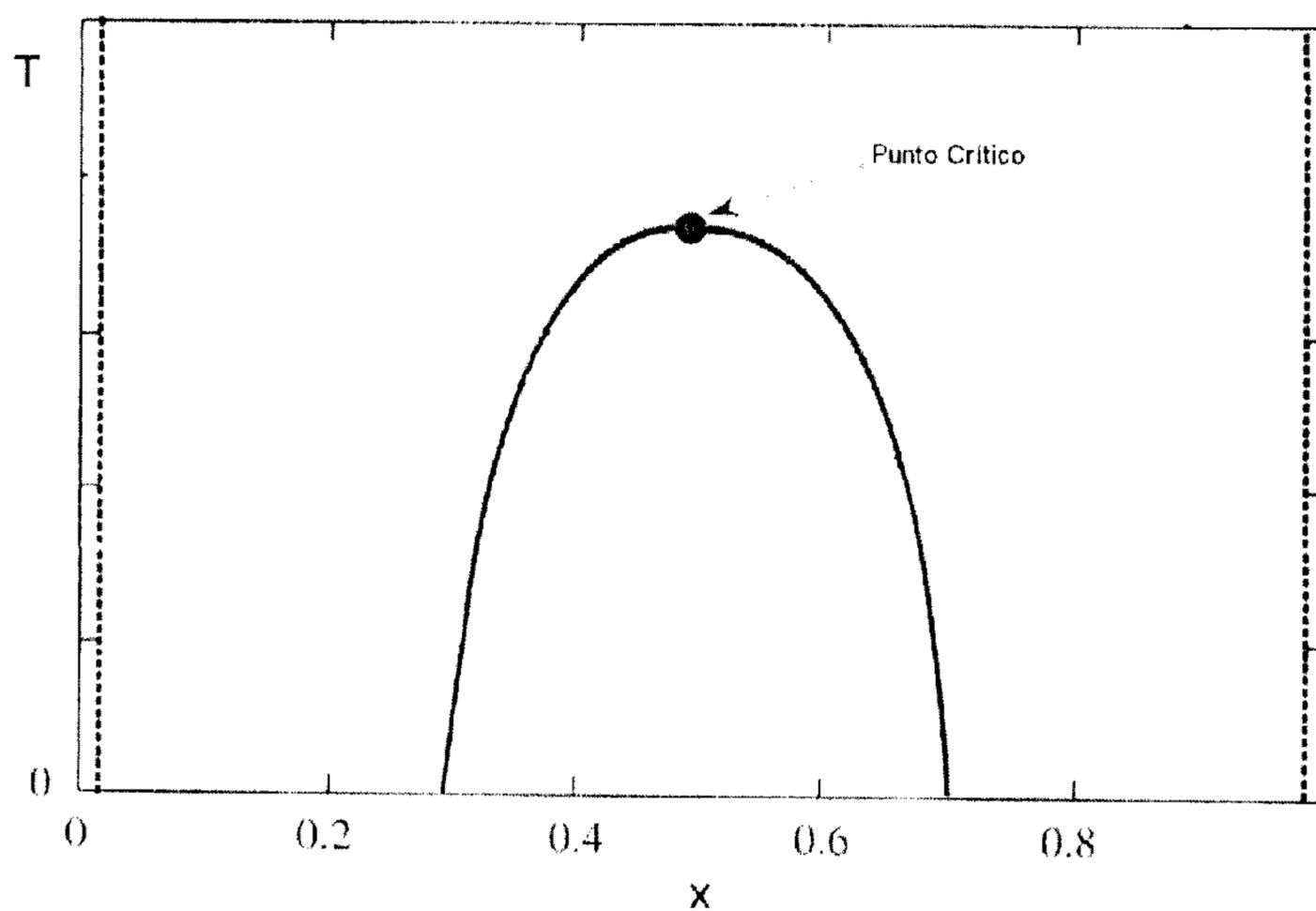


Figura 1. Diagrama de fases con punto crítico superior

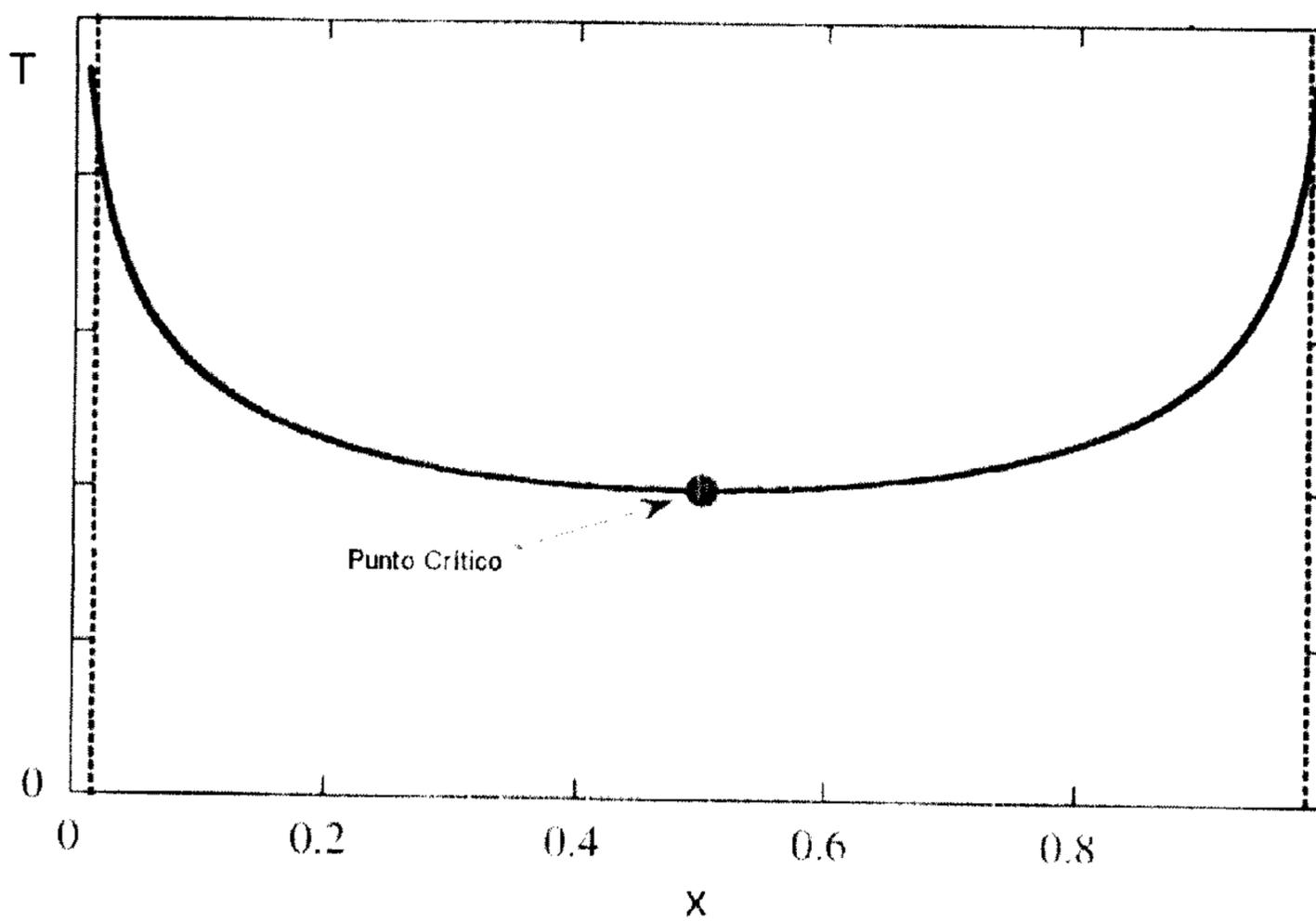


Figura 2. Diagrama de fases con punto crítico inferior

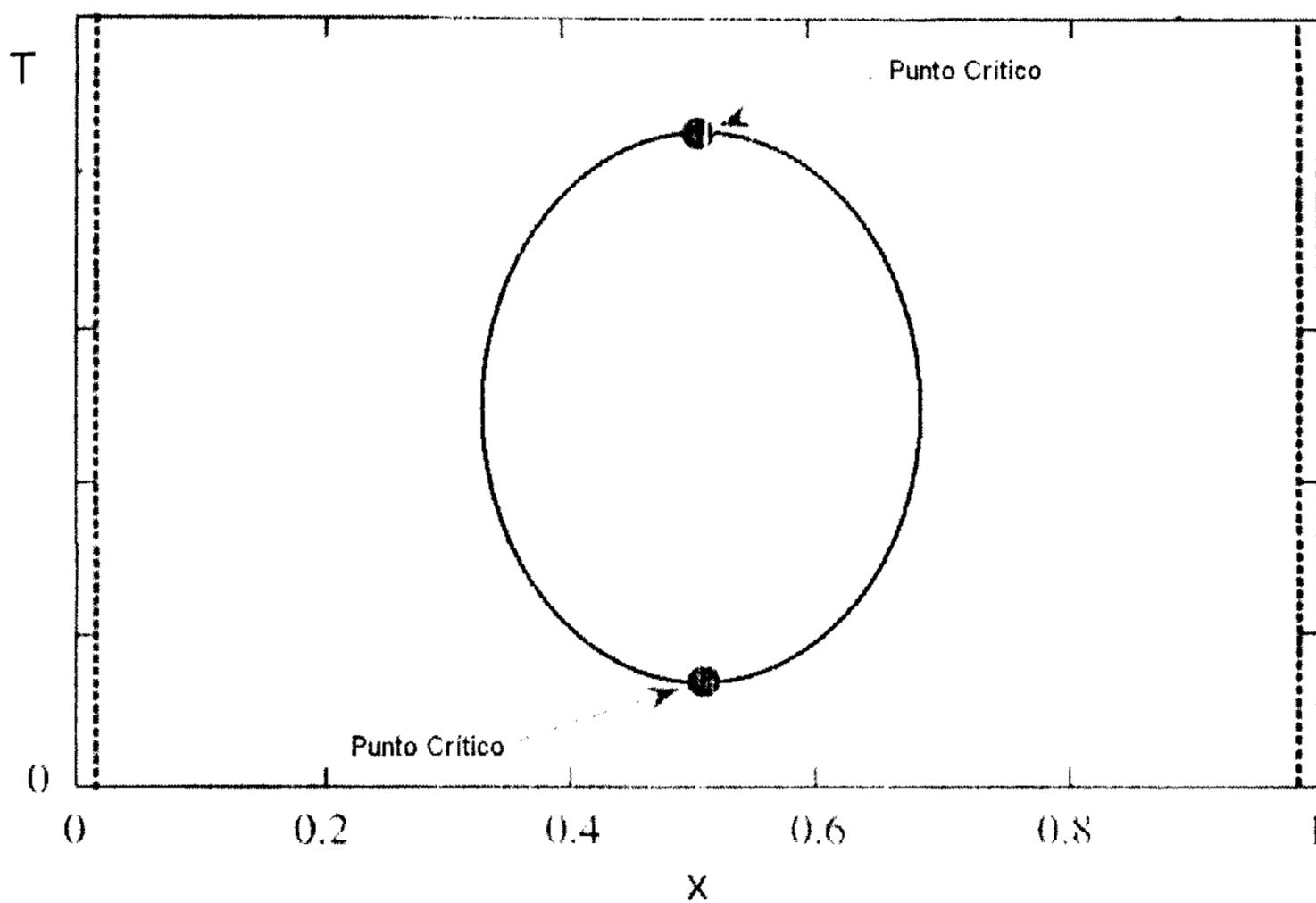


Figura 3. Diagrama de Fases con punto crítico superior e inferior

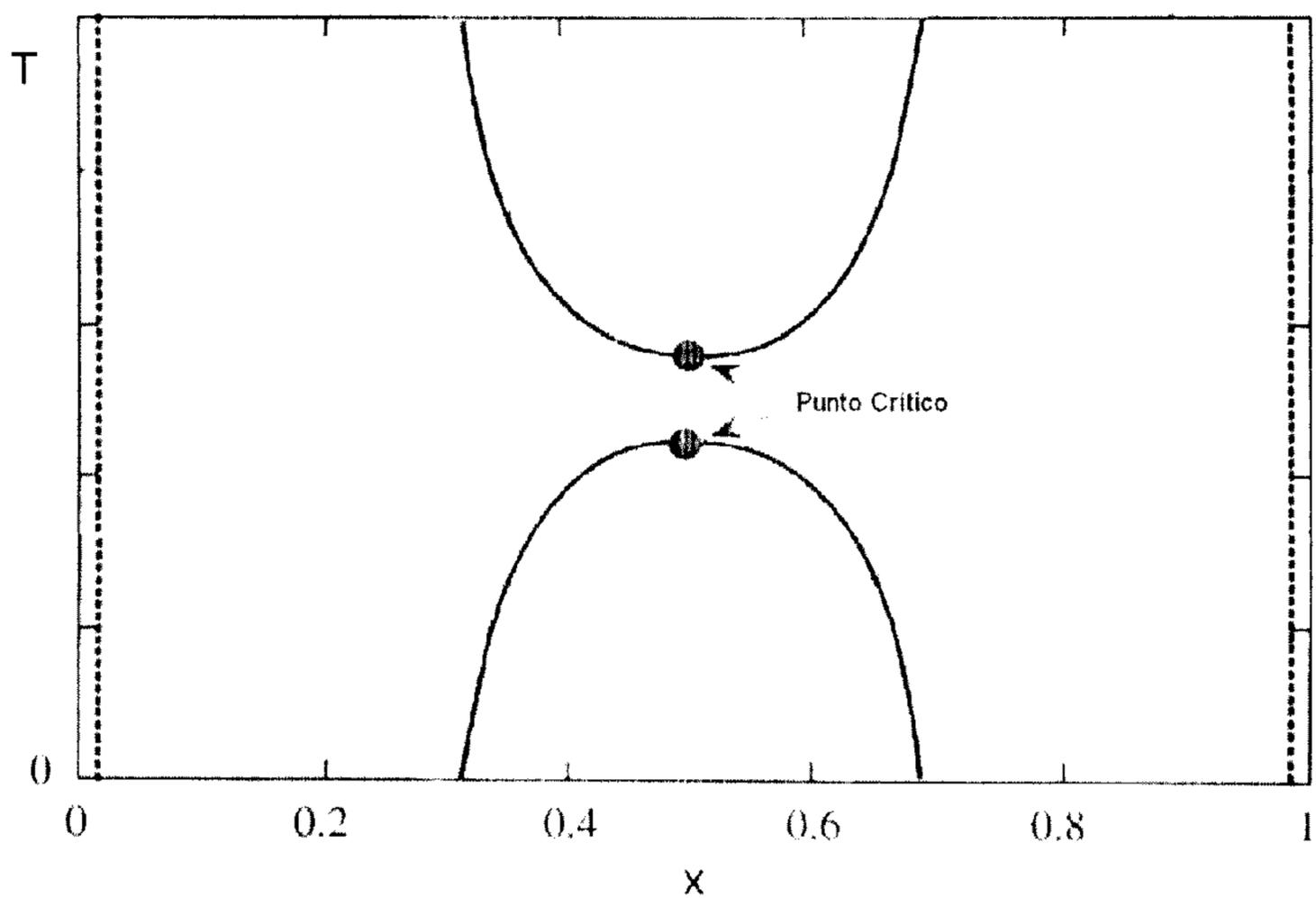


Figura 4. Diagrama de Fases con punto crítico superior e inferior

4.2 Diagramas de Fases Tensoactivos no iónicos – Agua

A diferencia de un diagrama de fase de un sistema líquido – líquido convencional y en estado de equilibrio en donde existen solamente 2 regiones morfológicas (una primera en fase líquida, un domo que la circunda y una segunda fase líquida, con un solo punto de coordenadas críticas superior o inferior), en el diagrama de fases de los materiales etoxilados y el agua existen regiones isotrópicas (Región isotrópica es aquella en donde el valor numérico de sus propiedades físicas es constante en todas direcciones en las que se mida) diferentes que pueden dar lugar a la formación de micelas, además de dos regiones anisotrópicas (Región anisotrópica es aquella en donde diferentes propiedades físicas, como el índice de refracción o la conductividad por ejemplo, poseen valores numéricos diferentes si se cuantifican en distintas direcciones) con puntos críticos superiores, un domo cerrado y una región de doble punto de enturbiamiento.

4.2.1 Regiones Isotrópicas

Una solución de NFE – Agua calentada por arriba del punto de enturbiamiento se separa en dos fases, una acuosa y la correspondiente al tensoactivo; la composición de cada fase corresponde a la composición de la curva de enturbiamiento representada por la solubilidad del agua y del NFE. Tanto la fase acuosa (solución en la cuál una pequeña cantidad de tensoactivo no iónico monomolecular se dispersa) como la fase de tensoactivo (en la cual una apreciable cantidad de agua se disuelve), representan regiones isotrópicas.

El contenido de agua en la fase de tensoactivo se incrementa progresivamente con el decremento de la temperatura y llega a ser hasta del 90% a una temperatura ligeramente superior al punto de enturbiamiento. Al descender más la temperatura, el sistema alcanza una fase continua al grado de que con

temperatura ligeramente más baja que la del punto de enturbiamiento (1°C) se observa una tercera región isotrópica formada por una sola fase. En la interfase entre el NFE y el agua, las moléculas del tensoactivo se agregan lateralmente con una orientación cabeza – cola, con lo que el agua se solvata entre los grupos hidrofílicos de dicho tensoactivo dando lugar a una inversión en pseudofase a la que corresponde una configuración micelar².

El punto a la menor temperatura de la línea límite entre una y dos fases, se conoce como *punto crítico de solubilidad inferior* (PCSI) y es un parámetro propio de tensoactivos etoxilados y sus mezclas. Cuando la porción hidrofílica del tensoactivo está constituida por moléculas de óxido de etileno y se incrementa la temperatura, se genera movimiento cinético en las moléculas provocando la pérdida de agua o deshidratación y consecuentemente una segregación en dos fases. En el PCSI el número de agregación de un tensoactivo no iónico es máximo.

4.2.2 Regiones Anisotrópicas

Cuando se agrega un tensoactivo al agua se pueden presentar tres tipos de comportamiento: el primero en el cual el tensoactivo es prácticamente insoluble y permanece como cristal, más una solución acuosa del tensoactivo en forma de monómero. El segundo caso es cuando algo de tensoactivo se disuelve para formar un cristal líquido liotrópico (Se dice que se presenta un cristal líquido liotrópico cuando la estructura ordenada de un cristal se rompe en secciones debido a la acción de un solvente dando como resultado un estado intermedio entre el cristal y el líquido) y éste a su vez puede disolverse en más cantidad de agua para formar una solución micelar acuosa. Cerca del punto Krafft (temperatura en la cuál la solubilidad del monómero es muy pequeña y por tanto no se forman micelas) la mayoría de los tensoactivos no iónicos tienen una región angosta de temperatura en la cual forman micelas pero no cristales líquidos. En

² (Barragán, 1988)

casi todo el intervalo de temperaturas entre el punto Krafft y el punto de fusión del tensoactivo, se forman cristales líquidos liotrópicos.

Los cristales líquidos liotrópicos se encuentran en la vida diaria con la misma frecuencia que las soluciones micelares, aunque normalmente su presencia no es advertida, no obstante que existen productos que se venden en forma de cristales líquidos, como son algunas soluciones acuosas de detergentes no iónicos y catiónicos.

La formación de cristales líquidos liotrópicos se puede considerar desde dos puntos de vista. Los cristales líquidos pueden estudiarse como arreglos ordenados de micelas, en este sentido se consideran surgidos de las interacciones entre las micelas, cuando se tienen grandes concentraciones de tensoactivo. El punto de vista alternativo considera que las fases de cristal líquido se encuentran en un estado intermedio entre la fase sólida y la líquida. En este caso la formación de cristales líquidos se atribuye a la aparición de interacciones intermoleculares fuertes en intervalos cortos, como las existentes entre los sólidos.

Un tensoactivo no iónico en agua puede formar diversas fases de cristales líquidos, las cuales varían en la estructura de las micelas; estas regiones de cristales líquidos ocurren en presencia de fracciones significativas de tensoactivo (mayores al 10%). Las fases bien establecidas de cristales líquidos son: lamelar, hexagonal y cúbica, cada una de las cuales se describe a continuación³:

Fase lamelar. Conocida como la fase ordenada, en ella, las moléculas de tensoactivo se arreglan en capas dobles separadas por capas de agua. Las capas se extienden grandes distancias, del orden de micrones o más (Figura 5)⁴.

³ (Matsushima, 1965)

⁴ (The Barrett Research Group)

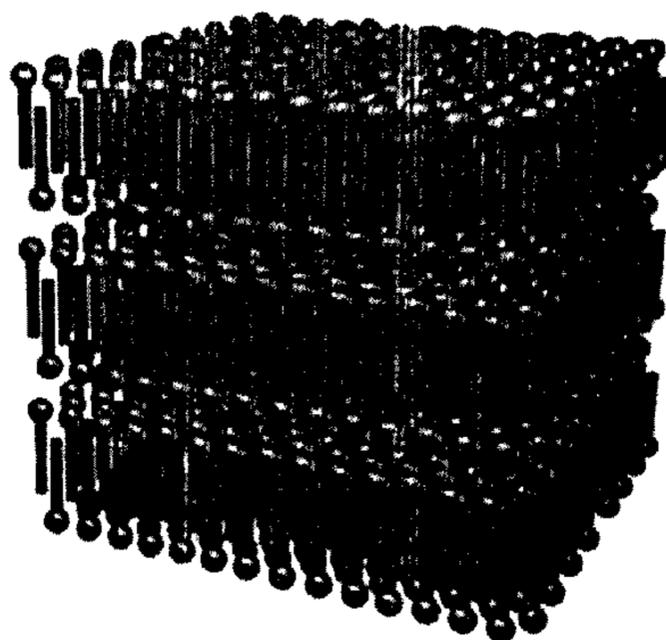


Figura 5. Fase lamelar

Fase hexagonal. Hay dos estructuras de fase bien establecidas, la hexagonal y la hexagonal inversa. La fase hexagonal consiste en cilindros de longitud indefinida formados por micelas y separados por una región continua de agua. En la fase hexagonal inversa las cadenas de hidrofóbicas ocupan los espacios entre cilindros de agua hexagonalmente empacados, de longitud indefinida (Figura 6).

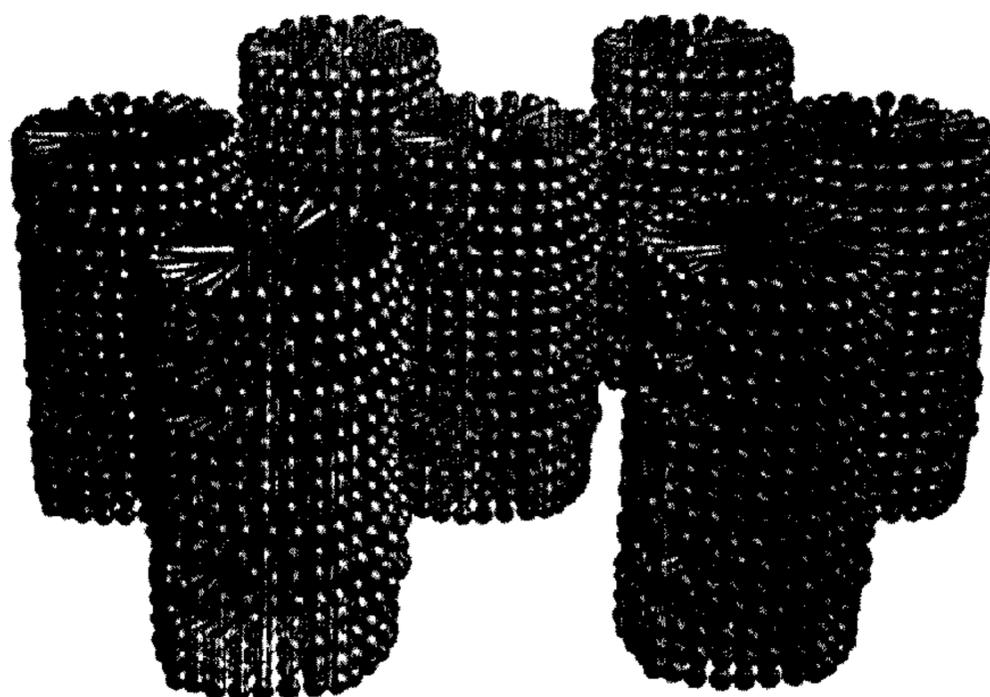


Figura 6. Fase hexagonal

Fase cúbica. Usualmente conocida como fase "viscosa isotrópica". Una estructura propuesta para estas fases involucra micelas normales empacadas en algunos tipos de arreglos cúbicos (Figura 7). Esta fase ocurre a composiciones entre la fase lamelar y la hexagonal. Las fases cúbicas son más viscosas que las lamelares y hexagonales.

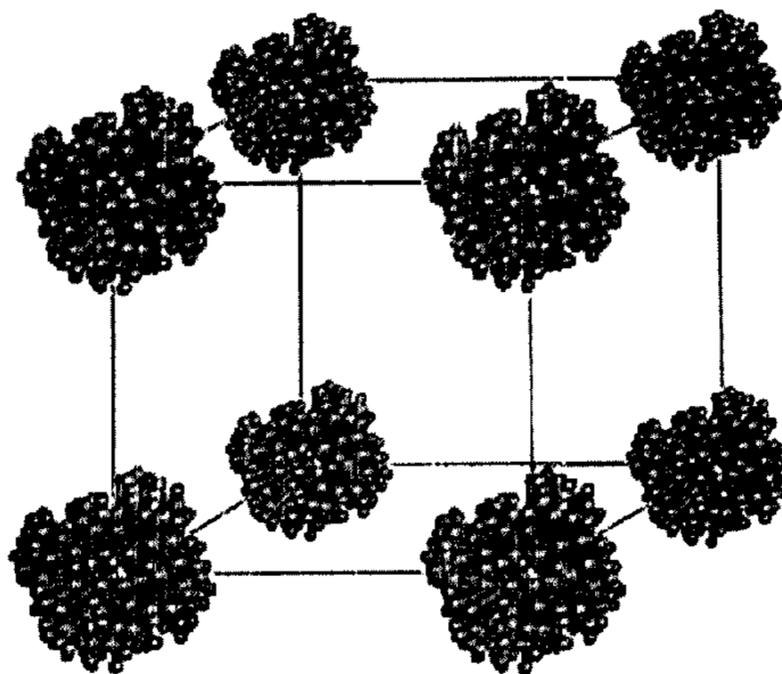


Figura 7. Fase Cúbica

4.2.3 Regiones Sólidas

Las zonas de sólidos es una región dentro del diagrama de fases que se encuentran en concentraciones de tensoactivo mayores al 90% en peso y a bajas temperaturas. A medida que el número de moles de óxido de etileno (OE) aumenta, la curva de enturbiamiento desaparece, la región de cristales líquidos disminuye y las zonas de solidificación se incrementan en composición.

En las siguientes figuras se muestran diagramas de fases para sistemas tensoactivo no iónico – agua, en los cuales se pueden observar las diferentes regiones y el efecto que causa el aumento de los moles de OE en la molécula^{5,6}.

⁵ (Salgado, 2005)

⁶ (Charvolin, 1988)

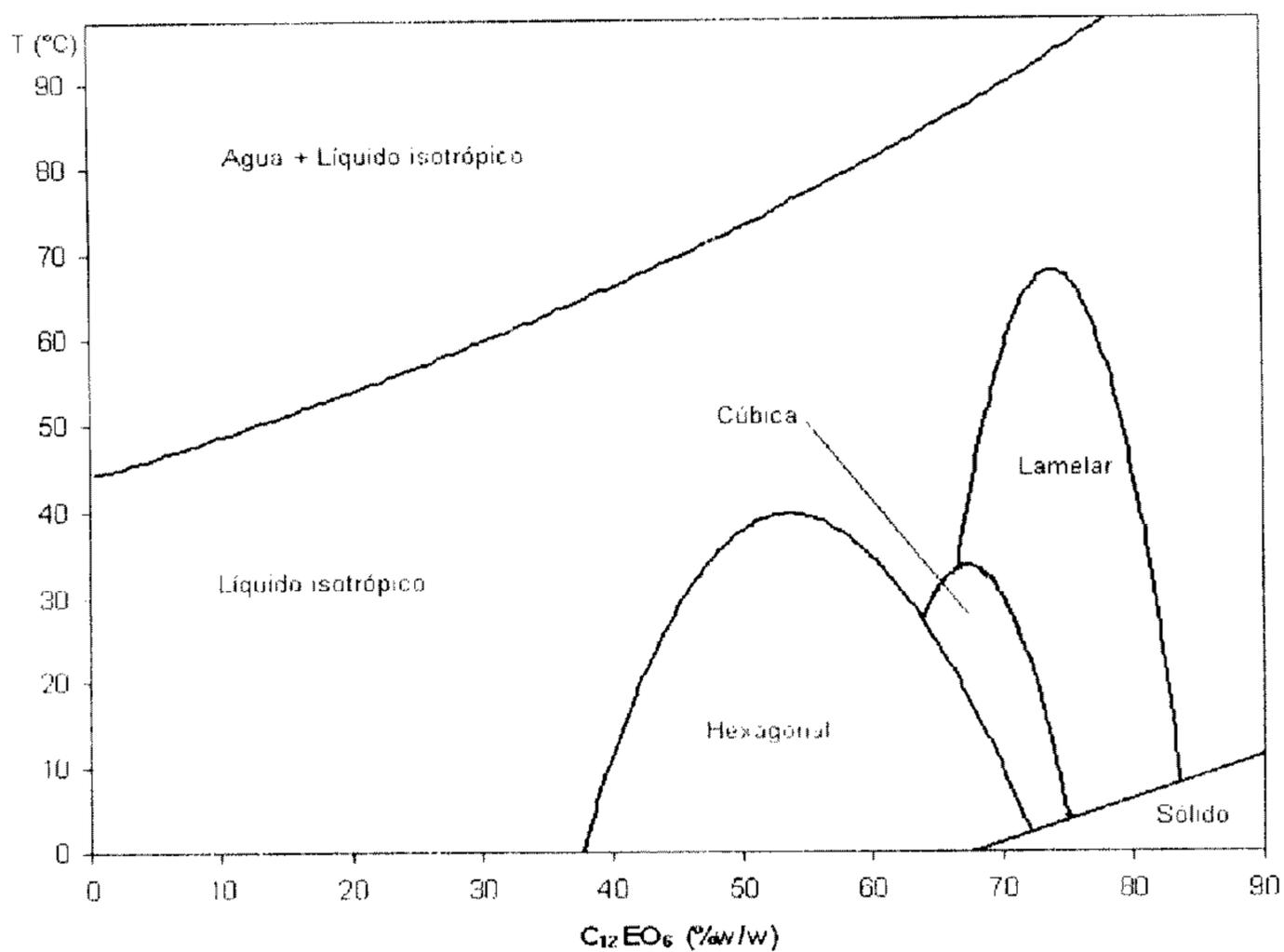


Figura 8. Diagrama de fases para el sistema agua - C₁₂EO₆

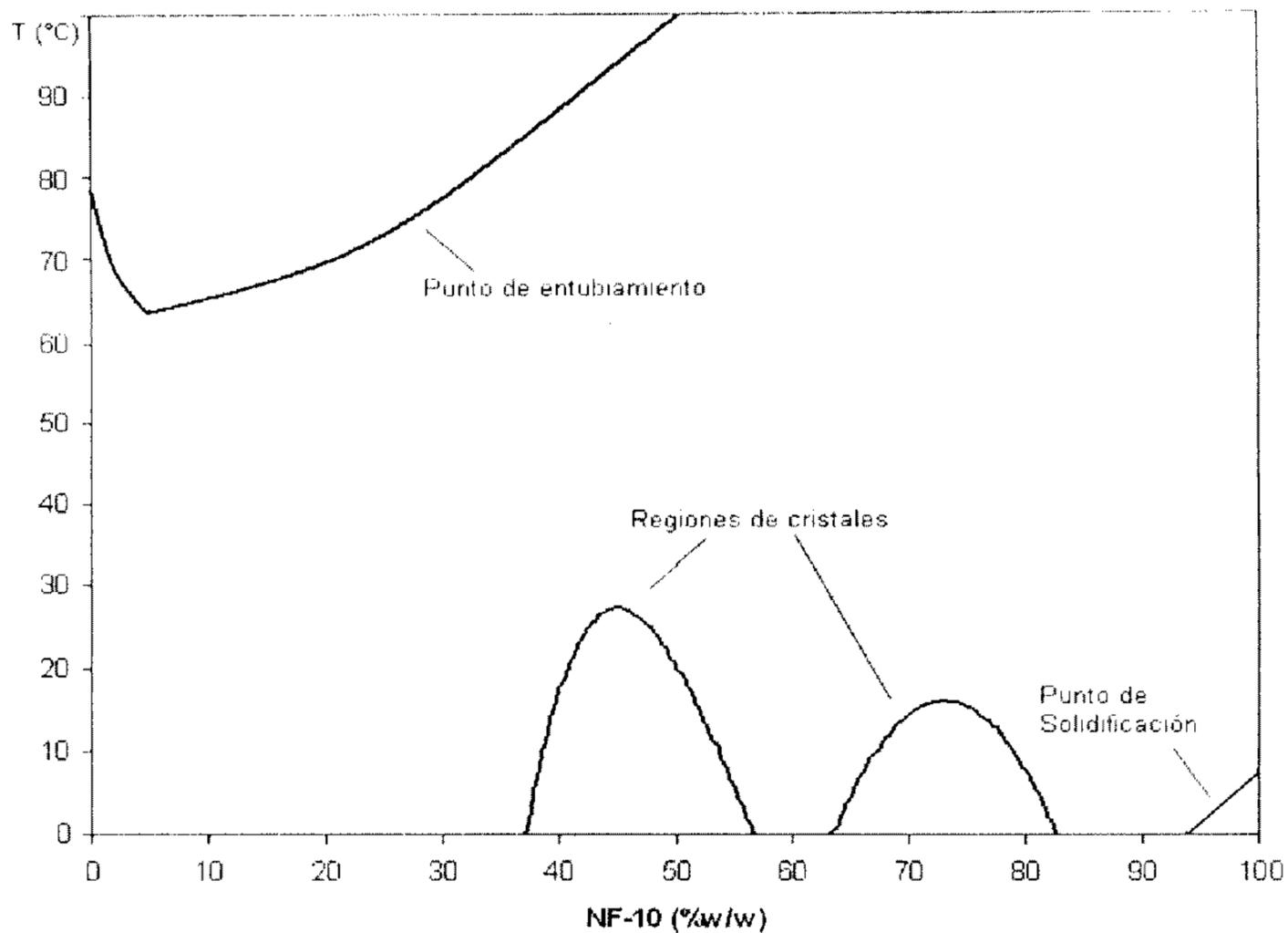


Figura 9. Diagrama de fases para el sistema agua - NF10

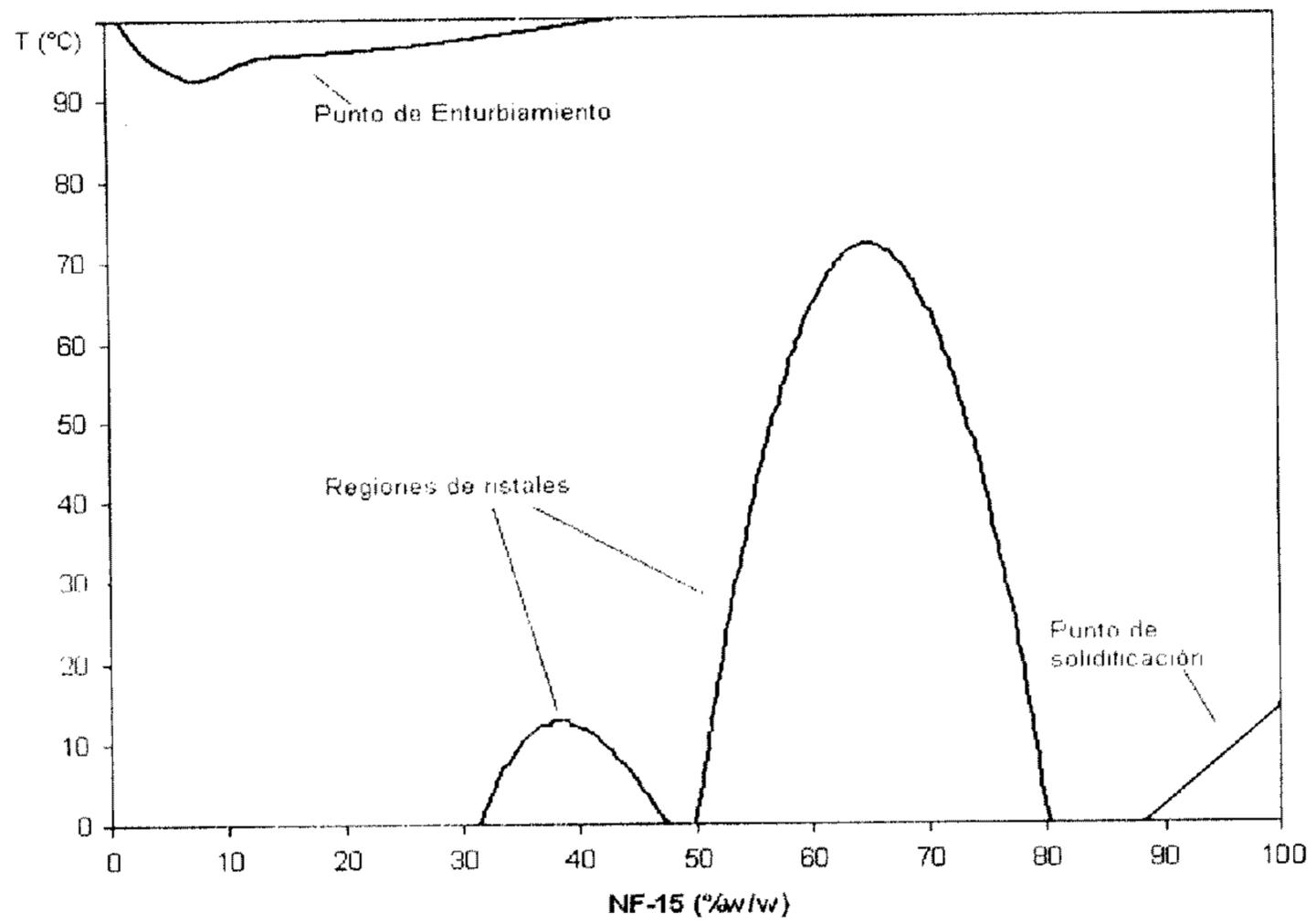


Figura 10. Diagrama de fases para el sistema agua – NF15

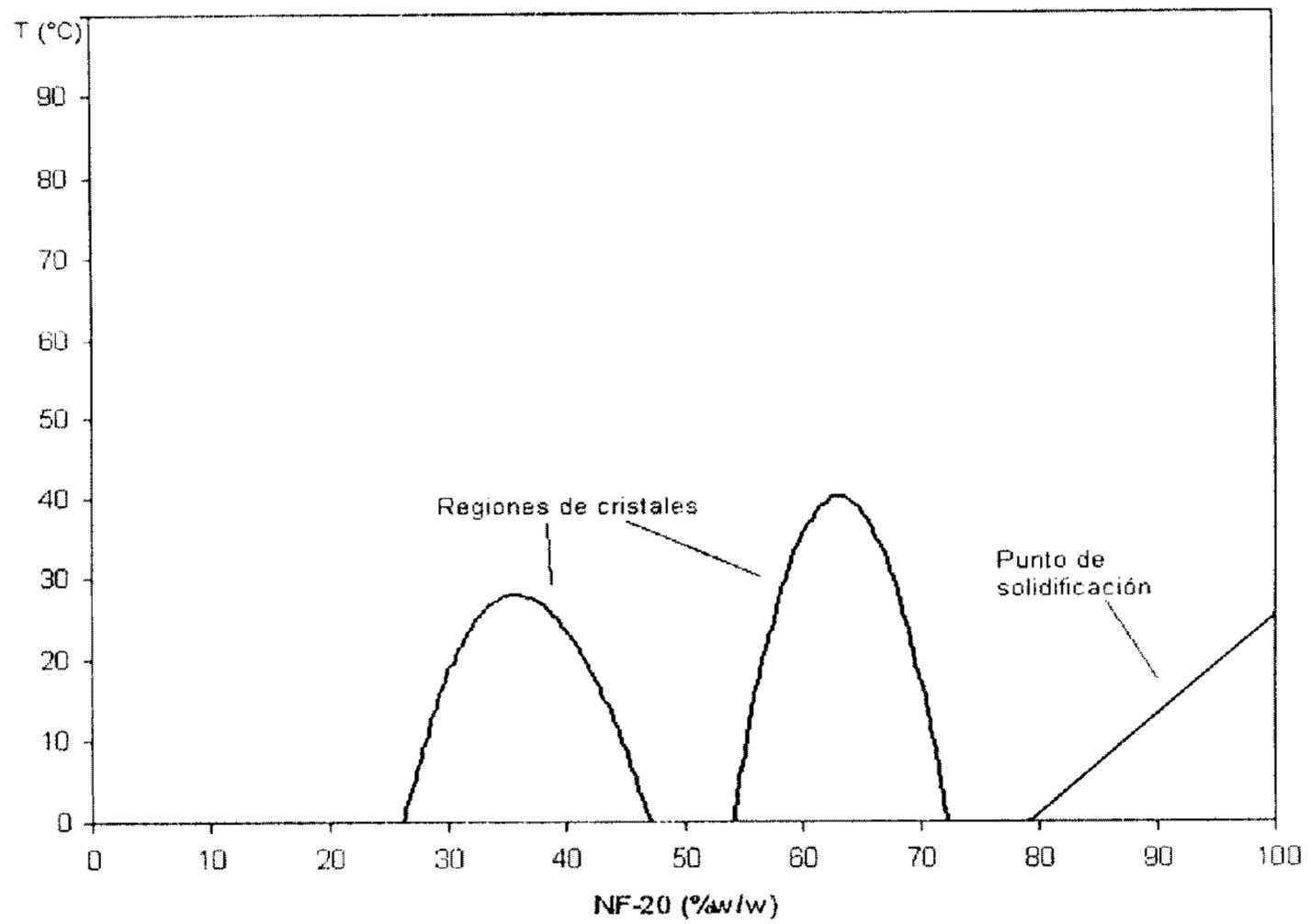


Figura 11. Diagrama de fases para el sistema agua – NF20

4.3 Referencias

- (1) Castellan, Gilbert. Fisicoquímica, Adison Wesley Longman, 2^a Edición, 342 – 343, 1987.
- (2) Barragán, Alejandro; Vale, Dora. Nonilfenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulto. Tesis, UNAM, 103-105, 1988.
- (3) Matsushima, M; Shinoda K.; Annual Meeting of Chemical Society, Japón, 1965.
- (4) The Barrett Research group.
http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid_crystal/LC05.htm
- (5) Salgado, Liliana; Solís, Verónica. Polimerización en Emulsión sobre Diagramas de Equilibrio de Fases. Sistema Agua-Acrilato de Butilo Tensoactivos. Tesis, UNAM, México, 2005.
- (6) Charvolin, J; Rancon Y. Journal of Physics Chemistry, 1988, 92, 6339 – 6344.
- (7) Shinoda, K. "Iceberg" formation and solubility. The Journal of Physical Chemistry, 81, 13, 1300 – 1302 (1976).

Capítulo V

Reciclaje de Papel

5.1 Introducción

El reciclaje es un reproceso de los materiales usados para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima. Si extendiéramos esta definición para el reciclaje de papel, entonces el material usado sería el papel de desecho, y la materia prima sería la pulpa del papel, con esta definición parecería que el reciclaje es algo sencillo y económico, pero no siempre este reproceso del papel es sencillo y mucho menos de un bajo costo; esto se debe a muchos factores, pero sin lugar a dudas el más importante y el más difícil de resolver es la diversidad de papeles y la heterogeneidad de tintas, ya que en México el sistema de recolección de residuos no hace distinción en este aspecto, por lo que hacer una separación posterior es casi imposible, provocando que el proceso de reciclaje sea complejo y sobre todo que eleve su costo, ya que debe ser un proceso que contemple una mezcla con una cantidad de componentes alta.

5.2 Características de los desechos de papel

Es posible clasificar de forma general a los desechos de papel en cinco categorías¹. Cada una de ellas consiste en clases que comparten características generales y que difieren de las demás categorías en cuanto a su viabilidad para el reciclado y elaboración de los nuevos productos de papel. A continuación se describen las categorías.

¹ (Thompson, 1992)

- *Sustitutos de pulpa.* Consiste completamente de desechos de papel no impreso, en general proveniente de papeles blanqueados. Es la mejor calidad de desecho de papel disponible, y por lo tanto es la más cara. Estos desechos son generados por las propias plantas de fabricación de papel en la forma de recortes y rollos dañados, o de recortes provenientes de otras fuentes como imprentas, etc. Los sustitutos de pulpa son exactamente como su nombre indica, sustitutos de pulpa que pueden ser incorporados directamente a la etapa de pulpeado en la planta de fabricación de papel, sin la necesidad de un pretratamiento.
- *Alta calidad para el destintado.* Esta clase sigue en calidad a los sustitutos de pulpa. Puede ser adquirida a precios relativamente buenos y utilizados normalmente por cualquier planta con capacidad de destintado. Consiste en stocks de papel blanco con baja cantidad de tinta. Estos desechos son generados por imprentas offset, así como otras manufactureras y casas de fabricación de envolturas, cajas y productos similares. Incluye también algunos papeles de impresión de computadoras recolectados de oficinas o centros de procesamientos de datos. No se incluyen en esta categoría la mayoría de los desechos de papel generados en las oficinas, particularmente si contienen fotocopias o impresiones láser.
- *Mezcla:* Esta clase incluye la mayor cantidad de tipos de papel. Dentro de esta categoría se encuentran los desechos recolectados en oficinas, hogares y tiendas. También se incluyen aquellos desechos generados por imprentas y manufactureras que no clasifican en la categoría anterior, y por ende su precio es menor.
- *Diarios:* Es una de las categorías más fácil de reconocer y clasificar. Consiste en diversas clases de desechos de papel de diario, incluyendo diarios viejos recolectados de oficinas y hogares, y recortes o excedentes

que pueden ser impresos, provenientes de imprentas de diarios. En la industria esta clase es comúnmente reconocida como ONP (old newsprint).

- *Corrugado*: Es también una categoría fácil de reconocer y clasificar. Incluye cajas usadas recolectadas de oficinas, hogares y tiendas, y recortes generados durante la fabricación de cajas de cartón y contenedores corrugados. Este grupo es comúnmente denominado OCC (old corrugated containers).

5.3 Ventajas y Desventajas del Reciclaje de Papel

El reciclaje de papel es un proceso que tiene una serie de ventajas sobre la producción de papel a partir de celulosa virgen, dentro de las más significativas se encuentran:

- Se salvarán árboles y se reducirá la necesidad de plantar en grandes áreas coníferas o eucaliptus (los árboles más ricos en celulosa).
- Se reducirá el consumo de agua y energía, el papel reciclado sólo requiere aproximadamente el 10 % del agua y el 55 % de la energía que se usan para obtener el papel a partir de pasta virgen².
- Se generaría menos de una cuarta parte de la contaminación, incluso teniendo en cuenta las sustancias químicas utilizadas para retirar la tinta del papel.
- Evita el gran consumo de agua que demanda la generación de pulpa a partir de madera, además de no tener que tratar los efluentes de dicho

² (Alvarez, 2001)

procesos, conocido como licor negro, altamente contaminante dado su alto contenido de lignina.

Sin embargo también tiene una serie de desventajas, las cuales se muestran a continuación:

- Un mismo papel no se puede reciclar demasiadas veces, ya que las fibras de celulosa se van rompiendo en cada procesado, por eso se mezcla con pasta virgen en diferentes proporciones.
- Para fotocopias u otros equipos de impresión debe usarse papel con una superficie de alta calidad, que es muy caro obtener a partir de papel reciclado.
- Es complicado el proceso de recolección de papel viejo, debería establecerse un sistema más eficiente que el existente actualmente.
- Se han introducido al mercado papeles reciclados de baja calidad, lo que ha confundido a los usuarios, que creen que no se puede conseguir un papel reciclado similar al que proviene de pasta virgen.

5.4 Tipos de Reciclaje

El papel recuperado puede seguir dos caminos. El primero es el reciclado convencional y posterior producción de papel de baja calidad; y el segundo es el reciclado con destintado para producción de pulpa de alta calidad como sustituto de la pulpa virgen.

El primero es el actualmente preferido en casi todos los países subdesarrollados, así como en México y el resultado del mismo es un papel gris, áspero y de bajo

valor agregado. El segundo, se practica hace años en países como Japón, EEUU y países de Europa, es mucho más complejo por la propia ingeniería necesaria para la remoción de los distintos tipos de tintas impresas que constituyen parte de la materia prima, y por ende requiere de equipamiento más complejo e inversiones superiores. No obstante, desde el punto de vista del medio ambiente es más provechoso, ya que no sólo absorbe un residuo sólido como lo es el papel de desecho si no lo convierte en papel reciclado de buena calidad, un producto de consumo masivo.

5.4.1 Reciclado convencional

El proceso de reciclado convencional es un método sencillo y sobre todo económico, por esta razón es el más utilizado en los países con poco desarrollo tecnológico; sin embargo siempre resulta en la obtención de papel de menor calidad con respecto al que se utilizó de partida. El reciclado convencional consiste en la obtención de pulpa de papel únicamente por la trituración, sin retirar ningún agente agregado al papel en su anterior uso, como lo son tintas, pegamentos, etc.

5.4.2 Reciclado con Destintado

El destintado es el proceso de remoción de contaminantes (tinta impresa y materiales de terminación aplicados), de la fibra de celulosa reutilizable del papel. Básicamente, se puede dividir el proceso en dos grandes etapas: la desintegración del papel impreso, en la cual se produce el desprendimiento de la tinta y otros contaminantes, y la separación de los mismos de la suspensión fibrosa. En la desintegración debe procurarse que los contaminantes sean completamente desprendidos de las fibras para poder realizar posteriormente la separación de ambos componentes.

Analizando el proceso de destintado son importantes dos cosas, la primera las propiedades de la tinta, ya que este es el material que será retirado del papel, y la segunda el método de impresión que se utilizó en el papel, dado que hay métodos de impresión que por sus características permiten una separación más sencilla de la tinta.

5.4.2.1 Tinta

La tinta es toda sustancia pigmentada, líquida o viscosa, que se utiliza en la escritura, la imprenta o el dibujo. La composición y consistencia de la tinta depende de los usos a que esté destinada; pero en general presentan dos componentes básicos: un pigmento o tinte, llamado colorante y un aglutinante, el líquido en el que se dispersa el pigmento.

5.4.2.1.1 Pigmento

El pigmento es la sustancia encargada de dar color a una tinta. Entre las tintas más importantes se encuentran las tintas negras, en las cuales los pigmentos más utilizados son:

Negro de Humo. Es uno de los cuerpos colorantes más intensos que se conocen. Es muy resistente a la luz, a los ácidos y a los agentes atmosféricos, es insoluble en agua y no altera el papel ni otras tintas al ser mezclado. Lleva nombres distintos según la materia prima empleada; su denominación general es negro de carbón ya que es carbón puro.

El más barato se obtiene de la combustión de aceites minerales y de maderas resinosas. Los hornos en que éstos se queman pueden reducir y graduar la entrada de aire, con esto se consigue una combustión más conveniente,

obteniéndose un máximo de cantidad y una mejor calidad de acuerdo con las materias primas empleadas.

Durante el proceso de quemado de los aceites, el hollín se deposita en cámaras especiales de gran tamaño, cuya salida es tapada con un paño que deja pasar únicamente los gases. Una vez apagado el horno, se retira el hollín de las cámaras para calcinarlo, lugar donde se queman las partículas extrañas, perdiendo cierto tono marrón, el olor característico y los aceites que suelen adherirse al hollín durante su fabricación y que podrían traspasar el papel o aparecer sobre el mismo en franjas amarillentas alrededor de las letras impresas, como si se tratara de una tinta de doble tono.

El negro de carbón se encuentra en la tinta en una proporción de 12 en 100 Kilos de tinta negra para impresión de diarios, hasta de 60 a 100 Kilos de tinta negra para imprentas offset.; en otras, la proporción es de 40 a 50 en 100 Kilos de tinta negra. La tinta negra de escritura es la que presenta el contenido máximo de negro de carbón, 65% aproximadamente.

Negro de Lámpara. También llamado hollín desengrasado, se elabora en general para tinta china. El negro de lámpara es uno de los pigmentos de mejor calidad. Para su obtención, los aceites minerales pasan a quemadores muy parecidos al sistema de lámparas de keroseno, donde el hollín se deposita según su peso en varias cámaras, quedando así clasificado. El más liviano resulta parecido a la calidad de hollín de negro de gas.

Negro de Gas. El negro de gas es el más fino de los hollines. Para su obtención se queman los gases naturales provenientes de la extracción del petróleo en cilindros de acero que se encuentran en rotación y refrigerados en agua. El hollín se adhiere a la superficie metálica de los mismos y al girar el tambor, cae del otro lado en recipientes. Hay también otros procedimientos de fabricación del negro de

gas que casi siempre resulta limpio y uniforme, por lo que no requiere ser calcinado.

Negro de Marfil (ivory black, noir d'ivoire). Se obtiene por calcinación de huesos, cuerno de ciervo, etc.; en vasijas cerradas, es el negro más puro e intenso, además de ser el que se seca relativamente mejor. Se disuelve parcialmente en los ácidos y al ser calentado arde dejando muy pocas cenizas. Puede aplicarse en todas las técnicas.

Negro de Vid. Es un carbón vegetal, en general de sarmientos, que tiene un ligero matiz pardo y puede emplearse como color.

5.4.2.1.2 Aglutinante

El aglutinante es la sustancia que se utiliza como medio de suspensión del pigmento, por lo cual debe ser una sustancia que no lo afecte, y tiene 3 funciones principales: la primera es penetrar en las fibras del papel y fijar sobre el mismo el cuerpo colorante, la segunda es proporcionar un secado rápido y la tercera es formar una fina película protectora sobre la impresión. Entre los principales aglutinantes utilizados se encuentran: el barniz de aceite de lino, el barniz compuesto, el barniz de resinas, el sustituto del barniz y el barniz artificial. Estos barnices están fabricados con aceite de lino, aceite mineral, resinas, asfalto y resinas artificiales.

Dentro de todos los aglutinantes el aceite de lino es el más importante, el cual se extrae ejerciendo presión a las semillas de lino. El rendimiento depende de las circunstancias de producción y si la presión se efectúa en frío o en caliente; así mismo varía el tono, que puede ser más claro o más oscuro.

El más común es el aceite de lino obtenido por presión en frío. El proceso de fabricación comienza por la presión a bajas temperaturas de las semillas de lino,

dejando reposar el aceite por un largo periodo de tiempo, posteriormente es llevado a unas calderas de aluminio de hasta 5.000 Kg. de capacidad para ser calentado a 280°C.; proceso en el que pierde el contenido de agua y su pigmento natural. El siguiente paso consiste en someterlo a una mayor temperatura (300°C) durante un tiempo que oscila entre 5 y 100 horas, con lo cual el barniz adquiere la consistencia necesaria.

El aceite de lino varía según la procedencia de las semillas, por lo que su calidad no es siempre uniforme. Los diversos procedimientos de impresión y la variedad de papeles obligan al fabricante ajustarse a estas circunstancias. Por consiguiente, en la fabricación de barnices se conocen muchos medios de preparar los mismos y de adaptarlos a las necesidades de los talleres gráficos. Por ejemplo, las tintas comunes para la impresión de diarios no contienen barniz de aceite de lino, sino barniz de resinas con aceite mineral, asfalto y pez de estearina. Los barnices compuestos bien aplicados ofrecen ventajas. Esto lo demuestra el hecho que las tintas negras para trabajos comerciales, generalmente contienen barnices compuestos. Hasta las tintas de gran calidad para Offset pueden llevar como vehículo barnices compuestos.

En algunos tipos de papeles no es suficiente que la tinta este compuesta por el pigmento y el aglutinante, ya que sus superficies son muy cerradas, por lo cual no basta el poder secante natural, haciendo necesario agregarle a la tinta resinas y materiales secantes.

5.4.2.2 Tipos de tintas

A pesar de que se han sustituido muchas de las tintas usadas en la antigüedad, existen tintas de diversas características pero que a efectos del destintado pueden agruparse en tres tipos: tintas hidrofílicas., tintas hidrofóbicas y tintas sólidas.

En una suspensión acuosa de fibras de celulosa, las partículas de tinta de distinto tipo, tendrán un comportamiento diferente, por lo que podrán ser removidas por diferentes métodos, y afectarán en caso de no ser removidas, distintas características de la calidad del papel obtenido.

5.4.2.3 Métodos de Impresión

La impresión es la técnica para reproducir escritos e ilustraciones mediante la presión de una matriz o molde sobre un tipo de soporte cualquiera (principalmente papel, cartón o plásticos), con intervención de la tinta que permite apreciar el resultado de tales operaciones, o sin ella (impresión en seco), con la presión suficiente para que pueda tenerse tal efecto. Existen diversos métodos de impresión, caracterizados por el tipo de molde que se utiliza, el cual tiene efectos sobre la forma en que la tinta se adhiere a la superficie del soporte, a continuación se presentan estos métodos:

- A) *Método Tipográfico*. Se distinguen de los demás métodos por tener los elementos impresores en relieve (figura 1).

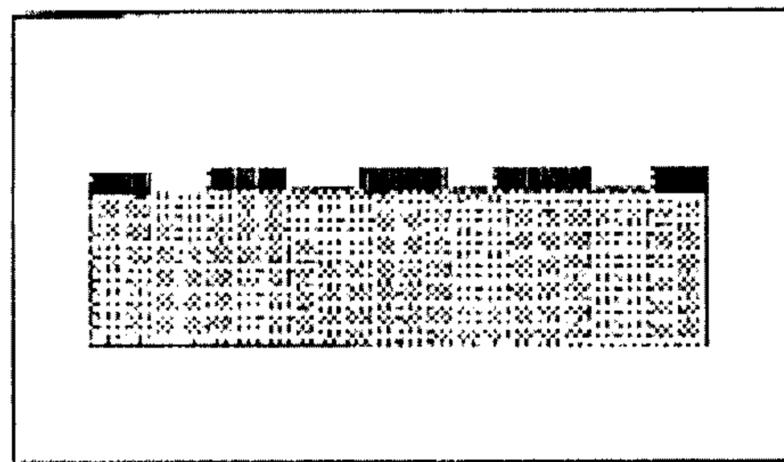


Figura 1. Método tipográfico, elementos impresores en relieve.

- B) *Método Calcográfico* Método en el cual los elementos impresores se encuentran en huecos en relación con los que han de quedar en blanco (figura 2).

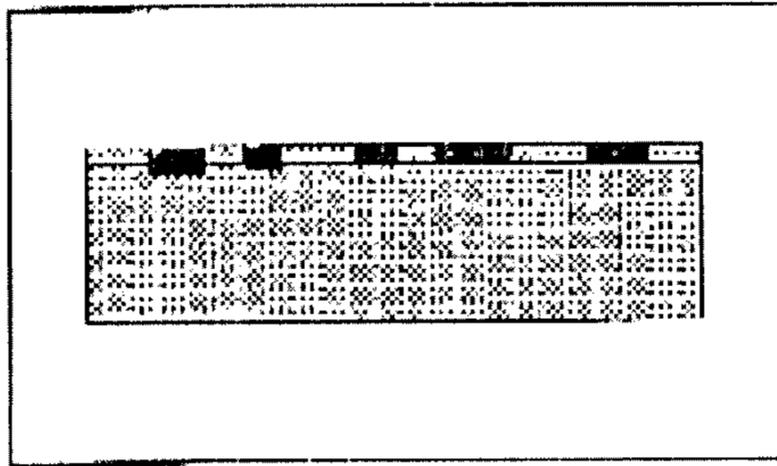


Figura 2. Método Calcográfico. Elementos impresos en huecos.

- C) *Método Planográfico*. Esta es constituido por planchas en las cuales no hay elementos en relieve ni en hueco (figura 3), sino que es la misma superficie la que imprime mediante efectos fisicoquímicos que actúan a nivel de los elementos impresores y de los blancos. Los elementos impresores aceptan la tinta grasa y rechazan el agua; mientras los blancos rechazan la tinta y aceptan el agua.

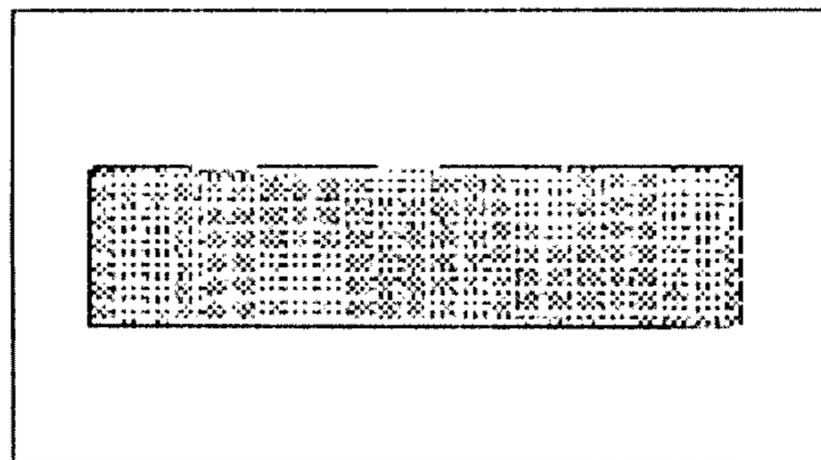


Figura 3. Método Planográfico. Elementos impresores planos

Los métodos anteriores son utilizados para la impresión de tirajes muy altos, por ejemplo la impresión de periódicos, revistas, libros, etc.; sin embargo, hoy en día la mayor cantidad de papel impreso desechado y que puede utilizarse para obtener pulpa de buena calidad es el proveniente de oficinas y hogares, el cual en su mayoría no está impreso por estos métodos, sino que utiliza tecnologías más modernas como lo son las impresoras para computadora, las cuales en general podemos clasificarlas en tres tipos:

- A) Impresoras de Impacto (Matriciales). Fueron las primeras que surgieron en el mercado. Se les denomina "de impacto" porque imprimen mediante el impacto de unas pequeñas piezas (la matriz de impresión) sobre una cinta impregnada en tinta. Según cómo sea el cabezal de impresión, se dividen en dos grupos principales: de margarita y de agujas.

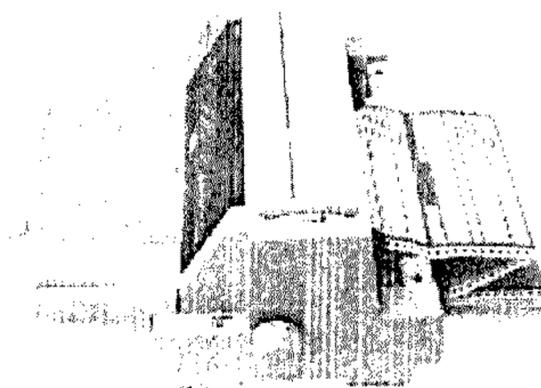


Figura 4. Impresora de Impacto (matricial)

Las de margarita incorporan una esfera metálica en la que están en relieve las diversas letras y símbolos a imprimir; la esfera se encuentra sobre un soporte móvil y golpea a la cinta de tinta, con lo que se imprime la letra correspondiente. El método es absolutamente el mismo que se usa en muchas máquinas de escribir eléctricas, lo único que las diferencia es la carencia de teclado. Las impresoras de agujas, muchas veces denominadas simplemente matriciales, tienen una matriz de pequeñas agujas que impactan en el papel formando la imagen deseada.

B) *Impresoras de Inyección de Tinta*. Cuando nos referimos a *impresoras de inyección de tinta* nos solemos referir a aquéllas en las que la tinta se encuentra en forma líquida. La tinta suele ser impulsada hacia el papel por unos mecanismos que se denominan *inyectores*, mediante la aplicación de una carga eléctrica que hace saltar una minúscula gota de tinta por cada inyector, sin necesidad de impacto.

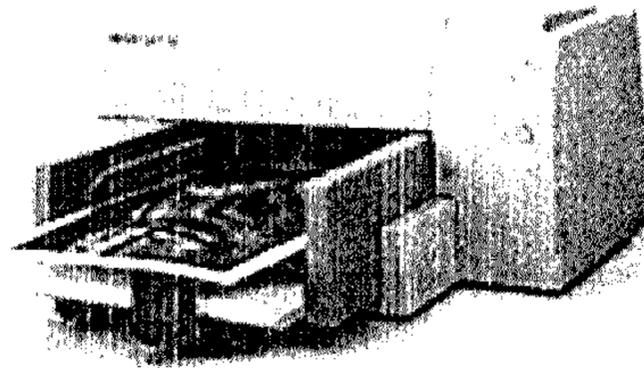


Figura 5. Impresora de Inyección de Tinta

C) *Impresoras Láser*. En ellas la impresión se consigue mediante un láser que va dibujando la imagen electrostáticamente en un elemento llamado *tambor* que va girando hasta impregnarse de un polvo muy fino llamado *tóner* (como el de fotocopiadoras) que se le adhiere debido a la carga eléctrica. Por último, el tambor sigue girando y se encuentra con la hoja, en la cual imprime el tóner que formará la imagen definitiva. Debido a las fuertes interacciones que existen entre las partículas de tinta y las fibras de papel, los procesos convencionales de destintado no son efectivos para desprender la tinta del papel para este tipo de impresiones.

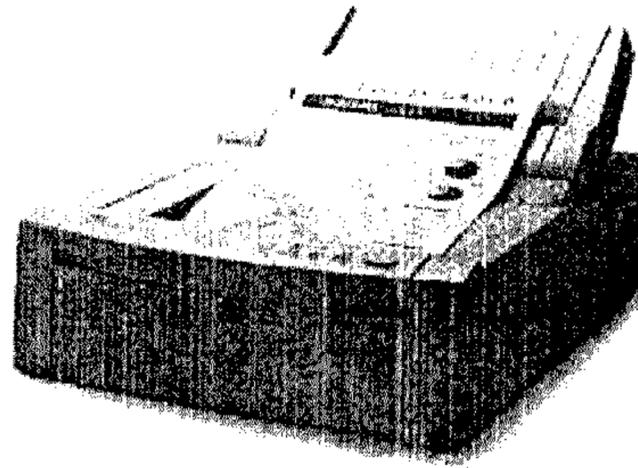


Figura 6. Impresora Láser

Existen una mayor cantidad de métodos de impresión en la actualidad, los cuáles tienen usos muy específicos, uno de los más conocidos es el Plotter el cual se utiliza para la impresión de planos o para la impresión de carteles de gran tamaño, por lo que la cantidad de papel de desecho generado por estos métodos de impresión es muy poco en comparación con todos los métodos expuestos en este capítulo.

5.5 Referencias

- (1) Thompson, Claudie; "Recycled Papers: The Essential Guide"; MIT Press; 1992.
- (2) Álvarez, Rodrigo. Destintado de desechos de papel para la obtención de pulpa de alta calidad. Uruguay, 2001.

Capítulo VI

Tratamiento de Aguas Residuales

6.1 Introducción

Las aguas residuales se definen como aguas utilizadas que pueden contener diferentes impurezas después de su utilización. Con las normas que actualmente aplican en casi todo el mundo, las aguas residuales se tienen que depurar antes de verterlas a un curso de agua para la prevención de la contaminación ambiental, al igual que para la protección de la salud pública. Cierta número de opciones tradicionales y modernas de tratamiento se encuentran disponibles al diseñar una planta de tratamiento de aguas residuales, en este capítulo hablaremos brevemente de estas opciones.

6.2 Tipos de Tratamientos

El tratamiento de agua puede llevarse acabo mediante el uso de varios procesos, pero estrictamente hablando esta variedad de procesos se pueden agrupar en tres diferentes tipos según el principio en el que se basan¹:

6.2.1 Procesos Físicos

Los procesos físicos de tratamiento de aguas residuales son todos aquellos en los que se emplean las fuerzas físicas para el tratamiento. En general, las operaciones físicas se emplean durante todo el proceso de tratamiento de las aguas residuales. Los principales procesos físicos son los siguientes:

- *Desbaste.* La operación de desbaste consiste en la eliminación de sólidos gruesos y sedimentables por retención en rejillas o tamices.
- *Dilaceración.* La dilaceración es la trituración de sólidos gruesos en tamaños menores y más homogéneos.
- *Homogenización de caudales.* La homogenización de caudales se realiza en los tratamientos de aguas residuales para tener caudales de tratamiento iguales y concentraciones de contaminantes mucho más homogéneas.
- *Mezclado.* Se utiliza cuando sea necesario que una sustancia determinada, se homogenice totalmente en el seno de otra.

¹ (Sans, 1989)

- *Floculación.* Es la operación en que las partículas en suspensión aumentan su superficie de contacto. Este aumento de la superficie de contacto es debido a la adición de productos químicos.
- *Sedimentación.* Es la separación de los componentes del agua en dos fases, una fase sólida, que corresponde a los fangos y que está formada por partículas de sólidos suspendidos, más pesados que el agua, y que, por gravedad se depositan en el fondo, y una fase líquida formada por el agua y compuestos en disolución.
- *Flotación.* Se utiliza para separar partículas líquidas y sólidas del agua residual. Los líquidos y sólidos con una densidad menor que la del agua flotan en ésta y, en consecuencia, se pueden recoger superficialmente. Los sólidos se separan introduciendo burbujas de aire en el agua, las burbujas se adhieren a las partículas sólidas en suspensión haciendo que asciendan a la superficie.
- *Filtración.* Permite la eliminación de sólidos en suspensión mediante el uso de lechos filtrantes.

6.2.2 Procesos Químicos

Son todos aquellos procesos en los que la eliminación de los contaminantes del agua residual se lleva a cabo mediante la adición de reactivos químicos o bien mediante las propiedades químicas de diversos compuestos. Las principales operaciones químicas son las siguientes:

- *Transferencia de gases.* Es el proceso mediante el cual el gas es transferido de una fase a otra. En el tratamiento de aguas residuales, la transferencia se hace generalmente desde el gas al líquido, excepto en casos donde nos interesa eliminar el gas que se produce en un tratamiento determinado.
- *Adsorción.* El proceso por el cual los iones, o las moléculas, son retenidos sobre la superficie de un sólido. El sólido recibe el nombre de adsorbente y la sustancia que es adsorbida el nombre de adsorbato.
- *Desinfección.* Consiste en la eliminación de los organismos presentes en las aguas residuales que pueden producir enfermedades; los productos químicos utilizados como desinfectantes son los siguientes: cloro y sus compuestos, bromo, yodo, ozono, fenol y compuestos fenólicos, alcoholes, metales pesados, colorantes, detergentes, agua oxigenada, ácidos y álcalis.
- *Decloración.* Consiste en la eliminación de todo el cloro residual combinado, mediante el uso de agentes químicos; los mejores agentes

de decoloración son el dióxido de azufre y el carbón activado. También se puede utilizar el sulfito sódico y el metabisulfito.

- *Eliminación de sustancias inorgánicas disueltas.* La eliminación de sustancias inorgánicas en disolución se puede realizar a partir de 4 operaciones diferentes: La más común es la *precipitación química*, y dada la importancia de este proceso para nuestro trabajo, se hablará profundamente de ella más adelante dentro de este mismo capítulo. Otro proceso utilizado es el de *intercambio iónico*; un proceso en el cual los iones en disolución reemplazan a otros iones que están en la matriz insoluble del intercambiador. La tercera operación es la *osmosis inversa*; consiste en separar el agua de las sales disueltas filtrándola a través de una membrana semipermeable a una presión mayor que la osmótica causada por las sales disueltas en el agua. La última operación es la *ultrafiltración*; en este proceso el agua residual a tratar se hace circular a presión, a lo largo de una membrana, con poros de diámetro suficiente, para que se filtren las moléculas de agua y no puedan filtrarse las moléculas de otros productos.

6.2.2.1 Precipitación química.

La precipitación química consiste en añadir ciertos productos químicos al agua residual para conseguir que éstos alteren el estado físico de los sólidos disueltos o en suspensión y se produzca una eliminación por sedimentación. Esta puede ser el principal y único método de depuración de aguas residuales industriales; en otros casos puede ayudar a la operación de sedimentación cuando exista una gran concentración de sólidos disueltos y en suspensión, y se pueda utilizar como un tratamiento anterior a un proceso biológico.

Mediante la precipitación química puede obtenerse un agua casi exenta de sólidos en suspensión y en estado coloidal. En general se elimina del 80 al 90% de la materia total en suspensión, del 40 al 70% de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno. Es una medida cuantitativa de la contaminación del agua por materia orgánica), del 30 al 60% de DQO (Demanda Química de Oxígeno. Es una medida cuantitativa de la contaminación del agua por materia orgánica e inorgánica) y del 80 al 90% de bacterias. Tiene especial interés la eliminación de fósforo y de sustancias orgánicas disueltas.

El uso de la precipitación química presenta dos problemas fundamentales frente a otros procedimientos de depuración. El primero se debe a que el volumen de fangos obtenidos es más elevado que mediante los procesos biológicos, y la precipitación de algunos metales pesados que se puedan encontrar disueltos en las aguas residuales producirá problemas en la estabilización de fangos mediante procedimientos de digestión anaerobia. El segundo se debe a que al utilizar reactivos químicos aumentará la concentración de los componentes de dichos reactivos en las aguas residuales tratadas, lo cual puede ser un grave

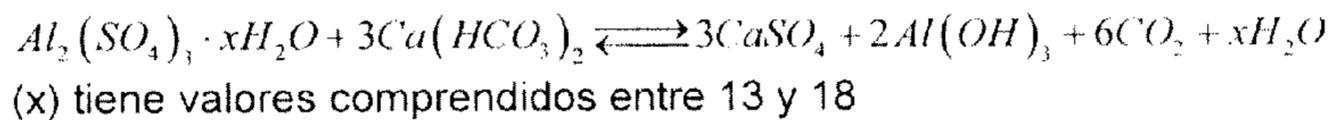
inconveniente si estas aguas (mayoritariamente en procesos industriales) quieren ser reutilizadas.

Los productos químicos más utilizados como agentes precipitantes son: sulfato de aluminio hidratado, sulfato ferroso hidratado y sales férricas (cloruro y sulfato).

Sulfato de Aluminio

El sulfato de aluminio reacciona con el agua en medio débilmente ácido, neutro o débilmente alcalino, produciendo hidróxido de aluminio insoluble, flóculo gelatinoso que, al sedimentar lentamente, arrastra consigo a las partículas en suspensión. El hidróxido de aluminio recién precipitado tiene la importante propiedad de adsorber fuertemente ciertos colorantes orgánicos formando lo que se denomina lacas.

La reacción que se produce, (suponiendo que la alcalinidad de disolución sea debida al bicarbonato cálcico o magnésico) es la siguiente:



El hidróxido de aluminio se disuelve en medios ácidos, originando fundamentalmente el catión aluminio (Al^{3+}); también se disuelve en medios básicos dando el anión aluminato (AlO_2^-). La mínima solubilidad de este hidróxido se presenta para valores de pH comprendidos entre 6.5 y 7.5.

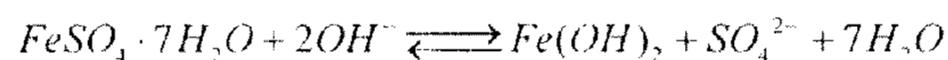
Se debe tener en cuenta que el aluminio forma complejos estables con tartratos, citratos, glicerina, azúcares, fluoruros y sustancias polihidroxiladas; en consecuencia, la precipitación química en presencia de estas sustancias puede tener un bajo o nulo rendimiento.

Sulfato Ferroso

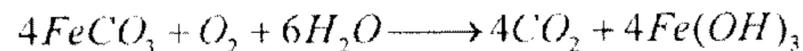
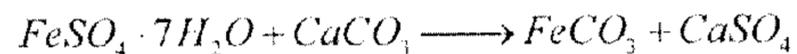
El sulfato ferroso se utiliza como coagulante debido a la formación de un hidróxido férrico insoluble que forma un flóculo gelatinoso y voluminoso de color pardo rojizo.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes (a pH >8):

- Sin la presencia de carbonato o bicarbonatos.



- En presencia de carbonatos o bicarbonatos



La precipitación química con sulfato ferroso, no se puede realizar cuando en la solución hay presencia de ión cianuro, y complejos menos estables como citratos, oxalatos y, en general, con compuestos orgánicos polihidroxilados, debido a que éstos forman complejos muy estables con el ión ferroso.

6.2.3 Procesos Biológicos

El tratamiento biológico de las aguas residuales se puede realizar en todo tipo de aguas y es generalmente un tratamiento secundario. Tiene como misión la coagulación y eliminación de los sólidos coloidales no sedimentables en la decantación primaria así como la estabilización de la materia orgánica. Esto biológicamente se consigue utilizando una variedad de microorganismos, principalmente bacterias.

En el tratamiento biológico el proceso consiste únicamente en transformar los nutrientes (materia orgánica disuelta) en tejido celular y diversos gases; dado que el tejido celular es ligeramente más pesado que el agua, la separación posterior de éste y el agua se tendrá que hacer por sedimentación y decantación.

En este capítulo se explicaron brevemente los procesos más utilizados hoy en día para el tratamiento de aguas residuales, tanto industriales como municipales, haciendo hincapié en el proceso de precipitación química con sulfato ferroso; esto se debe a que este método es muy económico y a la vez sencillo de llevarse a cabo, además resultó ser eficiente para el tratamiento de las aguas residuales de nuestro proyecto.

6.3 Referencias.

- (1) Sans, Ramón. Ingeniería Ambiental: Contaminación y Tratamientos. Marcombo, España, 1989, Pág. 93 – 117.

Capítulo VII

Desarrollo Experimental

7.1 Etapas Experimentales

1. Condiciones de operación.
2. Elaboración de diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos no iónicos etoxilados.
3. Destintado de papel.
4. Tratamiento de aguas residuales.

7.2 Reactivos

| Función | Nombre | Estructura Química |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Disolvente | Agua | H ₂ O |
| Destintante | Nonil fenol etoxilado de 10 moles | |
| Destintante | Nonil fenol etoxilado de 12 moles | |
| Destintante | Nonil fenol etoxilado de 40 moles | |
| Destintante | FQ - UNAM ¹ | FQ - UNAM |
| Coagulante/ Floculante | Sulfato Ferroso | FeSO ₄ • 7H ₂ O |

¹ FQ-UNAM. Tensoactivo usado como destintante y por motivos de patente no se describe su estructura.

Nonil fenol etoxilados²

CAS No(Chemical Abstracts Service No.): 9016-45-9, 127078-87-0, 26027-38-3

Código U.S. EPA PC: 079005

Código químico CA DPR: 1743, 1397, 3999, 5755

Esta familia de tensoactivos varía en su apariencia dependiendo del número de óxido de etileno en su molécula. Para tensoactivos cuya cadena de oxido de etileno es menor a 30 moles, la apariencia es de líquidos amarillos viscosos o incoloros, con pocos sedimentos y algo de turbidez. Los compuestos cuya cadena de oxido de etileno es mayor, tienen la apariencia de ceras amarillas o blancas que aumentan en dureza con el aumento de los moles de óxido de etileno.

Propiedades físicas (Nonil fenol etoxilado de 10 moles)

Estado físico: Líquido

Punto de fusión: 1°C

Gravedad específica: 1.06

Solubilidad en agua: soluble a 25°C

pH: 6.3 (sol. 10%)

Viscosidad: 240 cp a 25°C

Escala NFPA (National Fire Protection Association):

Salud: 1; Flamabilidad: 1; Reactividad: 0

Estabilidad: Estable bajo condiciones normales

Riesgos a la salud

Sistema endocrino: Sospechosos de afectaciones.

Cancerígenos: No comprobado.

Alteraciones genéticas: No comprobado.

Ingestión: Ligeramente tóxicos.

² http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC82

Contacto con la piel: Ligeramente tóxicos en altas cantidades.

LD50 (Dosis Letal Media):

Vía cutánea en conejos: 2,830 mg/kg.

Vía oral en ratas: 2,590 mg/Kg.

Sulfato ferroso

CAS No.: 7720-78-7 (Anhidro) 7782-63-0 (heptahidratado)

El Sulfato ferroso es una sal en forma de cristales o gránulos de color azul verdoso, no presenta algún olor característico. Se oxida en presencia de aire húmedo formando una capa marrón de sulfato férrico básico. Forma tetrahidratos a 56.6 °C y monohidratos a 65 °C, es soluble en agua pero prácticamente insoluble en alcoholes. Sus soluciones acuosas son oxidadas lentamente por el aire cuando la temperatura es baja, sin embargo se oxida de manera muy rápida a temperaturas elevadas; esta oxidación se incrementa con la alcalinidad o con la exposición a la luz.

Propiedades físicas

| | |
|--------------------------|----------------------------|
| Peso Molecular..... | 151.91 g/mol |
| Densidad..... | 1.897 g/mL (23°C) |
| Solubilidad..... | 48.6g/100mL de agua (50°C) |
| Punto de ebullición..... | >300 °C |
| Punto de Fusión..... | 57°C |

Riesgos a la salud

Inhalación: Causa irritación en el tracto respiratorio. Los principales síntomas pueden ser sofocamiento y tos.

Ingestión: Su toxicidad en pequeñas cantidades es baja, sin embargo en dosis altas puede causar náuseas, vómito y diarrea. Una decoloración rosa de la orina

es un fuerte indicador de envenenamiento de hierro. Dosis más pequeñas son mucho más tóxicas a los niños.

Contacto con la piel: Causa irritación en la piel. Los síntomas más comunes son enrojecimiento, hinchazón y dolor.

Contacto con los ojos: Causa irritación, enrojecimiento y dolor.

Exposición crónica: Envenenamiento por exposiciones severas o crónicas al sulfato ferroso pueden dañar los vasos sanguíneos y el hígado.

7.3 Condiciones de operación

La finalidad de esta etapa es determinar las condiciones experimentales a las cuales se presenta la mayor relación peso/volumen para el sistema papel – solución, en donde la trituración de papel y la agitación sea uniforme (La selección del tipo de propelas es importante para el proceso de reciclaje de papel, las propelas deben ser de corte y el agitador debe ser de alta velocidad), esto favorece el mínimo consumo posible de agua. Para cumplir con esto se podía modificar el diámetro de la propela (Tabla 1), las revoluciones por minuto y la profundidad de la propela en el reactor; variables con alta influencia en el proceso; las revoluciones por minuto se decidió no modificarlas por seguridad y mantener siempre 2000 rpm., en cuanto a los otros dos parámetros la influencia del diámetro de la propela es mucho mayor que el de la profundidad en el reactor, por lo que se decidió sólo modificar el diámetro de la propela y colocar la misma a la mitad del volumen de la solución con respecto a la profundidad.

Material y Equipo

- Reactor enchaquetado de 230 mL. (Diámetro 4.95 cm, Altura 12 cm)
- Probeta de 100 mL.
- Vaso de precipitado de 250 mL.
- Agitador marca Dispermat modelo VMA-GETZMANN GMBH-D-5226 Reichshof.

- Propela tipo turbina (Figura 1) con diferentes diámetros.

| # Propela | Diámetro (mm.) | Ancho de dientes (mm.) |
|-----------|----------------|------------------------|
| 1 | 22 ± 0.5 | 4 ± 0.5 |
| 2 | 28 ± 0.5 | 4 ± 0.5 |
| 3 | 33 ± 0.5 | 6 ± 0.5 |

Tabla 1. Dimensiones de propelas

- Balanza digital marca Deltarange modelo Mettler PM4800, tolerancia $0.01g. \pm 0.005$.
- Controlador de Temperatura marca Orbeco-Hellige modelo 965 – 10 A.
- Termopar de acero inoxidable (10 cm. de longitud).
- Termómetro marca Cole Parmer Instrument Company modelo 747, series 08403, tolerancia $0.1 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.05$.
- Cronómetro.
- Agua destilada.
- Papel periódico.

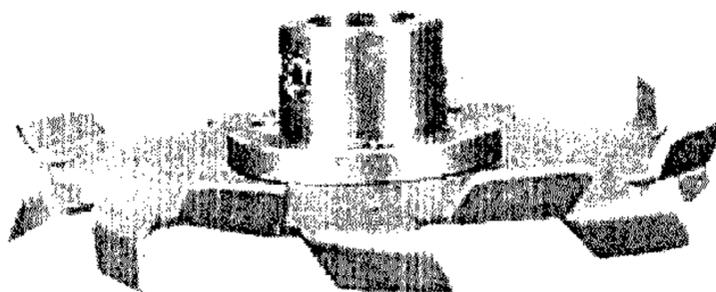


Figura 1. Propela de agitación tipo turbina

Procedimiento

Se coloca la propela en el agitador, posteriormente se introduce al reactor enchaquetado de 230 mL la cantidad de papel requerida según la relación papel – agua que se va a estudiar, al mismo tiempo se agregan 150 mL de agua al reactor, éste se conecta al controlador de temperatura, el cual debe estar a una temperatura de 23°C ; la solución se mantiene en estas condiciones aproximadamente unos cinco minutos para alcanzar un equilibrio de temperatura,

corroborándolo con el termómetro digital en la solución. Ya en equilibrio térmico, se procede a la agitación del sistema durante 20 min., tiempo durante el cual se anotan todas las observaciones del proceso, al final se analiza visualmente la textura de la pasta resultante. El procedimiento se repite para diferentes relaciones papel – agua y posteriormente se repite para otro diámetro de propela.

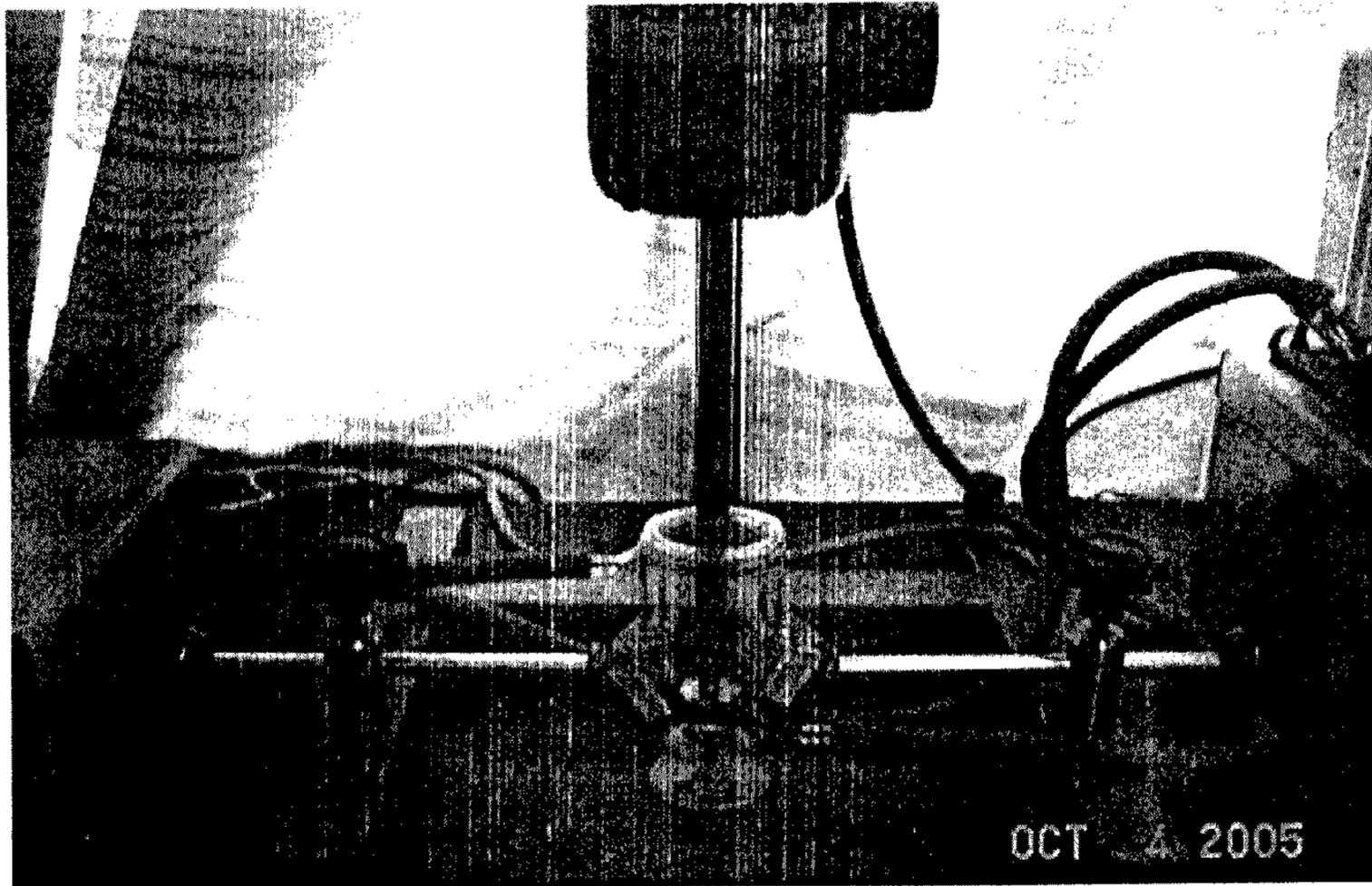


Figura 2. Equipo de agitación.

7.4 Diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos etoxilados

La obtención experimental de los diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos no iónicos - agua se basa en el registro de las temperaturas a las cuales se observa un cambio repentino de apariencia en la solución tensoactivo - agua, este cambio es de una solución translúcida a una solución turbia y opaca, esto se debe a que la solución se separa en dos fases y la solubilización no ocurre por encima de este punto.

Material y equipo

- Vaso de precipitado de 400 mL.
- Matraz Erlenmeyer de 500 mL.
- Tubo de ensaye de vidrio de 25 mL con tapón monohoradado.
- Condensador de vidrio (25 cm. de longitud).
- Agitadores magnéticos.
- Termopar de acero inoxidable (10 cm. de longitud).
- Parrilla eléctrica marca Cole Parmer Instrument Company modelo 4803.
- Balanza digital marca Deltarange modelo Mettler PM4800, tolerancia 0.01g. ± 0.005 .
- Termómetro marca Cole Parmer Instrument Company modelo 747, series 08403, tolerancia $0.1\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.05$.
- Soporte Universal con pinzas de tres dedos.
- Tensoactivos.
- Agua destilada.

Procedimiento

Se preparan las soluciones en peso de tensoactivo – agua; en un matraz Erlenmeyer se pesa la cantidad de tensoactivo y posteriormente se agrega agua hasta alcanzar el peso final de la solución. Las determinaciones de los puntos de enturbiamiento se efectuaron en el tubo de ensaye de vidrio sumergido en un sistema de calentamiento bajo agitación constante; el condensador con recirculación de agua de enfriamiento y el termómetro digital se adaptan con el tapón monohoradado en el tubo.

En el tubo de ensaye se adiciona la mezcla de composición conocida de tensoactivo (0.1 al 0.3%). Se incrementa la temperatura del sistema de

calentamiento y se toma lectura de la temperatura de enturbiamiento, la cuál se presenta cuando la solución tiene un cambio de translúcida a opaca, esta detección se realiza visualmente. El experimento se repite al menos tres veces para cada concentración.

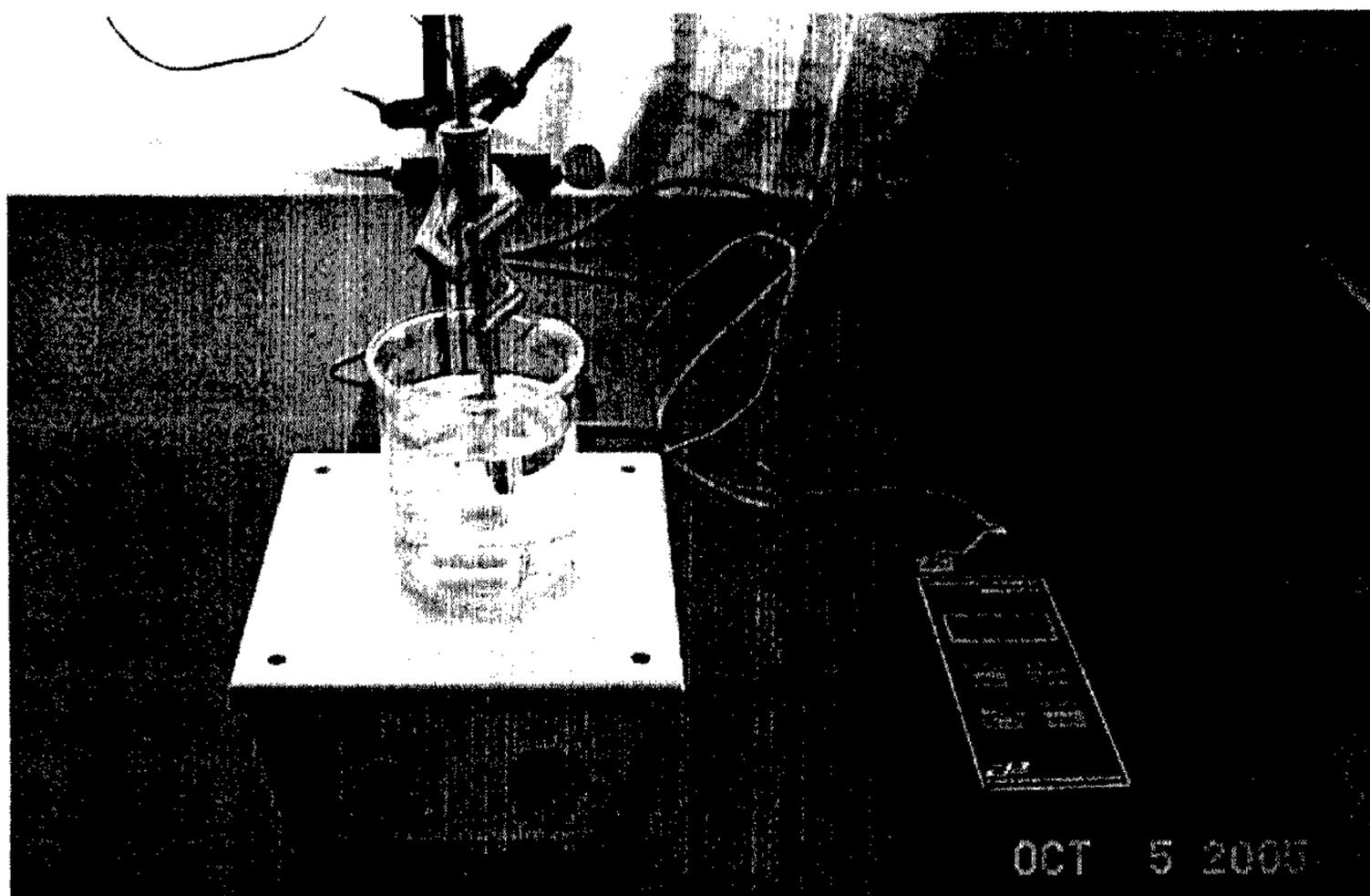


Figura 3. Equipo para la determinación de puntos de enturbiamiento

7.5 Destintado de papel

Esta etapa representa el punto central del trabajo experimental, ya que es aquí donde se podrán ver los efectos en el destintado causado por la modificación del carácter hidrofóbico del tensoactivo, la temperatura y la concentración.

Material y equipo

- Reactor enchaquetado de 230 mL.
- Probeta de 100 mL.

- Vaso de precipitado de 250 mL.
- Agitador marca Dispermat modelo VMA-GETZMANN GMBH-D-5226 Reichshof.
- Propela tipo turbina de 33 mm. de diámetro.
- Balanza digital marca Deltarange modelo Mettler PM4800, tolerancia 0.01g. ± 0.005 .
- Controlador de Temperatura marca Orbeco-Hellige modelo 965 – 10 A.
- Termopar de acero inoxidable (10 cm. de longitud).
- Termómetro marca Cole Parmer Instrument Company modelo 747, series 08403, tolerancia $0.1\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.05$.
- Turbidímetro digital marca Orbeco – Hellige modelo 965 – 10A, tolerancia $\pm 2\%$.
- Coladera.
- Papel filtro Whatman No. 40.
- Cronómetro.
- Agua destilada.
- Tensoactivos.
- Papel periódico.

Procedimiento

Colocar el equipo de destintado en las mejores condiciones de operación (obtenidas en la primera etapa del desarrollo experimental), posteriormente se preparan las soluciones en peso de tensoactivo – agua; se introduce al reactor enchaquetado de 230 mL la cantidad de papel periódico y 150 mL de la solución, el controlador de temperatura se conecta al reactor y se coloca la temperatura de operación bajo estudio; la solución se deja en estas condiciones hasta alcanzar un equilibrio de temperatura en la solución. Ya en equilibrio térmico se procede a la agitación del sistema durante 20 min. Al finalizar el proceso la solución se filtra con una coladera; de las dos fracciones obtenidas, la pulpa de papel se lava con agua y se coloca en una malla para su secado; la solución producto del destintado se

filtra nuevamente con el papel filtro Whatman No. 40, esto con la finalidad de eliminar partículas suspendidas de papel que hayan superado el primer filtrado, por último se mide la turbidez de la solución una hora después de finalizado el proceso de destintado, el uso de un turbidímetro como método de análisis se debe a que el principio en el que se basa este aparato es en medir la cantidad de luz que es refractada por partículas suspendidas en una solución, mientras mayor es la cantidad de partículas suspendidas, la cantidad de luz refractada aumenta y por lo tanto la turbidez medida es mayor, en el agua resultante del proceso de destintado, la tinta es una partícula sólida y por lo tanto se encuentra en suspensión en la solución; esta técnica analítica de medición permite evaluar la cantidad de tinta que fue desprendida de la superficie de papel, y mientras mayor sea la turbidez medida significará que en esas condiciones el proceso de destintado de papel se ve favorecido.

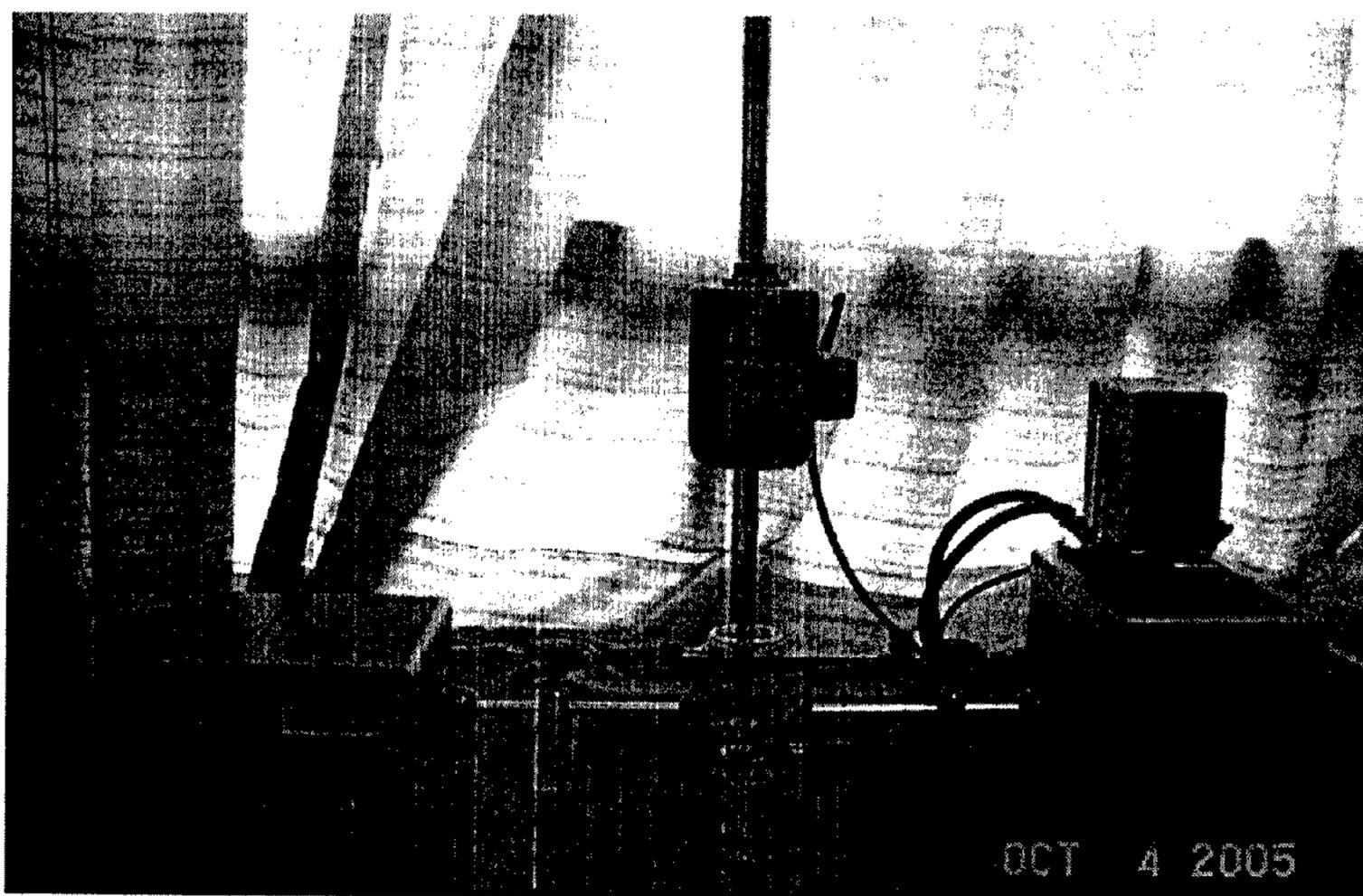


Figura 4. Equipo de destintado

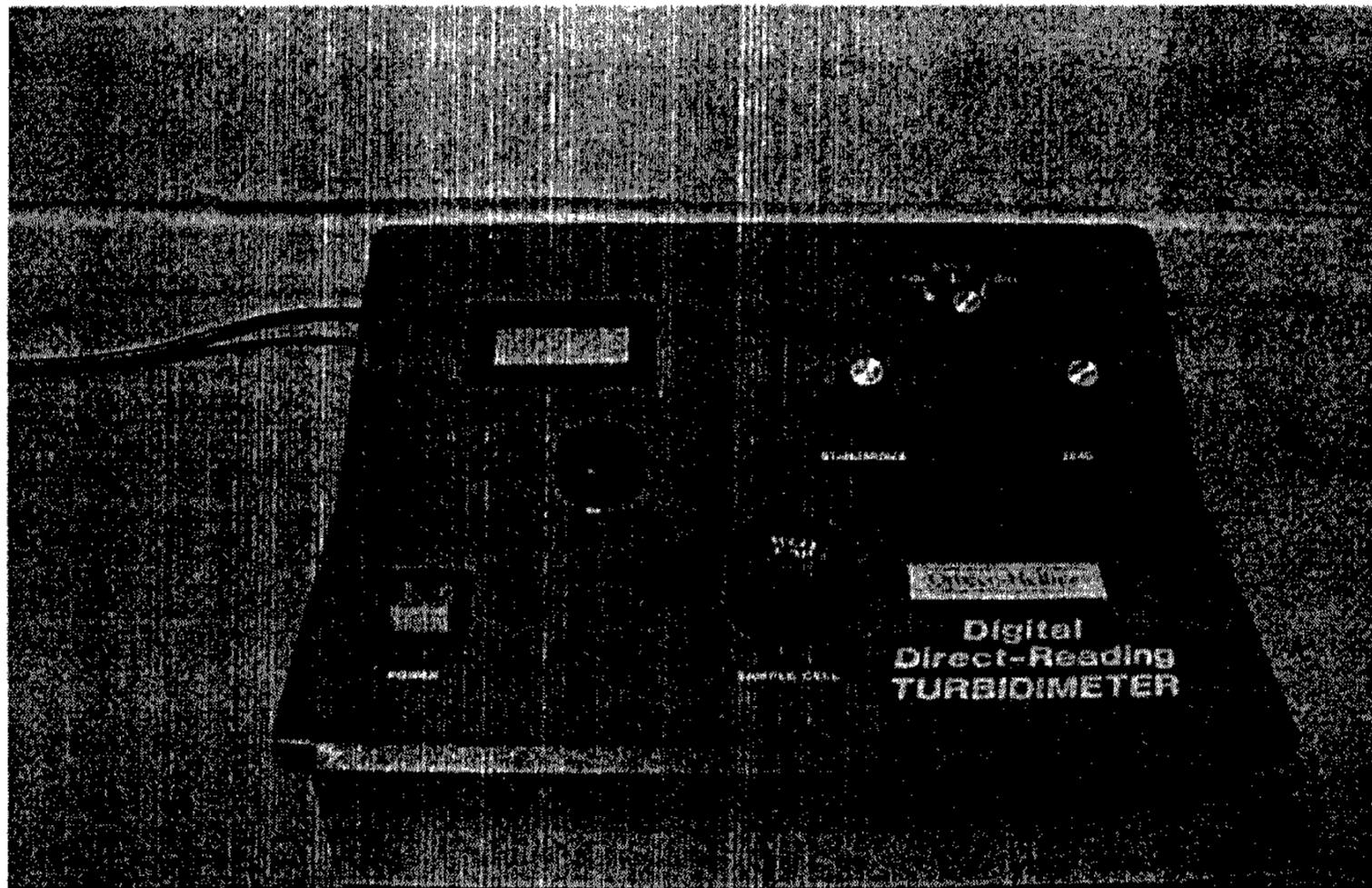


Figura 5. Turbidímetro digital marca Orbeco – Hellige modelo 965 – 10A

7.6 Tratamiento de aguas residuales

Para completar el proyecto del reciclaje de papel por destintado fue seleccionado un método sencillo y barato para el tratamiento de las aguas residuales producidas; la precipitación química con sulfato ferroso y sulfato de aluminio, son procesos que no necesitan equipos complejos o caros y cumplen con la sencillez requerida.

Material y equipo

- Probeta de 100 mL.
- Vasos de precipitado de 250 mL.

- Balanza digital marca Deltarange modelo Mettler PM4800, tolerancia 0.01g. ± 0.005 .
- Turbidímetro digital marca Orbeco – Hellige modelo 965 – 10A, tolerancia $\pm 2\%$ del dato medido.
- Papel filtro Whatman No. 40.
- Espátula.
- Cronómetro.
- Sulfato ferroso grado técnico.
- Sulfato de aluminio grado técnico.
- Hidróxido de sodio grado analítico.

Procedimiento

Se toman 100 mL de la solución residual del proceso de destintado (solución a la cual se le determinó su turbidez) y se colocan en un vaso de precipitado, se agrega la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio necesaria para la reacción, dado que la reacción debe ser en medio alcalino; se añade el sulfato ferroso o el sulfato de aluminio y se agita la solución por aproximadamente 25 minutos, al final del proceso, se filtra la solución con papel filtro Whatman No. 40 y se mide la turbidez final. Se repite el proceso para diferentes cantidades de la sal, es importante mencionar que para cada condición de tratamiento el experimento se debe repetir al menos dos o tres veces.

Capítulo VIII

Resultados y Discusión

8.1 Condiciones de operación

La agitación puede ser definida como "El mezclado de dos o más porciones diferentes de un material, resultante de alcanzar un nivel de uniformidad, tanto física como química, en el producto final"¹. En el proceso de reciclaje de papel la agitación no está definida en estos términos, en este proceso una trituración homogénea del papel es lo que determina la eficiencia de la agitación, por lo que el tipo de propelas que pueden ser utilizadas están limitadas a las que son de corte.

La calidad de la agitación fue determinada por los siguientes parámetros: la cantidad de papel no triturado al final de la agitación y la ausencia de zonas con agitación incipiente durante el tiempo de operación (20 minutos).

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos para los diferentes diámetros y las diferentes relaciones papel/agua. El parámetro "A" es el referente a la calidad del triturado de papel; este parámetro es satisfactorio cuando al final del proceso no hay presencia de papel sin triturar y no es satisfactorio en caso contrario, el parámetro "B" se refiere a la homogeneidad de la agitación; la presencia de zonas sin agitación implica que el parámetro no se cumpla. El símbolo (✓) denota que para ese diámetro de propela y esa relación papel/agua el parámetro de análisis en estudio fue satisfactorio; por el contrario, el símbolo (X) se refiere a que el parámetro en estudio no fue satisfactorio para esas condiciones de operación. La obtención de la tabla 1 fue partiendo de las relaciones papel/agua más bajas,

¹(Holland, 1995)

cuando se alcanzaba alguna relación papel/agua en la cual alguno de los dos parámetros ya no se cumplía, se proseguía con un diámetro de propela diferente.

A: Trituración de papel

B: Agitación uniforme en todo el reactor

| Relación papel/ agua (g/cm ³) | Propela 1 Φ= 22 mm. | | Propela 2 Φ= 28 mm. | | Propela 3 Φ= 33 mm. | |
|--|------------------------|---|------------------------|---|------------------------|---|
| | A | B | A | B | A | B |
| 0.02 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0.033 | X | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0.047 | - | - | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0.06 | - | - | X | X | ✓ | ✓ |
| 0.067 | - | - | - | - | X | X |

Tabla 1. Proceso de agitación

El aumento de la masa de papel en la solución se reflejó en un aumento de la viscosidad de la pasta; este aumento de viscosidad implica que el proceso de trituración se dificulta debido a las fricciones de arrastre existentes entre las fibras de papel. El aumento en el diámetro de la propela permitió disminuir estos efectos, siendo la propela de mayor diámetro (propela #3, Φ= 33 mm.) la que alcanzó la mayor cantidad de papel en solución junto con una agitación completa y homogénea. Las condiciones recomendadas de operación son:

1. Propela Utilizada: # 3 (Φ= 33 mm.)
2. Volumen de agua: 150 ml
3. Profundidad de la propela en el reactor: 8 cm.
4. Velocidad de giro: 2000 rpm.
5. Tiempo de proceso: 20 min.
6. Masa de papel: 9 g
7. Relación papel – solución : 0.06 g/ cm³

Bajo estas condiciones de operación, es posible calcular la velocidad de giro de la punta del agitador (u_T), la cual de acuerdo a una escala reportada en la literatura sobre tanques agitados (tabla 2)¹, proporciona el tipo de agitación presente en el reactor.

| |
|-----------------------------------|
| De 2.5 a 3.3 m/s agitación baja. |
| De 3.3 a 4.1 m/s agitación media. |
| De 4.1 a 5.6 m/s agitación alta. |

Tabla 2. Escala de agitación

Calculo de u_T :

$$u_T = \pi D_A N$$

$$D_A = 33mm = 0.033m$$

$$N = 2000rpm = 33.3rps$$

$$u_T = \pi(0.033m)(33.3rps)$$

$$u_T = 3.5m/s$$

La agitación dentro del reactor es una agitación media.

8.2 Diagramas de equilibrio de fases para tensoactivos etoxilados

El diagrama de equilibrio de fases para un sistema binario agua – tensoactivo no iónico etoxilado, es la base para definir las condiciones de composición y temperatura donde coexisten dos o más fases. Si se sitúa el sistema agua – tensoactivo en las vecindades de la temperatura crítica de solubilidad inferior se garantiza una mayor actividad superficial de la molécula de tensoactivo y por lo tanto una mayor disminución en la tensión superficial.

¹ (Holland, 1995)

En las familias homólogas de tensoactivos no iónicos etoxilados como los nonil fenol etoxilados, el número de moles de óxido de etileno presentes en la molécula determina el comportamiento de la curva de puntos de enturbiamiento; a mayor número de moles de óxido de etileno la solubilidad del tensoactivo aumenta y la temperatura de segregación se incrementa, esto se debe a que la formación de puentes de hidrógeno entre la parte hidrofílica del tensoactivo y el agua es mayor.

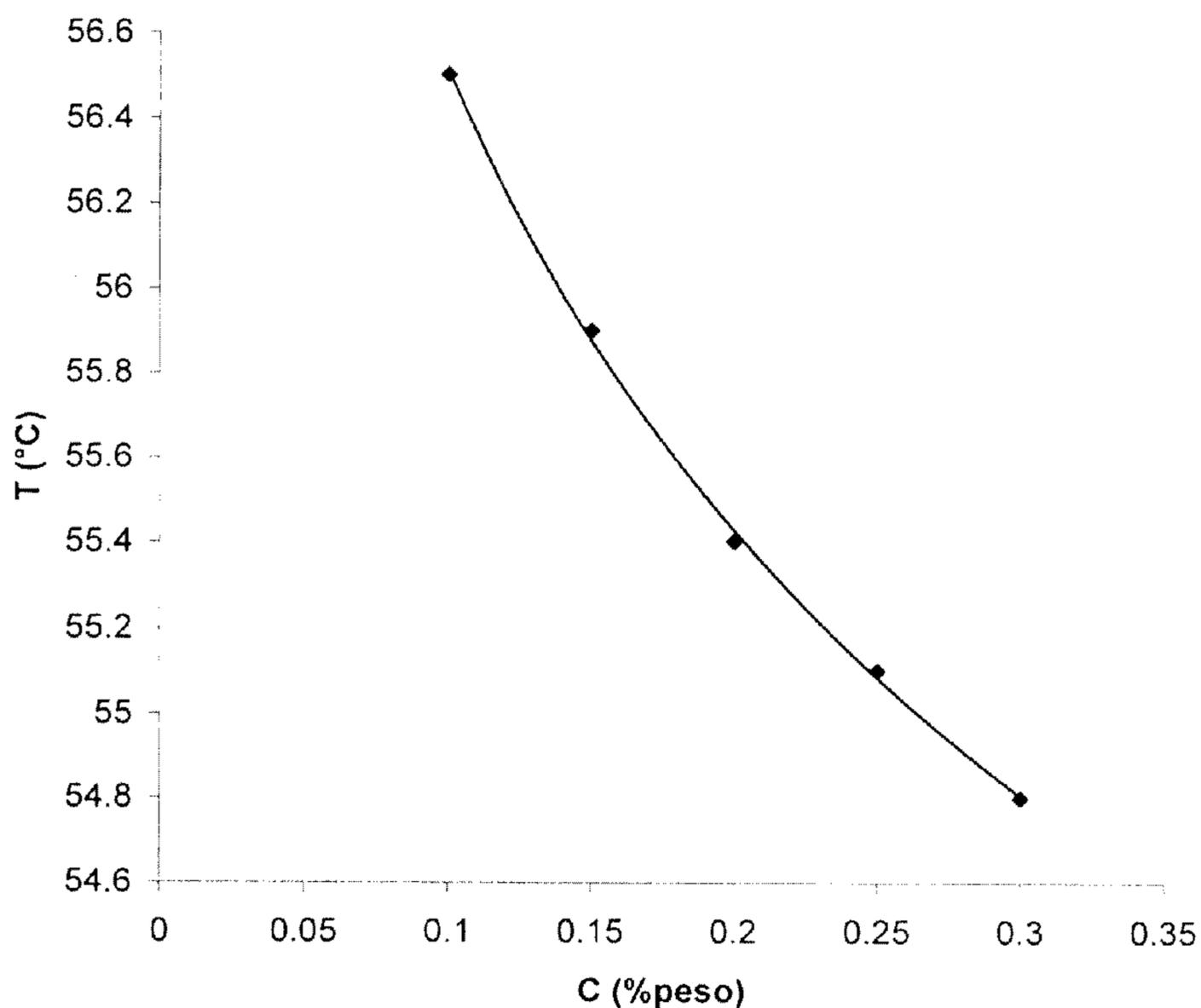
En el destintado se utilizaron cuatro tensoactivos no iónicos etoxilados, sin embargo sólo se pudieron calcular tres curvas de enturbiamiento, esto se debe a que la curva para el nonil fenol etoxilado de 40 moles se encuentra por arriba de los 100 °C. Los diagramas de equilibrio de fases obtenidos para los diferentes agentes destintantes se presentan a continuación:

Nonil fenol – 10 mol

El comportamiento encontrado para este tensoactivo corresponde a una disminución de la temperatura de enturbiamiento con el aumento de la concentración de tensoactivo (Gráfica 1), este comportamiento se debe a que las concentraciones en las que se calcularon los puntos de enturbiamiento (0.1% al 0.3% en peso) para este tensoactivo, se encuentran por debajo de la concentración correspondiente al punto crítico de solubilidad inferior, reportado cercano al 5% en peso.

| Concentración (%peso) | T _{enturbiamiento} (°C) |
|-----------------------|----------------------------------|
| 0.1 | 56.5 ± 0.5 |
| 0.15 | 55.9 ± 0.3 |
| 0.2 | 55.4 ± 0.6 |
| 0.25 | 55.1 ± 0.2 |
| 0.3 | 54.8 ± 0.4 |

Tabla 3. Puntos de enturbiamiento sistema NF-10 – agua



Grá

Gráfica 1. Curva de enturbiamiento para el destintante NF - 10 y agua

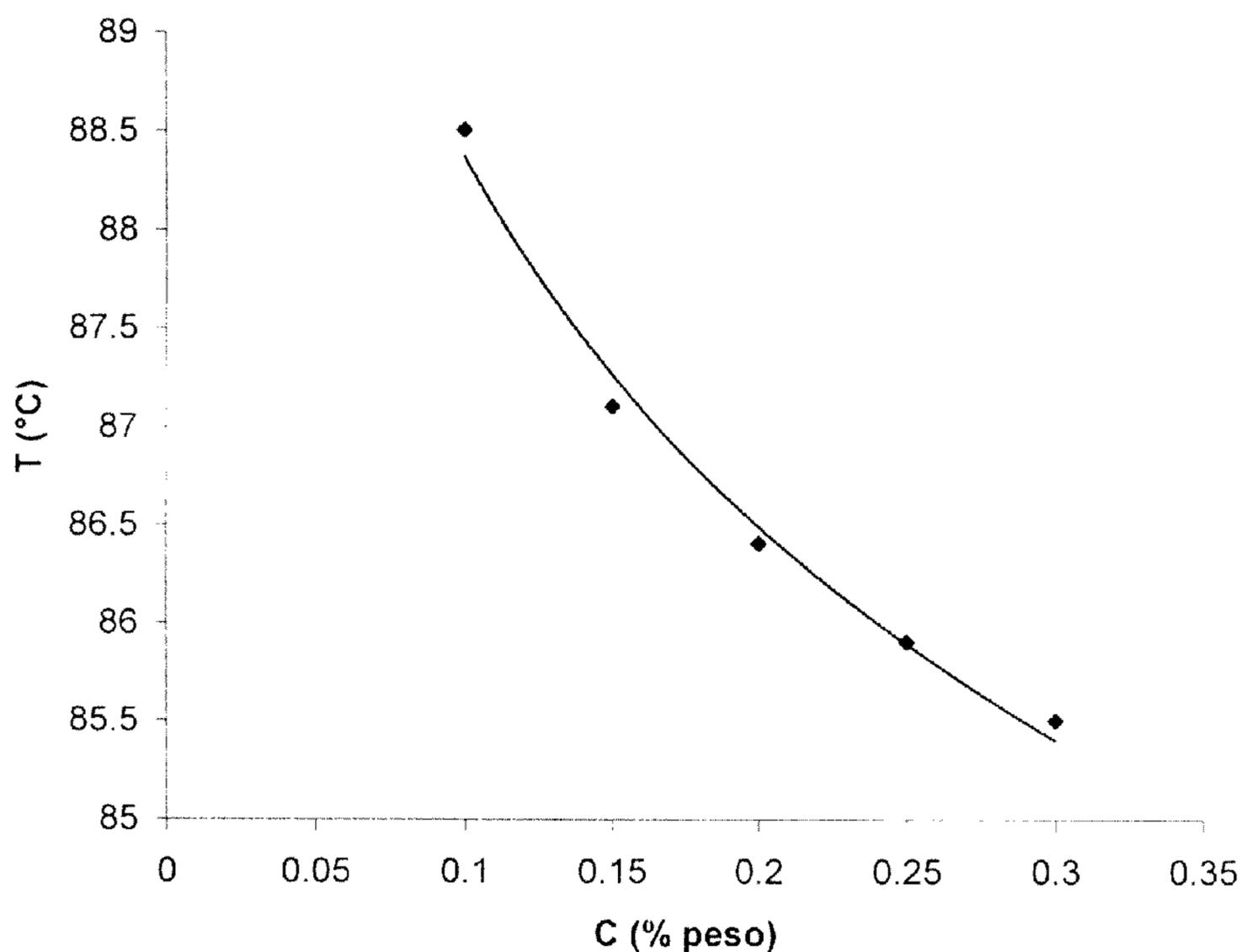
Nonil fenol - 12 mol

El comportamiento del nonil fenol de doce moles fue prácticamente el mismo que se encontró con el nonil fenol de diez moles, esta igualdad de comportamientos se debe a que ambos tensoactivos pertenecen a la misma familia homóloga y a que las concentraciones de estudio para ambos, están por debajo de la concentración correspondiente al punto crítico de solubilidad inferior; la única diferencia existente

entre el diagrama de equilibrio de fases para el nonil fenol de diez moles y el diagrama de equilibrio de fases para el nonil fenol de doce moles es el valor de la temperatura de enturbiamiento, para el nonil fenol de doce moles la temperatura en la que ocurre la segregación es mayor (Gráfica 2).

| Concentración (%peso) | T _{enturbiamiento} (°C) |
|-----------------------|----------------------------------|
| 0.1 | 88.5 ± 0.8 |
| 0.15 | 87.1 ± 0.7 |
| 0.2 | 86.4 ± 0.8 |
| 0.25 | 85.9 ± 0.5 |
| 0.3 | 85.5 ± 0.8 |

Tabla 4. Puntos de enturbiamiento sistema NF-12 - agua



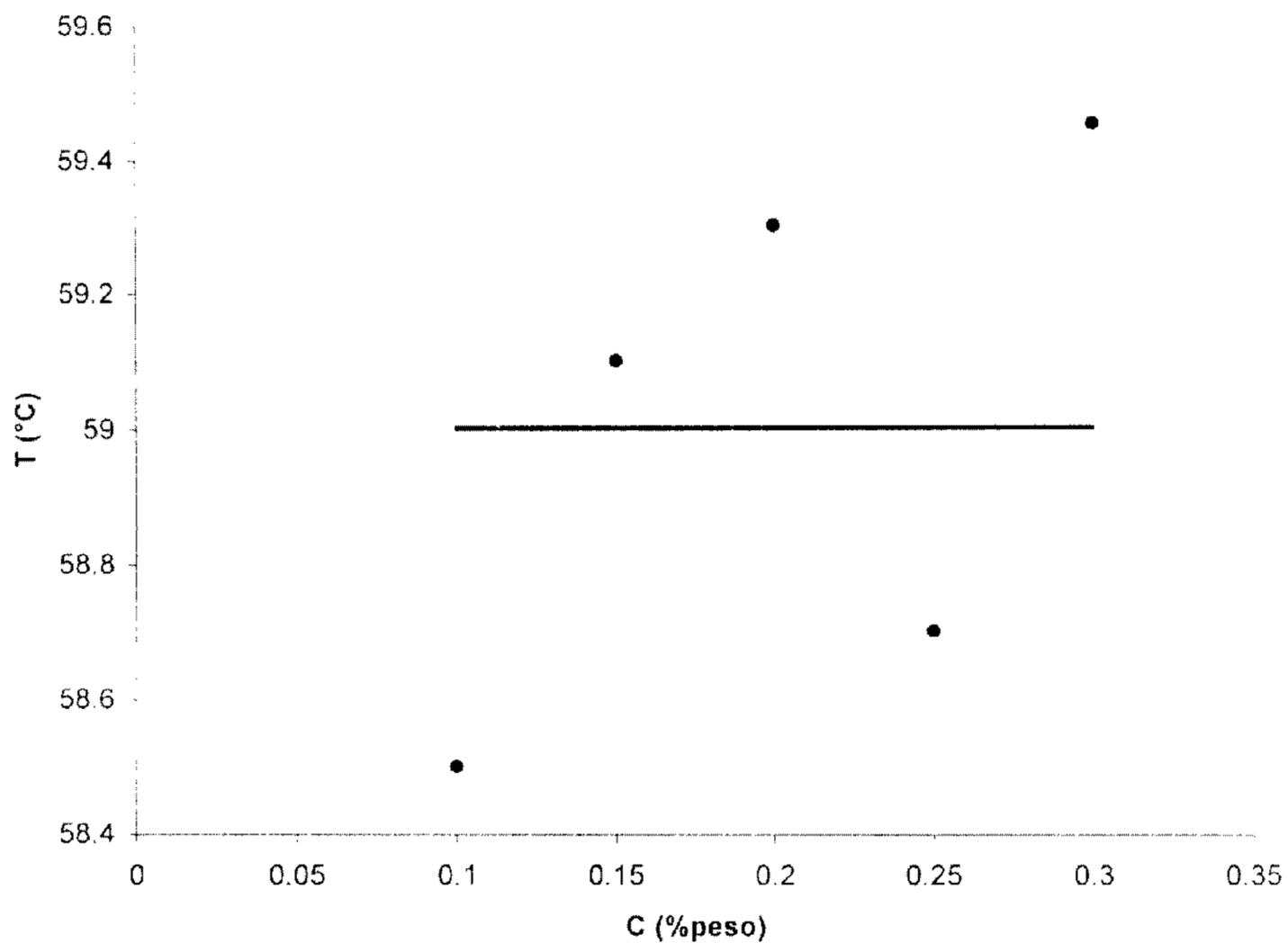
Gráfica 2. Curva de enturbiamiento para el destintante NF - 12 y agua

FQ – UNAM

Para el caso del tensoactivo FQ – UNAM, no se encontró una variación significativa en la temperatura de enturbiamiento para las concentraciones bajo estudio, por lo cual se consideró que en este ámbito de concentraciones, la temperatura de enturbiamiento no es función de la concentración, tomando como temperatura de enturbiamiento el valor promedio, correspondiente a 59°C (Gráfica 3).

| Concentración (%peso) | T _{enturbiamiento} (°C) |
|-----------------------|----------------------------------|
| 0.1 | 58.5 ± 0.4 |
| 0.15 | 59.1 ± 0.3 |
| 0.2 | 59.3 ± 0.5 |
| 0.25 | 58.7 ± 0.3 |
| 0.3 | 59.5 ± 0.6 |

Tabla 5. Puntos de enturbiamiento sistema FQ – UNAM - agua



Gráfica 3. Curva de enturbiamiento para el destintante FQ – UNAM y agua

Grá

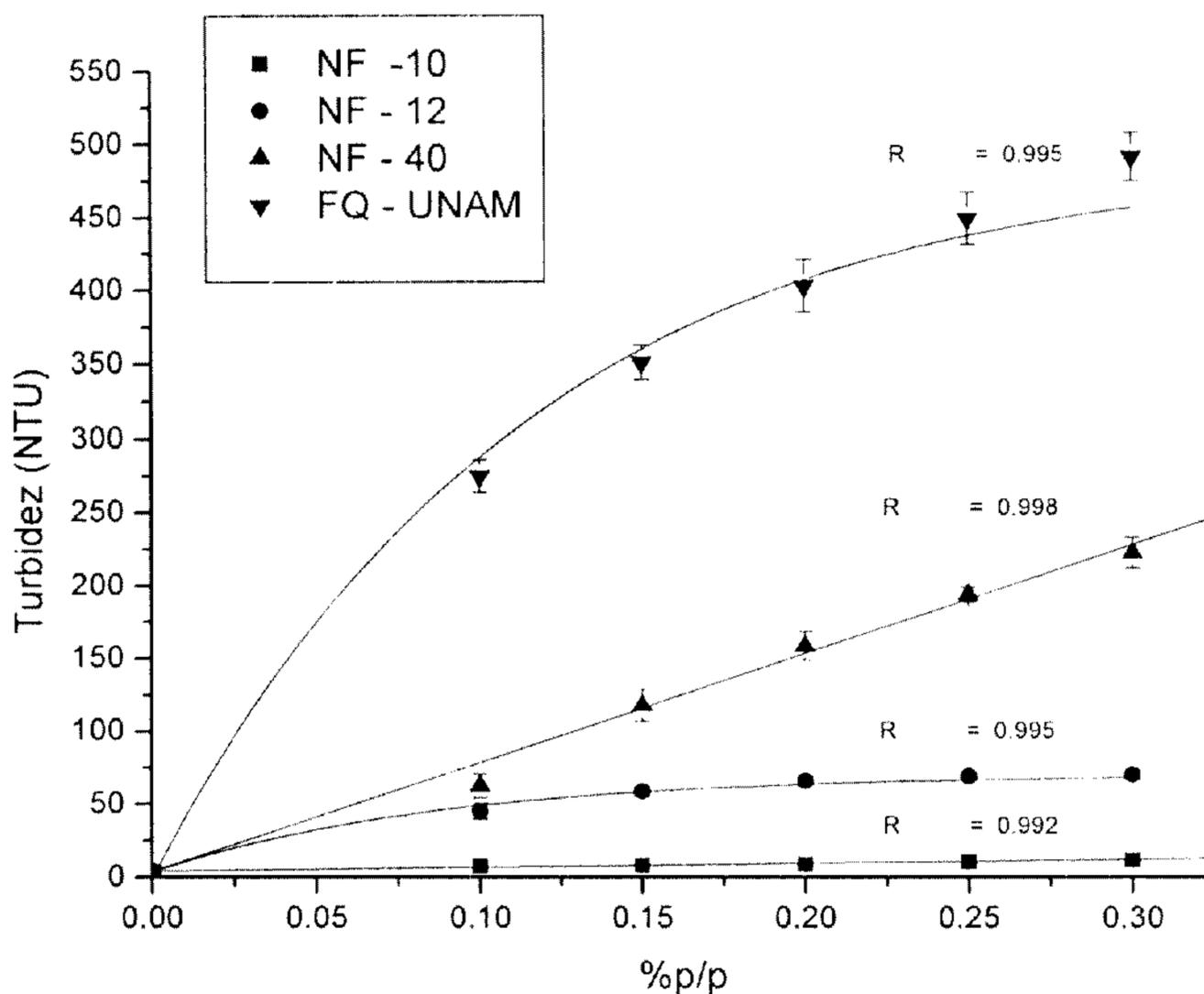
8.3 Destintado de papel

Efecto de la concentración

La concentración del tensoactivo en la solución es una de las variables que se espera tenga un efecto importante en el destintado y por ende fue una variable de estudio, los resultados muestran que mayores concentraciones de destintante mejoran el destintado (Gráfica 4), sin embargo un aumento sustancial en la concentración significa un aumento en la economía del proceso, este balance fue uno de los factores más importantes del proyecto, ya que se buscaba que el mismo fuera económico, por lo que este aumento de concentración se limitó a concentraciones muy bajas (0.1 al 0.3% peso) y buscar otras variables que permitieran un aumento en la eficiencia del proceso de destintado sin aumentar la concentración. La razón de por qué mejora el destintado es debido a que al aumentar la concentración, la cantidad de tensoactivo en solución se incrementa, de esta manera las interacciones entre el destintante y la partícula de tinta en la superficie son mayores.

| Concentración (%p/p) | Turbidez (NTU) | | | |
|-------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|
| | NF - 10 | NF - 12 | NF - 40 | FQ -UNAM |
| 0 | 4.1 ± 0.1 | 4.1 ± 0.1 | 4.1 ± 0.1 | 4.1 ± 0.1 |
| 0.1 | 7.6 ± 0.3 | 45 ± 6 | 62 ± 8 | 275 ± 11 |
| 0.15 | 8.3 ± 0.5 | 58 ± 3 | 117 ± 11 | 351 ± 12 |
| 0.2 | 8.7 ± 1.0 | 66 ± 3 | 158 ± 10 | 402 ± 18 |
| 0.25 | 10.7 ± 0.4 | 69 ± 2 | 193 ± 5 | 448 ± 18 |
| 0.3 | 11.5 ± 0.6 | 70 ± 3 | 221 ± 11 | 490 ± 17 |

Tabla 6. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 23°C



Gráfica 4. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 23°C

Efecto de la temperatura

La variable bajo estudio en este punto es la temperatura de operación del reactor, el comportamiento mostrado por cada sistema agua/destintante a una concentración fija presenta la misma tendencia, a mayor temperatura la capacidad del destintado se incrementa; este comportamiento se estudio únicamente hasta valores de temperatura cercanos a la temperatura de enturbiamiento para las condiciones de concentración y sistema agua/tensoactivo correspondientes, por lo que a temperaturas mayores a la del punto de enturbiamiento no se sabe si el comportamiento del destintado continúe siendo el mismo.

Este comportamiento ocurre debido a que al incrementar la energía térmica del sistema, los puentes de hidrógeno entre el agua y la parte hidrofílica del tensoactivo tienden a desaparecer (especialmente en moléculas con alto contenido de oxido de etileno (OE)) incrementándose la hidrofobicidad de la molécula, provocando un abatimiento de la tensión superficial. Al aumentar el contenido de OE en la molécula, mayor será el abatimiento en la tensión superficial provocado por el incremento en la temperatura; el aumento en la actividad superficial del tensoactivo, favorece la interacción entre las partículas de tinta y el agente destintante.

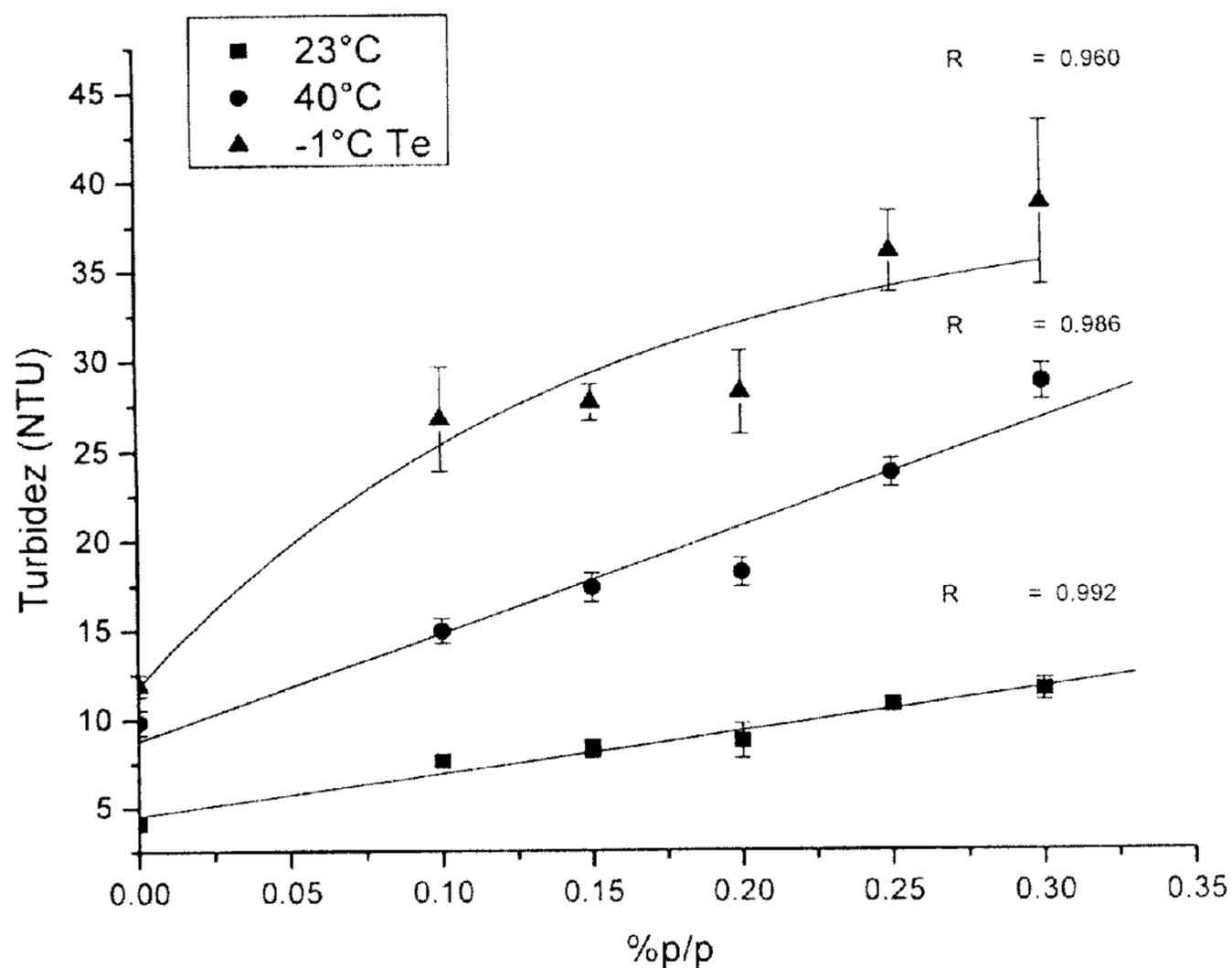
Nonil fenol – 10

El nonil fenol de 10 moles es el agente destintante más hidrofóbico que se utilizó, los resultados obtenidos muestran que la capacidad de destintado aumenta conforme aumenta la concentración y la temperatura, sin embargo este aumento no es significativo para este destintante (Tabla 7, Gráfica 4).

| Concentración (%p/p) | Temperatura | | |
|-------------------------|----------------|------------|----------------------------------|
| | 23 °C | 40 °C | -1°C T _{Enturbiamiento} |
| | Turbidez (NTU) | | |
| 0 | 4.1 ± 0.1 | 9.9 ± 0.7 | 11.9 ± 0.6 |
| 0.1 | 7.6 ± 0.3 | 14.9 ± 0.7 | 27 ± 3 |
| 0.15 | 8.3 ± 0.5 | 17.3 ± 0.8 | 28 ± 1 |
| 0.2 | 8.7 ± 1.0 | 18.1 ± 0.8 | 28 ± 2 |
| 0.25 | 10.7 ± 0.4 | 23.6 ± 0.8 | 36 ± 2 |
| 0.3 | 11.5 ± 0.6 | 28.6 ± 1.0 | 39 ± 5 |

Tabla 7. Destintado de papel para el tensoactivo NF -10 a diferentes temperaturas²

² Si se desea conocer la temperatura de operación del reactor en caso de que esta sea un grado por debajo de la temperatura de enturbiamiento, dirigirse a la sección 8.2 del capítulo VIII, lugar donde se encuentran reportadas las temperaturas de enturbiamiento para los sistemas tensoactivo/agua y las concentraciones bajo estudio.



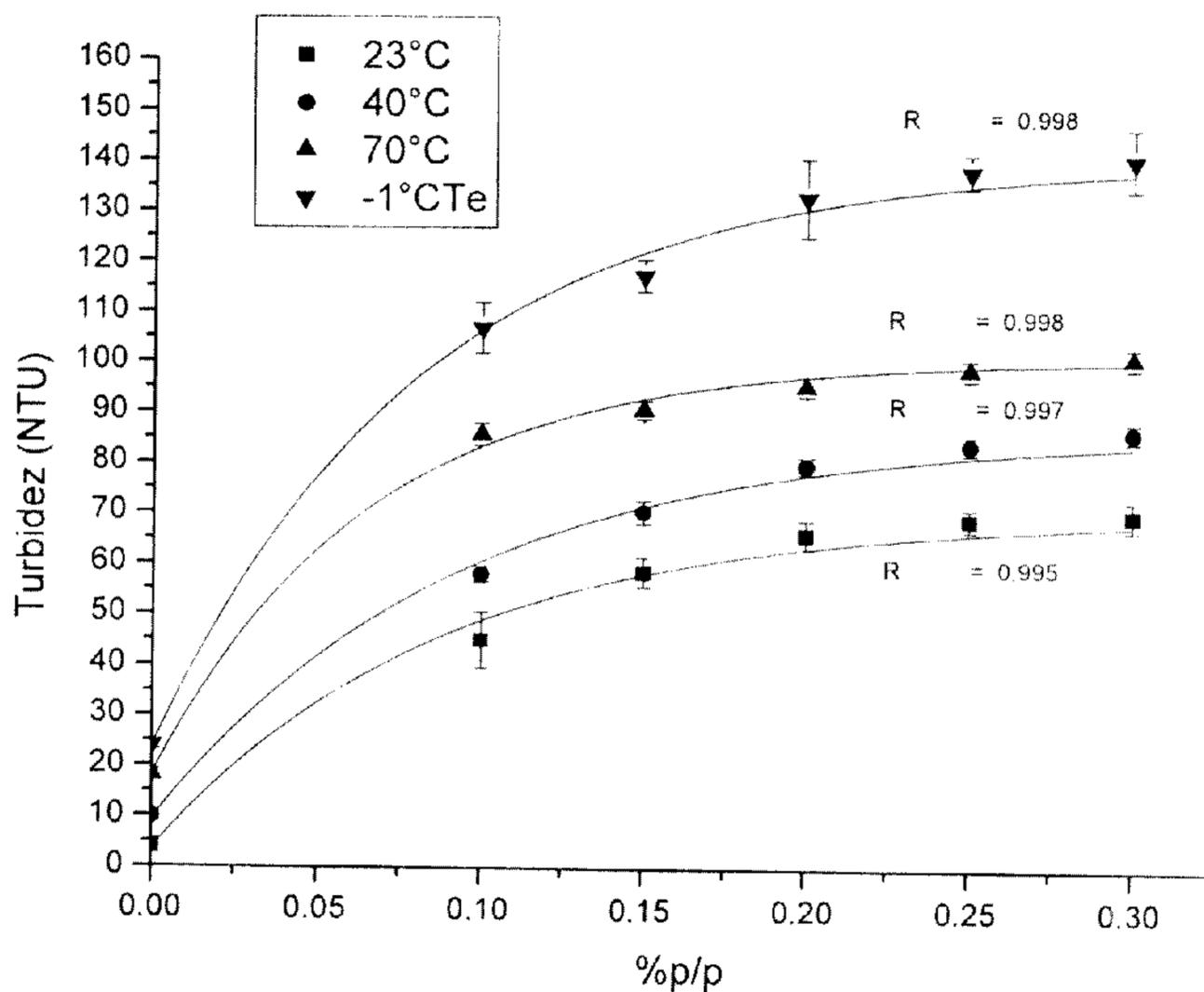
Gráfica 4. Destintado de papel para el tensoactivo NF -10 a diferentes temperaturas

Nonil fenol – 12

El uso del nonil fenol de 12 moles como destintante representó un aumento en la eficiencia del proceso de destintado; los resultados obtenidos muestran que la capacidad de destintado aumenta si la concentración y la temperatura se incrementan, siendo esta última la que tiene mayor efecto en la eficiencia (Tabla 8, Gráfica 5).

| Concentración (%p/p) | Temperatura | | | |
|-------------------------|----------------|-----------|---------|---------------------|
| | 23 °C | 40 °C | 70 °C | -1°C T _E |
| | Turbidez (NTU) | | | |
| 0 | 4.1 ± 0.1 | 9.9 ± 0.7 | 18 ± 1 | 24 ± 1 |
| 0.1 | 45 ± 6 | 58 ± 2 | 86 ± 2 | 107 ± 5 |
| 0.15 | 58 ± 3 | 70 ± 2 | 91 ± 2 | 117 ± 3 |
| 0.2 | 66 ± 3 | 80 ± 2 | 95 ± 2 | 133 ± 8 |
| 0.25 | 69 ± 2 | 84 ± 2 | 99 ± 2 | 138 ± 3 |
| 0.3 | 70 ± 3 | 86 ± 2 | 101 ± 2 | 140 ± 6 |

Tabla 8. Destintado de papel para el tensoactivo NF -12 a diferentes temperaturas



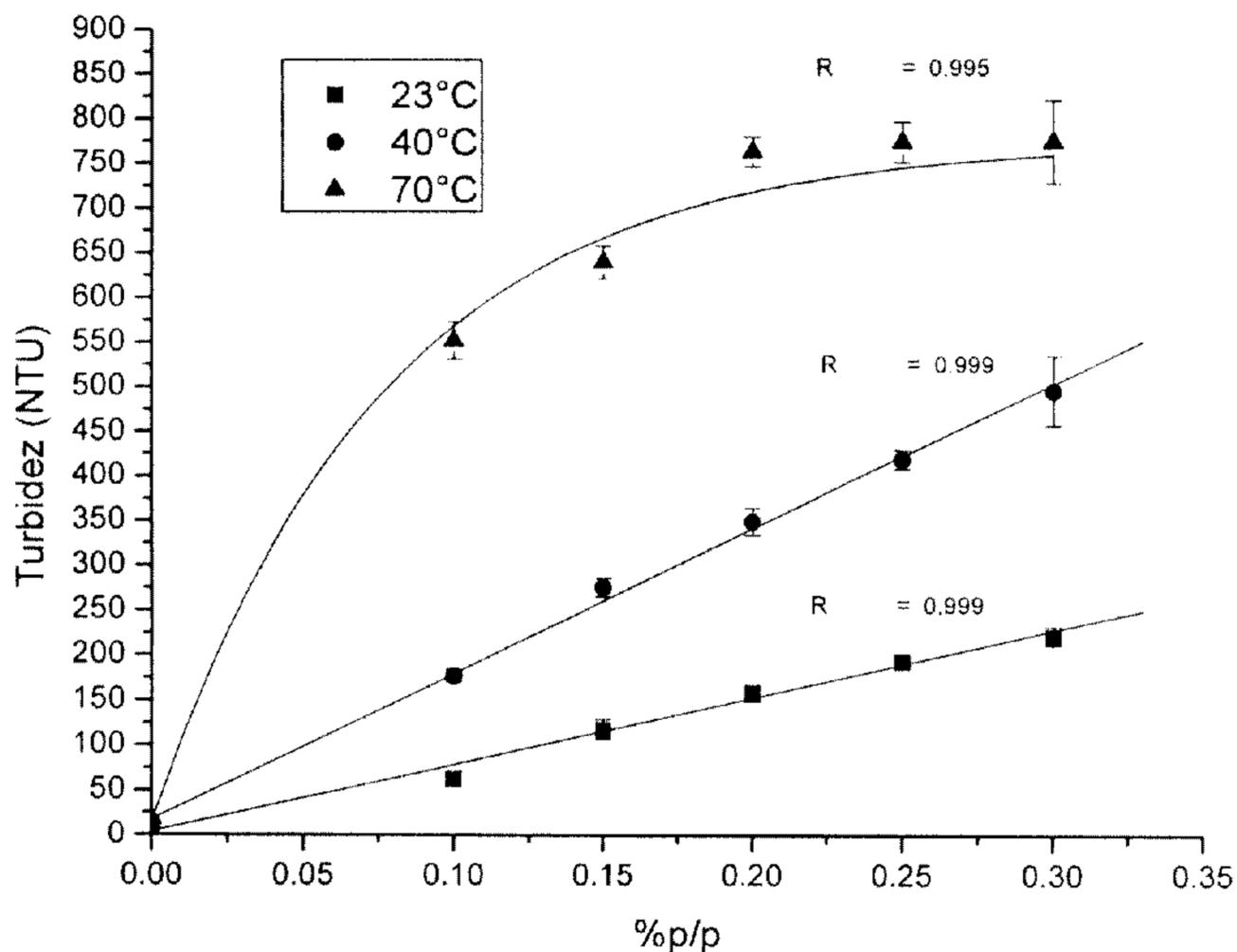
Gráfica 5. Destintado de papel para el tensoactivo NF -12 a diferentes temperaturas

Nonil fenol – 40

El uso del nonil fenol de 40 moles como destintante significo un aumento considerable en la eficiencia del destintado, logrando pasar de una turbidez de 101 NTU a 70° con el nonil fenol de 12 moles, a una turbidez de 774 NTU a la misma temperatura, el comportamiento presentado por este destintante fue el mismo que se encontró para los casos anteriores, el destintado es más eficiente con el aumento de la temperatura y la concentración; se logró observar que el efecto térmico es más determinante en la eficiencia del destintado que el aumento de la concentración. (Tabla 9, Gráfica 6).

| Concentración (%p/p) | Temperatura | | |
|-------------------------|----------------|-----------|----------|
| | 23 °C | 40 °C | 70 °C |
| | Turbidez (NTU) | | |
| 0 | 4.1 ± 0.1 | 9.9 ± 0.7 | 18 ± 1 |
| 0.1 | 62 ± 8 | 177 ± 7 | 552 ± 21 |
| 0.15 | 117 ± 11 | 275 ± 10 | 639 ± 18 |
| 0.2 | 158 ± 10 | 348 ± 15 | 763 ± 17 |
| 0.25 | 193 ± 5 | 417 ± 11 | 774 ± 23 |
| 0.3 | 221 ± 11 | 495 ± 39 | 774 ± 47 |

Tabla 9. Destintado de papel para el tensoactivo NF - 40 a diferentes temperaturas



Gráfica 6. Destintado de papel para el tensoactivo NF - 40 a diferentes temperaturas

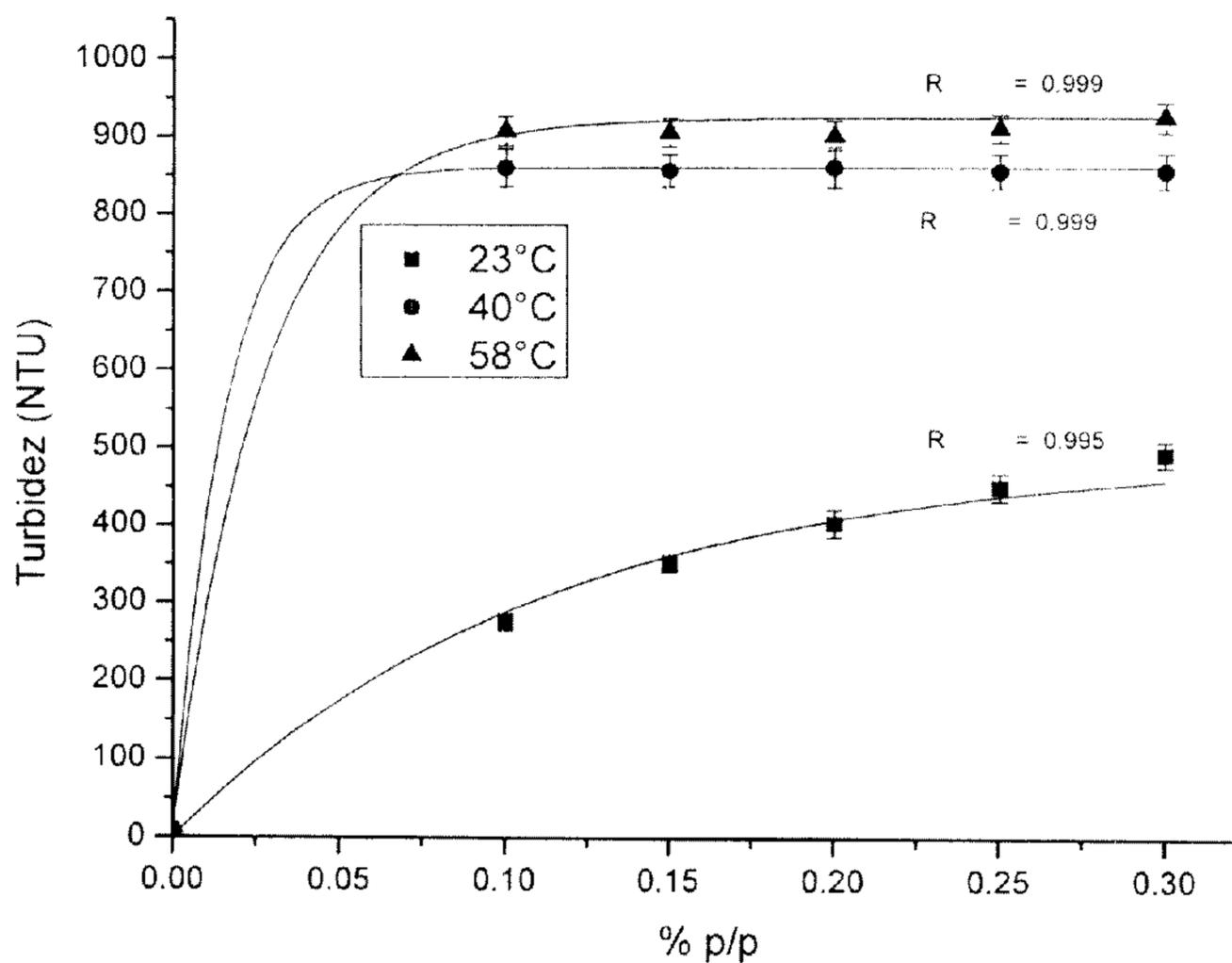
FQ – UNAM

Los resultados obtenidos para el destintante FQ – UNAM muestran la eficiencia más alta para el destintado, el comportamiento observado es el mismo comportamiento que presentaron los tres destintantes anteriores refiriéndonos a la temperatura, a mayor temperatura mayor eficiencia, sin embargo la concentración ya no representa un aumento significativo en el destintado, a temperaturas elevadas incluso no lo afecta; esto indica que existe una concentración a partir de la cual la capacidad de destintado es constante y por tanto una variable independiente de la concentración (Tabla 10, Gráfica 7). Esto se puede deber a que la capacidad de remoción del tensoactivo ya no puede ser mayor, se presenta cuando las fuerzas de atracción de la tinta a la pulpa son mayores a la fuerzas propias del proceso de detergencia, o que la cantidad de tinta que puede ser

removida tiene un limite, el cual esta determinado por la cantidad de tinta presente en la muestra de papel.

| Concentración (%p/p) | Temperatura | | |
|-------------------------|----------------|-----------|------------|
| | 23°C | 40°C | 58°C |
| | Turbidez (NTU) | | |
| 0 | 4.1 ± 0.1 | 9.9 ± 0.7 | 11.9 ± 0.6 |
| 0.1 | 275 ± 11 | 859 ± 25 | 907 ± 19 |
| 0.15 | 351 ± 12 | 856 ± 21 | 905 ± 19 |
| 0.2 | 402 ± 18 | 860 ± 26 | 901 ± 19 |
| 0.25 | 448 ± 18 | 855 ± 22 | 910 ± 18 |
| 0.3 | 490 ± 17 | 855 ± 22 | 924 ± 19 |

Tabla 10. Destintado de papel para el tensoactivo FQ – UNAM a diferentes temperaturas



Gráfica 7. Destintado de papel para el tensoactivo FQ – UNAM a diferentes temperaturas

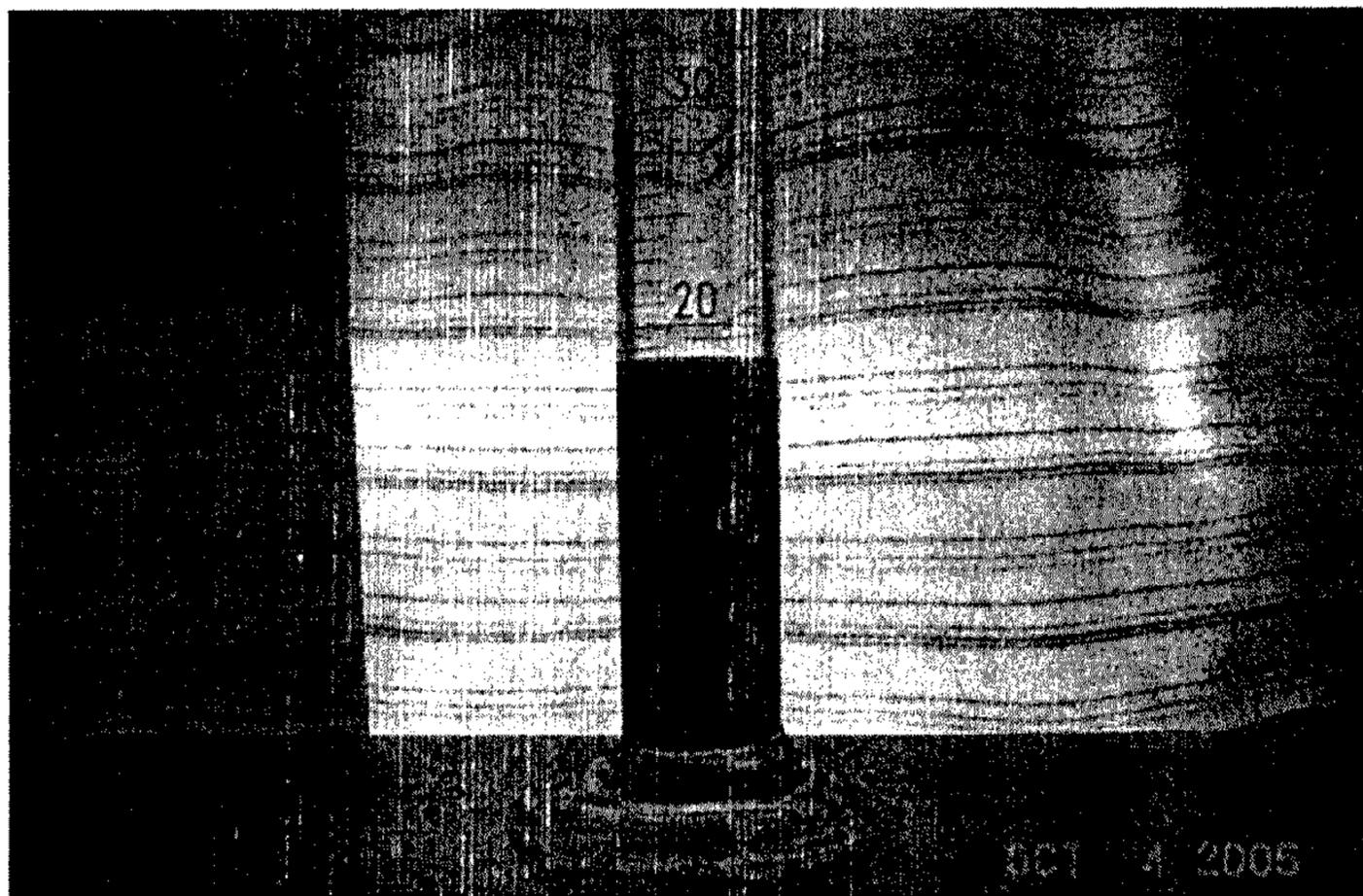


Figura 1. Aspecto del extracto acuoso posterior al proceso de destintado
(FQ -UNAM al 0.3%p/p a 58°C)

Efecto del número de moles de óxido de etileno en el destintante

Los resultados muestran que a mayor número de moléculas de óxido de etileno mayor es la eficiencia del proceso de destintado (Gráficas 8, 9, 10 y 11); esta tendencia nos indican que la tensión interfacial no es la propiedad que determina la eficiencia del proceso, esta eficiencia se debe a dos fenómenos diferentes que ocurren durante el proceso de destintado: el proceso de detergencia, en este punto el tensoactivo actúa sobre la gota de aceite que recubre la partícula de tinta y principalmente sobre la superficie de papel, de ahí que moléculas más hidrofílicas tengan mejores resultados, ya que poseen la capacidad de hidratar en mayor medida a la celulosa, aumentando el ángulo de contacto entre la fibra de papel y la partícula oleosa. Este proceso continúa hasta que el ángulo de contacto es demasiado grande debido a que una pequeña película de agua se forma entre

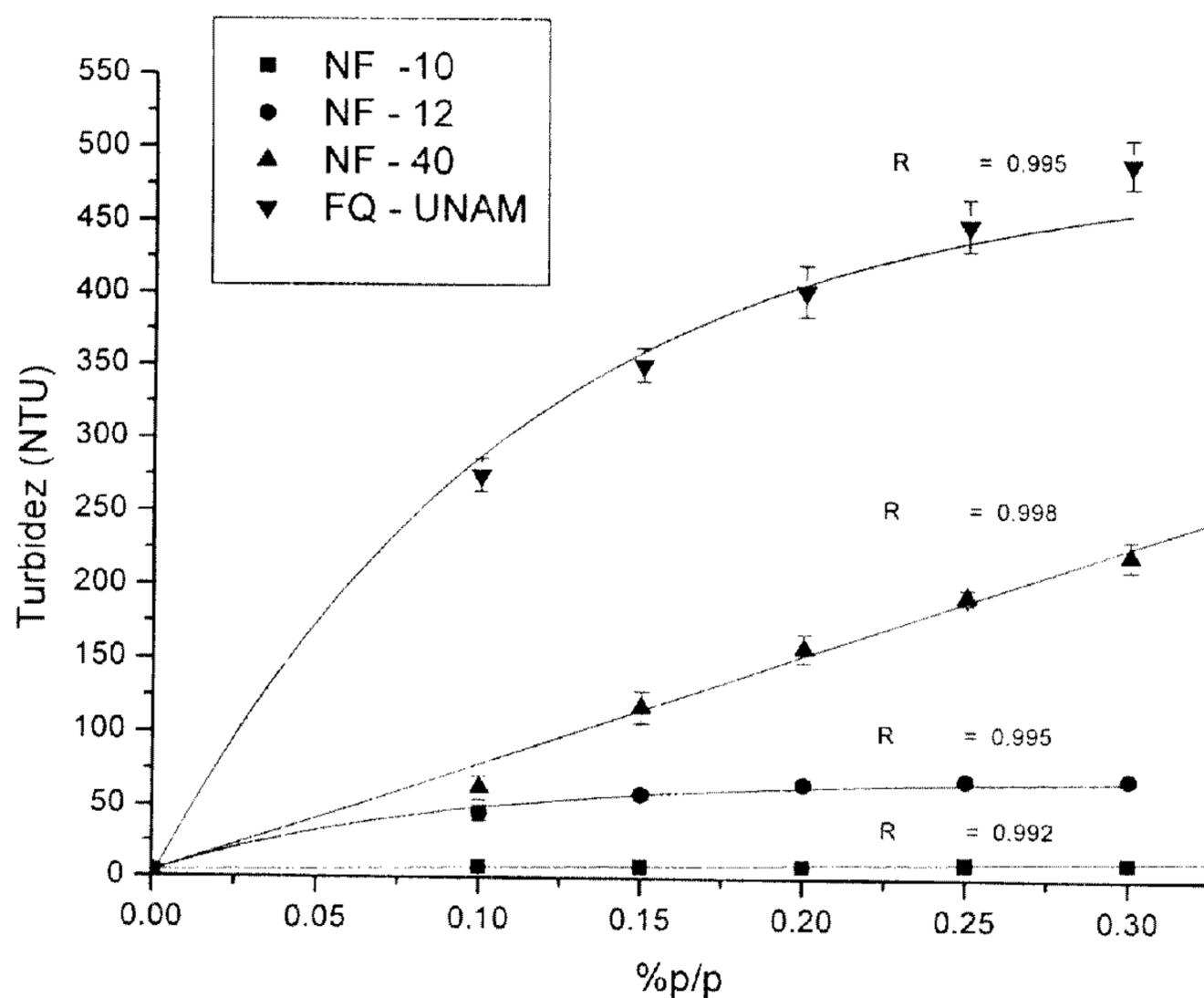
la superficie de la fibra y la gota de aceite que recubre la partícula de tinta, desprendiendo la partícula de la superficie quedando encapsulada por moléculas de tensoactivos.

El otro fenómeno determinante en el aumento en la eficiencia del destintado es la capacidad de solvatación de moléculas de agua alrededor de la cadena de oxido de etileno del tensoactivo que recubre a la partícula de aceite; un tensoactivo con mayor cantidad de moles de oxido de etileno tiene la propiedad de formar un iceberg de moléculas de agua mayor alrededor de su estructura, logrando evitar que la partícula de tinta sea redepositada en la superficie del papel.

Temperatura 23°C

| Concentración (%p/p) | Turbidez (NTU) | | | |
|-------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|
| | NF - 10 | NF - 12 | NF - 40 | FQ -UNAM |
| 0 | 4.1 ± 0.1 | 4.1 ± 0.1 | 4.1 ± 0.1 | 4.1 ± 0.1 |
| 0.1 | 7.6 ± 0.3 | 45 ± 6 | 62 ± 8 | 275 ± 11 |
| 0.15 | 8.3 ± 0.5 | 58 ± 3 | 117 ± 11 | 350 ± 12 |
| 0.2 | 8.7 ± 1.0 | 66 ± 3 | 158 ± 10 | 402 ± 18 |
| 0.25 | 10.7 ± 0.4 | 69 ± 2 | 193 ± 5 | 448 ± 18 |
| 0.3 | 11.5 ± 0.6 | 70 ± 3 | 221 ± 11 | 490 ± 17 |

Tabla 9. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 23°C

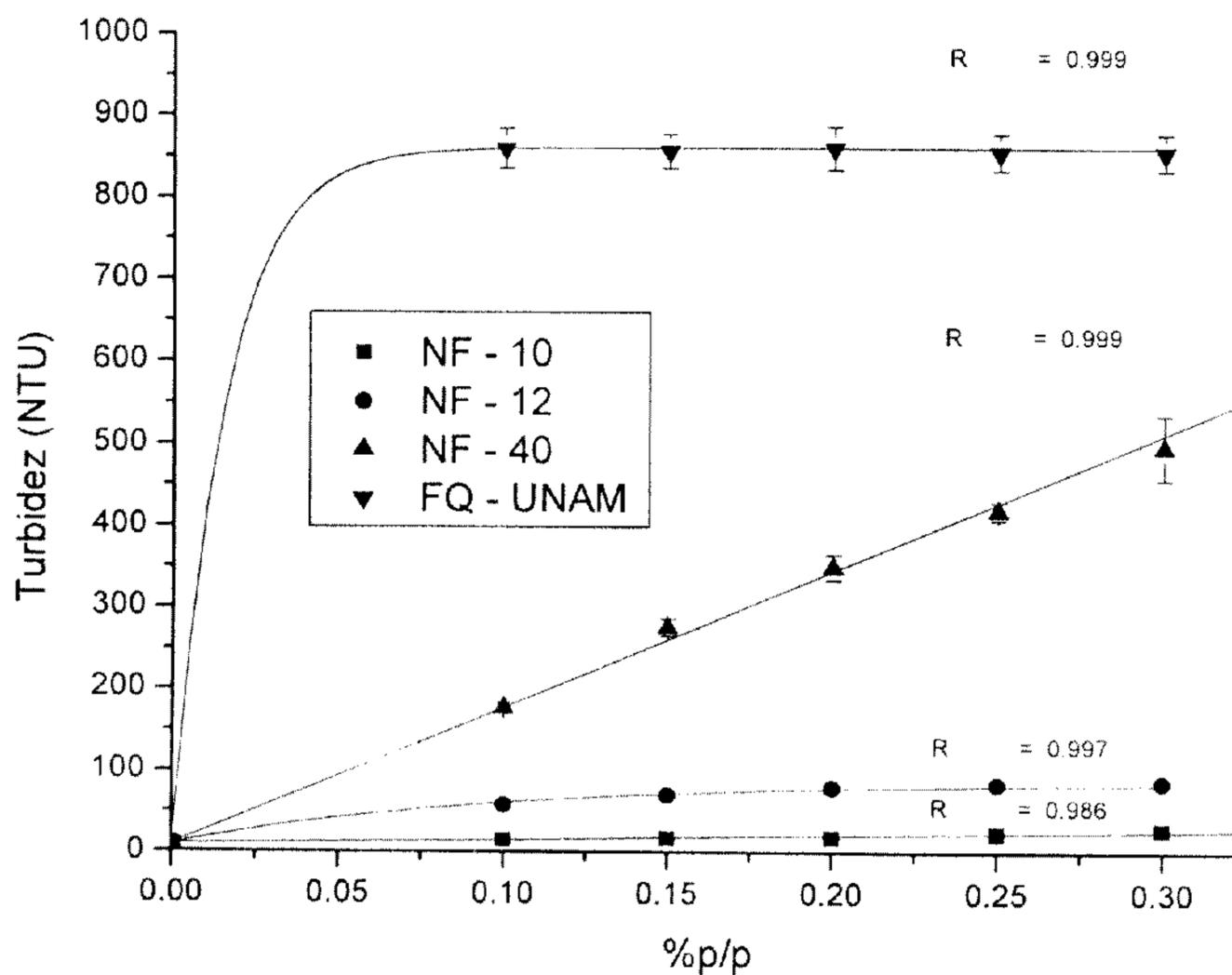


Gráfica 8. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 23°C

Temperatura 40°C

| Concentración (%p/p) | Turbidez (NTU) | | | |
|-------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|
| | NF - 10 | NF - 12 | NF - 40 | FQ - UNAM |
| 0 | 9.9 ± 0.7 | 9.9 ± 0.7 | 9.9 ± 0.7 | 9.9 ± 0.7 |
| 0.1 | 14.9 ± 0.7 | 58 ± 2 | 177 ± 7 | 859 ± 25 |
| 0.15 | 17.3 ± 0.8 | 70 ± 2 | 275 ± 10 | 856 ± 21 |
| 0.2 | 18.1 ± 0.8 | 80 ± 2 | 348 ± 15 | 860 ± 26 |
| 0.25 | 23.6 ± 0.8 | 84 ± 2 | 417 ± 11 | 855 ± 22 |
| 0.3 | 28.6 ± 1.0 | 86 ± 2 | 495 ± 39 | 855 ± 22 |

Tabla 10. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 40°C

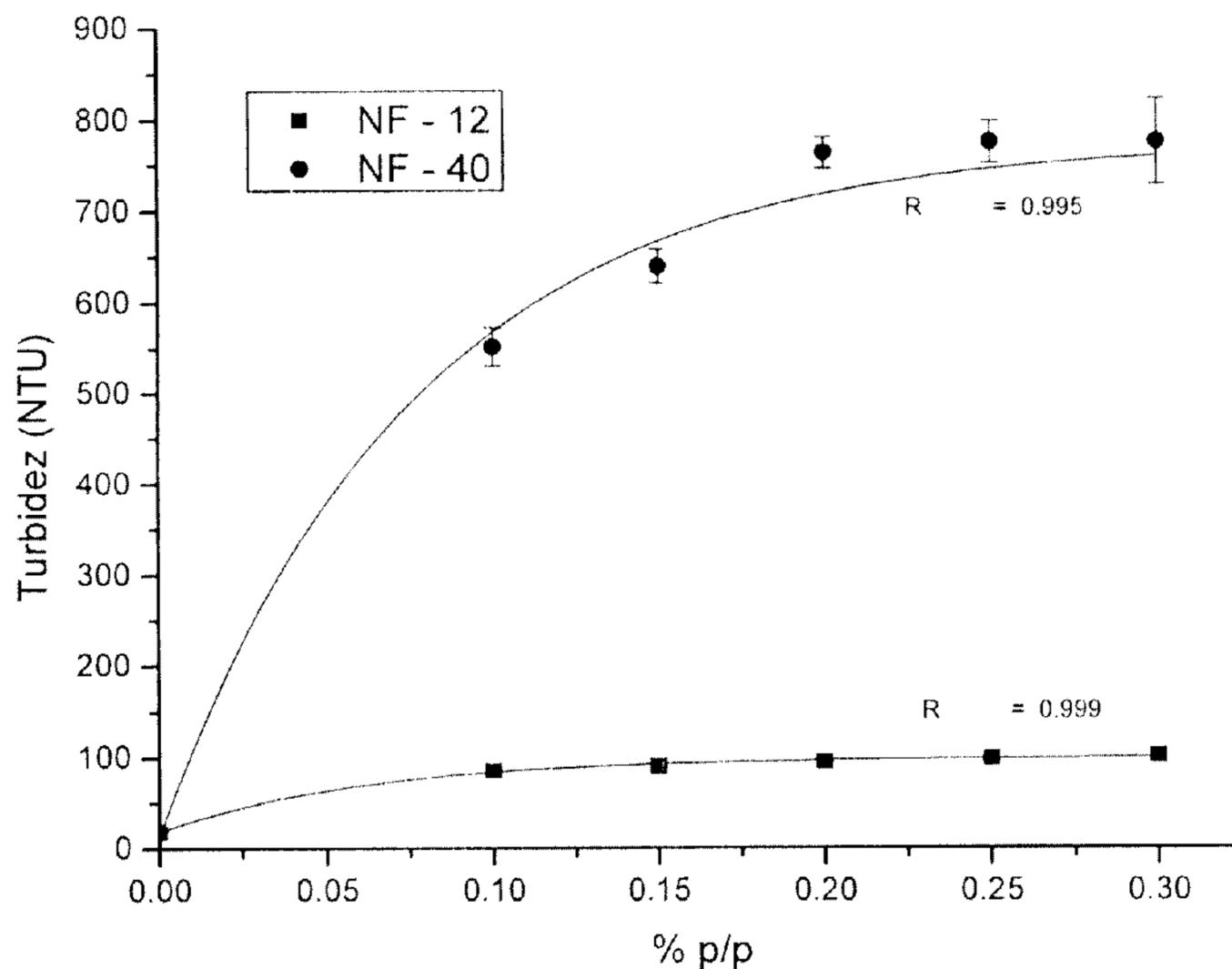


Gráfica 9. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 40°C

Temperatura 70°C

| Concentración (%p/p) | Turbidez (NTU) | |
|-------------------------|----------------|----------|
| | NF - 12 | NF - 40 |
| 0 | 18 ± 1 | 18 ± 1 |
| 0.1 | 86 ± 2 | 552 ± 21 |
| 0.15 | 91 ± 2 | 639 ± 18 |
| 0.2 | 95 ± 2 | 763 ± 17 |
| 0.25 | 99 ± 2 | 774 ± 23 |
| 0.3 | 101 ± 2 | 774 ± 47 |

Tabla 11. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 70°C

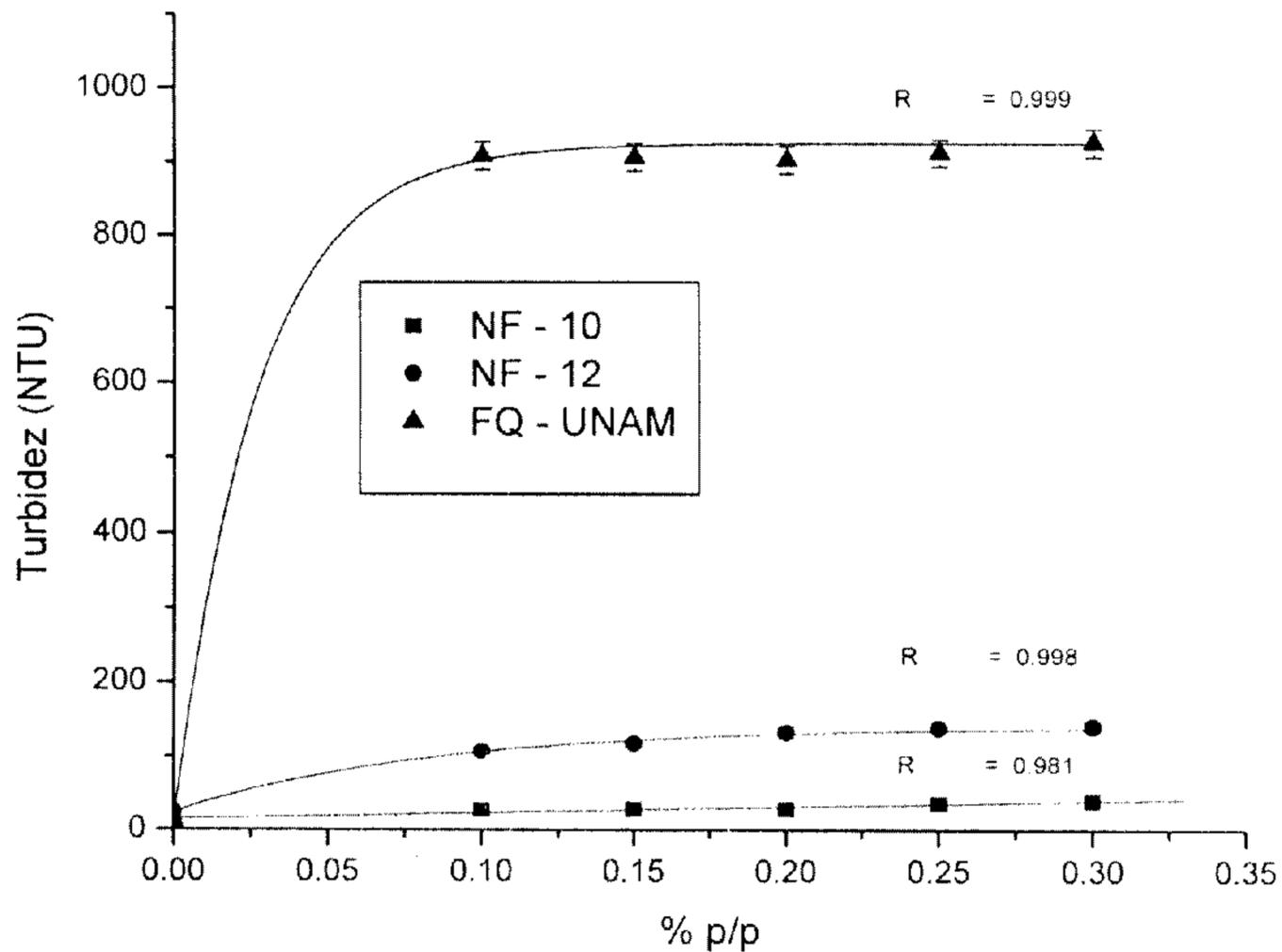


Gráfica 10. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 70°C

Temperatura 1°C por debajo de la temperatura de enturbiamiento

| Concentración (%p/p) | Turbidez (NTU) | | |
|-------------------------|----------------|---------|------------|
| | NF - 10 | NF - 12 | FQ -UNAM |
| 0 | 11.9 ± 0.6 | 24 ± 1 | 11.9 ± 0.6 |
| 0.1 | 27 ± 3 | 107 ± 5 | 907 ± 19 |
| 0.15 | 28 ± 1 | 117 ± 3 | 905 ± 19 |
| 0.2 | 28 ± 2 | 133 ± 8 | 901 ± 19 |
| 0.25 | 36 ± 2 | 138 ± 3 | 910 ± 18 |
| 0.3 | 39 ± 5 | 140 ± 6 | 924 ± 19 |

Tabla 12. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 1°C por debajo de la temperatura de enturbiamiento



Gráfica 11. Destintado de papel para diferentes tensoactivos a 1°C por debajo de la temperatura de enturbiamiento

8.4 Tratamiento de aguas residuales

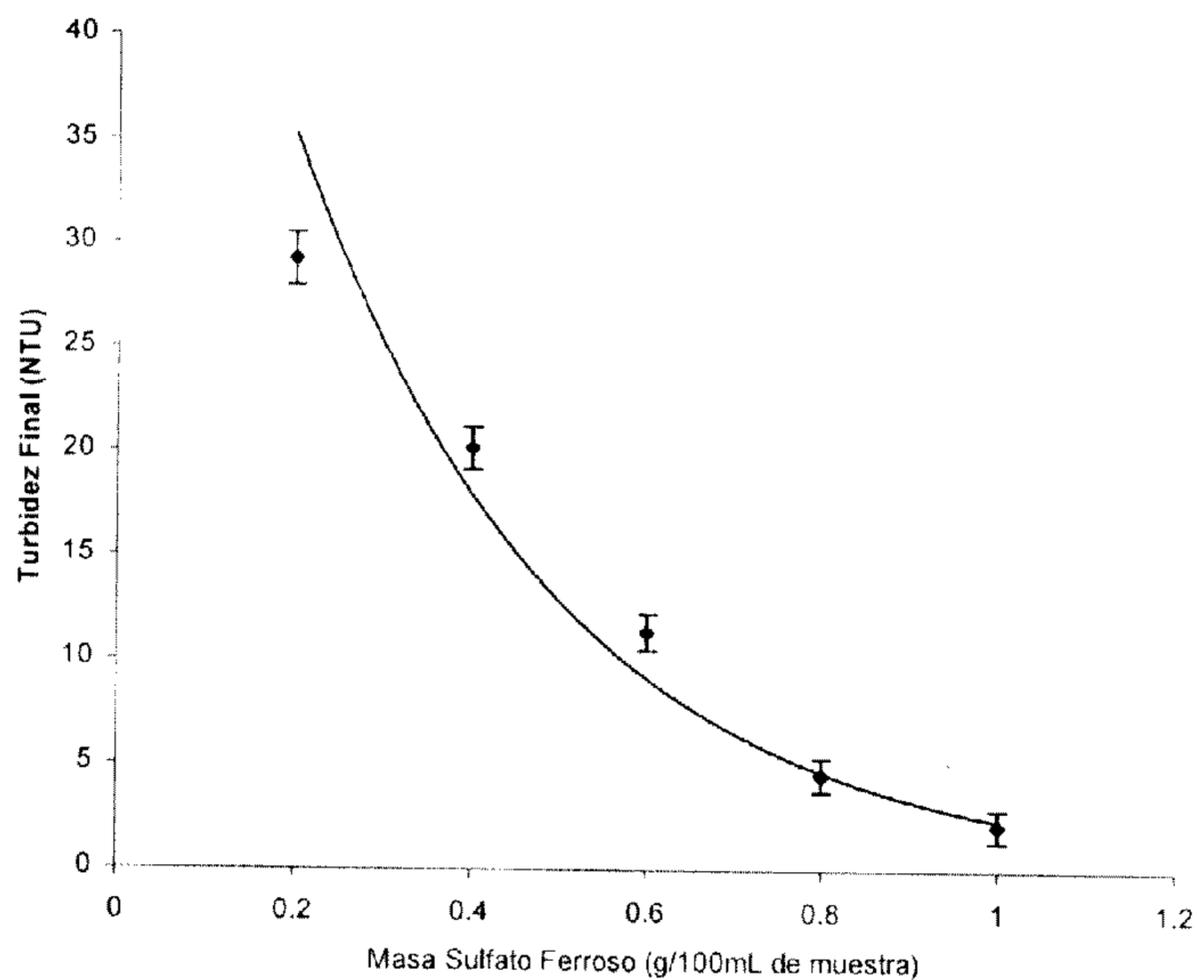
El proyecto de reciclaje de papel por destintado no estaría completo si no se hubiera llevado a cabo el tratamiento de las aguas residuales del proceso, dado que la cantidad de tinta y destintante presente en las mismas es muy alta y su desecho al drenaje en esas condiciones es inaceptable. El tratamiento de las aguas de desecho se llevó a cabo por precipitación química con sulfato de aluminio y sulfato ferroso, estos son procesos sencillos y de uso frecuente en México, el sulfato de aluminio, no dio resultado, pero el sulfato ferroso es aceptable; la variable que se modificó fue la cantidad de sulfato ferroso agregado a 100 mL de muestra. Los resultados muestran que a mayor cantidad de la sal, el

agua resultante es de mayor calidad (Gráfica 12), sin embargo los resultados nos muestran que en cierto momento el cambio en la eficiencia del tratamiento será mínimo en función de la cantidad de sulfato ferroso.

Volumen de la muestra: 100 mL

| Masa de sulfato ferroso (g) | Turbidez Inicial (NTU) | Turbidez Final (NTU) |
|-----------------------------|------------------------|----------------------|
| 0.2 | 130 ± 5 | 29 ± 1 |
| 0.4 | 130 ± 5 | 20 ± 1 |
| 0.6 | 130 ± 5 | 11.3 ± 0.9 |
| 0.8 | 130 ± 5 | 4.5 ± 0.8 |
| 1.0 | 130 ± 5 | 2.1 ± 0.8 |

Tabla 13. Tratamiento de aguas residuales



Gráfica 12. Tratamiento de Aguas Residuales

8.5 Referencias

- (1) Holland F. A. (1995). Fluid Flow for Chemical Engineers, Edward Arnold (ed.), 2nd ed, Inglaterra, pp. 167 – 169.

Conclusiones

Los resultados experimentales muestran que tensoactivos miembros de la familia homóloga de los éteres de nonil fenol etoxilados comprendidos entre doce y cuarenta moles de OE, son candidatos como agentes destintantes en los procesos de reciclaje de papel.

Los diagramas de equilibrio de fases de tensoactivos no iónicos etoxilados en medio acuoso, son sistemas que presentan puntos críticos de solubilidad inferior. Esto permite junto con el conocimiento de la tensión superficial, la selección de estados termodinámicos óptimos para los procesos de recuperación en función del diagrama temperatura versus composición en turno. El desplazamiento por el aumento de temperatura a concentración constante en la región de una fase hasta las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior, favorece la actividad superficial del tensoactivo y por lo tanto un mayor efecto en la tensión superficial, la disminución del ángulo de contacto y la humectación.

Temperaturas próximas a la temperatura crítica de solubilidad inferior y el uso de concentraciones entre 0.1% y 0.3% en peso de tensoactivo proporcionaron condiciones eficientes para el proceso de destintado de papel.

El aumento en el número de moles de óxido de etileno, incrementa la capacidad de destintado; al parecer, el aumento en la capacidad de hidratar la fibra de papel, favorece el desprendimiento de la partícula y la solvatación local impide la redepositación.

La implementación como agente destintante del tensoactivo FQ-UNAM permite valores hasta siete veces mayores de remoción de tinta del papel en comparación con los nonil fenol etoxilados en el proceso de destintado.

El uso de tensoactivos de la familia de los nonil fenol etoxilado y en el ámbito de concentraciones de aplicación para este trabajo, representa una disminución en el costo del proceso de destintado de papel.

Bibliografía

1. SEMARNAT (2003). Compendio de Estadísticas Ambientales 2002, México.
2. Gobierno del Distrito Federal de los Estados Unidos Mexicanos. (1999). Estudio Sobre el Manejo de Residuos Sólidos Para la Ciudad de México de los Estados Unidos Mexicanos. KOKUSAI KOGYO CO., LTD (ed.). Vol. 1, México, pp. 2,3.
3. <http://www.semarnat.gob.mx>
4. Álvarez, Rodrigo. Destintado de desechos de papel para la obtención de pulpa de alta calidad. Uruguay, 2001.
5. Annual Review 2002; Pulp and paper international; Julio 2002; vol. 44; N° 7.
6. Maron S., Fundamentos de Fisicoquímica. Ed. Limusa, 9ª reimpresión, 1978.
7. Aveyard. An Introduction to the principles of surface chemistry. University Printinghouse, Cambridge, 1973, Cap. 1, pp. 15-17.
8. Ross, Sydney. Adsorption and thermodynamics at the liquid – liquid interface. Industrial and engineering chemistry, 57, 7, 40 - 52 (1965).
9. Hansen, R. S.; Baikerikar, K.G. Surface Equations of state in adsorption from solution. Pure and Applied chemistry. 48, 435-439 (1976).

10. Hansen, R. S.; Sogot, L. Surface tension of binary solutions of non-electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40, 3, 424 – 428 (1972).
11. Katz, J. Free energy of adsorption of nonionic surfactants at the saturated air – water interface. *Journal of colloid and interface science*. 56, 1, 179 – 180 (1976).
12. Sociedad Química de México. *Tensoactivos y sus aplicaciones en la industria*, 1978.
13. Salgado, Liliana; Solís, Verónica. *Polimerización en Emulsión sobre Diagramas de Equilibrio de Fases. Sistema Agua-Acrilato de Butilo Tensoactivos*. Tesis, UNAM, México, 2005.
14. SHINODA, Kozo. "The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant". *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 4 – 9. (1967).
15. Barragán, Alejandro; Vale, Dora; Gracia, Jesús. *Diagrama de Equilibrio de Fases para el Sistema Agua-Nonil Fenol Etoxilado con 10 moles de óxido de etileno*, J. Comité Español sobre Detergentes y Tensoactivos, 273-274, 1990.
16. Synperonic NP Detergents and Surfactants Industry Group. ICI Americans Inc. Wilmington Delaware, Ref. No. CP/S/152E/190/1C.

17. Gracia Fadrique, Jesus. Langmuir – BET Surface Equation of State in Fluid – Fluid Interfaces. Langmuir. 15, 3279, 1999.
18. Schick, M.J. Journal of Colloid Science, 17, 801, 1962.
19. Rosen, Milton. Surfactants and Interfacial Phenomena. Wiley Sons, New York, 1978.
20. Crook, E.H. Journal of Physics Chemistry, 68, 3592, 1964.
21. Castellan, Gilbert. Fisicoquímica, Adison Wesley Longman, 2ª Edición, 342 – 343, 1987.
22. Barragán, Alejandro; Vale, Dora. Nonilfenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulto. Tesis, UNAM, 103-105, 1988.
23. Matsushima, M; Shinoda K.; Annual Meeting of Chemical Society, Japón, 1965.
24. The Barrett Research group.
http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid_crystal/LC05.htm
25. Charvolin, J; Rancon Y. Journal of Physics Chemistry, 1988, 92, 6339 – 6344.
26. Shinoda, K. "Iceberg" formation and solubility. The Journal of Physical Chemistry, 81, 13, 1300 – 1302 (1976).

27. Thompson, Claudie; "Recycled Papers: The Essential Guide"; MIT Press; 1992.
28. Sans, Ramón. Ingeniería Ambiental: Contaminación y Tratamientos. Marcombo, España, 1989, Pág. 93 – 117.
29. Holland F. A. (1995). Fluid Flow for Chemical Engineers, Edward Arnold (ed.), 2nd ed, Inglaterra, pp. 167 – 169.