



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



LABORATORIO DE FORMULACIÓN, INTERFACES,
REOLOGÍA Y PROCESOS
FACULTAD DE INGENIERÍA

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

www.bdigital.ula.ve
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE
LIGNOSULFONATOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT**

Realizado por:

Br. Leidy Patricia Villamizar González

Tutora: Dra. Sonia Koteich Khatib

Co-tutor: Dr. Johnny Bullón

MÉRIDA-VENEZUELA, NOVIEMBRE DEL 2021

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

www.bdigital.ula.ve

Dedicado a...

Suriel Gómez, por el apoyo durante toda mi carrera,
este logro es tuyo. Infinitas gracias.

Mis padres y hermana, mi motor diario, ustedes son lo más valioso que tengo en la vida.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, por guiarme, darme sabiduría, entendimiento y fuerza durante todo el proceso. Gracias por tu inagotable amor.

A mis padres **Jaidy Gonzalez y Luis Villamizar**, por ser ejemplo de perseverancia, lucha y superación. Su amor, apoyo y compañía en cada momento me han mantenido firme sobre los obstáculos. Sin ustedes no lo hubiese logrado.

A mi hermana **Alejandra Villamizar**, por su ayuda y apoyo en las buenas y malas circunstancias de la vida. Gracias por ser mi amiga luchadora y perseverante y por ser mi compañía a la distancia.

A **Suriel Gómez**, mi compañero de vida. Gracias por creer en mí, por tu apoyo incondicional y por ayudarme a ser mejor cada día. Este es el fruto de muchos sacrificios hechos.

A mi amigo y compañero de estudio **Manuel Vivas**, tu amistad se mantuvo intacta a lo largo de los años, gracias por formar parte de todo este proceso.

A mis amigas, **Francia Vejar y Emirdes Duran**, gracias por depositar su amor y confianza en mí. Por alentarme y enseñarme. Son mujeres de ejemplo para mi vida.

A mis tutores, **Sonia Koteich y Johnny Bullón**, por su dedicación, sus consejos, por todas las oportunidades brindadas y por acompañarme en este proceso con paciencia.

A la profesora **Ana Forgiarini**, y todo el personal del Lab **FIRP**, por la oportunidad y confianza depositada. Por su ayuda y por enseñarme lo que es un verdadero y gran equipo de investigación.

A los profesores, **Franklin Salazar y Jose Alvarado**, por su sabiduría, sus explicaciones, su ayuda y sobre todo por compartir su tiempo y experiencia que fueron muy valiosas para mí.

A los profesores **Francisco López y Carlos Ayala**, por su gran disposición, ayuda y consejos motivadores.

A los ingenieros **Alejandro Fernández y Valdemar Gómez**, por sus valiosos aportes para este proyecto, son personas maravillosas.

A la ilustre **Universidad de Los Andes**, por formarme como profesional y como persona. Me siento orgullosa de decir que formo parte de esta gran familia.

INDICE

INDICE DE FIGURAS	8
INDICE DE TABLAS	10
RESUMEN	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Producto natural:	4
2.2. Polímero	4
2.3. Lignina	4
2.3.1. Principales grupos funcionales de la lignina.....	7
2.3.2. Reactividad y comportamiento químico de la lignina.....	8
2.3.3. Procesos de obtención de la lignina.....	12
2.3.4. Aplicaciones de la lignina	17
2.4. Lignosulfonatos:	18
2.4.1. Reacción de sulfonación.....	20
2.4.2. Aplicaciones	21
2.5. Surfactantes	22
2.5.1. Anfifilo.....	22
2.5.2. Tensión superficial e interfacial	23
2.5.3. Clasificación de los surfactantes	24
2.5.4. Propiedades de los surfactantes.....	26
2.5.5. Aplicaciones de los surfactantes:	30
2.6. Lodos	31
2.7. Bentonita	32
2.8. Dispersión de bentonita	35

2.9. Lignosulfonatos como dispersantes	37
CAPÍTULO III. ANTECEDENTES	38
CAPÍTULO IV. HIPÓTESIS.....	44
4.1 Objetivos	44
4.1.1 Objetivo general	44
4.1.2 Objetivos específicos.....	44
CAPÍTULO V. METODOLOGÍA	45
5.1 Reactivos y solventes	45
5.2 Materiales y equipos.....	45
5.2.1 Materiales	45
5.2.2. Equipos.....	46
5.3 Descripción experimental	47
5.3.1 Síntesis del lignosulfonato de sodio	47
5.3.2 Caracterización del producto por FTIR.....	47
5.3.3 Caracterización físico-química.....	47
5.4 Plan de trabajo.	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.....	48
6.1 Síntesis de lignosulfonato de sodio (LisNa) a partir de lignina Kraft de eucalipto.....	48
6.1.1 Preparación de mezcla de sulfonación.	48
6.1.2 Reacción de sulfonación.....	48
6.1.3 Purificación del LisNa.....	49
6.1.4 Recristalización de LisNa.....	50
6.2 Caracterización del LisNa por espectroscopia FTIR.....	50
6.2.1 Espectro FTIR del compuesto LigK.....	51
6.2.2 Espectro FTIR del compuesto LisNa.	52
6.2.3 Espectro FTIR del producto LisCa.....	53

6.3 Caracterización físico-química.....	54
6.3.1 Estudio de la actividad superficial.	54
6.3.2 Punto de agregación del LigK, LisNa y LisCa.....	57
6.3.3 Viscosidad en los sistemas.	60
6.3.4 Estabilidad de dispersiones de bentonita.....	61
6.3.5 Determinación de la solubilidad del LisNa por medio del método de la mancha.....	66
CAPÍTULO VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.	67
7.1 Síntesis del compuesto LisNa.	67
7.2 Caracterización por espectroscopia FT-IR.....	67
7.3 Caracterización físico-química.....	71
7.3.1 Actividad superficial.	71
7.3.2 Punto de agregación.	74
7.3.3. Viscosidad.	75
7.3.4. Estabilidad de dispersión de arcillas tipo bentonita.	77
7.3.5 Determinación de la solubilidad por el método de la mancha.	82
CONCLUSIONES.....	84
RECOMENDACIONES.....	85
BIBLIOGRAFIA.....	86

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Lignina de la madera.....	5
Figura 2. Estructura de la lignina Kraft (Akpan, 2019)	6
Figura 3. Representación gráfica de la lignina en la pared celular junto con la celulosa y hemicelulosa.	7
Figura 4. Representación molecular de los monómeros que conforman la lignina	8
Figura 5. Centros reactivos de la lignina (Akpan, 2019)	9
Figura 6. Reacciones de modificación de la lignina. Modificado de Ganewatta et al., 2019	10
Figura 7. Identificación de los monómeros de la lignina conectados mediante enlaces β -O-4 y α -O-4 (Ganewatta et al., 2019)	11
Figura 8. Enlaces responsables de la reactividad de la lignina.	13
Figura 9. Estructura de la lignina generada en el proceso kraft, en su configuración más estable.	14
Figura 10. Esquema idealizado para la despolimerización de la lignina en el proceso sulfito	15
Figura 11. Representación molecular de la lignina obtenida mediante el proceso organosolv	16
Figura 12. Lignosulfonato (Akpan, 2019).....	19
Figura 13. Unidad de lignosulfonato (Ouyang et al., 2006).....	20
Figura 14. Mecanismo de reacción de sulfonación en medio neutro (Aro & Fatehi, 2017).....	21
Figura 15. Usual representación de un surfactante o tensoactivo	23
Figura 16. (A) Tensión superficial. (B) Tensión interfacial.....	24
Figura 17. Diagrama molecular y comportamiento en disolución acuosa. (A) Catiónico, (B) Aniónico	25
Figura 18. Surfactante noiónico	25
Figura 19. Surfactante anfótero	26
Figura 20. Adsorción de un surfactante en la interfaz.....	27
Figura 21. Tipos de micelas (A) normal, (B) inversa y (C) cilíndrica	28
Figura 22. Determinación gráfica de la Concentración Micelar Crítica (CMC).....	30
Figura 23. Aplicaciones de los surfactantes	31
Figura 24. Estructura de la Montmorillonita eléctricamente neutra modificada de (Hensen & Smit, 2002)	33
Figura 25. Capacidad de hinchamiento de las bentonitas	34
Figura 26. Floculación y dispersión de sólidos	35
Figura 27. Reacción de sulfometilación propuesta por Ouyang	39
Figura 28. Reacción propuesta por Kondurie & Fatechi.....	40
Figura 29. Lignosulfonación propuesta por Azis	41
Figura 30. Sistema de reflujo para la síntesis.....	49

Figura 31. Lignosulfonato de sodio.....	49
Figura 32. Lignosulfonato de sodio purificado.	50
Figura 33. Espectro FTIR para la lignina kraft.	51
Figura 34. Espectro FTIR para el lignosulfonato de sodio sintetizado.	52
Tabla 6. Señales observadas en el FTIR del LisNa.	53
Figura 35. Espectro FTIR para el lignosulfonato de calcio comercial (LisCa).....	53
Figura 36. Actividad superficial de la LigK.....	56
Figura 37. Actividad superficial del LisCa	56
Figura 38. Actividad superficial del LisNa	57
Figura 39. Curvas de absorbancias para la LigK.	58
Figura 40. Curvas de absorbancia para el LisCa.....	59
Figura 41. Curvas de absorbancia para LisNa.....	59
Figura 42. Soluciones empleadas para la preparación de sistemas de bentonita.	62
Figura 43. Sistemas bentonita-agua-tensioactivo para análisis de estabilidad.....	63
Figura 44. Datos obtenidos para el día 1 de todos los sistemas. 1B (línea fucsia); 2B (línea azul); 3B (línea verde); 4B (línea roja)	65
Figura 45. Datos obtenidos para el día 24 de todos los sistemas. 1B (línea fucsia); 2B (línea azul); 3B (línea verde); 4B (línea roja)	65
Figura 46. Superposición de los espectros de la LigK (verde) y el LisNa (azul).....	68
Figura 47. Superposición de los espectros FTIR de LigK (verde), LisNa (azul) y LisCa (amarillo).	70
Figura 48. Ampliación de la huella dactilar de los espectros FTIR de LigK, LisNa y LisCa.....	71
Figura 49. Superposición del comportamiento sobre la tensión superficial del LigK (verde), LisNa (azul) y LisCa (amarillo).	72
Figura 50. Viscosidad para cada sistema a diferentes tasas de corte	76
Figura 51. Sedimentación de partículas de color gris en los sistemas de estabilidad	78
Figura 52. Separación de los sistemas en el menisco y en la solución al día 31.....	79
Tabla 15. Medidas de desplazamiento del menisco en cada sistema	¡Error! Marcador no definido.
Figura 53. Ampliación de la señal de Back scattering para los sistemas 1B (línea fucsia), 2B (línea azul), 3B (línea verde), 4B (línea roja), del día 1	81
Figura 54. Ampliación de la señal de Back scattering para los sistemas 1B (línea fucsia), 2B (línea azul), 3B (línea verde), 4B (línea roja), del día 24.....	81
Figura 55. Prueba de la mancha de la LigK (parte superior) y el LisNa (parte inferior).....	82

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes de enlaces reactivos en diferentes tipos de madera (Huang et al., 2019. Capítulo 2)	12
Tabla 2. Reactivos empleados	45
Tabla 3. Datos para la preparación de soluciones.	48
Tabla 4. Señales en el FTIR de la lignina kraft.	51
Tabla 5. Señales observadas en el FTIR del LisNa.	53
Tabla 6. Señales observadas en el espectro FTIR del LisCa.	54
Tabla 7. Medidas de tensión superficial obtenidas para la LigK, LisNa y LisCa.	55
Tabla 8. Datos de absorbancia obtenidos para cada sistema a 220 y 280 nm.	57
Tabla 9. Datos para la preparación de los sistemas para las medidas de viscosidad.	60
Tabla 10. Datos de viscosidad obtenidos para cada sistema	61
Tabla 11. Datos para la preparación de sistemas de estabilidad de dispersión de bentonita.	62
Tabla 12. Observaciones de la estabilidad de los sistemas.	64
Tabla 13. Puntos de quiebre presentados en las curvas de agregación de cada sistema.	74
Tabla 14. Medidas de desplazamiento del menisco en cada sistema.	80

www.bdigital.ula.ve

RESUMEN

La sulfonación de la lignina se ha convertido en un proceso viable para la producción de lignosulfonato, como un tipo de tensoactivo aniónico que posee una amplia variedad de aplicaciones. Por ello, el objetivo de este proyecto fue, sintetizar lignosulfonato de sodio (LisNa) a partir de la lignina kraft de eucalipto producida por la empresa Susano papel y celulosa S.A (Brasil), empleando sulfito de sodio en medio acuoso a una temperatura de 96 °C durante 5 h como parámetros óptimos. Los resultados mostraron que dicha reacción ocurrió de manera efectiva, debido a la presencia de las bandas correspondientes a las vibraciones SO_3 presentes en el espectro FTIR del producto obtenido. Posteriormente por análisis físico-químico, específicamente, pruebas de actividad superficial, estabilidad en dispersiones de arcilla y medidas de viscosidad, se confirmó el carácter tensoactivo del LisNa sintetizado y su alta capacidad dispersante de arcillas tipo bentonita.

Palabras claves: Lignina, Lignosulfonato, Estabilidad, Reología, Espectroscopia Infrarroja, Dispersión de Arcillas.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Uno de los polímeros naturales más importantes que componen o conforman la biomasa vegetal es la lignina. La lignina es un polifenol macromolecular, de estructura compleja, compuesto básicamente por tres monómeros de fenilpropano reticulados al azar (Chatterjee et al., 2014). En la industria papelera, la lignina se obtiene como subproducto en la elaboración de pulpa a partir de la biomasa leñosa. Por lo general, éste es un desecho proveniente del licor negro, que antiguamente era utilizado para generar energía, pero que en los últimos años se ha empleado para crear productos de valor agregado (Aro & Fatehi., 2017). Durante el proceso de pulpado, la lignina sufre cambios en su estructura molecular y a pesar de ser un compuesto ampliamente usado en su forma natural, en ocasiones es necesario generar algunas modificaciones estructurales para obtener así, derivados que presenten diferentes aplicaciones a nivel industrial. Un compuesto obtenido a través de las modificaciones de la lignina es el lignosulfonato, el cual es ampliamente conocido por sus propiedades surfactantes (Akpan, 2019).

Los surfactantes son compuestos que en su estructura molecular presentan un grupo de tipo polar y otro apolar, proporcionándole características de doble afinidad o dualidad polar-apolar desde el punto de vista fisicoquímico. La fracción polar usualmente contiene heteroátomos como oxígeno, azufre, fósforo o nitrógeno, formando grupos tipo alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, entre otros. Mientras que la parte apolar generalmente está constituida por un grupo de tipo alquil o alquil benceno (Becher, 1972). Debido a las características antes mencionadas y su particular estructura, los surfactantes generan actividad sobre una superficie o una interfase.

Este tipo de compuestos ha generado un enorme interés en la industria química, debido a que presenta una amplia gama de aplicaciones que van desde usos comunes como la fabricación de jabones y detergentes, a usos más complejos como la elaboración de cosméticos, fármacos, implementación en la industria petrolera, entre otros. Dependiendo del tipo de surfactante y de su estructura, pueden emplearse como dispersantes, emulsionantes, bactericidas, inhibidores de corrosión, limpiadores, entre otros (Aro & Fatehi 2017; Agrawal et al., 2014).

Ahora bien, los lignosulfonatos usualmente provienen de la reacción entre la lignina de la madera y el licor negro de bisulfito o de sulfato durante el proceso de fabricación de la pulpa de papel, o también se obtienen generando la sulfonación de la lignina proveniente del desecho del proceso de pulpado kraft, representando cerca del 30% de la materia prima no petrolera para la fabricación de surfactantes. Usualmente, los lignosulfonato se emplean como agentes dispersantes y emulsionantes en los lodos de perforación petroleros, también se han usado ampliamente en la industria de cementos, minería,

alimentos (Bjørsvik, 1999), tratamiento de aguas, entre otros. (Huang et al., 2019 Capítulo 4; Chavez & Domine, 2013; El Mansouri & Salvadó, 2006). Investigaciones recientes han determinado que los lignosulfonatos tienen una gran importancia en todo tipo de industrias y adicional a ello se consideran como surfactantes o tensoactivos de bajo costo, debido a su origen en la industria papelera. Por ello, esta investigación tiene como fin, sintetizar y caracterizar un lignosulfonato a partir de la lignina Kraft, que presente efectivas propiedades superficiales y que sea económicamente factible para su aplicación industrial.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. Producto natural.

Un producto natural o metabolito secundario es aquel compuesto que es propio de una especie, es decir, este no es sintetizado si no que viene juntamente con ella, a veces se le denomina producto químico y difiere de un metabolito primario debido a la utilidad que posee en su ambiente o punto de origen. Entre estos metabolitos secundarios naturales, existen compuestos que son considerados productos universales como por ejemplo la lignina y se categoriza de esa manera, ya que esta se encuentra prácticamente en todas las plantas superiores siendo parte importante de ellas (Marcano & Hasegawa, 2018).

2.2. Polímero.

La lignina está categorizada como polímero. Estos suelen ser macromoléculas formadas por unidades simples repetitivas llamadas monómeros, las cuales se enlazan por medio de una cadena covalente. (López, 2004). Existen dos grandes grupos de polímeros macromoleculares, los sintéticos y los biológicos o naturales, siendo los naturales aquellos que se encuentran en la naturaleza, ya sea en animales o plantas, como por ejemplo la celulosa, el almidón, el ADN, la seda, la lignina, entre otros. Y los sintéticos, aquellos que se obtienen de forma artificial. (Wade, 2011; López, 2004).

2.3. Lignina.

De los polímeros que componen la biomasa leñosa, la celulosa es el más abundante seguido por la lignina que representa entre el 15-40% en peso de la madera (Figura 1) y aporta entre el 30-40% de contenido energético de la misma (Chatterjee et al. 2014; Agrawal et al., 2014). La lignina (Figura 2), como ya se mencionó, es un polímero macromolecular muy complejo, el cual consiste en un polifenol con una estructura tridimensional en bloques de fenilpropano reticulados al azar. Es considerada como una materia prima no tóxica renovable, conocida como la mayor fuente natural de compuestos aromáticos en la tierra (Agrawal et al, 2014; Ouyang et al, 2006). A pesar de que es un compuesto de tanta importancia, solo entre el 1-2%, de entre los 50-70 millones de toneladas de lignina producidas anualmente, se usa para la fabricación de productos de valor agregado, lo que se traduce a que es un material poco empleado (Aro & Fatehi, 2017).

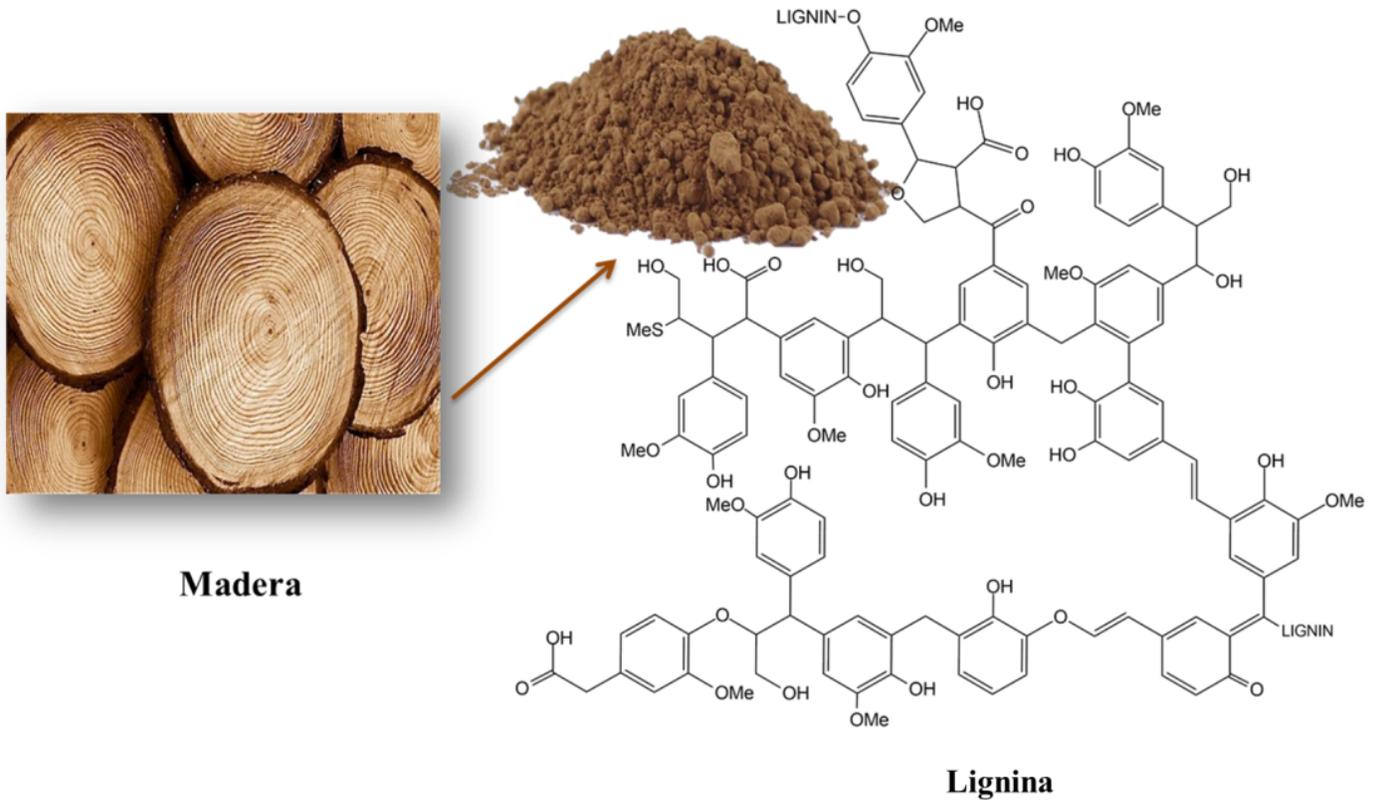


Figura 1. Lignina de la madera.

El estudio de la lignina tuvo sus inicios en el siglo XIX, donde *Payen* en 1838 (Payen, 1838) y *Schulze* en 1865, (Schulze, 1857) describieron y definieron a la lignina como una sustancia hidrófila, presente en las paredes celulares de las plantas (Akpan, 2019; Adler, 1977). Su nombre *lignum*, proveniente de latín, significa madera y constituye una parte integral de las paredes secundarias de las plantas.

Con sus macromoléculas reticuladas, la lignina llena el espacio en las paredes celulares (Figura 3) entre los componentes de celulosa, hemicelulosa y pectina. (Agrawal et al, 2014; Akpan, 2019). Su función, es aumentar la rigidez de la pared celular, uniendo unas células con otras, reduciendo la permeabilidad al agua y protegiendo a la madera de microorganismos, teniendo así una acción fungicida debido a sus bases fenólicas (Akpan, 2019).

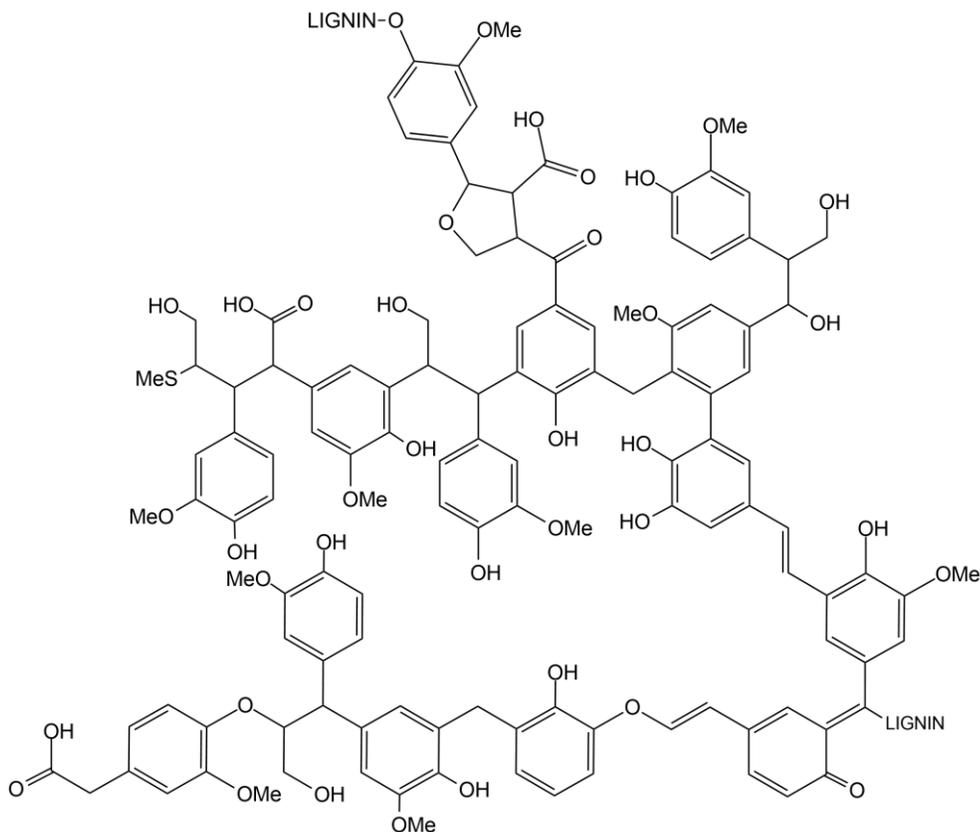


Figura 2. Estructura de la lignina Kraft (Akpan, 2019).

Se ha determinado, que la lignina se compone de tres subunidades básicas principales llamadas *p*-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringilo (S); que son anillos bencénicos con un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos enlazados (Figura 4), estas unidades son nombradas así al estar unidas en la lignina, pero de forma aislada se conocen como alcohol coniferílico (G), alcohol sinapílico (S) y alcohol *p*-cumarílico (H) (Akpan, 2019; Chatterjee et al, 2014). Las distribuciones relativas de estas unidades monoméricas, en cualquier tipo de lignina, dependen de la fuente de la planta y la clasificación de la lignina según su taxonomía, depende en gran proporción de estas unidades. En el caso de la madera dura (Hardwood), la lignina se denomina como GS, ya que se caracteriza por tener unidades guaiacilo y siringilo en mayor proporción, mientras que a la madera blanda (Softwood) se denomina como GH, ya que contiene unidades guaiacilo y *p*-hidroxifenilo en su mayoría (Ganewatta et al, 2019; Akpan, 2019). Además, se conoce que la lignina se encuentra distribuida de forma diferente en el tipo de biomasa, siendo que en maderas duras se encuentra en menor cantidad, mientras que en maderas blandas tienen una mayor proporción (Agrawal et al, 2014).

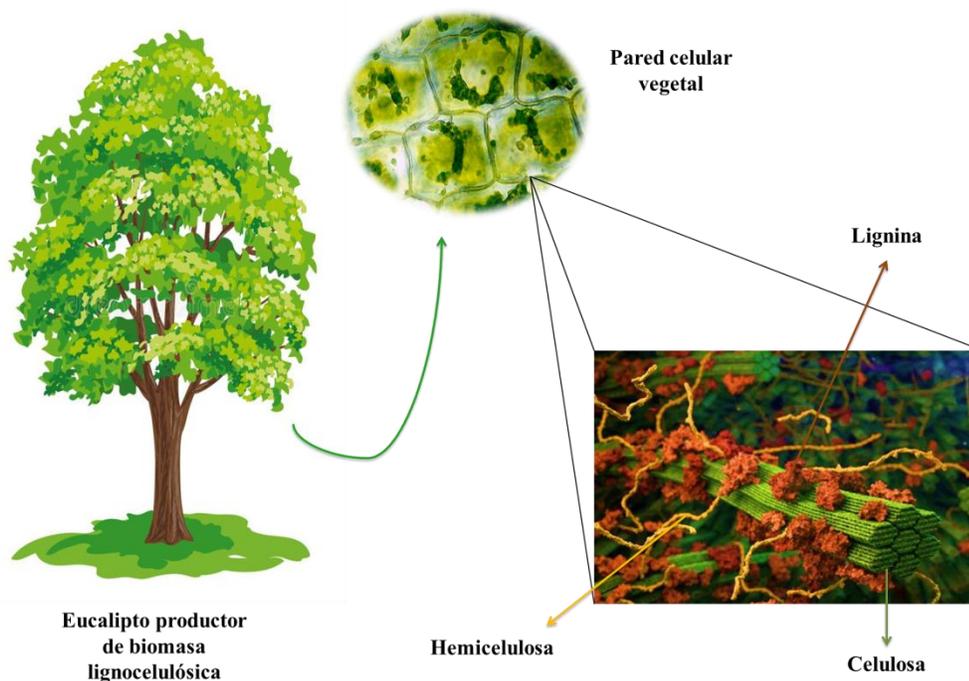


Figura 3. Representación gráfica de la lignina en la pared celular junto con la celulosa y hemicelulosa.

2.3.1. Principales grupos funcionales de la lignina.

Las propiedades de la lignina y a la vez su alta complejidad, se debe a la amplia gama de grupos funcionales que posee su estructura, dichos grupos aportan un alto contenido energético, determinan sus propiedades ópticas y le dan sus características propias. (Huang et al., 2019. Capítulo 4). Entre los más abundantes están los grupos hidroxilo alcohol, hidroxilo fenólico, metóxilo, carbonilo y carboxilo.

Los grupos metóxilo (OCH_3) ocupan entre 92-96 por 100 unidades. Cabe destacar, que estos grupos son más abundantes en ligninas que provienen de la madera dura, mientras que en maderas blandas predominan los grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos. Una de las zonas más reactivas de la lignina es donde la fracción contiene un solo grupo metóxilo como sustituyente.

La cantidad de grupos hidroxílicos (OH) presentes en la lignina dependerán del método de obtención de la misma y tienen una gran importancia a la hora de formar los grupos funcionales de lignina modificada. Aportan un 15-20% de su peso y usualmente, se encuentran esterificados, conociéndose más como grupos hidróxilo fenólicos. (Akpan, 2019; Huang, et al., 2019. Capítulo 2).

Por otro lado, se tienen los grupos carbonilos, los cuales están presentes como aldehído, cetona y grupos carboxilo. Estos se encuentran conjugados y no conjugados, aportando entre el 10-15 % de funcionalidad

en la estructura de lignina. También se presentan como unidades fenilpropano, característico como punto reactivo de la misma (Adler, 1977; Huang et al., 2019 Capítulo 4).

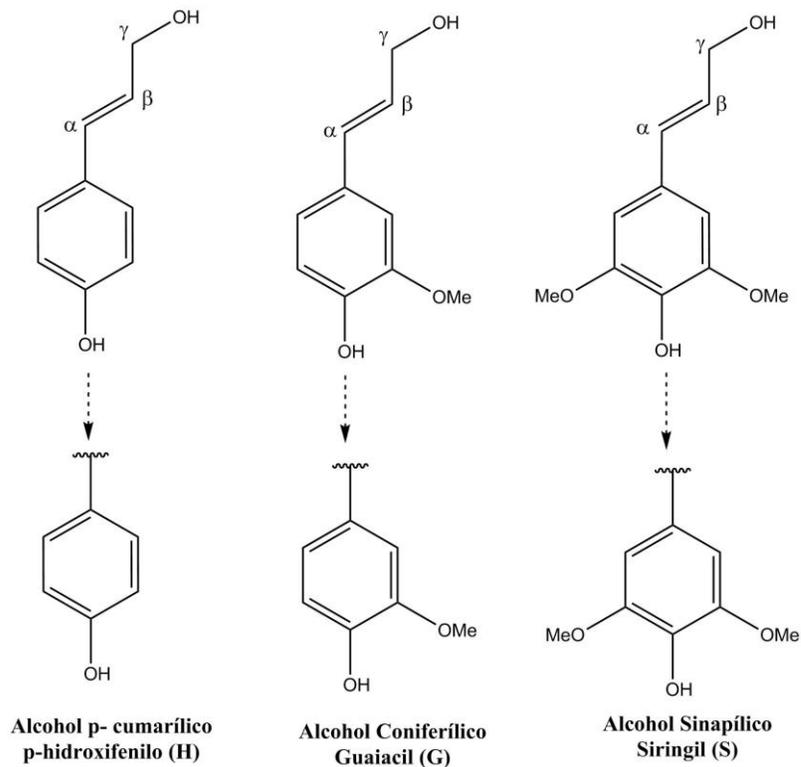


Figura 4. Representación molecular de los monómeros que conforman la lignina.

2.3.2. Reactividad y comportamiento químico de la lignina.

Los centros reactivos disponibles en esta gran molécula, no son tantos como parece, ya que, aunque contiene una gran cantidad de grupos funcionales, estos suelen estar impedidos o desactivados, dándole así una gran complejidad a dicho polímero. La poca reactividad que conserva, se debe a las unidades éter en las posiciones α y β , algunos grupos hidroxilo fenólicos e hidroxilo alifáticos, alcohol de coniferilo terminales o β -carbonilo y algunas unidades no condensadas, es decir, carbonos sin sustituir o sustituidos por un solo grupo metóxilo (Figura 5). (Souza et al, 2020).

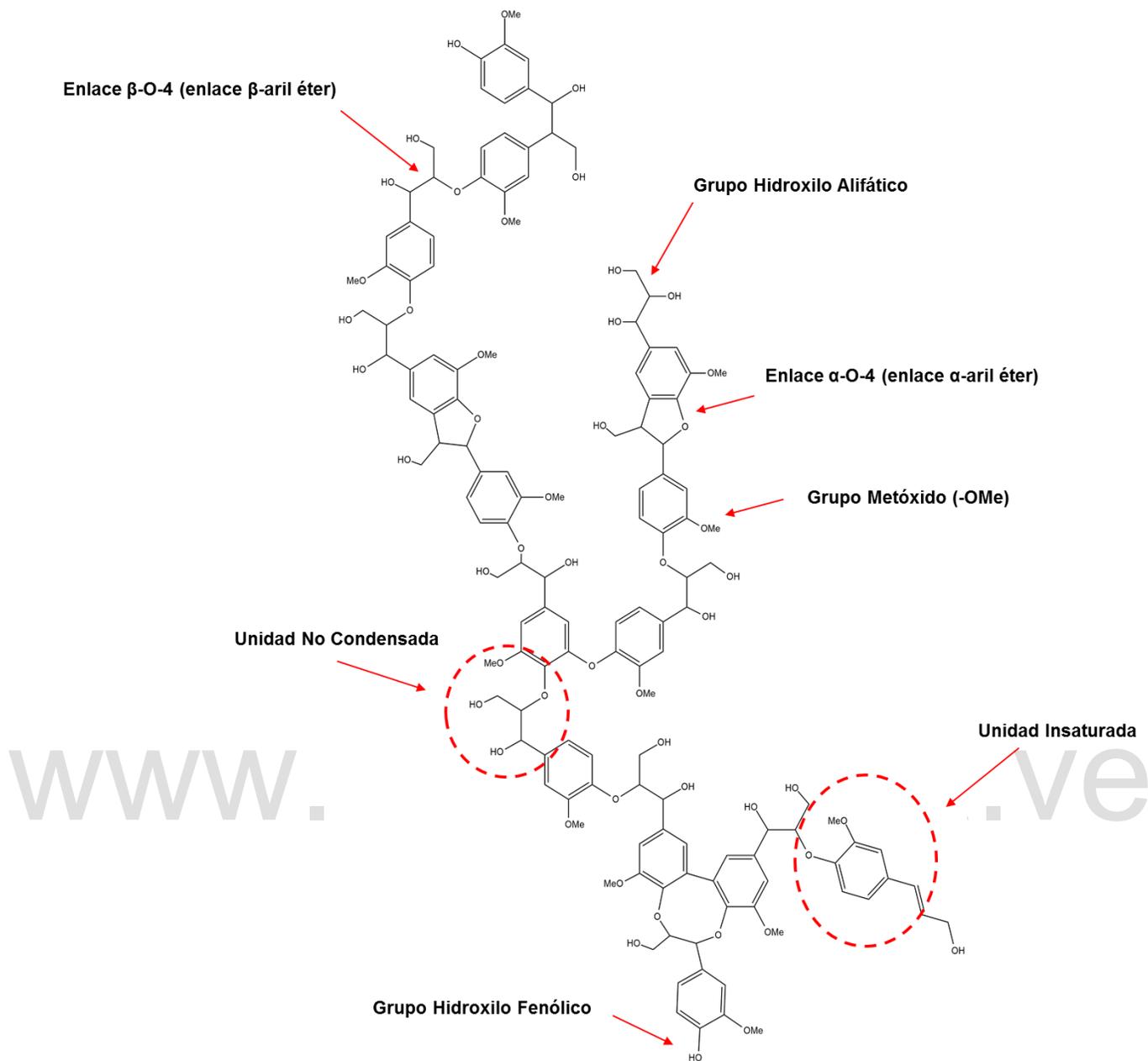


Figura 5. Centros reactivos de la lignina (Akpan, 2019).

Sin embargo, esta maravillosa molécula generó tanto interés, que se empezaron a desarrollar formas para insertar grupos reactivos o funcionalidades en su estructura, con el fin de mejorar su reactividad y activar ciertas propiedades importantes. Estas modificaciones químicas van desde fenolación, para mejorar la sustitución aromática de la lignina aumentando el grupo hidroxilo fenólico, generando reacciones de sulfometilación, hidroalquilación, aminación y nitración (Ganewatta et al., 2019; Souza et al., 2020), hasta reacciones de esterificación, alquilación o eterificación, hidroxipropilación con epóxidos,

uretanización por rutas isocianato o no isocianato, en las cuales se adicionan grupos hidroxilo alifático y unidades aromáticas, para facilitar dichas reacciones. Aunque se conocen un sinnúmero de reacciones de modificación química de la lignina, en la Figura 6 se presentan algunas de las más resaltantes.

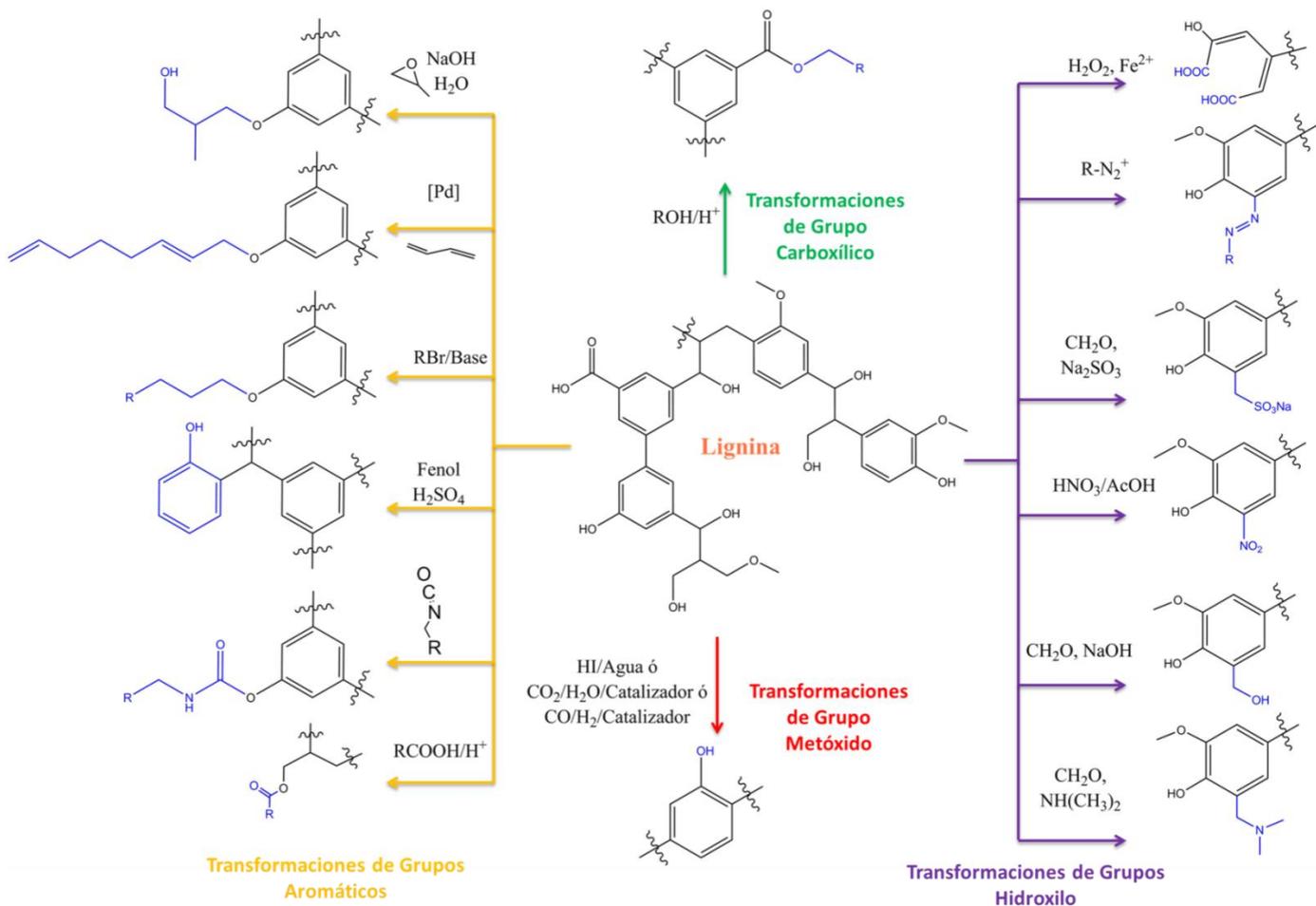


Figura 6. Reacciones de modificación de la lignina. Modificado de Ganewatta et al., 2019.

Por otra parte, el comportamiento de la lignina y su estructura puede variar dependiendo del medio en el que se encuentra o al cual sea sometida, ya sea básico, ácido o neutro. Se sabe, que esta molécula presenta reacciones de polimerización y despolimerización mediante el enlace β -O-4 (Figura 7), el cual conecta o entrelaza las diferentes unidades que la conforman y gracias a ello, se han sintetizado ligninas con variedad de pesos moleculares, empleando las de alto peso molecular como dispersantes y las de bajo peso molecular en formulación de resinas. También se obtienen ligninas desmetiladas e hidroxidesoxigenadas, produciendo compuestos aromáticos desoxigenados e hidrocarburos hidrogenados

y variedad de aldehídos mediante la despolimerización oxidativa, entre otras. (Huang et al., 2019. Capítulo 4) (Chavez-Sifonte & Domine, 2013).

Es importante resaltar que dicho comportamiento es atribuido, principalmente, a las unidades fenilpropano en su estructura. Estas unidades están constituidas por los diferentes enlaces tipo éter, y enlaces carbono-carbono. Con énfasis protagónico, se tienen los enlaces éter α -arilo, éter β -arilo (Figura 8), éter diarilo, el enlace fenilcumarano y el enlace éter alfa-alkilo. De igual forma, existen también uniones del tipo bifenil y 1,2-diarilpropano (Tabla 1) (Ralph, 2007; Huang et al., 2019. Capítulo 2).

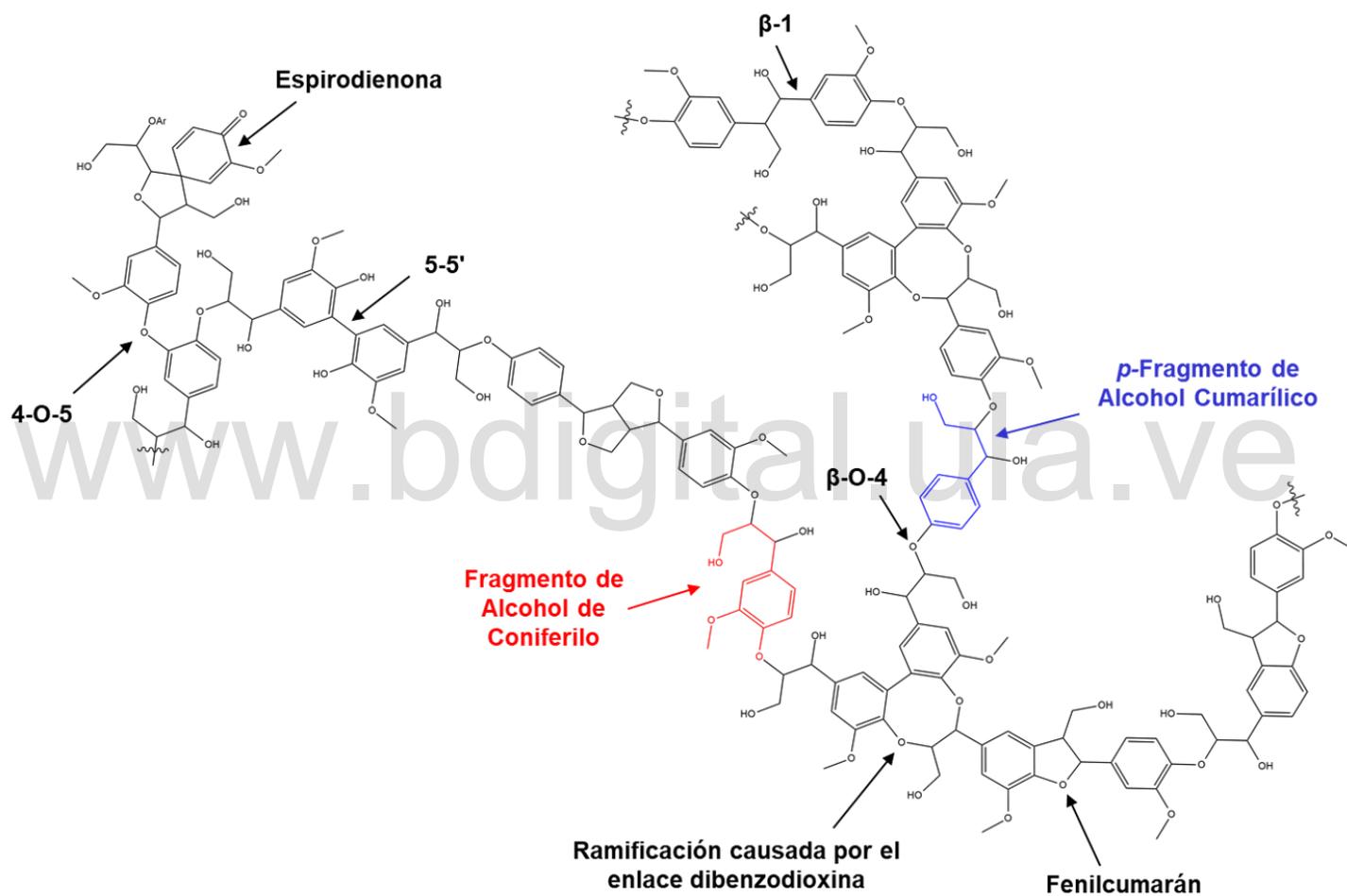


Figura 7. Identificación de los monómeros de la lignina conectados mediante enlaces β -O-4 y α -O-4 (Ganewatta et al., 2019).

Los enlaces presentes en la lignina suelen ser siempre los mismos, sin embargo, existe una diferencia importante basada en la proporción de dichos enlaces, ya que cada tipo de madera, sea dura o blanda,

presenta un porcentaje variable de ellos. En la Tabla 1, se presentan los tipos de enlaces en la estructura y sus variaciones porcentuales, de acuerdo al tipo de madera.

Tabla 1. Porcentajes de enlaces reactivos en diferentes tipos de madera (Huang et al., 2019. Capítulo 2).

Tipo de Enlace	Estructura	Porcentaje Total de Enlaces (%)	
		Maderas Suaves	Maderas Duras
β -O-4	Fenilpropano β -aril éter	40-50	55-60
5-5	Bifenil	18-25	10-18
β -5	Fenilcumarano	9-12	5-8
β -1	1,2-diarilpropano	7-10	7-10
α -O-4	Fenilpropano α -aril éter	6-8	6-8
4-O-5	Diaril éter	4-8	4-8
β - β	Estructuras β - β	3	3

2.3.3. Procesos de obtención de la lignina.

A fin de obtener la celulosa purificada, para generar un papel de calidad óptima, se diseñaron ciertos procedimientos o reacciones químicas que ablandaran y/o disolvieran la lignina presente (Akpan, 2019). Cabe destacar que la estructura de la lignocelulosa está constituida por fibras de celulosa, cubiertas con hemicelulosa que forma una red abierta. Esta disposición, permite que se encuentren espacios vacíos dentro de ella y es en estos intersticios donde se encuentra la lignina (Chen H. , 2014. Capítulo 2).

Por otro lado, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, se acoplan mediante enlaces de hidrógeno y se entrecruzan de manera covalente, a través de los residuos de galactosa y arabinosa en las cadenas laterales de las moléculas de hemicelulosa. Debido a esta compleja relación, es muy difícil extraer un solo componente sin modificar el otro, por tal motivo, al extraer la celulosa, la lignina suele presentar modificaciones en su estructura. (Akpan, 2019).

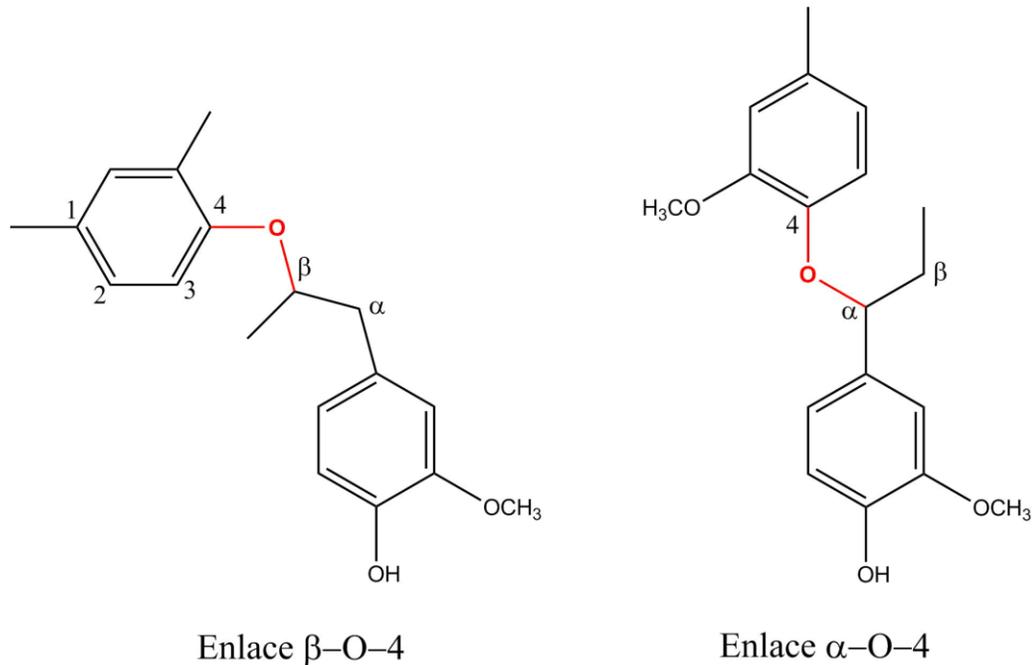


Figura 8. Enlaces responsables de la reactividad de la lignina.

Otros de los factores que influyen en la modificación de la lignina a la hora de separarla de la celulosa son, la conexión protectora entre celulosa y lignina, la conexión del revestimiento entre celulosa y hemicelulosa, la alta cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa, el área superficial de celulosa poco accesible y la fuerte resistencia de la fibra. Aunque todos estos factores determinan la estructura de la lignina extraída, también ayudan a su clasificación. La lignina puede ser clasificada según el proceso por el cual fue extraída, ya que cada uno de ellos produce diferentes tipos de la misma. Entre las principales se encuentran los lignosulfonatos, la lignina Kraft, la lignina de soda y la lignina organosolv. (Akpan, 2019).

El **proceso Kraft**, es el método más empleado actualmente a nivel mundial para la producción de papel. Tuvo sus inicios en 1854 por Hugh Burgess (Waty & Burgess, 1854) como proceso soda, mas tarde en 1884 Carl Dahl (Dahl, 1884) modificó el proceso de Burgess, reemplazando el carbonato de sodio por sulfato de sodio para dar origen al proceso Kraft, este se caracterizó por producir un papel mucho más fuerte en comparación a los otros métodos. Dicho proceso, se fundamenta en la disolución de la lignina, empleando una solución acuosa que contiene sulfuro de sodio e hidróxido de sodio, la cual forma el llamado licor negro (Akpan, 2019). En principio, los trozos de madera se introducen en un digestor de presión, en el cual, ocurre una fragmentación del polímero en pequeñas fracciones solubles en agua-álcali, provocado por los aniones de hidróxido e hidrosulfuro que reaccionan con la madera a una

temperatura entre 165 y 175 °C. Cabe destacar que el tiempo de cocción dependerá de la biomasa que se emplee.

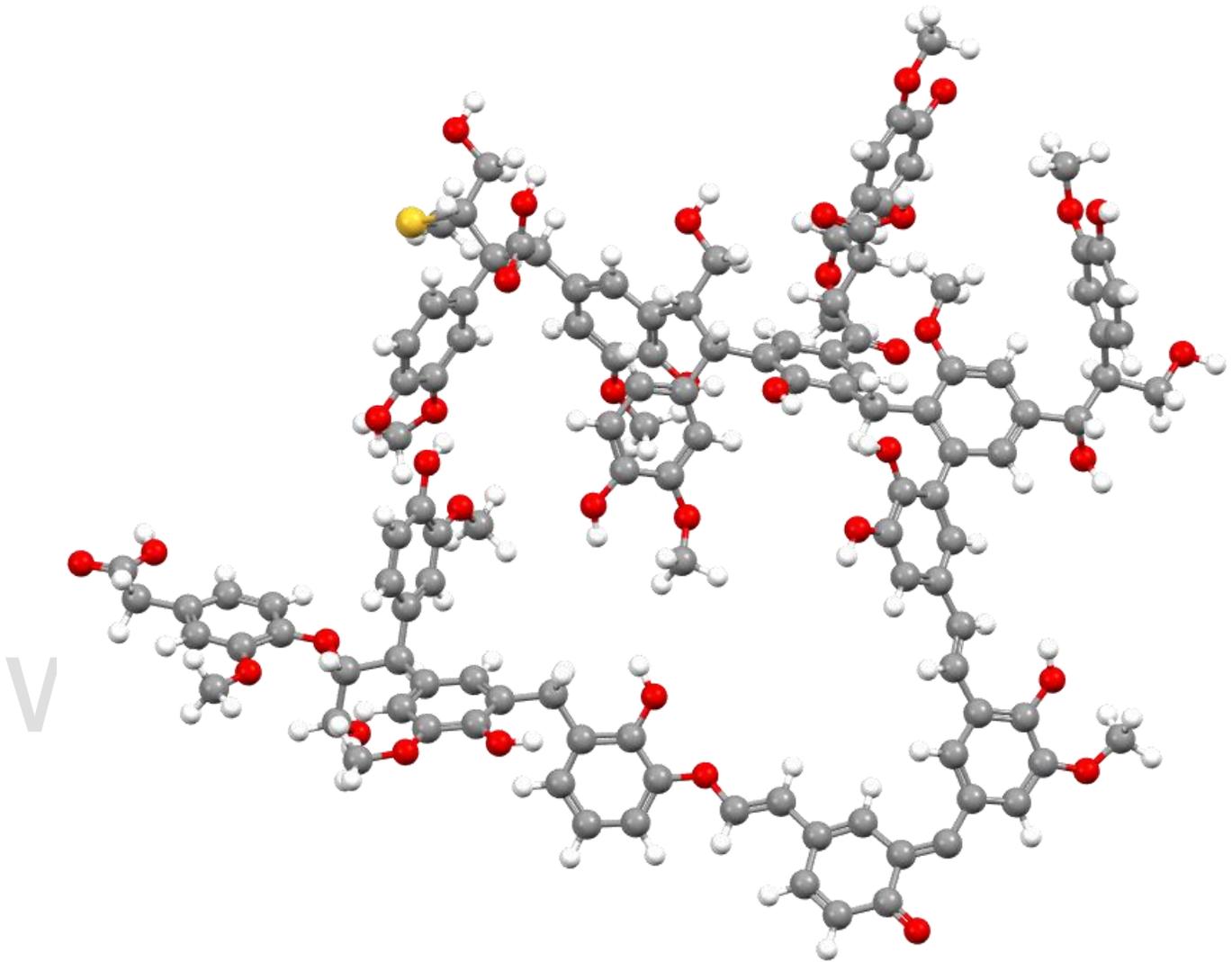


Figura 9. Estructura de la lignina generada en el proceso kraft, en su configuración más estable.

Dentro del digestor, el proceso consta de tres fases, la fase inicial en la cual se disuelve, aproximadamente el 15-20% de la lignina por difusión. La fase principal, en donde se obtiene un 15-60% de deslignificación mediante reacciones químicas. Y por último la fase final, la cual inicia cuando se ha eliminado el 90% de la lignina (Figura 11). En esta etapa la deslignificación disminuye y selectivamente se produce una eliminación de carbohidratos, para generar la mayor producción de pulpa de papel. Sin duda alguna, estas

fases han hecho muy factible y eficiente este proceso, requiriendo menos horas de cocción, y una recuperación de productos químicos de manera sencilla (Chakar & Ragauskas, 2004).

Al final, el licor negro generado (es decir, el residuo de licor de la reacción), el cual contiene a la lignina, generalmente es incinerado o quemado industrialmente para recuperar energía y productos químicos, pero, si lo que se desea es generar lignina, el licor negro es tratado con ácido para precipitarla y conseguir así lo que se conoce como Lignina Kraft (Aro & Fatehi, 2017; Akpan, 2019).

Proceso Sulfito: Es el segundo proceso más empleado en la industria papelera para la producción de celulosa, ya que la pulpa de pasta al sulfito es una de las más fáciles de blanquear (Akpan, 2019). El proceso, fue desarrollado por primera vez por B. C. Tilghman entre 1866–1867 (Phillips, 1943) y se basa en la digestión de la madera astillada junto con un licor de cocción. En dicho licor, se emplea ácido sulfuroso, que incluye sulfitos y bisulfitos como sales que generalmente suelen contener cationes como magnesio, calcio, sodio o amonio a distintos niveles de pH, las cuales producen los lignosulfonatos correspondientes al ion (Figura 9).

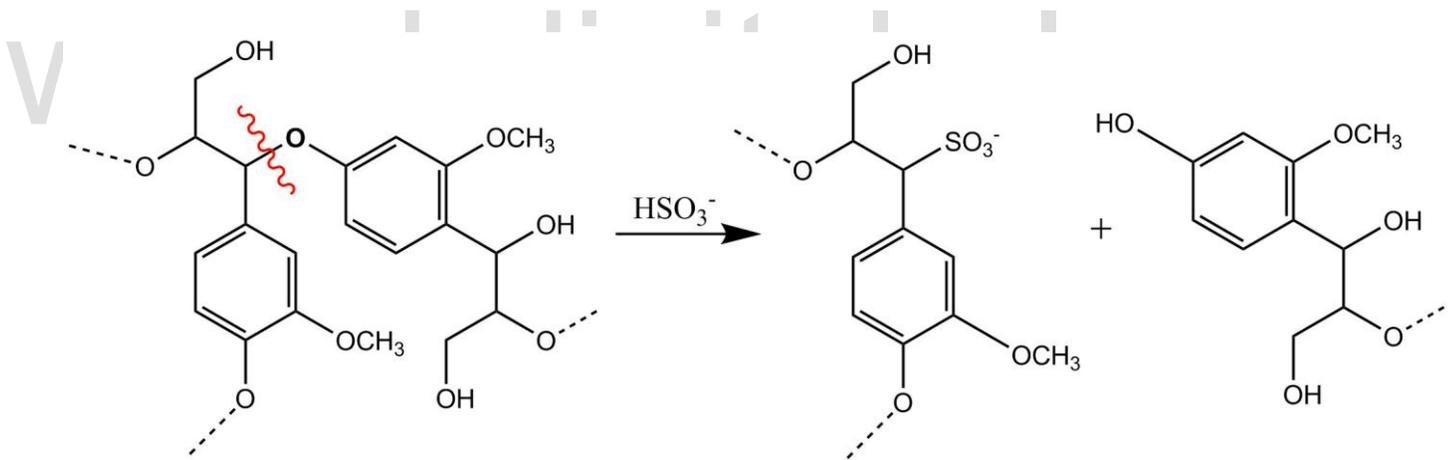


Figura 10. Esquema idealizado para la despolimerización de la lignina en el proceso sulfito.

El proceso, tiene un periodo entre 4 y 14 horas de reacción para la extracción de la pulpa, y sus temperaturas oscilan entre 130 y 180°C, dependiendo del licor de cocción empleado (Akpan, 2019; Fatehi & Ni, 2011).

Sin embargo, aunque emplear el proceso al sulfito es bastante ventajoso, ya que se obtiene directamente un residuo realmente útil, se conoce que la recuperación de azufre del licor gastado y la emisión de este es bastante significativa, lo que implica serios problemas ambientales, sin contar que la separación o

extracción de los lignosulfonatos generados es muy costosa. Por ello, en la actualidad, se produce tan solo un 10% de papel a nivel mundial empleando este proceso (Aro & Fatehi, 2017).

El **proceso organosolv**, se basa en la extracción de la lignina mediante el uso de disolventes orgánicos. La deslignificación se lleva a cabo empleando alcoholes, ácidos orgánicos, esteres cíclicos, cetonas y polioles como solventes (Akpan, 2019). Luego, mediante técnicas de precipitación o eliminación de solventes, se procede a la recuperación de la lignina. El tipo de lignina organosolv (Figura 10) que se obtenga, va a depender del solvente que se emplee para su extracción, teniendo así con este proceso un variable número de ligninas.

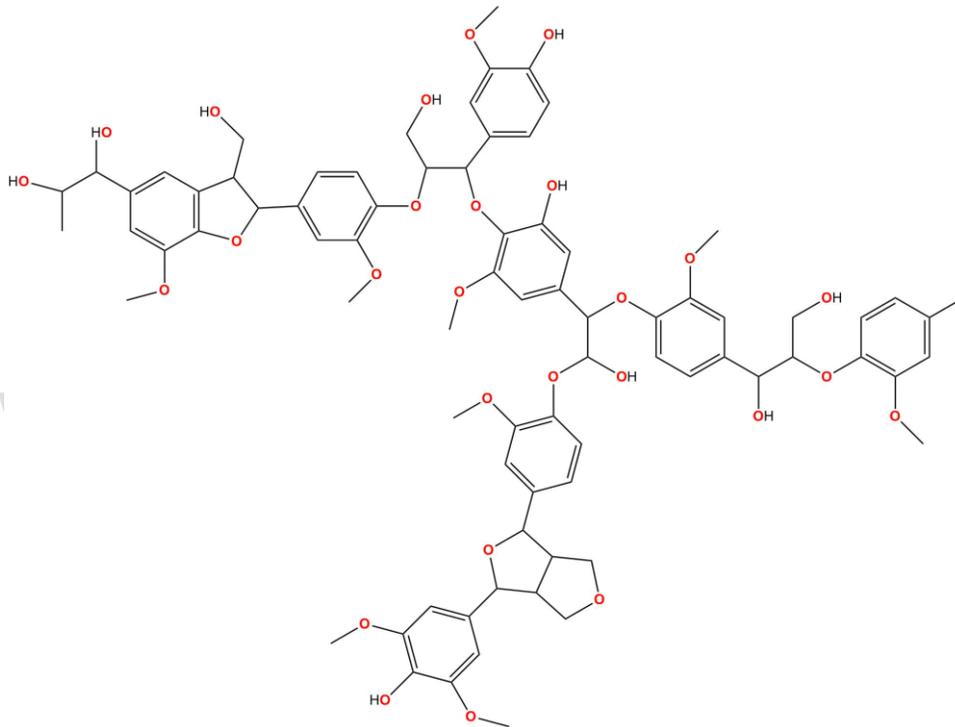


Figura 11. Representación molecular de la lignina obtenida mediante el proceso organosolv.

Este proceso tuvo sus inicios en 1893 por Klasson (Klasson, 1893) y una característica importante, es el alto grado de deslignificación que se obtiene gracias a la solubilidad de la lignina en medios orgánicos. Además, la lignina que se extrae presenta un nivel de modificación bajo, debido a que el proceso implica solo la solubilización de esta (Lange et al., 2013; Akpan, 2019). Hoy en día, la lignina Allcel es la variante más conocida de la lignina organosolv, no contiene azufre y posee una estructura menos modificada, tienen bajo peso molecular, alta pureza química y se caracterizan por ser hidrófobas.

El proceso soda, es uno de los métodos de pulpado más antiguos, inventado en 1851 por Hugh Burgess y Charles Watt en Inglaterra (Watt & Burgess, 1854). El proceso soda, genera una lignina casi natural, la

cual no ha sufrido ninguna reacción. Se lleva a cabo principalmente, cuando se desea obtener lignina a partir de cultivos de paja, bagazo, lino y caña de azúcar. En él, no ocurren emisiones de azufre debido a que se utiliza un licor de cocción libre del mismo, convirtiendo el proceso soda en una práctica amigable con el ambiente (El Mansouri & Salvadó, 2006; Akpan, 2019). Esta técnica, es similar a la que se emplea para obtener lignina Kraft, pero en este caso, el material se digiere con una solución acuosa de hidróxido de sodio y por medio de la precipitación son recuperados los residuos de la lignina, seguida de una separación sólido-líquido, finalizando con un secado al vacío (Lora & Glasser, 2002; Ahvazi et al., 2011). Aunque es un gran método para extracción de celulosa, el rendimiento de deslignificación siempre es deficiente (Akpan, 2019).

2.3.4. Aplicaciones de la lignina.

Como se mencionó anteriormente, la compleja naturaleza de la lignina ha hecho que se convierta en un producto infravalorado (Janshekar & Fiechter, 1983), por lo que principalmente se emplea como fuente de energía de calderas, debido a que tiene un calor de combustión de 26.6 KJ/g, mucho mayor en comparación a la celulosa (Agrawal et al., 2014), y permite producir lo que se conoce como calor residual, electricidad verde y vapor o gas de síntesis. (Berlin & Balakshin, 2014).

Debido al uso de la lignina como biocombustible en el ciclo de recuperación química, los combustibles fósiles juegan un papel poco significativo o incluso innecesario para la producción de papel. No obstante, en los últimos años, su bajo costo y abundante disponibilidad, al igual que la búsqueda de materiales ambientalmente sostenibles, renovables y económicamente atractivos, lo han convertido en un material de partida para generar compuestos con múltiples aplicaciones (Chatterjee et al., 2014; Norgren & Edlund, 2014). Como por ejemplo la lignina polimérica, de la cual se obtienen compuestos aromáticos monoméricos de bajo peso molecular que se han empleado como base para síntesis química de productos de alto valor agregado (Agrawal et al., 2014).

Se ha determinado que, tanto en su forma natural como en sus derivados, la lignina muestra una gran versatilidad en sus aplicaciones. Entre ellas, destaca su uso en polímeros sintéticos (Doherty et al., 2011), tal como las resinas de fenol-formaldehído, las cuales se emplean en madera contra enchapada. Avances en la sustitución de BTXs (mezcla de benceno, tolueno y variedad de xilenos) en las diferentes industria (Feghali, et al. 2020). Aprovechamiento de la lignina, en la producción de fibra de carbón (Ten & Vermerris, 2015; Norgren & Edlund, 2014), y aglutinantes, los cuales son empleados con alto rendimiento en producción de asfalto (Kienberger, 2019).

En otro orden de ideas, considerando la industria alimenticia, la lignina es empleada para la producción de vainillina, la cual se comercializa actualmente (Bjørsvik, 1999; Gitaari et al., 2019; Wong, 2012). Además, debido a sus grupos fenólicos o más precisamente, a sus cadenas laterales y grupos funcionales, la lignina exhibe un comportamiento antimicrobiano, el cual se emplea en tejidos para implantes biomédicos y estéticos (Kai et al., 2016). Incluso, partiendo de la lignina se han desarrollado materiales inteligentes como hidrogeles sensibles a la temperatura (Thakur & Thakur, 2014) con aplicaciones en protectores solares (Qiu et al., 2018), telas sensibles a la humedad y elastómeros poliméricos con memoria térmica y de estructura. (Kienberger, 2019; Kai et al., 2016).

Por último, pero no menos importante, se ha empleado la lignina en tratamientos de agua, ya que actúa como un agente secuestrante en forma de complejo (Agrawal et al., 2014) y también, se conocen nuevos avances en la producción de materiales de carbono y carbon activado a partir de ella (Mussatto et al., 2010), lo que convierte a la lignina en un material realmente versátil a la hora de su implementación.

2.4. Lignosulfonatos.

Se puede decir de forma general, que los lignosulfonatos (Figura 12) son materiales poliméricos polidispersos, solubles en agua y conocidos como tensoactivos aniónicos (Rana et al., 2002). Presentan pesos moleculares comprendidos entre 2.000 y 100.000 g/mol, con amplias distribuciones de ellos (Pedraja, 2016) y se componen de unidades de fenilpropano funcionalizadas, conectadas a través de enlaces de alquil y aril éter, con 0.4 a 0.7 grupos sulfonatos por cada unidad fenil propano y a su vez el doble de grupos metóxilo (Shao et al., 2009).

Los lignosulfonatos exhiben una estructura similar a la lignina, pero con grupos sulfonato (Figura 13) en sus cadenas laterales alifáticas (Kienberger, 2019). Estas fracciones sulfonadas le aportan a la lignina una de las características más importante que es la solubilidad en agua (Aro & Fatehi, 2017).

Su naturaleza surfactante le da un gran valor agregado y es que suele presentar características anfífilas en su estructura debido a que los grupos sulfónico, hidroxilo fenílico e hidroxilo alcohólico aportan un grado hidrofílico, mientras que la cadena de carbono introduce un poco de hidrofobicidad (Ouyang et al., 2006; Telysheva et al., 2001). Debido a este carácter, se le atribuye un cierto grado de actividad superficial, que puede promover la adsorción superficial e interfacial, la formación de espuma y una mayor dispersión de partículas (Ouyang et al., 2006).

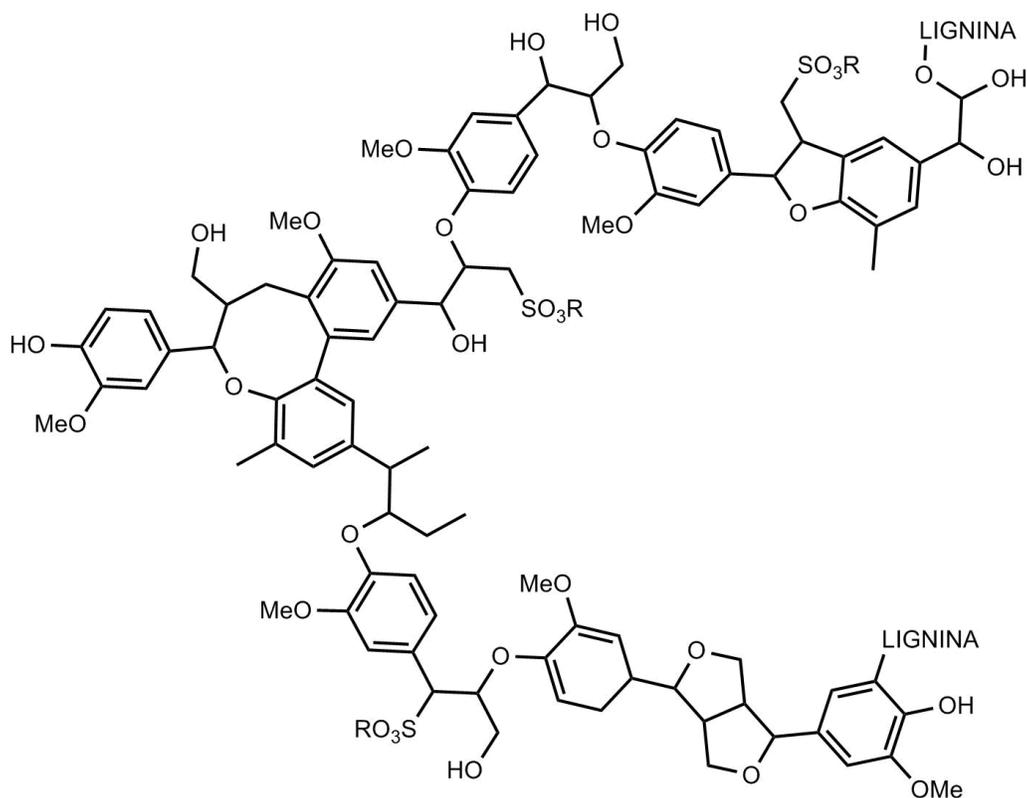


Figura 12. Lignosulfonato (Akpan, 2019).

Físicamente, los lignosulfonatos se observan como un polvo amorfo, inodoro y con una coloración marrón (Figura 1), característicamente no son higroscópicos y son insolubles en disolventes orgánicos, pero suelen formar soluciones coloidales o dispersiones en sistemas acuosos (Agrawal et al., 2014).

Hoy en día son un subproducto económico, importante en la industria de procesamiento de pulpa de papel y se encuentran en grandes cantidades. Aproximadamente se producen entre 1 y 1.8 millones de toneladas de sólidos por año (El Mansouri & Salvadó, 2006; Aro & Fatehi, 2017), las cuales provienen de dos fuentes principales, la primera corresponde al proceso de sulfito, el cual genera como desecho principal lignosulfonato, y la segunda se debe a la sulfonación de la lignina Kraft. A este último, también se le conoce como lignina Kraft sulfonada (Aro & Fatehi, 2017). Los dos tipos de lignosulfonatos mencionados presentan características similares, aunque algunos estudios indican que los lignosulfonatos obtenidos por el proceso sulfito presentan una naturaleza más lipofílica y la lignina Kraft sulfonada presenta un carácter más hidrofílico (Agrawal et al., 2014; Telysheva et al., 2001).

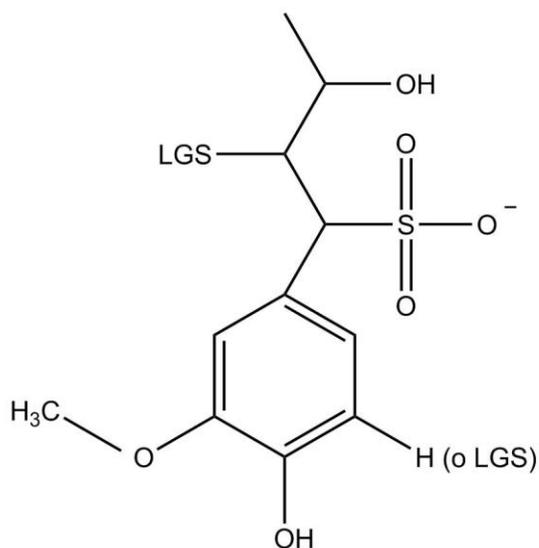


Figura 13. Unidad de lignosulfonato (Ouyang et al., 2006).

En la fabricación de pulpa por el método del sulfito, los lignosulfonatos se obtienen como sales de ácido lignosulfónico. La composición de estos lignosulfonatos varía según el grado de degradación de la lignina y el número de grupos sulfónicos presentes (Agrawal et al., 2014). Como ya se había mencionado, estos se encuentran en forma de sales de elementos alcalinos o alcalinotérreos como amonio, sodio, magnesio y calcio (Pedraja, 2016), dependiendo de la sal que se emplee para obtenerlo (Gargulak et al., 2015). De forma similar, el producto de la sulfonación de la lignina Kraft dependerá del compuesto que se emplee para su síntesis, obteniendo de la misma forma lignosulfonatos de calcio, sodio, amonio entre otros.

2.4.1. Reacción de sulfonación.

Como se mencionó anteriormente, la mayor cantidad de lignina es la producida mediante el proceso de pulpado kraft, pero estudios anuncian que los lignosulfonatos poseen más aplicabilidad que la lignina. Por ello, la sulfonación de la lignina kraft es una reacción comúnmente empleada.

Dicha reacción es sencilla, y básicamente se lleva a cabo en los centros reactivos más importantes que son, los enlaces α -O-4 o β -O-4 (Figura 8), en los cuales se genera la inserción del ion sulfito (SO_3^{2-}) como se muestra en la Figura 14 (Aro & Fatehi, 2017). Esta reacción se lleva a cabo en solución acuosa, empleándose alguna sal de sulfito o bisulfito (sea calcio, magnesio, sodio, amonio) la cual tendrá como producto el lignosulfonato correspondiente a la sal empleada.

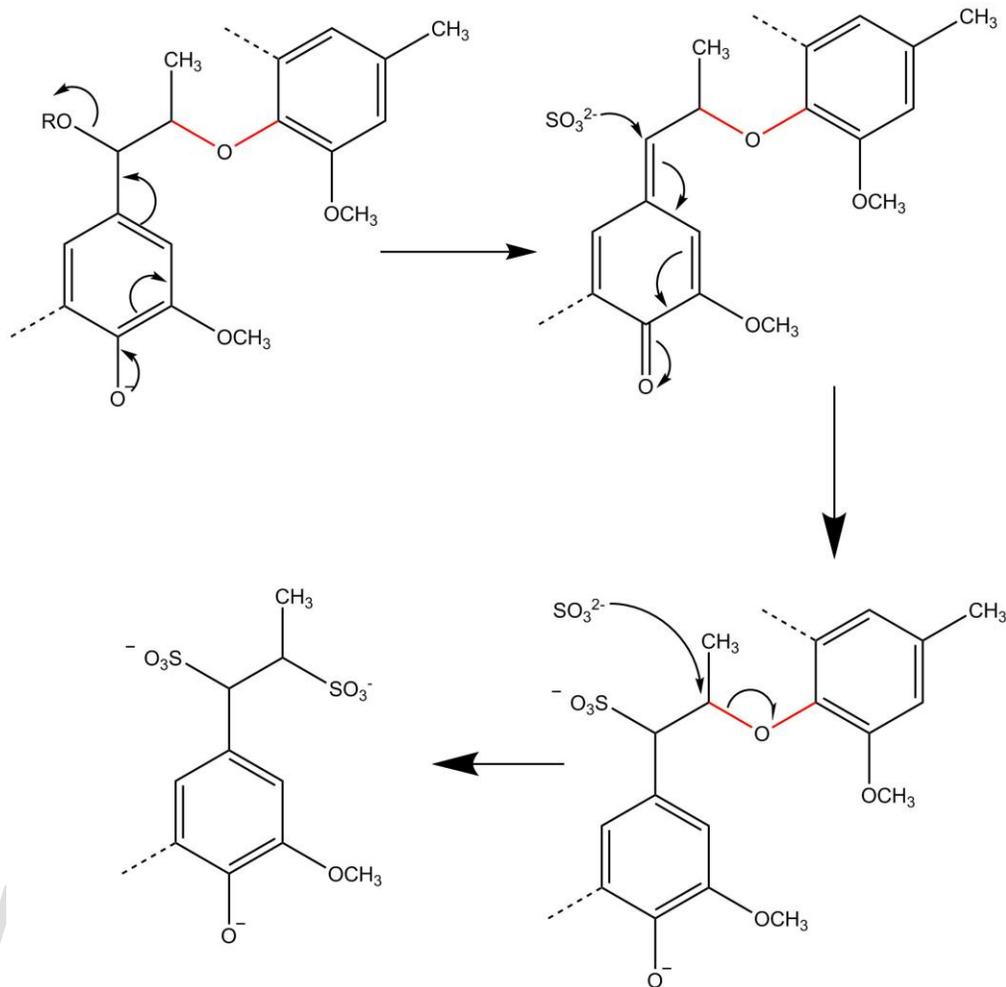


Figura 14. Mecanismo de reacción de sulfonación en medio neutro (Aro & Fatehi, 2017).

2.4.2. Aplicaciones.

Los lignosulfonatos, como se mencionó antes, presentan características similares a la de los surfactantes, la cual es una propiedad altamente valorada ya que de ella parte un gran número de aplicaciones. Entre ellas se tienen como características potenciales, la capacidad dispersante, emulsionante, estabilizante y acomplejante (Shao et al., 2009; Telysheva et al., 2001).

Entre otras aplicaciones resaltantes, se presenta su uso en la recuperación mejorada de petróleo derivados y aditivos como dispersante (Rana et al., 2002; Ouyang et al., 2006), también se emplean en la mejora del rendimiento de productos químicos derivados del petróleo como adhesivos y resinas, produciendo formulaciones adhesivas para paneles de madera y sustituyendo las resinas de urea-formaldehído (Chen & Wu, 1994; Alonso et al., 2001; El Mansouri & Salvadó, 2006). Incluso se emplean en la producción de bioetanol (Abdulkhani et al., 2019).

El lignosulfonato también puede usarse en otros campos, como en la agricultura, empleándolo en la tecnología de liberación controlada, generando un recubrimiento del material de interés como por ejemplo la urea (Sadeghi et al., 2017), también se emplean como expansores en baterías de plomo/ácido, los cuales mejoran la aceptación de carga, la alta temperatura y el rendimiento, prolongando la durabilidad y aumentando la carga en el ciclo de vida (Kienberger, 2019). Por otro lado, actúan como floculantes y estabilizadores de emulsión, dependiendo de su peso molecular ya que los lignosulfonatos de alto peso molecular actúan como dispersantes y los de bajo peso molecular como floculantes (Chan et al., 1976). Además, presenta importancia en la industria de los semiconductores, empleándose en conjunto con materiales de polianilina usado como un polímero conductor, el cual se aplica en la fabricación de recubrimientos antiestáticos, electrodos flexibles o hilos conductores entre otros (Shao et al., 2009). En la industria del cemento, los lignosulfonatos se han utilizado por más de 70 años, ya que se les ha empleado como súper-plastificantes que inhiben la reacción de hidratación y que a menudo se usan en las industrias del concreto como agentes dispersantes, mejorando la capacidad de flujo y vertido (Mollah et al., 2000; Kienberger, 2019; Ouyang et al., 2006), entre muchas otras aplicaciones.

2.5. Surfactantes.

2.5.1. Anfifilo.

Describiendo de forma más específica los llamados surfactantes, la palabra anfifilo, describe a una molécula que presenta una doble afinidad, es decir, es anfipática. Por lo general, se compone de dos partes básicas, un grupo polar soluble en agua, al cual se le conoce como hidrofílico y una fracción apolar, soluble en aceite al cual se le llama lipofílico. A lo que cotidianamente se le identifica como, *Cabeza*, a la zona polar, y *Cola*, al área apolar. (Figura 15).

Es común que la cola sea una cadena de hidrocarburos, mientras que la cabeza puede ser una porción o un fragmento cargado o no cargado. La estructura anfifila básica se ejemplifica con el dodecilsulfato de sodio. El sulfato aniónico, representa la cabeza del anfifilo, la cadena de dodecilo lineal es la cola y el sodio es el contraión (Israelachvili, 1986; Nagarajan, 2011).

Ahora bien, cuando una molécula anfifila presenta un relativo equilibrio en su propiedad dual, se puede hablar de surfactante o tensoactivo. Se emplea la palabra tensoactivo, para denotar la actividad o acción que ejerce la molécula sobre la tensión superficial o interfacial. Es decir, un tensoactivo es una sustancia que puede modificar la tensión superficial e interfacial de un sistema de fases (De Guertechin, 1999).

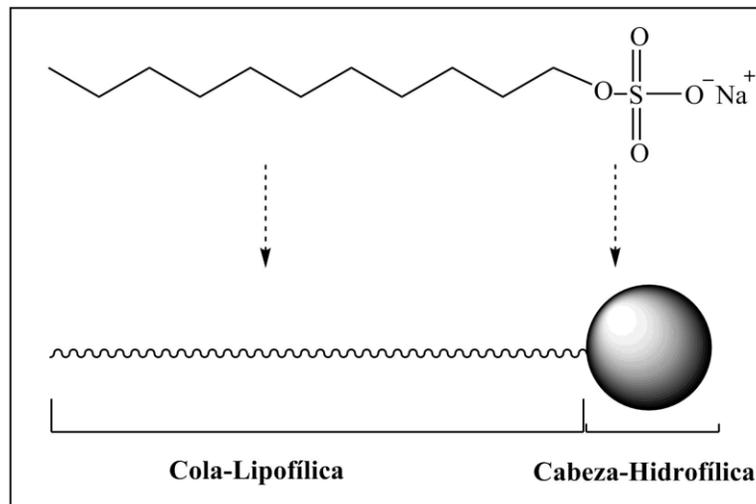


Figura 15. Usual representación de un surfactante o tensoactivo.

2.5.2. Tensión superficial e interfacial.

Una solución se podría ver microscópicamente como se muestra en la figura 16(A). Ahora bien, se conoce que las moléculas en solución presentan interacciones de diferentes tipos, si suponemos que cada esfera de la figura es una molécula y las flechas correspondientes son las interacciones que presentan cada una, de forma detallada se puede observar que las moléculas (esferas) que forman la superficie de la solución son un poco diferentes a las del seno de la solución. Esto se debe a que las fuerzas de atracción (interacciones) que experimentan las moléculas de la superficie no son uniformes a diferencia de las presentes en el seno de la solución. Las moléculas en el interior de la solución presentan una energía potencial igual a cero, debido a que las interacciones experimentadas son uniformes. Pero, las moléculas presentes en la superficie sienten interacciones diferentes, presentando una energía potencial diferente de cero. En afán de que estas moléculas puedan minimizar su energía, se generan un efecto el cual se le podría describir como una tendencia del líquido a contraerse, en otras palabras, existe una fuerza perpendicular a la superficie del líquido que atrae a dichas moléculas hacia el seno de la solución. A esta fuerza o comportamiento se le conoce como tensión superficial. (Myers, 2006) (Tadros, 2005).

Ahora bien, si tenemos dos fases condensadas como por ejemplo dos líquidos inmiscibles, las moléculas en el límite o interfase presentará diferentes interacciones (Figura 16 B) por ende, habrá una energía potencial diferente de cero y aparte de ello, se presentan interacciones de Van der Waals entre las moléculas de cada fase. Estos excesos de energía correspondiente a las diferentes tensiones superficiales de cada líquido generan el fenómeno llamado tensión interfacial.

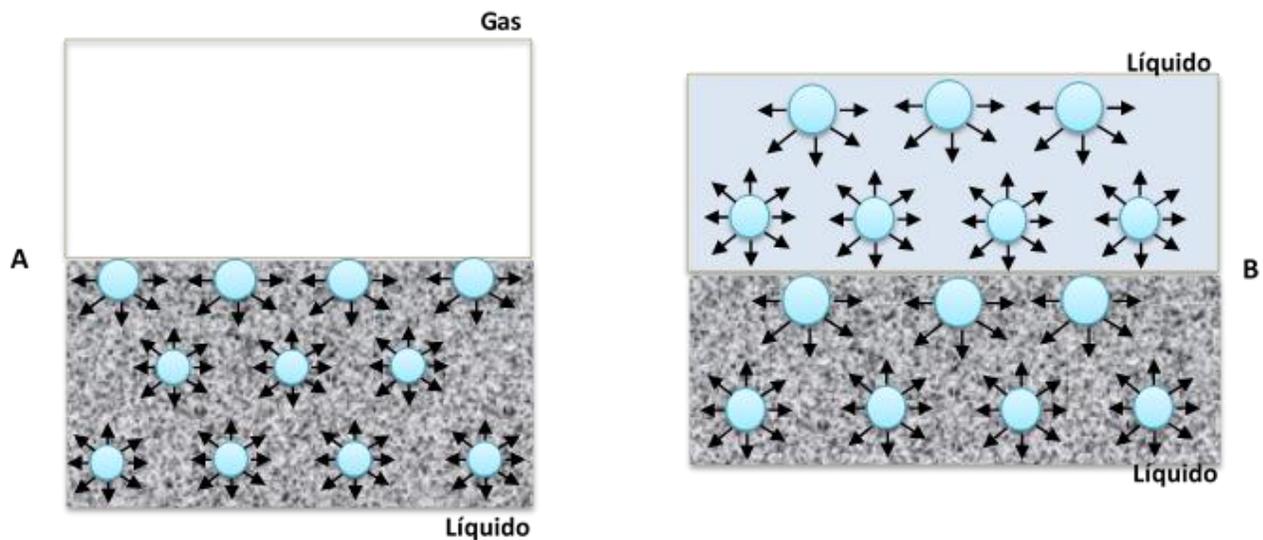


Figura 16. (A) Tensión superficial. (B) Tensión interfacial.

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, los tensoactivos son compuestos que ayudan a reducir la tensión superficial e interfacial de diversos sistemas, este fenómeno se ha estudiado a lo largo de los años, presentando grandes avances a nivel de todo tipo de industrias. Dependiendo del comportamiento y de la clasificación o tipo de surfactante, estos van a interactuar en una superficie o interfase de forma definida.

2.5.3. Clasificación de los surfactantes.

Actualmente, la categorización de los surfactantes se debe a su estructura molecular y comportamiento en disoluciones acuosas, clasificándose en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

2.5.3.1. Los surfactantes aniónicos, son los más empleados en la industria. Se caracterizan por ser espumosos, sensibles al agua dura y se emplean prácticamente en todos los tipos de detergentes. Usualmente, estos compuestos se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino (Figura 17 B). Para su síntesis, se emplean compuestos con cadenas lipofílicas lineales de entre 12-16 átomos de carbono y grupos hidrofílicos como carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos. Su costo de fabricación es relativamente bajo y por ello, representan aproximadamente entre el 50- 60% de producción y uso a nivel mundial (Schmitt, 2001) (Tadros, 2005).

2.5.3.2. Los surfactantes catiónicos representan menos del 10% de la producción, ya que su fabricación es bastante costosa. Con frecuencia se utilizan como suavizantes de telas, inhibidores de corrosión y agentes antimicrobianos, fungicidas y germicidas en general. En la actualidad, los surfactantes catiónicos

juegan un papel importante como agentes antisépticos en cosméticos. Su comportamiento en solución acuosa, comúnmente presenta un catión orgánico anfifilo y un anión del tipo halogenuro, generalmente son sales de amina simples, compuestos de amonio cuaternario y óxidos de amina (Figura 17 A) (Myers, 2006).

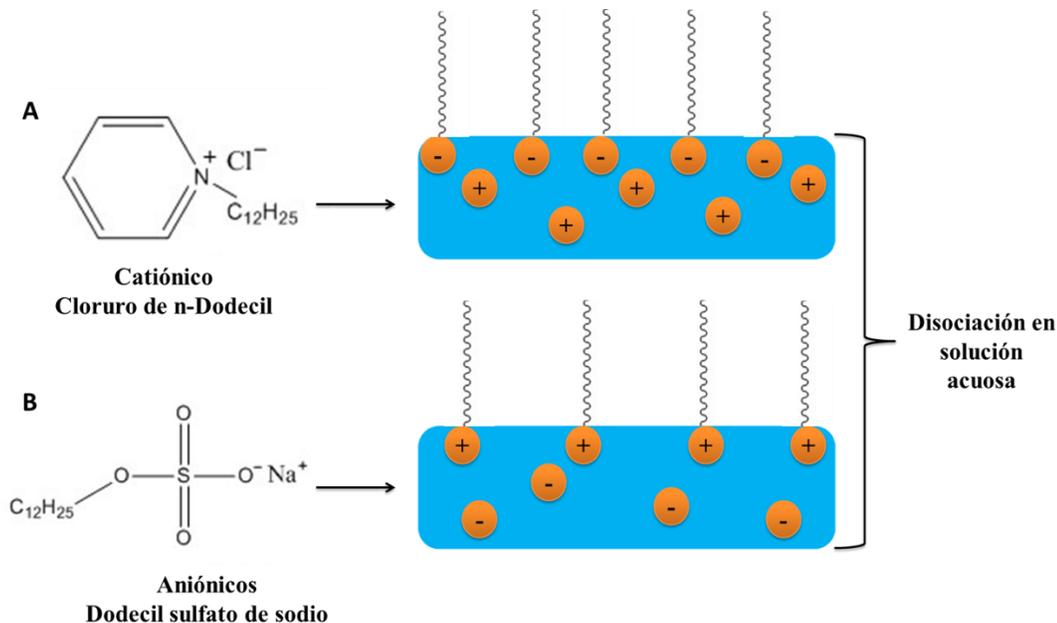


Figura 17. Diagrama molecular y comportamiento en disolución acuosa. (A) Catiónico, (B) Aniónico.

2.5.3.3. Los surfactantes o tensoactivos no iónicos, se sabe que los más comunes son aquellos que contiene óxido de etileno, a los cuales se les llama tensoactivos etoxilados. Estos se dividen en varias clases: etoxilatos de alcohol, alquilfenol, ácidos grasos, mono-alcanolamida, etoxilatos de éster de sorbitán, de aminas grasas y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. A este tipo de surfactantes a veces se les denomina como tensoactivos o surfactantes poliméricos (Figura 18).

Los productos multi-hidroxicos como los ésteres de glicol, los ésteres de glicerol, los glucósidos, los ésteres de sacarosa, también forman parte de los no iónicos (Tadros, 2005).

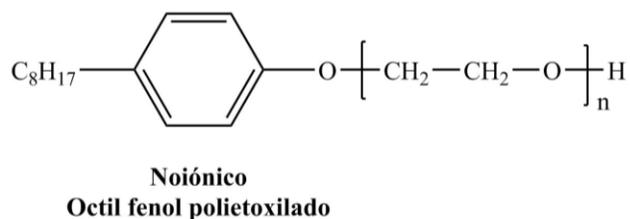
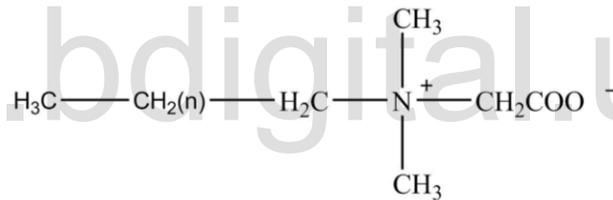


Figura 18. Surfactante noiónico

Algo resaltante, es que dichos surfactantes no se disocian en disolución acuosa, pero presentan una interesante característica que consiste en una relación inversa de temperatura-solubilidad, es decir, a medida que aumenta la temperatura de la solución, disminuye su solubilidad en agua. Dicho fenómeno se atribuye a una interrupción de interacciones específicas de enlaces de hidrógeno (Myers, 2006).

Por otro lado, los surfactantes no iónicos representan aproximadamente el 40% del uso mundial, tienden a ser más efectivos al eliminar la suciedad aceitosa de los tejidos sintéticos y se consideran productos de baja espuma, buena solubilidad en agua fría y baja concentración de micelas críticas, lo que los hace efectivos a baja concentración (Schmitt, 2001).

2.5.3.4. Los surfactantes anfóteros, pueden funcionar como tensoactivos aniónicos o catiónicos, dependiendo del pH del sistema. En las soluciones ácidas, la molécula adquiere una carga positiva y se comporta como un tensoactivo catiónico, por el contrario, en soluciones alcalinas se carga negativamente y poseen un comportamiento aniónico. Por otro lado, también se puede definir un pH específico en el que ambos grupos iónicos muestran igual ionización. (Figura 19).



Alquil Dimetil Betaína

Figura 19. Surfactante anfótero.

Generalmente, estos surfactantes son derivados de imidazolina, betaínas, sulfobetaínas, aminoácidos, lecitina y fosfátidos (Tadros, 2005). Suelen ser más costosos de producir que los tensoactivos iónicos, y solo representan entre el 1-3% del uso a nivel mundial. Son menos irritantes que otros materiales y se utilizan en mayor cantidad en productos de cuidado personal como champús de bebe anti-lágrimas, cremas antialérgicas y sus relacionados (Schmitt, 2001).

2.5.4. Propiedades de los surfactantes.

Se conocen dos propiedades fundamentales de los surfactantes de las cuales se puede decir que se derivan un sinnúmero de muchas otras. Las principales se describen como:

Adsorción.

Los surfactantes presentan una tendencia a agregarse o concentrarse en la interfaz. Explícitamente, en el límite entre dos fases inmiscibles, ya sea sólido-vapor (S/V), sólido-líquido (S/L), sólido-sólido (S/S), líquido-vapor (L/V) y líquido-líquido (L/L) (Myers, 2006), el surfactante posiciona su cabeza hacia el solvente polar y su cola hacia la fase apolar, a esto se le llama adsorción (Figura 20). Este fenómeno ocurre debido al comportamiento del surfactante, el cual, no está del todo cómodo ni en la fase polar ni en la fase apolar, por ello, intenta posicionarse de forma que su hidrofiliidad, sea satisfecha en el solvente polar, al igual que su lipofiliidad en el solvente apolar. Dicho comportamiento ocurre de forma espontánea, ya que la energía que posee esta molécula en la interfaz es menor que la que posee solubilizada en una fase acuosa. De esta forma, el sistema logra conseguir la menor energía, cabe destacar que este estado no es estático, si no por el contrario, posee un dinamismo en el cual las moléculas están en constante movimiento en la interfaz. (Israelachvili, 1986) (De Guertechin, 1999) (Schramm, Stasiuk, & Marangoni, 2003).

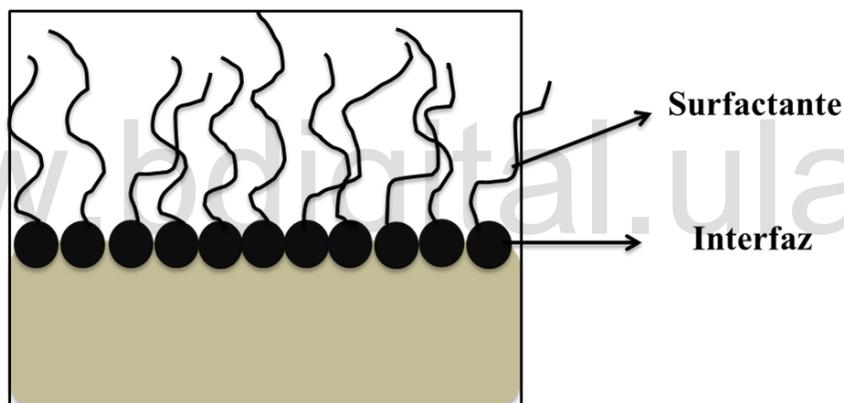


Figura 20. Adsorción de un surfactante en la interfaz.

Lo importante de esta propiedad, es que produce un descenso en la tensión interfacial del sistema, las cuales involucran fenómenos como la curvatura de las interfases, fuerzas capilares, tamaños de formación de gotas, deformación, ruptura de interfases, y adhesión (Tadros, 2005).

Asociación.

En la adsorción, se forma una monocapa en la interfase, a esto se le llama agregado, el cual se genera al adicionar un surfactante a un sistema de dos o más fases, pero dicho agregado no es el único que existe. Los surfactantes también pueden agregarse en solución, es decir, no exclusivamente en la interfase, a estos agregados se les llama micelas.

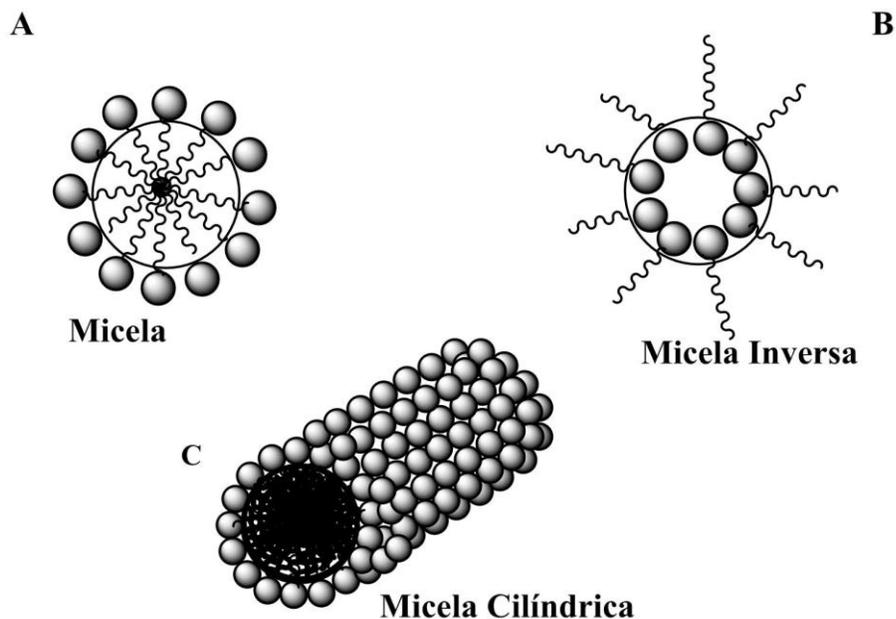


Figura 21. Tipos de micelas (A) normal, (B) inversa y (C) cilíndrica.

La formación de las mismas ocurre en el momento en el que la interfase se encuentra saturada por el surfactante y se sigue adicionando tensoactivo a la solución, este, en afán de conseguir una comodidad y/o una estabilidad energética (menor energía), se asocia con otras moléculas de sí mismo en solución acuosa, para formar grandes agregados coloidales. Por lo tanto, estas moléculas consiguen ordenar sus colas formando un núcleo, el cual estará recubierto por las cabezas del surfactante de tal forma que estén expuestas al agua, logrando tener una configuración favorable para ambas regiones (Figura 21) (Vollhardt, 1996).

Los agregados micelares pueden presentar diferentes formas, cilíndrica, esférica, discoidal o vesicular dependiendo de la geometría del surfactante que la compone. De igual forma, se conocen las micelas inversas, que son micelas formadas en soluciones de solventes apolares, consiguiendo así que los núcleos estén formados por las cabezas y las colas lipofílicas sean las que se exponga al solvente.

Cabe destacar, que al punto en el que la interfaz se satura y se empiezan a formar micelas se le conoce como **Concentración Micelar Crítica (CMC)**. Esta propiedad, es la responsable del poder solubilizante de las soluciones de surfactantes (Israelachvili, 1986). En otras palabras, cuando la concentración de un surfactante en solución acuosa aumenta, la tensión superficial e interfacial disminuye y luego se nivela (es constante) a una concentración o intervalo de concentración específico (Figura 22), esta es la Concentración Micelar Crítica, en la cual las moléculas del tensoactivo se auto-asocian en polímeros de agregación o micelas, como una forma de reducir la energía libre en el sistema. Se puede decir que, el

cambio de la tensión con el aumento de la concentración, es un evidente cambio en la estructura de la solución (Israelachvili, 1986) (Rojas & Salager, 1994).

La CMC es una característica única de cada surfactante, pero no siempre es un valor exacto. Se puede reflejar como un rango dependiendo del surfactante y se verá afectada por varias causas definidas.

A. Competencia de interacciones: Las interacciones presentes entre las moléculas de surfactante y el medio afecta la CMC, ya que estas estarán interfiriendo en la formación de las micelas y por ende, definen el comportamiento de la CMC. Por ejemplo, las interacciones electrostáticas de tipo estéricas, causadas por las cargas que poseen las moléculas, afectan la formación de los agregados. ya que si la repulsión estérica entre ellas es muy fuerte, evitará que estas se acerquen y formen micelas, causando así una variación en la CMC. Por otro lado, se tiene también la solvatación del grupo polar, que dará como consecuencia que las moléculas estén libres de forma única en el medio, disminuyendo así la necesidad de formar agregados. (Myers, 2006).

B. Estructura del surfactante: La CMC también dependerá de la forma del surfactante. Para la parte lipofílica del tensoactivo influye la longitud o ramificación y para la fracción hidrofílica influye el tipo, tamaño y contraión. Los surfactantes lipofílicos de cadenas ramificadas tienden a solubilizarse, por lo tanto, mientras más ramificados más aumenta la CMC, por el contrario, para los lipófilos de cadena larga la CMC decrece. En el caso de los grupos hidrófilos, es importante conocer el tipo de surfactante, es decir, si son surfactantes iónicos la tendencia de la CMC será mucho más alta que la de un tensoactivo no-iónico, debido a la repulsión electrostática que se presenta en el sistema. Generalizando, el carácter hidrofílico-lipofílico del surfactante está directamente relacionado a la CMC. (Myers, 2006).

C. Ambiente fisicoquímico: De forma muy concreta, todo aquello que desfavorezca la micelación va a influenciar de forma directa el comportamiento de CMC de cualquier sistema. Por ello, es evidente que la presencia de electrolitos en la solución o alcoholes en la misma afecten dicha característica, ya que estos van a alterar el ambiente químico del sistema, interactuando y creando condiciones favorables o desfavorables para la formación de agregados.

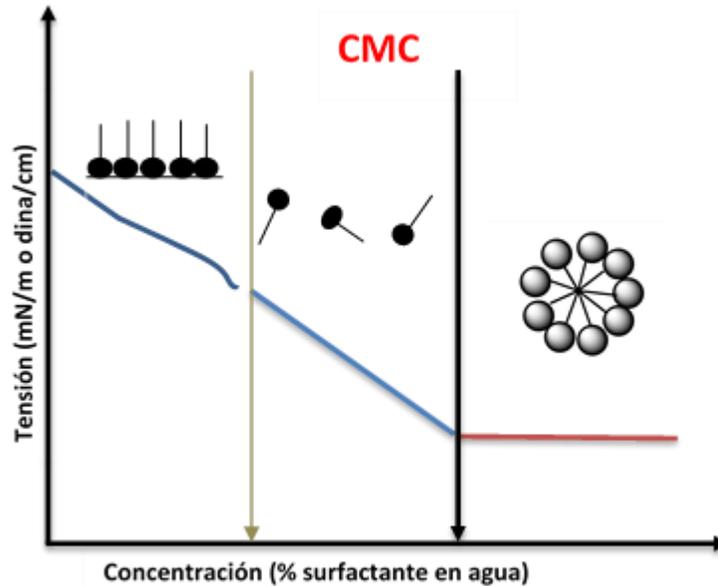


Figura 22. Determinación gráfica de la Concentración Micelar Crítica (CMC).

D. Temperatura: Cuando la temperatura de un sistema aumenta, se reduce la hidratación del grupo lipofílico de un tensoactivo, esto trae como consecuencia la formación de micelas a concentraciones bajas. Al mismo tiempo, un aumento significativo de la misma, produce una desorganización de moléculas de agua aumentando la compatibilidad entre ellas, lo que desfavorece la formación de micelas y aumenta la CMC. Debido a esto, se puede decir que dicho factor tiene un comportamiento complejo en los sistemas con surfactantes, pero se suele observar frecuentemente. Por ello, su comportamiento se describe con un decrecimiento y luego un aumento de la CMC. Este efecto sigue a la mayoría de los sistemas en los que se varíe la temperatura (Tadros, 2005).

2.5.5. Aplicaciones de los surfactantes.

Los surfactantes poseen una amplia variedad de fenómenos aplicables, que incluyen humectación, reducción de la tensión superficial, formación de micelas, solubilización de solutos orgánicos en micelas, emulsificación, formación de dispersión, ajuste de la reología de la solución y formación de espuma entre otros. Por ello, su aplicación en la ciencia y la industria es innumerable, el cual va desde procesos de recuperación y purificación de materias primas en las industrias mineras y petroleras (Salager, 1986), hasta mejorar la calidad de productos terminados como pinturas, cosméticos, productos farmacéuticos y

alimentos (Myers, 2006). A medida que aumenta la demanda económica, ecológica y de rendimiento entre productos y procesos se ha hecho más obvia la necesidad de comprender y desarrollar manifestaciones físicas útiles en los compuestos químicos, lo que hace cada vez más importante e interesante el uso de los surfactantes en casi todas las áreas posibles de la química. (Luk & Abbott, 2002; Schramm et al., 2003). La figura 23 ilustra algunas de las principales áreas de aplicación de alto impacto para tensoactivos y otros materiales anfifílicos.

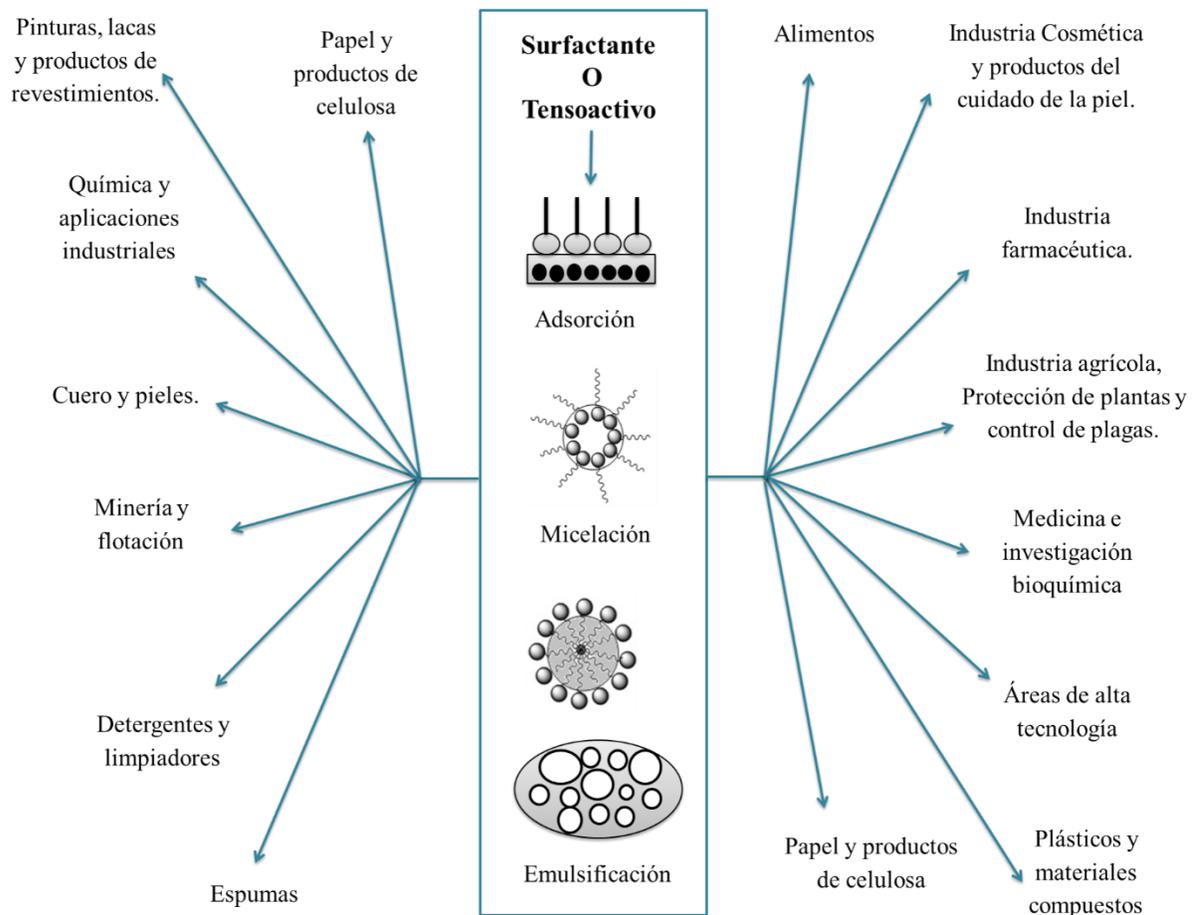


Figura 23. Aplicaciones de los surfactantes.

2.6. Lodos.

Dentro de las suspensiones de sólidos finos, en fase o medio líquido, se encuentran los lodos, que se pueden clasificar en dos grandes partes: los lodos residuales, que son el subproducto obtenido en el tratamiento y purificación de aguas residuales, tanto industriales, como médicas y urbanas (Harrison et al., 2006) y los lodos o fluidos de perforación, en los que se hará hincapié a continuación:

Los lodos de perforación son fluidos que cumplen una función muy importante en la perforación de pozos petroleros. Usualmente, desempeñan varios propósitos como son, servir de vehículo para la eliminación de los recortes que genera el taladro en el pozo, transportándolos por el anillo y permitiendo así, que se separen en la superficie de perforación evitando su acumulación, manteniendo limpia la broca. El lodo también enfría el taladro de perforación, ya que posee la capacidad de remover el calor producido por el trabajo del taladro. Además, lubrica las partes del taladro y reduce la fricción. Mantiene la estabilidad de las secciones no revestidas del pozo y evita los derrumbes de los lados del orificio. Evita la entrada de fluidos provenientes de rocas permeables penetradas. Forma una torta o revestimiento para sellar los poros u otras aberturas del pozo. Cuida el taladro, ya que el lodo debe poseer características anti-corrosivas para evitar el deterioro o desgaste del mismo. Por último, el lodo de perforación permite suministrar información del tipo de pozo que se está perforando (Darley & Gray, 1988. Capítulo 1; Perkins. 1949).

Por lo general, el lodo se bombea por la tubería de perforación hasta el fondo de este y fluye entre el espacio anular de la pared del agujero y el equipo de perforación. Este tipo de fluidos, son bastante complejos ya que deben poseer unas características específicas para poder ser empleados en este campo. (Barnes, 1949; Grim & Güven, 1987 Capítulo 5).

En otro orden de ideas, la composición de cada lodo de perforación puede variar dependiendo del pozo que se desea perforar, en general se compone de agua, que aporta un efecto refrigerante; aceite, con acción lubricante; sólidos en suspensión, que dan viscosidad y densidad al lodo; y por último gas, el cual se emplea para generar corrientes fuertes a alta velocidad y eliminar los recortes del pozo, comúnmente se usa aire o gas natural (Darley & Gray, 1988. Capítulo 4). El aceite y el agua presentes en el lodo se encuentran en forma de emulsión, ya sea aceite en agua (O/W) o agua/aceite (W/O), para las cuales se adiciona un surfactante que además de generar la emulsión, aportan características dispersantes, espumantes o antiespumantes, e inhibidores de corrosión. (Darley & Gray, 1988. Capítulo 1).

Es relevante mencionar, que uno de los surfactantes más empleados y que conforman los lodos de perforación son los lignosulfonatos, ya que son agentes dispersantes bastante efectivos. Al dispersar las partículas de arcilla y otros sólidos, evitan la formación de grumos y ayudan a mantener la homogeneidad del fluido, reduciendo así las pérdidas del lodo por filtración lateral (Perkins, 1949).

2.7. Bentonita.

Generalmente, los lodos contienen sólidos en suspensión, uno de los más comunes es la bentonita. Este es un tipo de roca similar a la arcilla natural, compuesto esencialmente de un mineral cristalino del grupo

de las esmécticas, que poseen características bien definidas de las cuales ya hablaremos (Grim & Guven, 1987. Capítulo 1). La bentonita está fundamentalmente formada por desvitrificaciones y alteraciones químicas, que acompañan al material ígneo vítreo que proviene de una toba volcánica o ceniza. Posee una estructura o morfología laminar, y una carga de capa negativa con un balance de cationes de superficie intercambiable (Eisenhour & Brown, 2009). Se clasifican según su capacidad de hinchamiento en agua, ya sea, la bentonita poco hinchable o cálcica, la bentonita altamente hinchable o sódica y la bentonita moderadamente hinchable o intermedia.

Dicho sólido se compone de tres capas, dos de ellas de sílice (dióxido de silicio), que recubren a una de alúmina (Figura 24), se encuentran cargadas con cationes ya sea de calcio o de sodio. Estos cationes, contenidos en las láminas, son los que le confieren la Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), que consiste en la facultad de intercambiar unos cationes por otros (uno de mayor radio iónico, por uno de menor), además de aportar la capacidad de hinchamiento, una de sus propiedades más resaltantes.

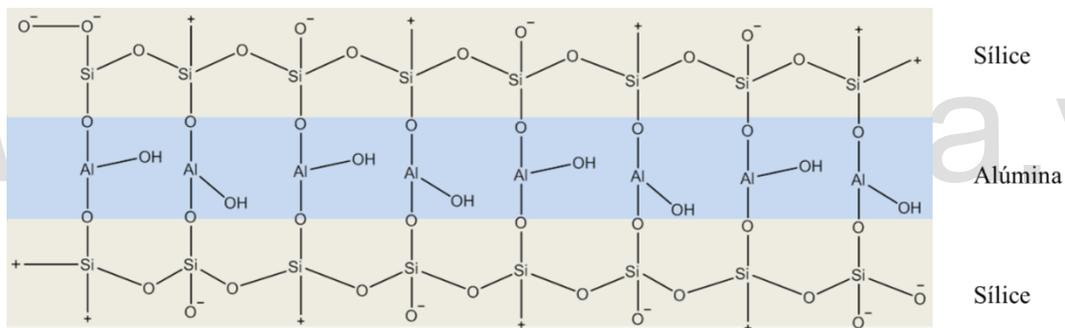


Figura 24. Estructura de la Montmorillonita eléctricamente neutra modificada de (Hensen & Smit, 2002).

La bentonita, caracterizada como arcilla montmorillonita (arcilla de tres capas), posee una CEC de entre 80-10 meq/100g, una de las más altas de todas las de su tipo y tiene una gran afinidad al agua, gracias a la energía de hidratación de los cationes intercambiables que posee en su estructura. (Hensen & Smit, 2002; Grim & Güven, 1987. Capítulo 5).

Haciendo referencia a su capacidad de hidratación, cuando la bentonita entra en contacto con el agua, el espacio entre cada lámina se expande, absorbiendo una gran cantidad de agua (Figura 25). Esta característica, da como resultado fuerzas entre partículas, por lo general fuerzas de Van der Waals y estéricas, que son significativas para determinar las propiedades físicas de la arcilla, como su capacidad

de sellado, hinchamiento, adhesión, absorción de agua y viscosidad. (Bergaya & Lagaly, 2013; Darley & Gray, 1988 Capítulo 7).

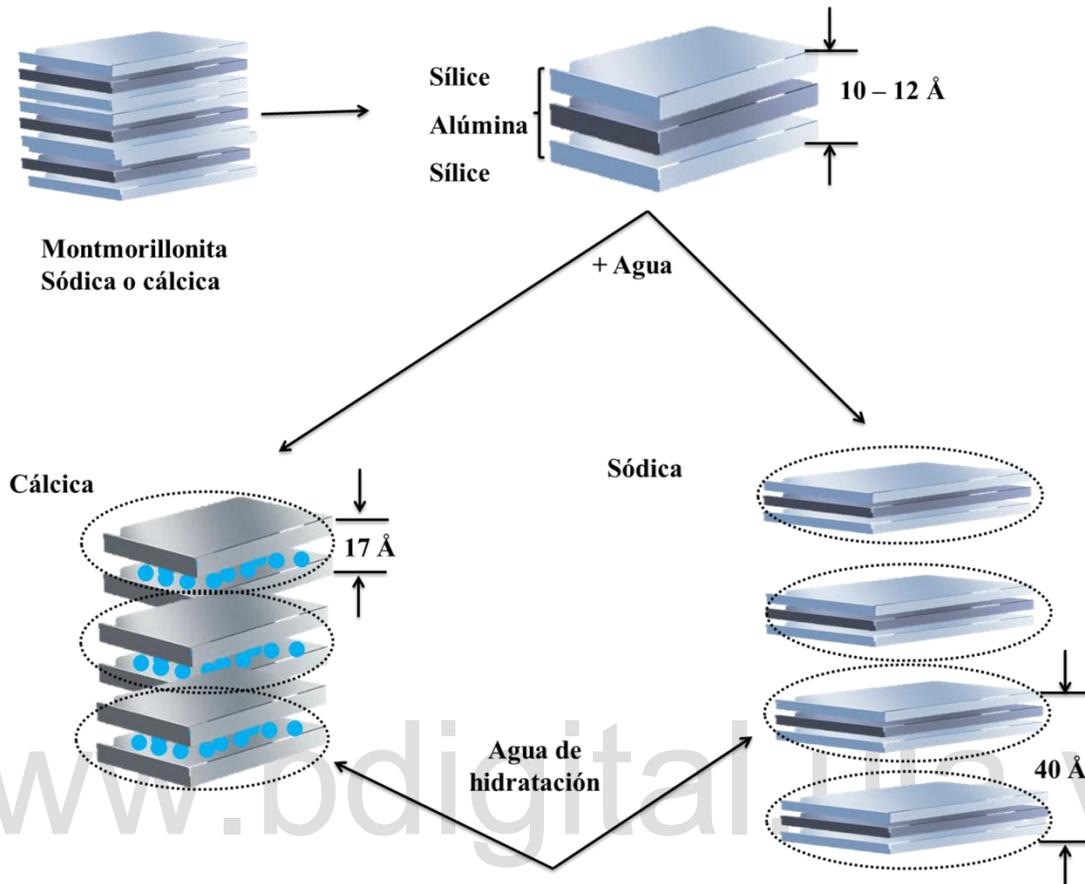


Figura 25. Capacidad de hinchamiento de las bentonitas.

En particular, la bentonita (sódica, por ejemplo) se hincha 4 veces más que otros tipos de arcillas, confiriéndole una significativa capacidad viscosante. Dicho comportamiento, la ha convertido en uno de los sólidos más eficientes, empleado en los lodos de perforación, en la industria minera, papelera y aplicaciones en la ingeniería civil (Kelessidis, 2017). Su uso reduce las cantidades adicionadas al fluido, por ende su costo, y al mismo tiempo de generar una alta viscosidad, suministra una estructura de gel y proporciona un control de filtrado al fluido de perforación. (Darley & Gray, 1988. Capítulo 4; Murray, 2007).

Además de emplearse en las industrias antes mencionada, la bentonita es comúnmente utilizada en aplicaciones como lubricantes, espesantes, adsorbentes aditivos reológicos, aglutinantes, catalizadores purificadores, estabilizantes, o emulsionantes. También, se pueden usar los derivados de las bentonitas con modificaciones químicas, como la bentonita 52, 57 y 1000 como agentes espesantes, la bentonita 27,

128, 150, 155 y 1000 modificadores de reología, empleados en la industria del petróleo y de perforación y la bentonita EW, HC, MA y AC 342 que se emplean como gelificantes y espesantes en productos cosméticos y farmacéuticos.

2.8. Dispersión de bentonita.

Un sistema disperso, es aquel que está constituido por dos o más sustancias puras o no mezcladas. Básicamente, se describen como partículas discretas (muy pequeñas) de un material disperso en otro. A la fase o material que se encuentra en menor proporción, se le llama fase discontinua o dispersa y al material en mayor proporción, se le llama fase continua o fluida. Usualmente la fase continua es un líquido, pero se pueden tener dispersiones en otros estados de la materia.

Las dispersiones se clasifican según el tamaño de las partículas dispersas. Si estas son de tamaño lo suficientemente grande para que se produzca sedimentación, se le denomina suspensión, y si las partículas suspendidas son muy pequeñas se les denomina coloide (Hiemenz & Rajagopalan, 1997). También, se puede definir a la dispersión como la capacidad o propiedad que tienen las partículas para amontonarse o juntarse formando agregados, en este concepto, se incluye la floculación, que es el proceso mediante el cual se unen o aglomeran partículas de sólido entre sí (Figura 26). La fuerte relación que hay entre la dispersión y la floculación, se debe a que los dos dependen de las fuerzas electrostáticas y/o estéricas que hay entre las moléculas y que les permiten unirse o repelerse. De forma más específica, si la fuerza de atracción entre partículas es mayor, estas partículas se moverán una hacia la otra entrando en contacto y formando un agregado, esta es la floculación. De forma opuesta, si la fuerza de repulsión es mayor entre las partículas, estas van a tender a separarse unas de otras generando una dispersión. (Mahanty & Ninham, 1976).

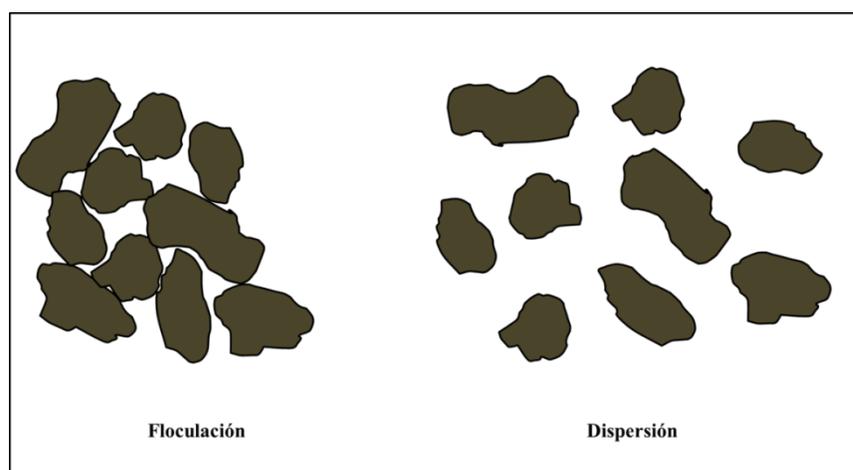


Figura 26. Floculación y dispersión de sólidos.

En otro orden de ideas, las dispersiones de arcillas han sido empleadas a lo largo de los años debido a la variedad de propiedades y características que poseen. Las dispersiones de arcillas como la bentonita, se gelifican y esto la hace tan interesante e importante para la mayoría de las industrias.

Dichos sistemas coloidales suelen poseer características tixotrópica o de gel, que consiste en la propiedad de solidificación en estado de reposo y fluidez si se aplica movimiento, en otras palabras, estos fluidos pueden tener cambios en su viscosidad al aplicar una fuerza de cizalla y/o agitación constante (Kelessidis, 2017). Fundamentalmente, lo que ocurre cuando la bentonita entra en contacto con el agua es que se hincha absorbiéndola y debido a las fuerzas de atracción presentes y las colisiones entre las partículas, se forman aglomerados. De estos aglomerados se puede decir que depende la viscosidad. En esencia, esta característica está asociada al movimiento browniano térmico, el cual puede cambiar dependiendo de la tasa (alta o baja) de cizallamiento que se aplique (Rojas & Salager, 1994). Si se aplica una cizalla a baja velocidad, el líquido entre los aglomerados se inmoviliza causando una viscosidad alta, por el contrario si la velocidad de cizalla es alta, los aglomerados se rompen liberándose el líquido interno absorbido y generando una baja viscosidad. (Darley & Gray, 1988. Capítulo 1); (Kelessidis, 2017).

Desde otro punto de vista, la dispersión de arcillas depende del grosor de la capa difusa de cationes que rodean las partículas de la misma, por ejemplo, en medio acuoso las cargas negativas que posee la arcilla atraen a los cationes que se encuentran en la solución, creándose así dos fases. Debido a las fuertes uniones y fuerzas de Van der Waals, la dispersabilidad de la bentonita en específico, requiere un mezclado intenso en el cual se puedan romper los aglomerados de manera uniforme y también, requiere de un compuesto dispersante que evite un proceso reversible de deposición (Hensen & Smit, 2002).

Por último, en un sistema disperso efectivo, se debe tener en cuenta la importante influencia de los fenómenos interfaciales. Por ejemplo, el área específica (superficie por unidad de volumen) de la dispersión, está relacionada al tamaño de partículas de forma inversamente proporcional y, a su vez, como se mencionó antes, a su forma física externa. Cuando se quiere garantizar la dispersión de un sólido en un sistema, es necesario agregar un surfactante, ya que este se absorbe sobre la superficie del sólido, generando un recubrimiento y potencializando así, su efectiva dispersión. En otras palabras, los agentes tensoactivos reducen la tensión superficial de algunos materiales, aumentando así la velocidad de formación de las pequeñas gotas en solución e inhibiendo su coalescencia, potenciando de esta manera, su capacidad de dispersión.

2.9. Lignosulfonatos como dispersantes.

Los lignosulfonatos como dispersantes se empezaron a usar en 1941 (Browning, 1955). Este tipo de compuesto fue muy atractivo debido a su estructura, su fuente y sus capacidades para estabilizar las dispersiones. Si bien se ha demostrado que los lignosulfonatos no son excelentes a la hora de reducir la tensión interfacial y superficial, se ha descubierto que en ciertas condiciones definidas y soluciones acuosas forman estructuras bastante fuertes que rodean las partículas presentes en el medio, inhibiendo la coalescencia de las gotas o partículas y en efecto generando una dispersión efectiva de las mismas. (Browning, 1955).

Fundamentalmente, el comportamiento dispersante del lignosulfonato se debe a su capacidad de adsorción en agregados coloidales. En soluciones, dicho polímero adopta una forma de microgel que se adsorbe tanto en la superficie del sustrato como en las partículas de agua, así las fuerzas de repulsión entre ellas son lo suficientemente fuertes como para impedir que las partículas se acerquen a una distancia donde prevalezcan las de atracción, generando la dispersión efectiva de las mismas. A su vez, el lignosulfonato forma agregados con cargas libres provenientes de los grupos sulfónicos y fenólicos distribuidos en la superficie del agregado, mientras que los grupos aromáticos y carboxilos que no se encuentran cargados, se posicionan en el interior o núcleo, por así decirlo, formando grandes agregados en solución que generan una estabilización del sistema en el que se agregue. Cabe destacar, que esta asociación entre las moléculas de lignosulfonato se produce como resultado del enlace de hidrógeno entre el ácido carboxílico y los grupos hidroxilo fenólicos (Yan, et al., 2010; Liu & Peng, 2015).

Para finalizar, se conoce que, aunque los lignosulfonatos han sido muy efectivos en este uso, se han ido desarrollando diferentes modificaciones del mismo, por ejemplo para potencializar sus propiedades dispersantes, dependiendo del uso o medio en el que se emplee, se han adicionando funcionalidades como los grupos nitro, amino, entre otros con el fin de ampliar su uso. (Zhang, et al., 2017).

CAPÍTULO III. ANTECEDENTES.

La lignina y sus derivados, han sido utilizados cada vez más a nivel industrial con el paso del tiempo, tomando mayor participación en temas de investigación, para el desarrollo de nuevos compuestos que sean económicos y amigables con el ambiente, considerando que proviene de una fuente natural y renovable. Puntualmente, los lignosulfonatos como derivados han adquirido gran importancia debido a su carácter anfifilo y aunque su fuente directa de producción es el proceso al sulfito, en la actualidad se practica la sulfonación de la lignina kraft siendo este un proceso más amigable con el ambiente para la obtención de lignosulfonatos modificados y sin modificar.

Desde la segunda guerra mundial, se inició la sulfonación de la lignina empleando diferentes métodos. Con el paso de los años, dicho proceso ha tomado fuerza y se ha renovado. En 1991, Dilling P., (Dilling 1991) en su patente, menciona la sulfonación con sulfito de sodio y propone una técnica, esta vez empleando ácido sulfúrico. Así como esta, se conocen un sinnúmero de investigaciones de sulfonación de lignina, pero entre las destacadas y con una síntesis casi optimizada se tiene la de **Ouyang** y colaboradores, en su trabajo intitulado “*Sulfonation of Alkali Lignin and Its Potential Use in Dispersant for Cement*”, que en **2009** realizó la sulfonación de la lignina alcalina (Figura 27), proveniente del bagazo de trigo. Su estudio se basó en crear centros reactivos, mediante una oxidación de hidroximetilación, para hacer más eficaz la reacción de sulfonación. El producto de reacción fue comparado con un lignosulfonato comercial mediante FTIR, titulación conductimétrica y medidas de tensión superficial, obteniendo como resultado que el grado de sulfonación de la lignina experimental es mayor que el del lignosulfonato comercial. Además, este lignosulfonato presentó menor tensión superficial, lo que indica que la lignina sulfonada posee mayor actividad superficial, logrando una alta capacidad de absorción en la superficie. (Ouyang, et al., 2006).

En otro orden de ideas, se analizó la capacidad dispersante del lignosulfonato y la lignina sulfonada en cementos, reflejando que la lignina sulfonada genera más dispersión en dicho sólido, debido a su mayor capacidad de absorción en la superficie del mismo.

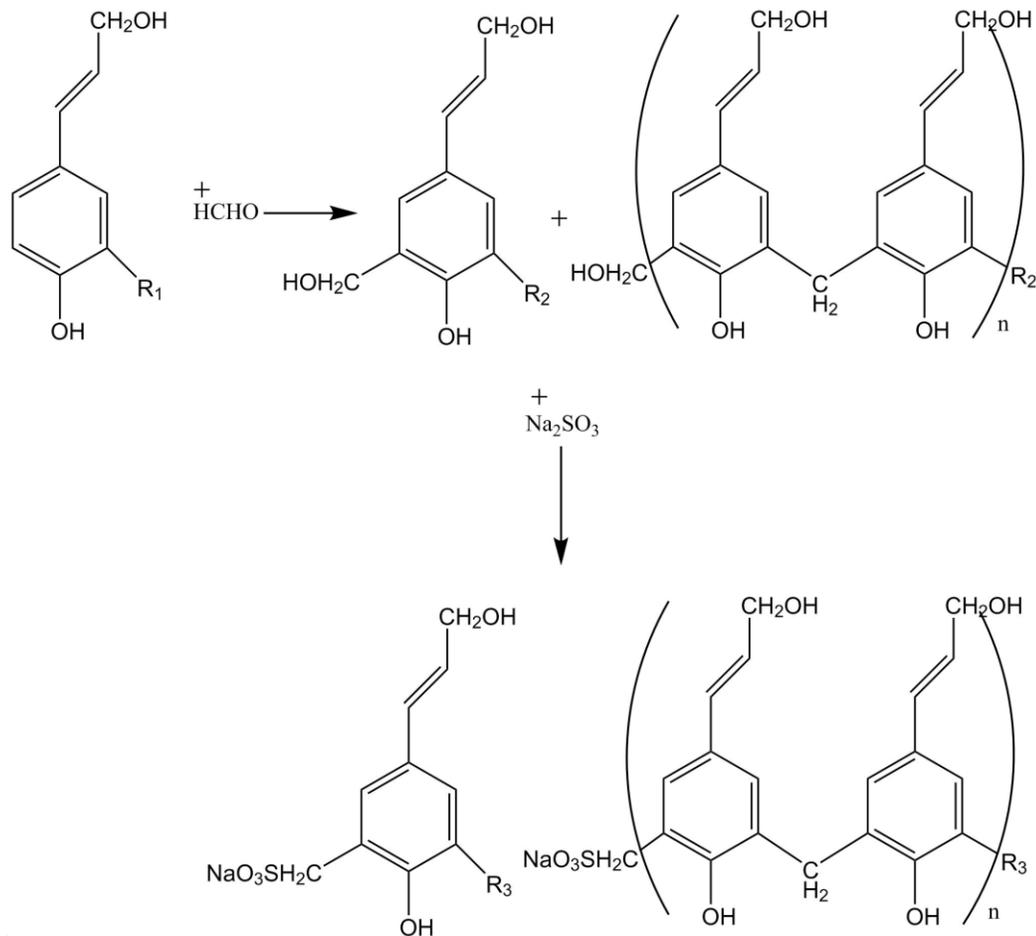


Figura 27. Reacción de sulfometilación propuesta por Ouyang.

Luego en **2015, Konduri y Fatehi** con su trabajo intitulado “*Production of water soluble hardwood kraft Lignin via Sulfomethylation using formaldehyde and sodium sulfite*”, sintetizaron un lignosulfonato metilado, con el fin de producir lignina Kraft soluble en agua. La reacción de sulfometilación que realizaron se llevó a cabo en medio acuoso, empleando formaldehído y sulfito de sodio en condiciones alcalinas (Figura 28). En la síntesis, tomaron muestras cada hora para optimizar los parámetros de la reacción, obteniendo que el tiempo de reacción óptimo era de 3 horas, a una temperatura de 100°C . Adicional al estudio de sulfometilación, se realizó un análisis de su capacidad dispersante en cemento, encontrando que los lignosulfonatos metilados incrementan de 60 mm a 155 mm la dispersabilidad del cemento, empleando tan solo 1,2% en peso de lignina sulfometilada, En este estudio, se reflejó la relación directa que hay entre la densidad de carga y la capacidad dispersante de agregar el grupo sulfometilo a la lignina, siendo que dicha densidad de carga aumentó significativamente, mejorando su capacidad de dispersión. (Konduri & Fatehi, 2015).

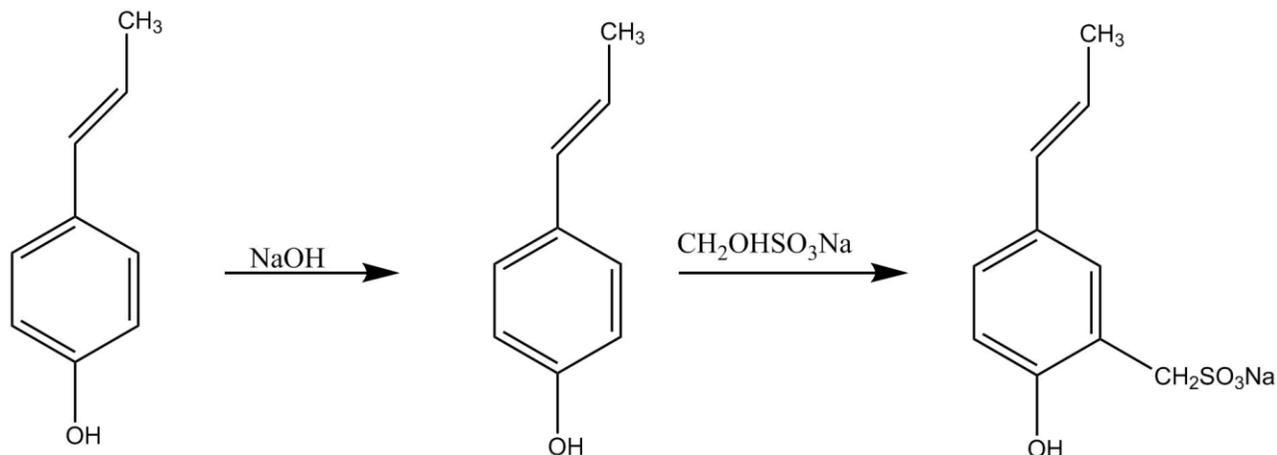


Figura 28. Reacción propuesta por Kondurie & Fatechi.

En el **2016**, **Sitiati** y colaboradores en su estudio intitulado “*Analisa Spektrum Infra Red Pada Proses Sintesa Lignin Ampas Tebu Menjadi Surfaktan Lignosulfonat*”, extrajeron lignina del bagazo de la caña, empleado dos métodos diferentes, para, posteriormente a ello realizar la sulfonación de los compuestos, obtenidos experimentalmente, caracterizándolos mediante FTIR. En dicho trabajo se concluyó, que en una lignina libre de glucosa y celulosa la reacción de sulfonación ocurría con mayor eficacia (Setiati, et al., 2016). Debido a que su investigación fue muy sencilla, en el año 2017 el mismo autor amplió su enfoque en la sulfonación de la lignina en un nuevo estudio denominado “*Infra Red Evaluation of Sodium Lignosulfonate Surfactant (SLS)*”. Su investigación, se basó en la extracción de la lignina a partir del bagazo de caña y la sulfonación de la misma, comparándola con lignina y lignosulfonatos comerciales por medio de espectros FTIR. En la síntesis de sulfonación, la lignina se hizo reaccionar con bisulfito de sodio en solución acuosa, a una temperatura de 100°C y un tiempo de reacción de 5 horas. En su trabajo, se observó que la lignina extraída y el lignosulfonato de sodio sintetizado a partir de ella, presentaban comportamientos muy similares a los ejemplares comerciales con los que se compararon. Específicamente, la sulfonación de la lignina se confirmó por medio de las bandas características de grupos sulfato, alqueno, ácido carboxílico y éter presentes en el compuesto resultante (Setiati, et al., 2017).

Ese mismo año, **Azis, M.** y colaboradores en su publicación “*On the use of sodium lignosulphonate for enhanced oil recovery*”, realizaron una revisión sobre la síntesis de lignosulfonatos partiendo de la lignina, con el fin de considerar su viabilidad en la Recuperación Mejorada de Petróleos (EOR) como un compuesto económico. La síntesis de este equipo de trabajo se basó en un reflujo de polvo de lignina y solución acuosa de bisulfito de sodio, en agitación constante por 4 horas a 100°C. Posterior a la síntesis, se purificó el producto obtenido filtrando y empleando una mezcla de metanol. Por medio de espectros

FTIR, se obtuvieron variaciones leves en la intensidad de bandas de vibración y estiramiento del grupo SO_3 y SO (Figura 29). Dicho análisis los llevó a afirmar que estas señales demostraban la inserción del grupo SO_3 en la estructura de la lignina. Con respecto a su aplicabilidad en la EOR, concluyeron que los lignosulfonatos solos, no logran reducir la tensión interfacial al punto estándar necesario para dicha técnica, pero afirmaron que son compuestos potenciales en el uso de esta y en otras industrias, ya que su síntesis es muy sencilla y de bajo costo (Azis et al., 2017).

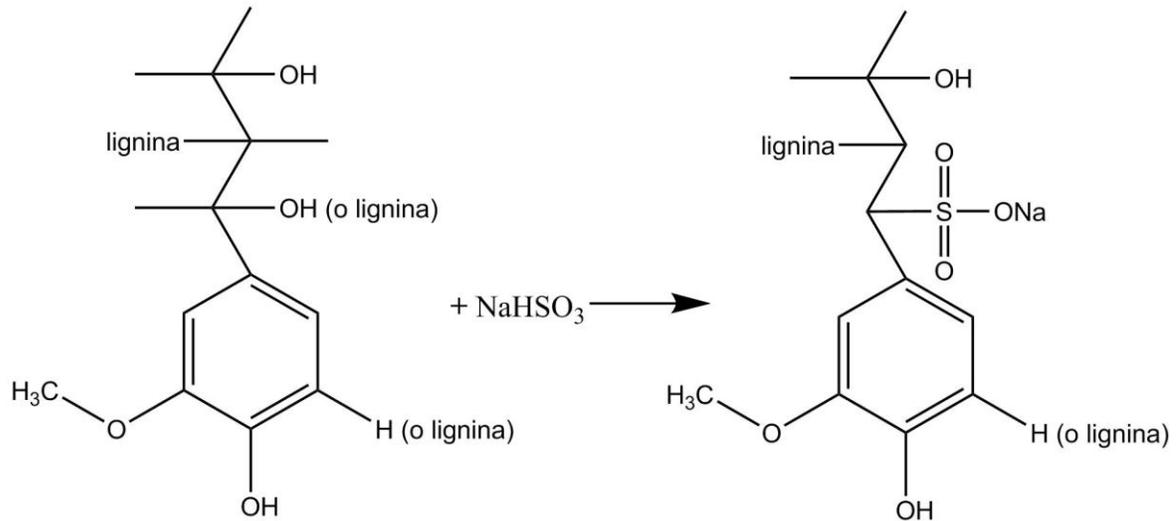


Figura 29. Lignosulfonación propuesta por Azis.

En el **2018**, **Priyanto** y colaboradores en su estudio “*Synthesis Study Of Surfactants Sodium Ligno Sulphonate (SLS) From Biomass Waste Using Fourier Transform Infra Red (FTIR)*”, proponen básicamente, la síntesis y comparación de lignosulfonatos, partiendo de una lignina comercial y una lignina experimental. Emplearon bisulfito de sodio en solución acuosa a una temperatura de 80°C en un tiempo de reacción de 2 horas a un pH 9, purificando sus productos con metanol y filtrado al vacío. En su síntesis reportan un rendimiento de reacción de 94% y mediante técnicas de FTIR encontraron que ambos espectros, tanto el del lignosulfonato experimental como el comercial, presentaban las mismas bandas con una leve diferencia de intensidades, concluyendo así que el resultado obtenido había sido lignina sulfonada (Priyanto et al., 2018).

Para el **2019**, **Abdulkhani** y su grupo de investigadores en su trabajo titulado “*Concurrent production of sodium lignosulfonate and ethanol from bagasse spent liquor*”, sintetizaron lignosulfonatos a partir de diferentes licores gastados del proceso de pulpa de bagazo. En este caso sintetizaron lignosulfonato, tratando directamente el licor negro o licor de bagazo (sin procesar o purificar), con sulfito de sodio en condiciones neutras y ácidas, y lo compararon con un Lignosulfonato metilado, el cual, se obtuvo del

licor de bagazo purificado. Para la sulfometilación, hicieron reaccionar la lignina con formaldehído por 1 hora a 50°C, posterior a ello, adicionaron sulfito de sodio en una reacción que tardó 2 horas, a 150°C. Al finalizar el proceso de reacción los productos sintetizados fueron secados por pulverización a 170°C. Se obtuvo como resultado que el lignosulfonato sintetizado a partir de licor negro sin purificar, presentó un peso molecular menor al del lignosulfonato obtenido partiendo de la lignina purificada. Se observó de igual forma, que el lignosulfonato metilado presentó mayor resistencia térmica que los otros compuestos y a su vez, que la banda característica de vibración y estiramiento del grupo sulfónico fue más pronunciada que en los otros lignosulfonatos. (Abdulkhani et al., 2019).

En el mismo año, **Putri N.**, y colaboradores, en su trabajo “*A Comparison of Sodium Lignosulfonate (SLS) Synthesis from Black Liquor Lignin and Commercial Lignin*”, realizaron una comparación entre la síntesis de lignosulfonatos de sodio, partiendo de una lignina comercial y una lignina purificada experimental. El proceso de síntesis que ellos llevaron a cabo fue el mismo empleado por Azis y colaboradores, con una leve diferencia de temperatura, siendo esta 97°C. La reacción de sulfonación tuvo un rendimiento de entre 10-20%, concluyendo que la sulfonación de la lignina es relativamente baja. Ellos observaron, que los espectros FTIR de los dos lignosulfonatos sintetizados fueron similares entre ellos, y ambos presentaron ligeramente la banda característica SO₃. También se observó, que la variación entre el FTIR de la lignina pura y el FTIR del lignosulfonato no fue muy notoria, afirmando de nuevo que la reacción de sulfonación ocurre en baja proporción. (Putri, et al., 2019).

La caracterización fisicoquímica de los lignosulfonatos ha sido de gran importancia en los últimos años, en **1994 Rojas & Salager** analizaron detalladamente la actividad superficial de la lignina y sus derivados provenientes del licor negro de una planta de pulpa de bagazo y lo compararon con la actividad que presentan los sulfonatos de petróleo comerciales en un estudio titulado “*Surface activity of bagasse lignin derivatives found in the spent liquor of soda plants*”. Dicha investigación arrojó entre sus resultados más resaltantes, que ambos compuestos tienen un comportamiento similar y, aunque los sulfonatos de petróleo presentan una actividad superficial mayor que los lignosulfonatos (LigS), se encontró que la tensión superficial para los lignosulfonatos de los licores negros no deja de disminuir con el aumento de la concentración, infiriendo que se pueden presentar formaciones de agregados complejos. Con respecto a la CMC, ellos observaron que para encontrar un valor “constante” en la tensión, se necesita una alta concentración en el caso del LigS de licor negro, llegando a una concentración de alrededor del 1%. También se especifica que la línea recta antes de la CMC para estos mismos compuestos no está bien definida en comparación con la obtenida para los sulfonatos de petróleo, obteniéndose un rango, más no un valor exacto para los lignosulfonatos. (Rojas & Salager, 1994).

Aunque la mayoría de las investigaciones discuten las propiedades fisicoquímicas de los lignosulfonatos, en **2002 Rana D.** y colaboradores realizaron un estudio denominado “*Surface tension of mixed surfactant systems: Lignosulfonate and sodium dodecyl sulfate*”. En el cual, estudiaron la actividad superficial del lignosulfonato (LS) derivado de la lignina y de una mezcla del mismo con un tensoactivo muy conocido, el dodecyl sulfato de sodio (SDS). Los resultados obtenidos mencionan que los LS en solución acuosa presenta un comportamiento similar o casi igual al SDS, lo que los llevó a concluir que por sí sólo, el LS se comporta como un tensoactivo potencial, presentando disminución en la tensión superficial y mostrando, en este caso, una Concentración de Asociación Crítica (CAC) definida, análogamente a la CMC del dodecyl sulfato de sodio. De forma muy interesante, los autores infieren que el lignosulfonato se comporta como un tensoactivo polimérico y que en solución acuosa actúa como un polielectrolito que, aún cuando, desfavorece la micelación conocida, tiene una actividad superficial definida. Por otro lado, afirman que la mezcla LS/SDS genera un comportamiento de tensión superficial típico de un sistema de tensoactivos mixto, en el cual se observa una formación de micelas mixtas. Por último, pero no menos importante, los autores mencionan que, los LS por debajo de un rango de CMC o CAC siguen presentando una disminución de la tensión superficial. (Rana, Neale, & Hornof, 2002).

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO IV. HIPÓTESIS.

Es posible sintetizar lignosulfonato de sodio a partir de la lignina kraft de eucalipto, mediante una síntesis tradicional en disolución acuosa, el cual puede ser caracterizado espectroscópicamente y fisicoquímicamente, con potencial capacidad dispersante.

4.1 Objetivos.

4.1.1 Objetivo general.

Sintetizar lignosulfonato de sodio a partir de lignina kraft de eucalipto y caracterizarlo fisicoquímicamente y espectroscópicamente (FTIR). Evaluar su desempeño mediante pruebas de dispersión y estabilidad de arcillas y su reología.

4.1.2 Objetivos específicos.

- Sintetizar lignosulfonato de sodio a partir de la lignina kraft de eucalipto, mediante síntesis tradicional en medio neutro.
- Caracterizar los lignosulfonatos sintetizados mediante espectroscopía FTIR.
- Estudiar la actividad superficial del lignosulfonato sintetizado.
- Evaluar el punto de agregación del compuesto sintetizado.
- Analizar la capacidad dispersante del lignosulfonato, mediante pruebas de dispersión y estabilidad de arcillas, tipo bentonita.
- Estudiar las propiedades reológicas (viscosidad) de la dispersión de arcilla formulada a partir del lignosulfonato de sodio.

CAPÍTULO V. METODOLOGÍA.

5.1 Reactivos y solventes.

Los reactivos que se emplearon para la síntesis del lignosulfonato de sodio y su caracterización fisicoquímica se especifican en la Tabla 2. Cabe destacar que el solvente empleado fue agua destilada, tanto en la síntesis como en las soluciones para las pruebas de dispersión, viscosidad y actividad superficial.

Tabla 2. Reactivos empleados.

<i>Nombre</i>	<i>Formula</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza (%)</i>
<i>Sulfito de sodio</i>	Na ₂ SO ₃	Merck	95
<i>Carbonato de sodio</i>	Na ₂ CO ₃	Riedel-De Haën AG	99
<i>Bicarbonato de sodio</i>	NaHCO ₃	IQE	99,5
<i>Ácido sulfúrico</i>	H ₂ SO ₄	Riedel-De Haën AG	95-97
<i>Hidróxido de sodio</i>	NaOH	Merck	99
<i>Lignina Kraft</i>		Suzano	
<i>Lignosulfonato de calcio (comercial)</i>		Borregaard, Norway.	
<i>Bentonita</i>		Intevep	

5.2 Materiales y equipos.

5.2.1 Materiales.

- Balón de 3 bocas de 250 mL.
- Condensador de vidrio.
- Soporte universal.
- 2 pinzas con sus nueces.
- Tapón de goma y tapón horadado porta termómetro.
- Mangueras para condensador.
- Matraz aforado de 25, 50 y 100 mL.
- Vasos de precipitado de 25, 50, 100 y 600 mL.
- Tubos de centrifuga de 25 y 50 mL.

- Cilindros graduados de 10, 50 mL.
- Piedras de ebullición.
- Cápsulas de petri.
- Varilla de vidrio.
- Espátula.
- Pesa sustancias.
- Celdas de 50 mL para medir tensión.
- Tubos de barrido de 10 mL.
- Pipeta graduada de 2 y 5 mL.
- Micropipeta de 20-200 μ l.
- Termómetro.
- Piseta.

5.2.2. Equipos.

- Manta de calentamiento.
- Recirculador de agua.
- Centrifuga IEC HN-SII.
- Balanza analítica.
- Estufa de secado.
- pH-metro.
- Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer modelo Spectrum 2000, del Laboratorio de Espectroscopía Molecular (LEM), del Departamento de Química, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (ULA).
- Espectrofotómetro UV-VIS marca Shimadzu modelo 1240 mini, del laboratorio de Formulación, Interfase, Reología y Petróleos (FIRP) de la ULA.
- Reómetro marca TA Instruments modelo ARG2.
- Force Tensiometer-K100 (Krüss), del laboratorio FIRP de la ULA.
- *Turbiscan Classic modelo MA2000*, del laboratorio FIRP.

5.3 Descripción experimental.

5.3.1 Síntesis del lignosulfonato de sodio.

La síntesis se llevó a cabo, empleando el procedimiento propuesto por Putri N. *et al.* (2019), en el cual se hizo reaccionar la lignina con una mezcla de sulfonación en medio acuoso por un rango de entre 4 ó 5 h, para obtener una solución de coloración marrón, que contiene las fracciones liginicas sulfonadas y no sulfonadas. Dicha disolución se purificó para obtener el producto deseado, un sólido de color marrón.

5.3.2 Caracterización del producto por FTIR.

El lignosulfonato de sodio obtenido se caracterizó, empleando Espectroscopía Infrarroja (FTIR). Por medio de este método, se determinaron los grupos funcionales característicos del lignosulfonato sintetizado, así como también el desplazamiento y formación de bandas producto de la reacción de sulfonación entre los reactivos.

5.3.3 Caracterización físico-química.

Actividad superficial: Para este procedimiento se siguió la metodología empleada en Rojas & Salager (1994). Básicamente se prepararon sistemas en los que se varió el tensoactivo presente y se midió la tensión superficial de los mismos, para observar su comportamiento en disoluciones acuosas. En este estudio, también se observó la CMC (aparente) para el tensoactivo sintetizado.

Estabilidad de dispersión: Se realizaron pruebas de estabilidad en arcillas. Para ello, se prepararon sistemas de bentonita-surfactante-agua, a los cuales se les realizó un seguimiento para observar sedimentación y/o separación de la dispersión del lodo. También, se hizo una comparación de varios sistemas en los cuales se varió como parámetro el tensoactivo presente.

Medidas de viscosidad: Se hicieron medidas de viscosidad de cada sistema mencionado (bentonita-surfactante-agua), con el fin de obtener una comparación, en la cual se observó la variación de dicha propiedad física, con la adición de la lignina Kraft como material de partida y el lignosulfonato sintetizado.

CAPÍTULO VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

6.1 Síntesis de lignosulfonato de sodio (LisNa) a partir de lignina Kraft de eucalipto.

La sulfonación de la lignina se puede realizar a través de varios métodos. En este caso, se empleó con algunas variaciones, la metodología propuesta por Putri y colaboradores como se mencionó anteriormente, la cual se describe a continuación.

6.1.1 Preparación de mezcla de sulfonación.

Para la preparación de LisNa a partir de lignina Kraft de eucalipto (LigK), se preparó inicialmente la mezcla de sulfonación compuesta por sulfito de sodio (Na_2SO_3) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Para ello, se prepararon dos soluciones de 25 mL cada una y en conjunto, se preparó una solución de 100 ml de bicarbonato de sodio para emplearse en la purificación del compuesto sintetizado. En la Tabla 3, se presentan los datos y las concentraciones de cada solución que se usó en la síntesis y purificación del producto.

Tabla 3. Datos para la preparación de soluciones.

<i>Compuesto</i>	<i>Formula</i>	<i>Concentración</i>	<i>Peso del compuesto g ($\pm 0,001$)</i>
<i>Sulfito de sodio</i>	Na_2SO_3	22%	5,789
<i>Carbonato de sodio</i>	Na_2CO_3	4%	1,010
<i>Bicarbonato de sodio</i>	NaHCO_3	10%	10,052

6.1.2 Reacción de sulfonación.

Para la síntesis de lignosulfonato de sodio (LisNa), se hizo reaccionar 1,003 g ($\pm 0,001$) de LigK, con 30 mL de la mezcla de sulfonación preparada previamente y 70 mL de agua destilada. La reacción se llevó a cabo en un balón de 3 bocas de 250 mL, con reflujo constante por 5 h, a una temperatura controlada de 96 °C. (Figura 30).



Figura 30. Sistema de reflujo para la síntesis.

La solución de reacción obtenida de coloración marrón oscura o negra, con olor bastante característico, se centrifugó a una velocidad de 4000 rpm, durante 10 min, con el fin de separar la lignina que no reaccionó. Luego de ello se decantó y se purificó la solución.

6.1.3 Purificación del LisNa.

Para la purificación del LisNa, la solución obtenida, de acuerdo al procedimiento antes descrito, se acidificó con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, con el fin de precipitar las fracciones liginicas sulfonadas y sin sulfonar. Luego, se agregaron 15 mL de solución de bicarbonato de sodio al 10% para solubilizar las fracciones liginicas sulfonadas. La solución obtenida se centrifugó a 4000 rpm por 15 min, para separarlas. Se decantó la solución con las fracciones sulfonadas y se secó por un periodo de 3 días a $60^\circ C$, obteniéndose un sólido de color marrón (Figura 31).



Figura 31. Lignosulfonato de sodio.

6.1.4 Recristalización de LisNa.

El producto obtenido en la purificación, se recristalizó en metanol empleando 15 mL del mismo y un calentamiento de 60 °C. La solución obtenida se filtró y se secó a 60°C por un día. El producto de reacción resultante, presentó una coloración marrón chocolate con aspecto de sólido fino (Figura 32).

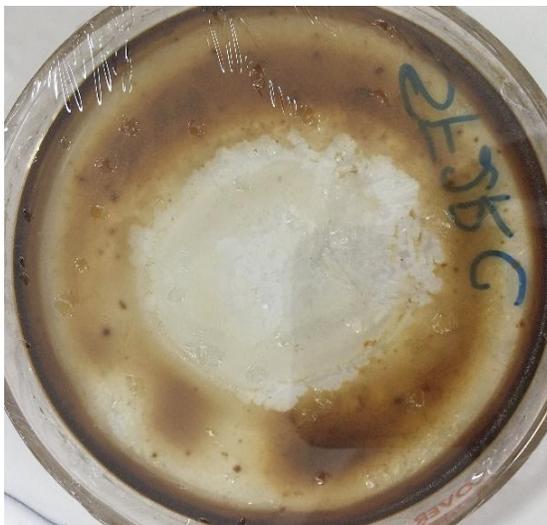


Figura 32. Lignosulfonato de sodio purificado.

www.bdigital.ula.ve

6.2 Caracterización del LisNa por espectroscopia FTIR.

La caracterización del LisNa por espectroscopia FTIR, abarcó la preparación de la pastilla de KBr y la muestra para su respectivo análisis. Los espectros mostrados, registrados por el espectrómetro para el compuesto de partida, la LigK y LisNa se muestran en las Figuras 33 y 34, respectivamente. Además, se presenta el espectro obtenido para un lignosulfonato de calcio comercial (LisCa), el cual se empleó para generar una comparación con el producto de la síntesis LisNa.

6.2.1 Espectro FTIR del compuesto LigK.

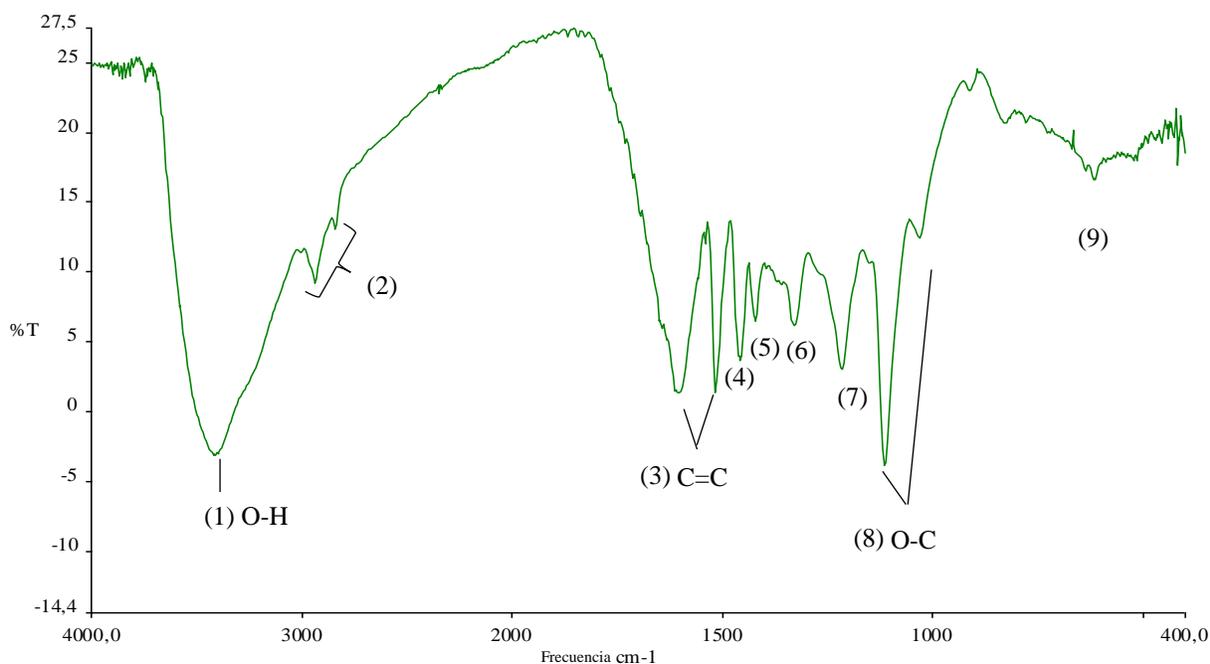


Figura 33. Espectro FTIR para la lignina kraft.

La Figura 33, muestra el espectro FTIR de LigK. Sus principales bandas de vibración, correspondientes a los grupos funcionales presentes en la molécula de lignina de eucalipto, se especifican en la Tabla 4. En dicha tabla, también se muestran las frecuencias de dicho polímero como referencia, reportado por el laboratorio FIRP en el año 2012. Cabe destacar que una de las clasificaciones de este importante polímero, es según su taxonomía. Por ende, aunque se presentan muchas investigaciones de la misma, se intenta comparar con un compuesto proveniente del mismo tipo de madera, es decir una lignina Kraft de eucalipto, para tener una mejor similitud de referencia en sus bandas.

Tabla 4. Señales en el FTIR de la lignina kraft.

<i>Nº de banda</i>	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>	<i>Grupo funcional</i>	<i>Bandas (cm⁻¹) reportadas. Lab. FIRP</i>
1	3460	Tensión O-H fenólico	3408
2	2930-2870	Tensión C-H alifático	2939
3	1634 y 1510	Tensión C=C aromático	1600 y 1517
4	1450	flexión C-H aromática	1458

5	1410	flexión C-H alifática	1424
6	1310	C-O anillo siringilo	1329
7	1221	C-O anillo Guaiacilo	1218
8	1140	Tensión simétrica y asimétrica C-O	1114
9	890-670	Deformación =C-H fuera del plano en aromáticos	829

6.2.2 Espectro FTIR del compuesto LisNa.

El espectro presente en la figura 34, corresponde al LisNa sintetizado. Sus principales bandas se muestran en la Tabla 5.

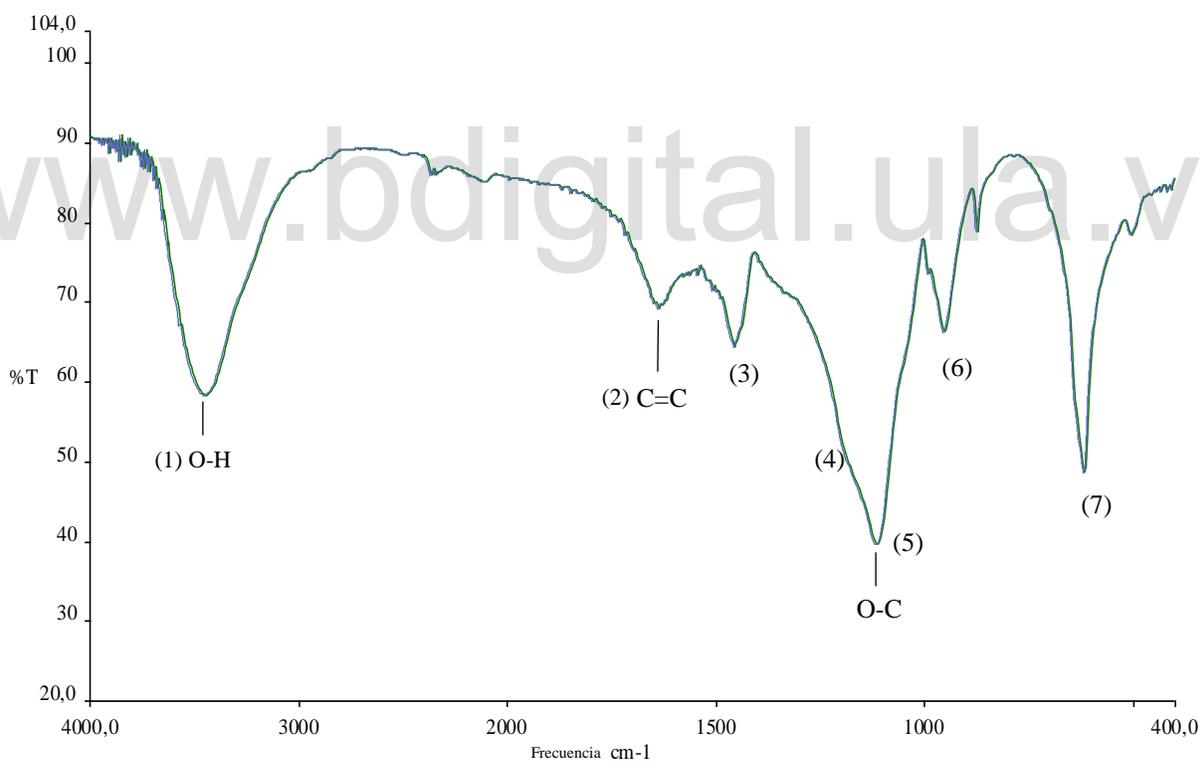


Figura 34. Espectro FTIR para el lignosulfonato de sodio sintetizado.

Tabla 5. Señales observadas en el FTIR del LisNa.

<i>Nº de banda</i>	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>	<i>Grupo funcional</i>
1	3402	Tensión O-H fenólico
2	1637	Tensión C=C aromático
3	1457	Flexión C-H alifática y aromática
4 y 5	1339 y 1118	Tensión simétrica y asimétrica C-O Y bandas SO ₃
6	953	Bandas SO ₃ y deformaciones C-H fuera del plano
7	658	C-S

6.2.3 Espectro FTIR del producto LisCa.

El espectro para el LisCa como producto comercial de comparación se presenta en el la figura 35, y sus bandas resaltantes se muestran en la Tabla 6.

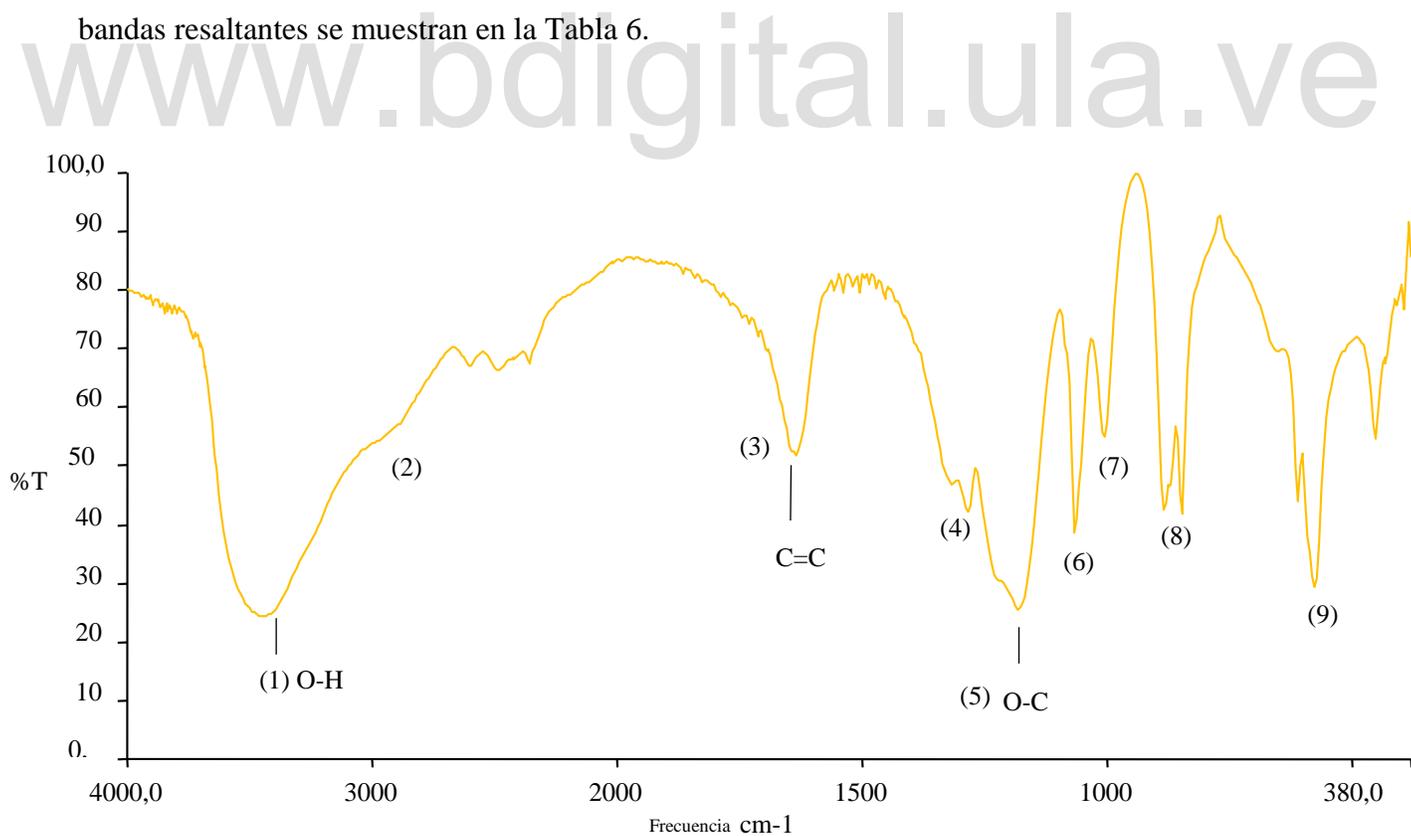


Figura 35. Espectro FTIR para el lignosulfonato de calcio comercial (LisCa).

Tabla 6. Señales observadas en el espectro FTIR del LisCa.

<i>Nº de banda</i>	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>	<i>Grupo funcional</i>
1	3460	Tensión O-H fenólico
2	2930-2870	Tensión C-H alifático
3	1634	Tensión C=C aromático
4	1360	Flexión C-H aromática
5	1198	Tensión simétrica y asimétrica C-O
6	1080	Banda C-O de alcoholes
7	987	Bandas S=O
8	900-850	Deformación =C-H fuera del plano en aromáticos
9	628	Vibración C-S

6.3 Caracterización físico-química.

6.3.1 Estudio de la actividad superficial.

El estudio de la actividad superficial del compuesto LisNa, se basó en la determinación de la tensión superficial de soluciones acuosas, con concentraciones variables del compuesto mencionado y su comportamiento. Este análisis se realizó por duplicado y se hizo el mismo estudio, tanto para la LigK como para el LisCa, con el fin de compararlos entre sí. Cabe destacar, que todos los sistemas se mantuvieron en un pH entre 9-10, para poder realizar una buena comparación debido a que la LigK solo se mantiene soluble a pH por encima de 9,6.

En la Tabla 7 se presentan las concentraciones y las medidas de tensión superficial promedio, para cada uno de los compuestos. Dichas medidas se obtuvieron empleando el Tensiómetro Krüss.

Tabla 7. Medidas de tensión superficial obtenidas para la LigK, LisNa y LisCa.

<i>Concentración (%)</i>	<i>Tensiones LigK (mN/m)</i>	<i>Tensiones LisNa (mN/m)</i>	<i>Tensiones LisCa (mN/m)</i>
0	64,442	69,153	70,833
0,0006	65,894	71,586	70,122
0,002	64,941	71,2365	70,7025
0,004	62,5525	71,4405	68,732
0,006	63,842	71,101	67,303
0,008	63,113	71,326	68,4735
0,01	61,704	71,053	67,2565
0,02	59,5815	70,846	67,574
0,03	59,9485	70,378	66,7005
0,04	58,4115	69,851	65,563
0,05	57,311	70,34	63,768
0,06	57,196	69,9815	62,388
0,1	53,917	68,1995	61,294
0,2	50,1465	64,1745	59,7515
0,3	47,8465	61,5155	58,016
1	46,6	57,15	55,3885
2	47,708	52,908	52,59
2,5	-----	46,165	57,205
3	-----	47,254	56,025
5	-----	45,158	-----

Para la interpretación de los datos obtenidos, se grafica la concentración en escala logarítmica en función de la tensión superficial. De esta forma se puede observar la actividad superficial de las ligninas al ir aumentando su concentración en la solución. En las Figuras 36, 37 y 38, se muestran los gráficos obtenidos para LigK, LisCa y LisNa respectivamente.

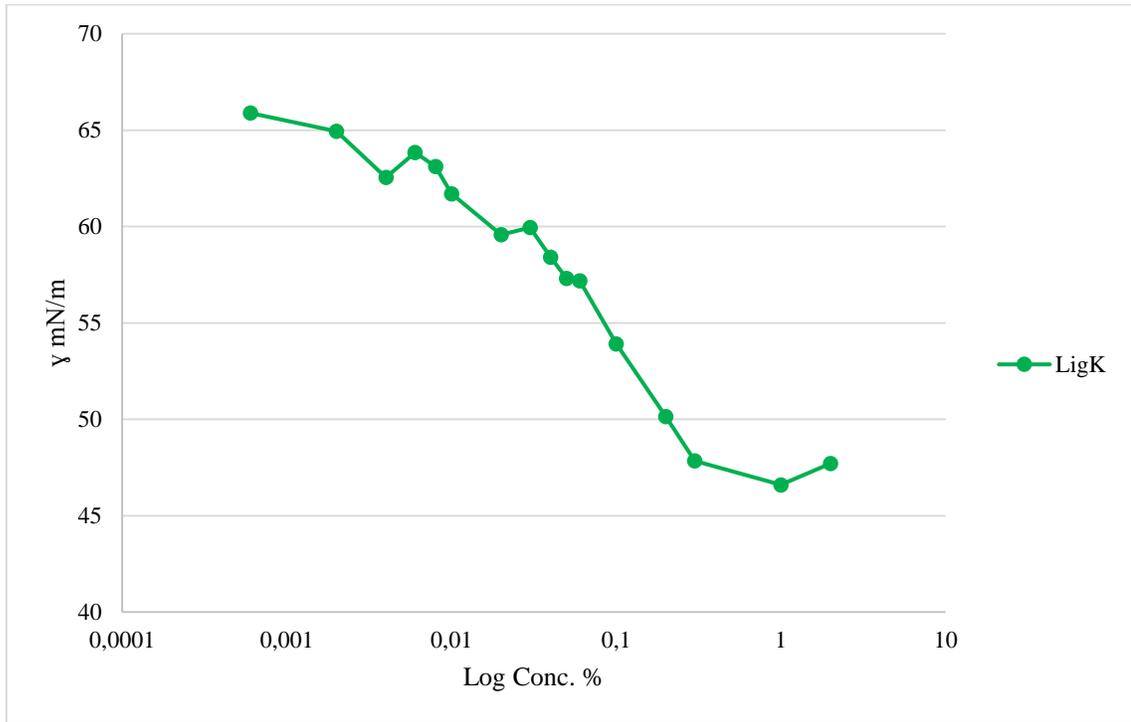


Figura 36. Actividad superficial de la LigK.

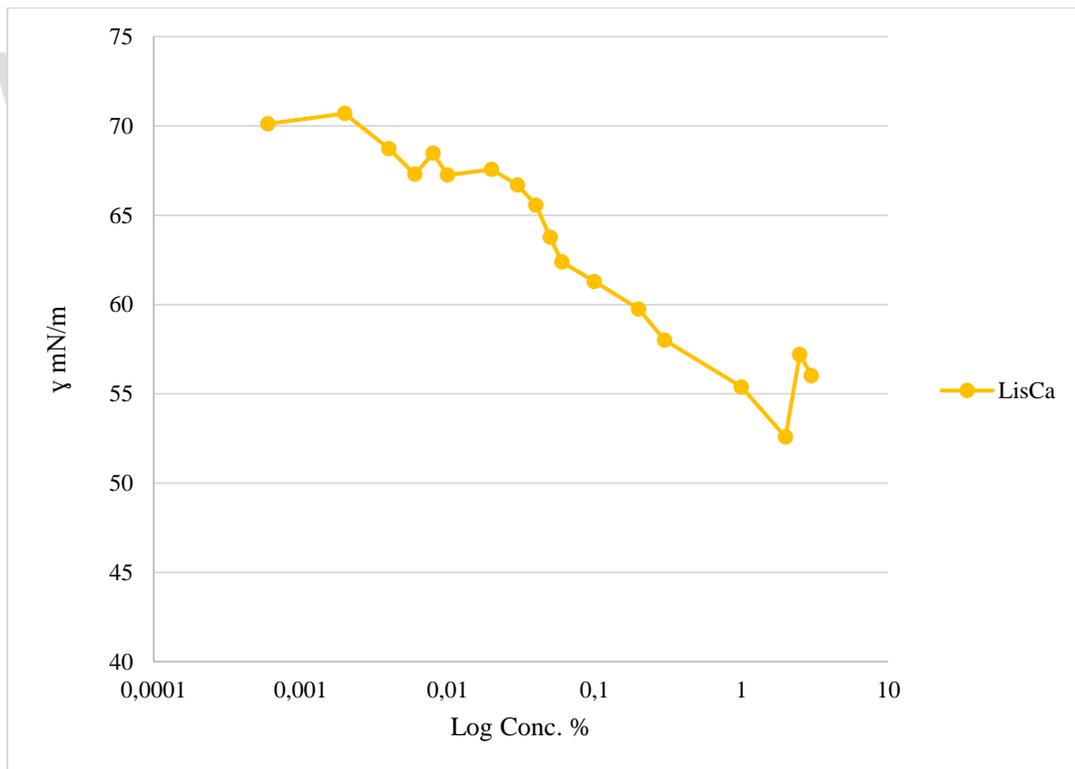


Figura 37. Actividad superficial del LisCa.

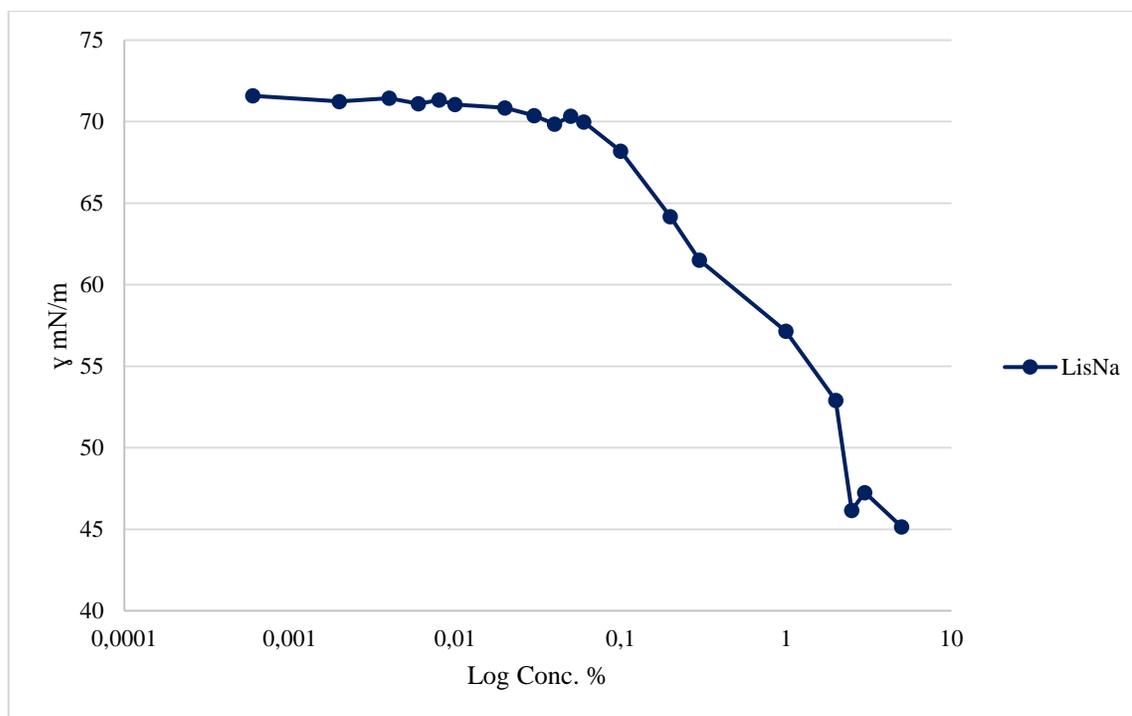


Figura 38. Actividad superficial del LisNa.

www.bdigital.ula.ve

6.3.2 Punto de agregación del LigK, LisNa y LisCa.

El estudio del punto de agregación se llevó a cabo mediante medidas de absorbancia, de los mismos sistemas para los cuales se analizó la actividad superficial. Para ello, simplemente se midieron las absorbancias de cada una de las soluciones empleando el Espectrofotómetro UV-VIS. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Datos de absorbancia obtenidos para cada sistema a 220 y 280 nm.

Conc. %	Abs. LigK		Abs. LisNa		Abs. LisCa	
	220nm	280nm	220nm	280nm	220nm	280nm
0	0.023	0.008				
0.0006	0.307	0.1115	0.231	0.0625	0.028	0.0085
0.002	0.88	0.315	0.4795	0.129	0.098	0.03

0.004	1.6745	0.6065	0.8965	0.2385	0.208	0.0635
0.006	2.3585	0.882	1.348	0.3575	0.339	0.1035
0.008	2.8235	1.2025	1.713	0.455	0.431	0.132
0.01		1.451	2.0845	0.571	0.553	0.1695
0.02		2,5725	2.6325	1.182	1.1205	0.3465
0.03				1.698	1.634	0.517
0.04				2.275	2.141	0.7045
0.05				2.56	2.462	0.8585
0.06						1.04
0.1						1.6085

Para el análisis de los datos, se seleccionó una longitud de onda de 220 y 280 nm (De. et al. 2019) y se graficó la absorbancia, en función de la concentración en escala logarítmica de cada solución. De esta forma, se obtuvo un quiebre en la curva que refleja el punto en el cual, posiblemente, ocurre un cambio estructural en la solución acuosa-tensoactivo. En las Figuras 39, 40 y 41 se observan los gráficos correspondientes a cada sistema.

Gráficos de absorbancia para la lignina Kraft (Figura 39).

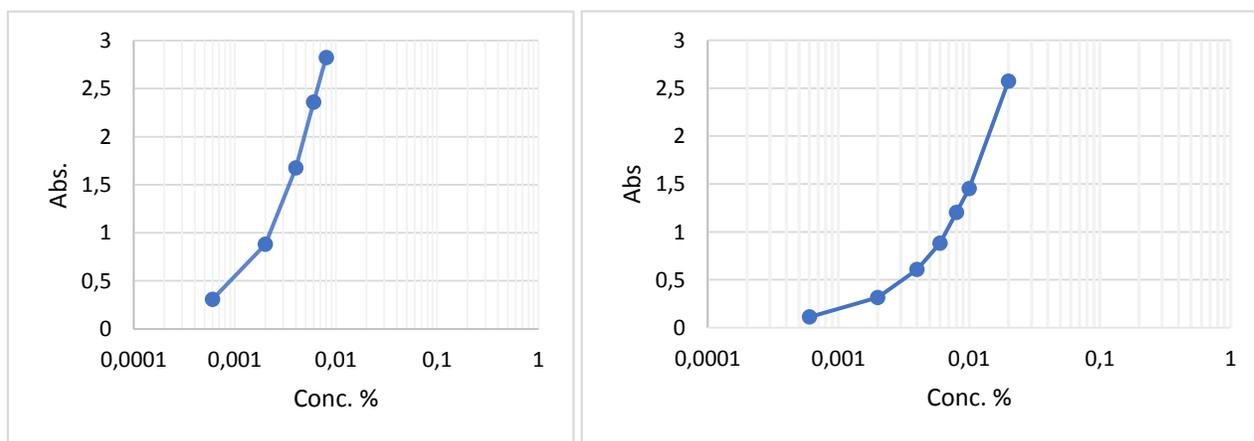


Figura 39. Curvas de absorbancias para la LigK (izquierdo 220 nm, derecho 280 nm).

Igualmente, se muestran las curvas absorbancia-concentración en los sistemas con LisCa (izquierdo 220 nm, derecho 280 nm) (Figura 40).

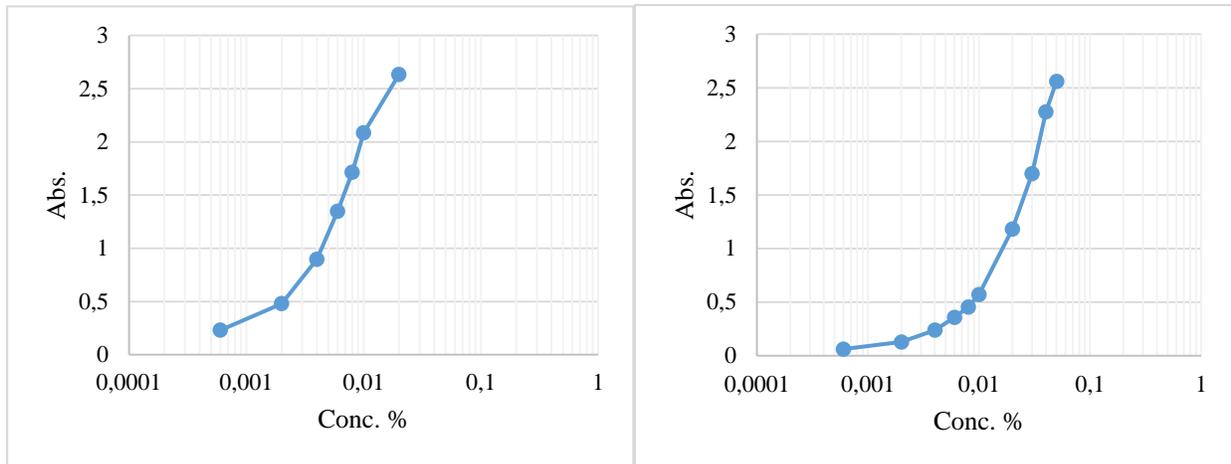


Figura 40. Curvas de absorbancia para el LisCa.

Gráficos obtenidos para el lignosulfonato sintetizado LisNa (izquierdo 220 nm, derecho 280 nm) (Figura 41).

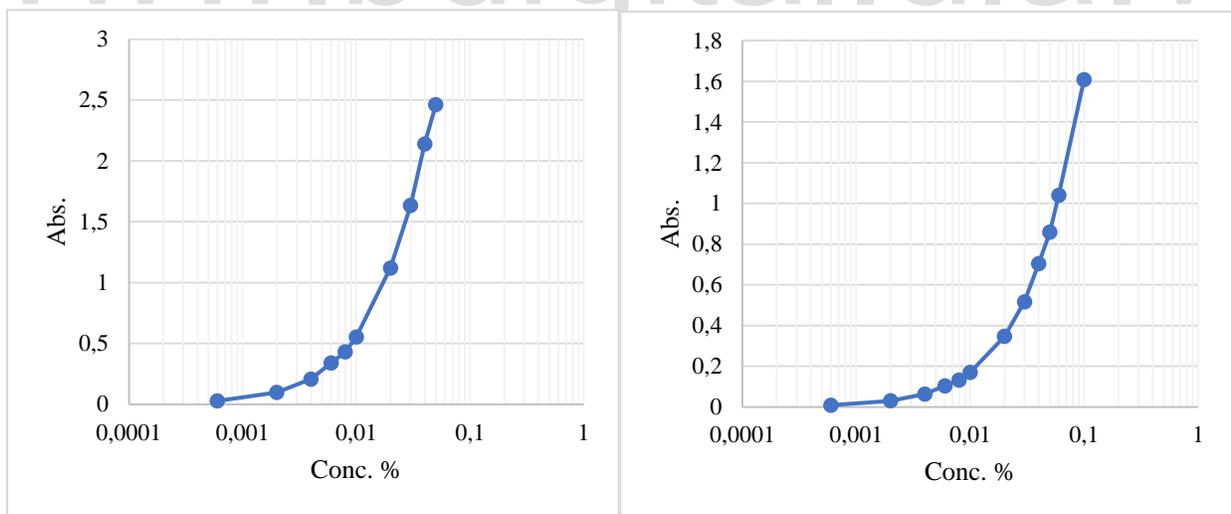


Figura 41. Curvas de absorbancia para LisNa.

6.3.3 Viscosidad en los sistemas.

El análisis de la viscosidad para el proyecto se basó en realizar medidas de viscosidad para 4 sistemas bentonita-agua-surfactante en los cuales se varió el tensoactivo presente, con el fin de observar y comparar la variación de dicha propiedad en cada sistema. Específicamente, los sistemas se formularon con LigK, LisCa y LisNa y se preparó un blanco, compuesto de una suspensión bentonita en agua, para analizar el comportamiento de la bentonita en medio acuoso, sin el uso de algún tensoactivo.

El procedimiento experimental que se siguió para la preparación de los sistemas consistió en la preparación de soluciones de cada compuesto a una concentración fija, y luego se añadió una cantidad de bentonita a cada uno, con una agitación constante para obtener la dispersión del sólido. Los datos para la preparación de sistemas se presentan en la Tabla 9. El volumen final de los mismos fue de 50 mL.

Tabla 9. Datos para la preparación de los sistemas para las medidas de viscosidad.

<i>N</i>	<i>SISTEMA</i>	<i>COMPOSICION</i>			
		Tensoactivo g ($\pm 0,001$)	Conc. Tensoactivo (%)	Bentonita g ($\pm 0,001$)	Conc. Bentonita (%)
<i>V1</i>	Bentonita – agua	-----	0	2,502	5
<i>V2</i>	Bentonita-LigK-agua	0,126	0,25	2,500	5
<i>V3</i>	Bentonita-LisCa-agua	0,126	0,25	2,503	5
<i>V4</i>	Bentonita-LisNa-agua	0.127	0,25	2,502	5

Las medidas de viscosidad obtenidas para cada sistema se tomaron empleando un Reómetro, con una paleta de geometría VANED a una temperatura de 25°C. Dichos resultados se expresan en la Tabla 10, y se destaca la estabilización de pH de las soluciones empleadas.

Tabla 10. Datos de viscosidad obtenidos para cada sistema.

<i>Sistema</i>	<i>Taza de corte (S^{-1})</i>	<i>Viscosidad (Pa.s)</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>	<i>pH</i>
V1	0,1	0,04670	46,7	8,93
	1	0,02664	26,64	
	10	0,01416	14,16	
V2	0,1	0,01472	14,72	8.33
	1	0,00781	7,81	
	10	0,00560	5,6	
V3	0,1	1,065	1065	7.81
	1	0,1125	112,5	
	10	0,01688	16,88	
V4	0,1	3,850	3850	8.36
	1	0,4798	479,8	
	10	0,04857	48,57	
	100	0,00903	9,03	

6.3.4 Estabilidad de dispersiones de bentonita.

El estudio de la estabilidad de dispersiones de los sistemas con bentonita y lignosulfonato se basó en un análisis cualitativo. Para ello, se prepararon sistemas bentonita-agua-surfactante, similares a los de las pruebas de viscosidad, en los cuales se varió el tensoactivo presente con un volumen final de 10 mL, con el fin de observar y comparar el comportamiento de cada sistema. En la Tabla 11 se presentan los datos específicos, es decir, las cantidades de cada compuesto y las concentraciones empleadas para la preparación de dichos sistemas. Además, todas las soluciones se regularon a un pH de 10.

Tabla 11. Datos para la preparación de sistemas de estabilidad de dispersión de bentonita.

<i>N</i>	<i>Sistema</i>	<i>Composición</i>			
		Tensoactivo g ($\pm 0,001$)	Conc. Tensoactivo (%)	Bentonita gr ($\pm 0,001$)	Conc. Bentonita (%)
1B	Bentonita – agua	-----	0	0,500	5
2B	Bentonita-LigK-agua	0,064	0,26	0,500	5
3B	Bentonita-LisCa-agua	0,066	0,26	0,504	5
4B	Bentonita-LisNa-agua	0.066	0,26	0,500	5

Las soluciones de LigK, LisNa y LisCa empleadas para la preparación de los sistemas se muestran en la Figura 42, dichas soluciones le aportaron la coloración a cada sistema. Los sistemas previamente mencionados (Figura 43), se analizaron visualmente con respecto al tiempo, es decir, se observaron los cambios de separación, coloración, sedimentación y estabilidad durante 33 días. En la Tabla 12 se presentan las observaciones más resaltantes.

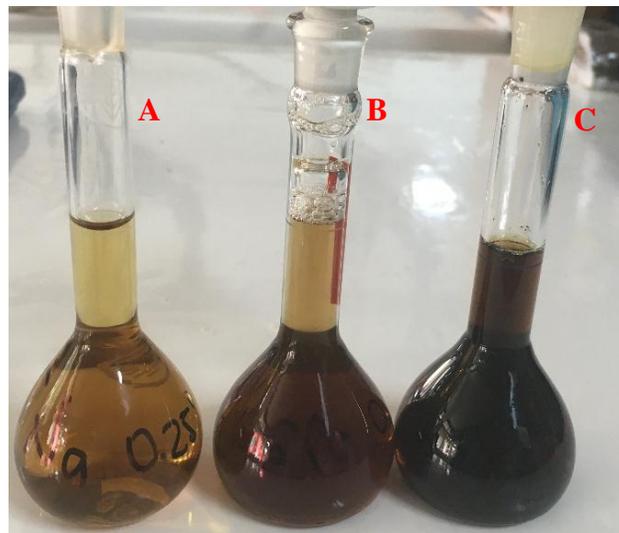


Figura 42. Soluciones empleadas para la preparación de sistemas de bentonita.



Figura 43. Sistemas bentonita-agua-tensoactivo para análisis de estabilidad.

Tabla 12. Observaciones de la estabilidad de los sistemas.

<i>Día</i>	<i>Observaciones de los sistemas</i>			
	1B (Blanco)	2B (LigK)	3B (LisCa)	4B (LisNa)
1	Dispersión lenta.	Dispersión lenta, aparición de espuma en exceso.	Tiempo de dispersión intermedio, aparición de espuma moderada.	Rápida dispersión, ausencia de espuma.
5	Separación en el menisco menor a 1mm de altura. Sedimentación de partículas de color gris de la bentonita	Separación en el menisco menor de 1mm de altura. Sedimentación de partículas de color gris de la bentonita	Separación en el menisco menor de 1mm de altura. Sedimentación de partículas de color gris de la bentonita en menos proporción.	Separación en el menisco menor de 1mm altura. No se observó sedimentación. Dichas partículas grises se encontraron suspendida a lo largo del tubo.
13	Separación en el menisco menor a 1mm de altura	Separación en el menisco de 2mm de altura.	Separación en el menisco de 2mm y cambio de color en más de 5 mm de fluido	Separación en el menisco de 2mm de altura.
19	Separación en el menisco menor a 1mm de altura	Separación en el menisco de 3mm.	Separación en el menisco de 3mm y una segunda separación de 6 mm, acompañado de agrietamiento en el fluido y cambios de coloración.	Separación en el menisco de 3mm de altura, sin sedimentación ni cambios de color.
31	Separación en el menisco menor a 1mm de altura	Separación en el menisco de 3mm.	Separación en el menisco de 4 mm y una segunda separación de 7 mm, acompañado de agrietamiento en el fluido y cambios de coloración fuertes.	Separación en el menisco de 3mm de altura y mínimo agrietamiento del fluido.

En complemento, se realizó el estudio de estabilidad empleando el equipo Turbiscan. En dicho análisis se registraron los datos de cada sistema durante 24 días. A una longitud de onda fija de 850 nm. Se obtuvieron en contraste los gráficos presentes en las Figura 44, para el día 1, y Figura 45, para el día 24.

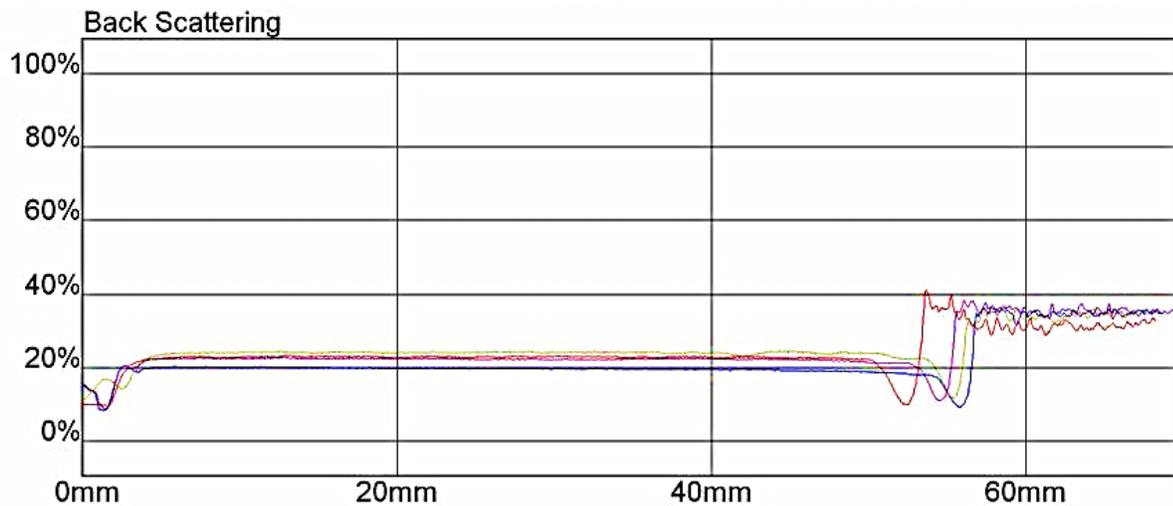


Figura 44. Datos obtenidos para el día 1 de todos los sistemas. 1B (línea fucsia); 2B (línea azul); 3B (línea verde); 4B (línea roja).

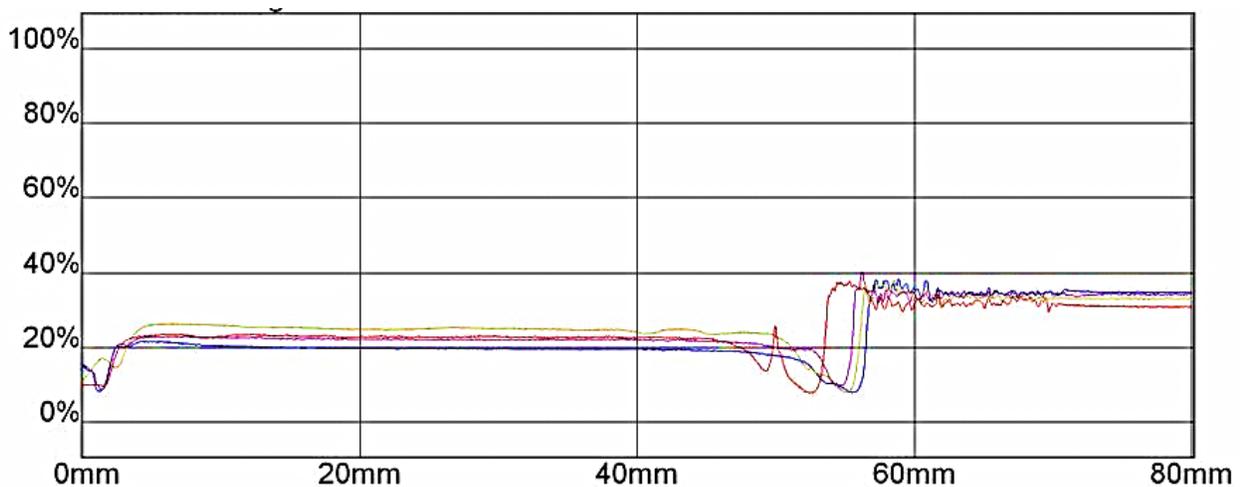


Figura 45. Datos obtenidos para el día 24 de todos los sistemas. 1B (línea fucsia); 2B (línea azul); 3B (línea verde); 4B (línea roja).

6.3.5 Determinación de la solubilidad del LisNa por medio del método de la mancha.

El análisis de la solubilidad del LisNa, se fundamentó en la preparación de soluciones de LigK y LisNa a una concentración de 1%, a diferentes valores de pH. Estas soluciones se emplearon en pequeñas gotas sobre un papel de filtro, observándose la forma y estructura de la mancha de cada solución. Con el objetivo de estudiar y determinar los cambios de solubilidad que presento cada compuesto en solución acuosa. En la figura 55 se observa la imagen con los resultados obtenidos para del método de la mancha aplicado para la LigK y LisNa.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

7.1 Síntesis del compuesto LisNa.

La sulfonación es una reacción sencilla y rápida que ocurre en condiciones fáciles de mantener y controlar. Dicha reacción se llevó a cabo de forma repetida y se obtuvo un rendimiento de reacción promedio del 40%. Las causas de este bajo porcentaje se atribuyen al origen de la lignina y el tipo de madera que la contenía.

Por un lado, se debe tener en cuenta que el eucalipto está clasificado como una madera “semi-dura” Las ligninas de maderas duras (hardwood) presentan unidades fenilpropano guaiacilo y siringilo en mayor proporción, pero la mayor reactividad de la misma se encuentra en centro *p*-hidroxifenilo y guaiacilo presentes en maderas leñosas o blandas (softwood). Por consiguiente, se puede decir que el tipo de lignina que se empleó, proveniente del eucalipto, pudo presentar pocos centros reactivos que se sulfonaron generando un bajo rendimiento de la reacción.

Por otro lado, la lignina es un polímero bastante complejo el cual se fracciona para luego reaccionar, estas fracciones liginicas no siguen un patrón definido, ya que el fraccionamiento no es controlado, esto implicaría que este factor puede influenciar el rendimiento y la forma en como ocurra la reacción.

Adicionalmente, se deben destacar las pérdidas del producto en el proceso de obtención y purificación. En el proceso de síntesis, se realiza una doble purificación en la cual el producto se seca en una cápsula o celda, se extrae en seco y se recristaliza volviendo a su secado. El proceso de cada recolección y purificación genera pérdidas significativas que afectan su rendimiento.

Por último, es importante mencionar que, aunque teóricamente el sulfito de sodio es quien limita la reacción, la lignina Kraft empleada como producto de partida no es 100% pura. Dicho reactivo contiene residuos de ceniza, sólidos, entre muchas otros contaminantes, este efecto puede interferir en la reacción y de igual manera puede limitar la misma.

7.2 Caracterización por espectroscopia FT-IR.

Analizando los espectros obtenidos para cada compuesto, se pueden observar las variaciones en las vibraciones de los grupos funcionales. En la Figura 33, correspondiente al espectro IR de la LigK, se muestra de forma clara los grupos funcionales correspondientes a su estructura molecular. Se observan bandas de vibración importantes como la correspondiente a la tensión de grupos OH fenólico observada a 3460 cm^{-1} , al igual que las bandas de vibración de tensión C=C para sistemas aromáticos entre 1634

cm^{-1} y 1510 cm^{-1} , las bandas de los enlaces C-O que componen las unidades siringilo y guaiacilo en 1310 cm^{-1} y 1221 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, las vibraciones de tensión C-O simétricas y asimétrica de éter a 1140 cm^{-1} , en conjunto con la señal C-O de alcoholes. Dichas bandas se observan de forma definida y algunas con una alta intensidad.

Ahora bien, en la Figura 46, se muestra la superposición de los espectros LigK y LisNa, en esta comparación se observa una clara variación en ciertas bandas. El espectro del LisNa, presenta una atenuación en la mayoría de sus señales, incluyendo las asociadas a los grupo OH fenólicos y C=C aromático, lo cual se atribuye a la reacción de sulfonación. Además, es importante mencionar que el espectro se realizó de forma cualitativa, lo que podría producir una variación en las intensidades.

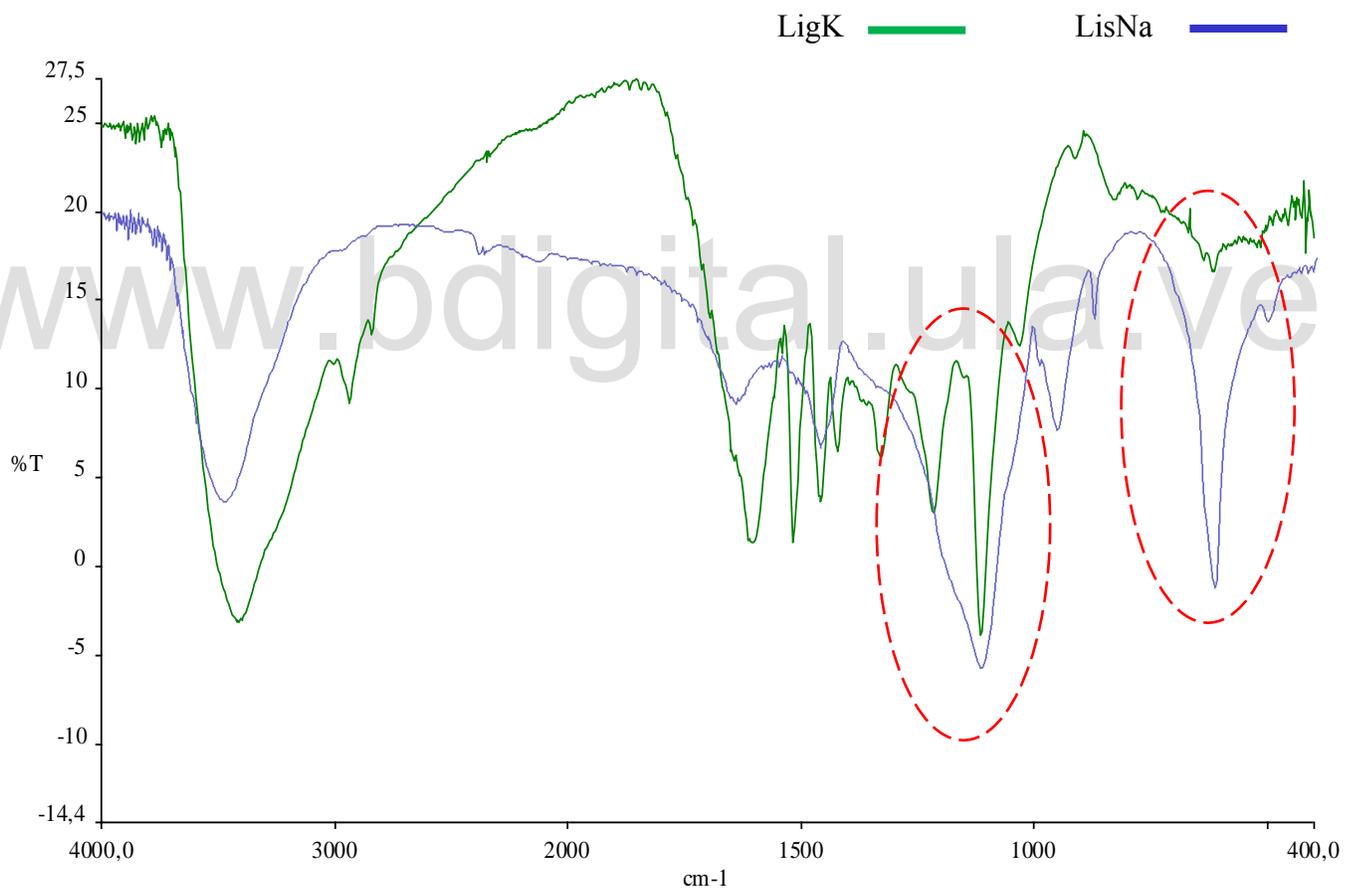


Figura 46. Superposición de los espectros de la LigK (verde) y el LisNa (azul).

Así mismo, se observa el solapamiento de las señales de vibración C-O, del anillo siringilo y guaiacilo 1339 cm^{-1} y 1118 cm^{-1} . La razón de ello se encuentra explicado en la variedad de análisis de los lignosulfonatos hechos, que mencionan que en esta posición, es decir entre 1100 y 1040 cm^{-1} , se reflejan las bandas correspondientes al ion SO_3^{-2} . Así que, la aparición de dicha banda genera que las señales C-O y la banda SO_3^{-2} se solapen, mostrándose una banda ancha, no muy definida e intensa.

En el caso de los grupos sulfónicos, se presentan enlaces S-O y S=O. Estos enlaces suelen mostrar varias bandas en el IR. En el caso de los grupos funcionales S-O se presentan bandas entre 1380 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} , y los S=O a 1040 cm^{-1} , debido a ellos, se puede decir que las deformaciones en la banda C-O del espectro del LisNa es consecuencia de la inserción del ion SO_3 . Incluso en 1040 cm^{-1} , se observa una banda más intensa en comparación con la mostrada en el LigK, lo que se atribuye a la banda del ion SO_3 , ya descrita, y a la banda C-O de alcoholes. Es por ello que se sugiere, que el ion sulfito se inserta en la cadena alifática, generando fracciones alcohólicas que se reflejan en el IR.

La segunda variación notoria en el espectro IR del LisNa, es la presencia de una banda intensa y definida a 658 cm^{-1} . Esta banda corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C-S correspondiente a la reacción de la lignina con el ion SO_3^{-2} .

La Figura 47 refleja la superposición de LigK, LisNa y LisCa. Esta comparación presenta la notoria banda C-S presente en el LisNa, la cual se repite en el espectro IR del lignosulfonato comercial, incluso dicha señal presenta una intensidad y definición muy similar, lo que confirma que la reacción de sulfonación ocurrió. De forma similar pasa con la señal C-O del LisCa, que se presenta como una banda solapada entre 1230 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} correspondiente a las señales C-O y SO_3 . En el caso del LisCa se observan bandas un poco más definidas con intensidades medias, pero en comparación con el producto sintetizado se observa que dentro de este rango de señales el LisNa contiene dichas vibraciones.

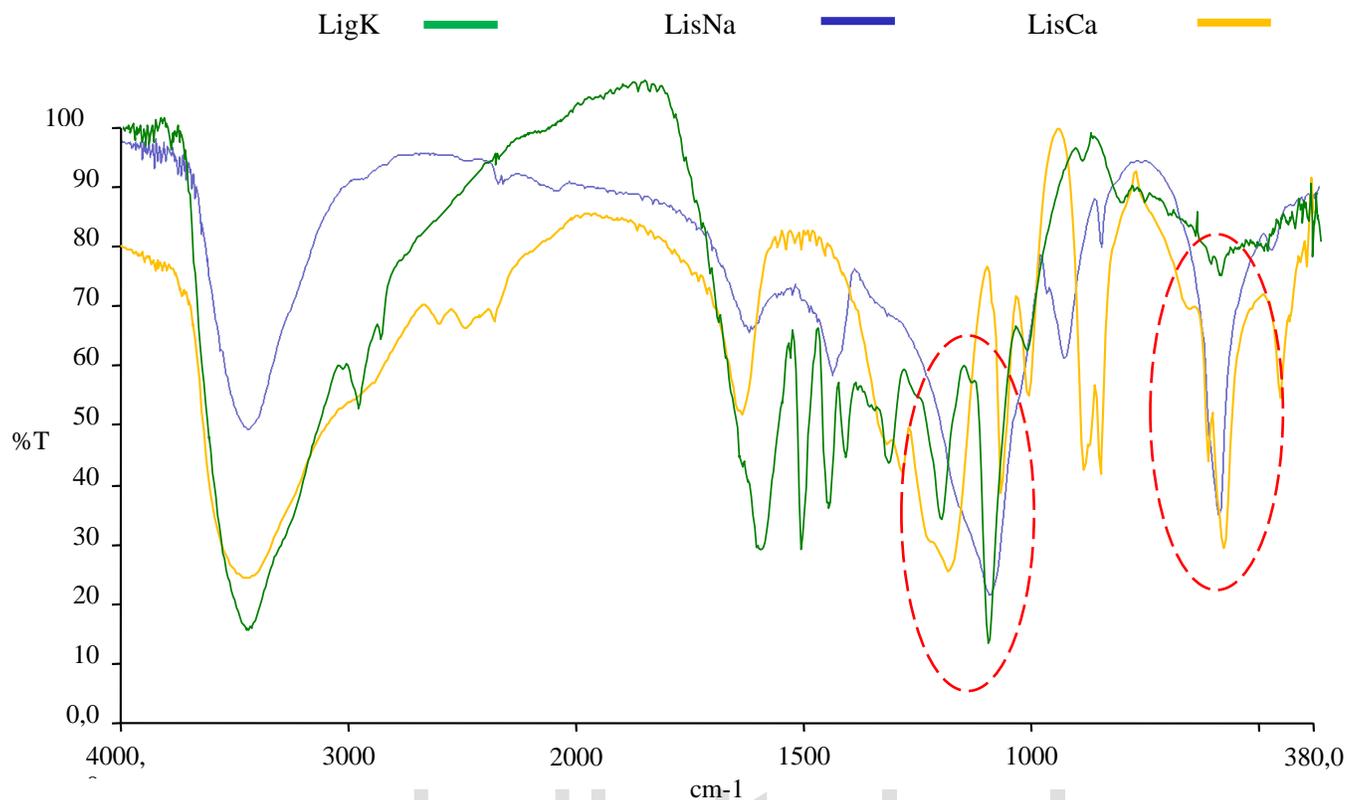


Figura 47. Superposición de los espectros FTIR de LigK (verde), LisNa (azul) y LisCa (amarillo).

En la Figura 48 se presenta la ampliación de la superposición de la lignina y los dos lignosulfonatos empleados en este estudio. En dicha imagen se puede observar más específicamente las variaciones entre el rango de 1300 y 1040 cm⁻¹ donde se esperan las bandas C-O y SO₃, y en las señales en 688 cm⁻¹ para la banda C-S.

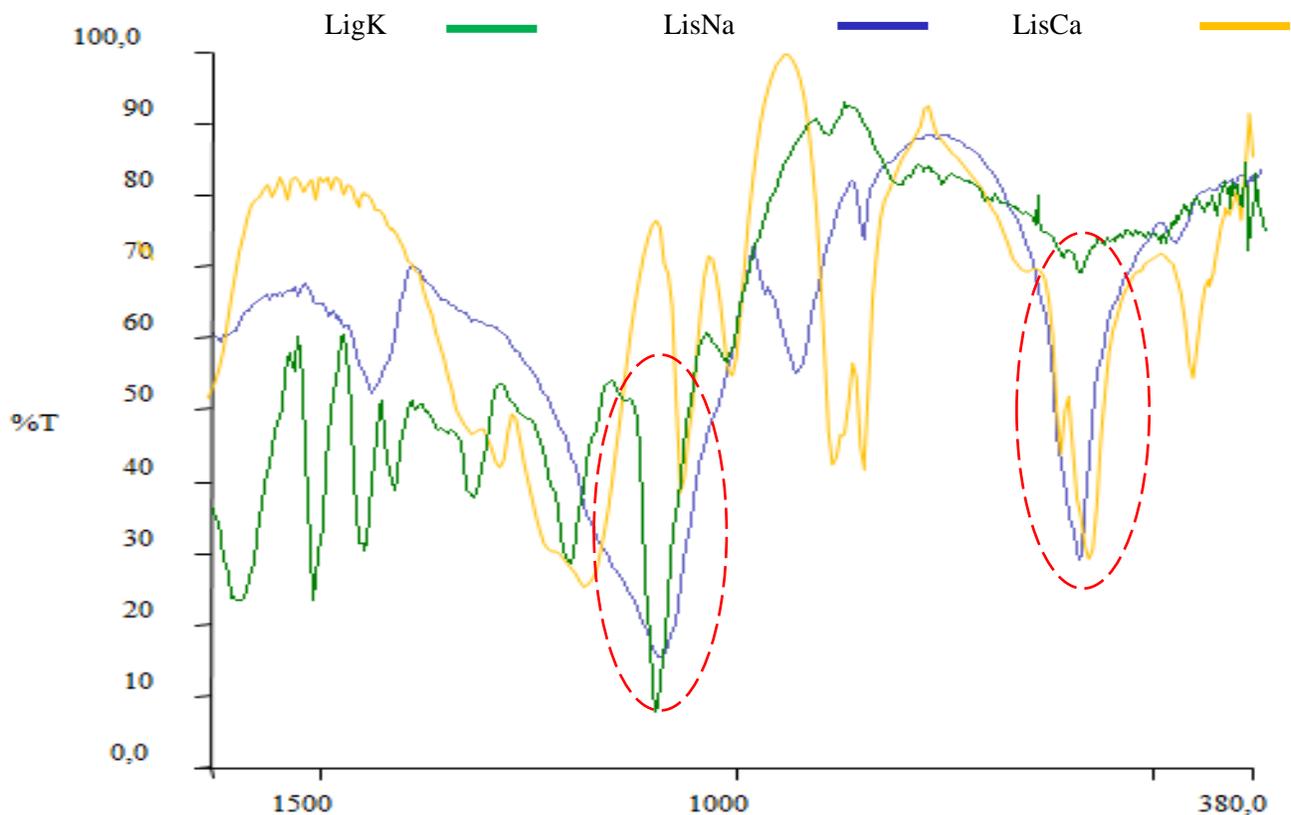


Figura 48. Ampliación de la huella dactilar de los espectros FTIR de LigK, LisNa y LisCa.

7.3 Caracterización físico-química.

7.3.1 Actividad superficial.

El análisis fisicoquímico se centró en la variación de la tensión superficial de soluciones acuosa, al aumentar la concentración de la lignina agregada.

En la Figura 49, se observa el comportamiento de la tensión superficial de las soluciones de LigK. En este gráfico se puede apreciar un descenso de la tensión superficial de forma continua, presentando un mínimo de tensión superficial a 46,6 mN/m a una concentración de 1%, similar a la consecución de las CMC en los sistemas formulados con surfactantes convencionales. Luego de este punto, se consigue el aumento de la tensión superficial para el cual se obtienen valores constantes, a lo que se le llama plató, pudiéndose observar una actividad superficial definida para la lignina Kraft. Esto sirve de comparación con respecto al producto obtenido.

Al analizar el comportamiento del LisNa con respecto a la actividad superficial, se observó que, en el intervalo de concentración de 0,0006 % a 0.06 % se obtuvo valores casi constantes de tensión superficial, es decir, que el LisNa en bajas concentraciones no modifica dicha propiedad. Esto parece obedecer a que el LisNa es muy hidrofílico, ya que su cadena lipofílica no está extendida si no que tiene una disposición esférica y por ello, los grupos hidrofílicos los cuales se presentan más expuestos son los que dominan su equilibrio dual. Esto conduce a que a bajas concentraciones no haya una modificación significativa en las propiedades físicas de la solución. En otras palabras, las moléculas de LisNa a bajas concentraciones permanecen en solución sin concentrarse en la superficie ni formar agregados.

Ahora bien, dicho comportamiento cambia a concentraciones más altas ya que se observó una variación y disminución notoria en la tensión superficial cuando se aumenta la misma. Este cambio se atribuye al acrecentamiento de moléculas presentes en la solución.

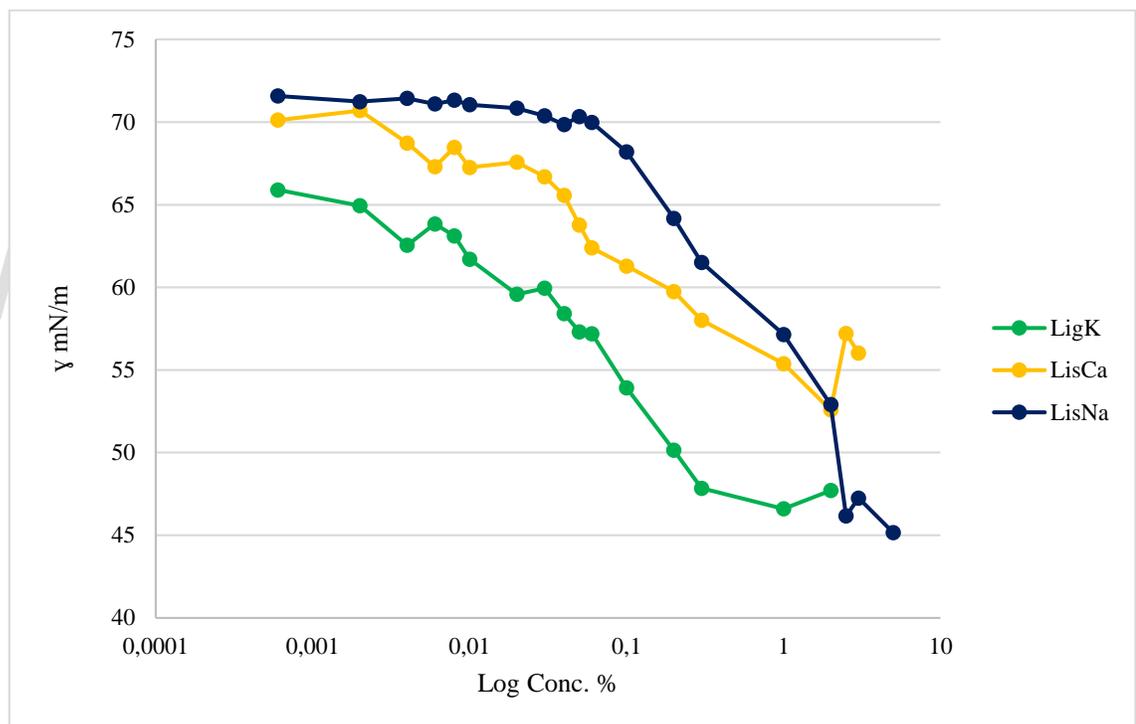


Figura 49. Superposición del comportamiento sobre la tensión superficial del LigK (verde), LisNa (azul) y LisCa (amarillo).

Ya que los lignosulfonatos se comportan como polielectrolitos, al encontrarse en mayor cantidad, el tensoactivo busca reacomodarse en la solución. Para ello, suelen ubicar sus centros hidrófobos o lipofílicos en la superficie agua/aire dejando sus grupos hidrofílicos, los iones sulfonato e hidroxilo fenólicos expuestos hacia el agua, logrando así, disminuir la tensión superficial del agua. Luego, si se observa el comportamiento de la tensión superficial cuando se supera el 1% de concentración, donde se

evidencia un incremento de la actividad superficial, obteniéndose descenso de tensión casi lineal. Esto podría obedecer a que las moléculas, a altas concentraciones, tienden a formar capas densas o grandes asociados que se posicionan en la superficie y al mismo tiempo en la solución (Ouyang, Qiu, & Chen, 2006), disminuyendo la tensión superficial y generando como consecuencia grandes variaciones en la misma.

En otro orden de ideas, el mínimo de tensión obtenido para el LisNa fue de 46,165 mN/m a una concentración de 2,5%, mientras que para el LisCa se obtuvo un mínimo de tensión de 56,025 mN/m a una concentración de 2%. Para ambos lignosulfonatos la concentración adicionada del mismo debe ser alta, el doble en comparación con la LigK, para observar un valor mínimo de tensión. No obstante, aunque se muestra que el comportamiento del LisNa es similar al de un lignosulfonato comercial, se puede acotar que la lignina sulfonada posee mayor actividad superficial que el lignosulfonato comercial, presentando una capacidad de disminución de la tensión superficial de aproximadamente 10 mN/m más que el lignosulfonato comercial.

Con respecto a la asociación de los lignosulfonatos, se puede decir que para ellos, no hay valores definidos, es decir, no se habla de una CMC puntual. Esto se deduce debido a que la curva antes del punto mínimo de tensión no está definida y después de este, tampoco se logran valores constantes, si no que por el contrario la tensión superficial sigue disminuyendo.

Está definido que los lignosulfonatos son moléculas polidispersas, es decir, poseen una gran distribución de pesos moleculares, y en función de ello se considera que, el comportamiento de los lignosulfonatos como tensoactivos se asemeja a una mezcla de surfactantes, para la cual, se pueden obtener varios puntos en los cuales ocurren cambios en las propiedades físicas de las soluciones con respecto a la concentración relacionada a la formación de agregados. Esto explica la presencia de varios quiebres antes del punto mínimo de tensión, atribuidos a agregaciones de surfactantes con variación de pesos moleculares. Dichos resultados concuerdan con lo reportado por Rojas y Salager (1994), al igual que Rana y colaboradores (2002), quienes señalan que los lignosulfonatos no tienen CMC definido y se comportan como una mezcla de tensoactivos.

Cabe destacar que el comportamiento de asociación del lignosulfonato está fuertemente relacionado a la estructura del mismo. El LisNa, al ser un surfactante polimérico, desfavorece la asociación entre sí para formar micelas debido a la repulsión estérica y repulsión electrostática de sus cargas. Esto no quiere decir que los lignosulfonatos no presenten asociación, solo que dicho comportamiento no ocurre en los típicos agregados micelares. Estas moléculas exhiben otro tipo de asociados o agregados, ya sea en grandes

capas o macro agregados no definidos, que pueden recubrir o encapsular micelas de menor tamaño dentro de sí produciendo asociados mixtos. Por lo mencionado anteriormente, el comportamiento de asociación de los lignosulfonatos se considera muy complejo y específicamente se reemplaza el término de CMC por el término CAC (Concentración de Asociación Crítica), la cual define de mejor forma este complejo comportamiento de agregación.

7.3.2 Punto de agregación.

En relación con la agregación de los tensoactivos, existe un punto llamado punto de agregación, en el cual las moléculas se asocian entre sí generando cambios en el sistema. Gracias a la capacidad que poseen las moléculas para absorber energía, se puede analizar dicho punto mediante medidas de absorbancia. En el caso de la lignina y los lignosulfonatos, debido a su variedad de grupos funcionales, se tiene una gran diversidad de longitudes de onda en los cuales se puede observar transiciones definidas. Con el interés de analizar los cambios ocurridos en los centros reactivos de la lignina, se tomaron las medidas de absorbancia a las longitudes de onda de 220 y 280 nm, para las cuales se presenta los máximos de absorción de los grupos fenólicos conjugados y no conjugados junto a sus cadenas etilénicas.

En la Tabla 13, se presentan las concentraciones a las cuales se observó el punto de quiebre en los gráficos para la LigK, el LisCa y LisNa a las dos longitudes de onda (Figuras 39,40 y 41 respectivamente). De forma general, dichos gráficos se interpretan considerando el punto de quiebre como un límite, es decir, por debajo de dichas concentraciones las absorbancias son muy bajas, lo que quiere decir que las moléculas en solución son muy pocas como para generar absorciones significativas. Por el contrario, por encima de dicho punto se observan mayores absorbancias, lo que indica que las moléculas de tensoactivo presentes en la solución se comienzan a asociar formando agregados que absorben estas cantidades de energía.

Tabla 13. Puntos de quiebre presentados en las curvas de agregación de cada sistema.

Compuesto	Punto de quiebre o agregación. En concentración (%)	
	220 nm	280 nm
LigK	0.002 %	0.003 %
LisCa	0.004 %	0.01 %
LisNa	0.01 %	0.02 %

En el caso de LigK, se observa que el punto de agregación o de quiebre para ambas longitudes de onda se da a bajas concentraciones, que parece indicar que a bajas concentraciones las moléculas de lignina se asocian entre sí. Por el contrario, el comportamiento de los lignosulfonatos es diferente. Se observa que el LisCa a 220 nm presenta un quiebre a una concentración de 0.004%, lo que indica que en este punto se comienza a asociar, pero el LisNa a esta misma longitud de onda aun no presenta asociación, es decir, que a esta concentración sus moléculas están dispersas en la solución de forma individual. Esto obedece a que la lignina sulfonada presenta mayor carácter hidrofílico que el lignosulfonato comercial, lo que permite que el LisNa a bajas concentraciones no se asocie, pero el LisCa al poseer menos hidrofiliidad busque generar asociados para satisfacer su grado lipofílico. Esto concuerda con lo reportado por Agrawal y colaboradores (Agrawal et al. 2014), el cual menciona que la lignina sulfonada suele ser más hidrofílica y los lignosulfonatos presentan un carácter más lipofílico.

Respecto a los datos obtenidos a 280 nm para los lignosulfonatos, se observa que las concentraciones en los cuales se genera un máximo de absorción son de 0,01 y 0,02% para el LisCa y LisNa respectivamente. Lo que indica que el comportamiento de estos dos compuestos es similar, y a estas concentraciones los lignosulfonatos presentan grandes agregaciones que generan mayores absorciones de energía.

Cabe destacar, que a 220 nm se presentan las absorciones asociadas a las estructuras fenólicas y a 280 nm se presentan absorciones asociadas a estructuras de anillos bencénicos sustituidos en posiciones *meta* para la lignina (Ysambertt. et al 2009). Debido a que los fragmentos estructurales de la lignina presentan un sinnúmero de variaciones, y la sulfonación de los mismo sigue este mismo comportamiento, se puede decir que habrán muchos puntos de agregación debido a la variación o mezcla de tensoactivos presentes, los cuales para moléculas de bajo peso molecular formaran un tipo de asociado a una cierta concentración y para lignosulfonatos de alto peso molecular se presente otro punto de agregación, volviendo a mencionar que se comporta como una mezcla de tensoactivos.

7.3.3. Viscosidad.

La viscosidad, como propiedad de los fluidos y emulsiones con lignina y lignosulfonatos, ha sido ampliamente estudiada, para emplearla en una gran variedad de aplicaciones a nivel industrial. Por ello, se analizaron los cambios de viscosidad para sistemas formulados con los derivados de lignina. Los datos obtenidos para cada sistema se muestran en la Tabla 10, dichos datos se reflejan en un gráfico (Figura 50), en el cual se observen las variaciones de los mismos en función del sistema y de la taza de corte como parámetros de medición.

Primero, se definirá el sistema blanco, el cual consiste en una mezcla bentonita-agua. En este caso es necesario saber que la bentonita en solución acuosa tiene un comportamiento de gel o tendencia a gelificarse, debido a que cuando la bentonita entra en contacto con agua, se hidrata gracias a su capa de carga de cationes intercambiables. Luego de esta hidratación, las partículas entre sí entran en contacto e interactúan formando agregado o aglomerados de bentonita hidratada que presentan interacciones entre sus capas de carga y genera sistemas viscosos. Dependiendo de la aplicación en la cual se desee emplear la bentonita, se usan tensoactivos para modificar la viscosidad de estos sistemas gelificados, ya sea aumentarla aún más o disminuirla.

Partiendo de ello, se analiza el gráfico (Figura 50), donde se observa que los sistemas que contienen lignosulfonatos exhiben una viscosidad bastante alta en comparación con el sistema V1 (Blanco) y V2 (LigK), este comportamiento se repite a diferentes tasas de corte de forma individual. La razón de ello es el comportamiento de los lignosulfonatos sobre las partículas en soluciones acuosas, los cuales presentan una tendencia a adsorberse sobre las partículas presentes en el medio, formando estructuras de microgel muy fuertes.

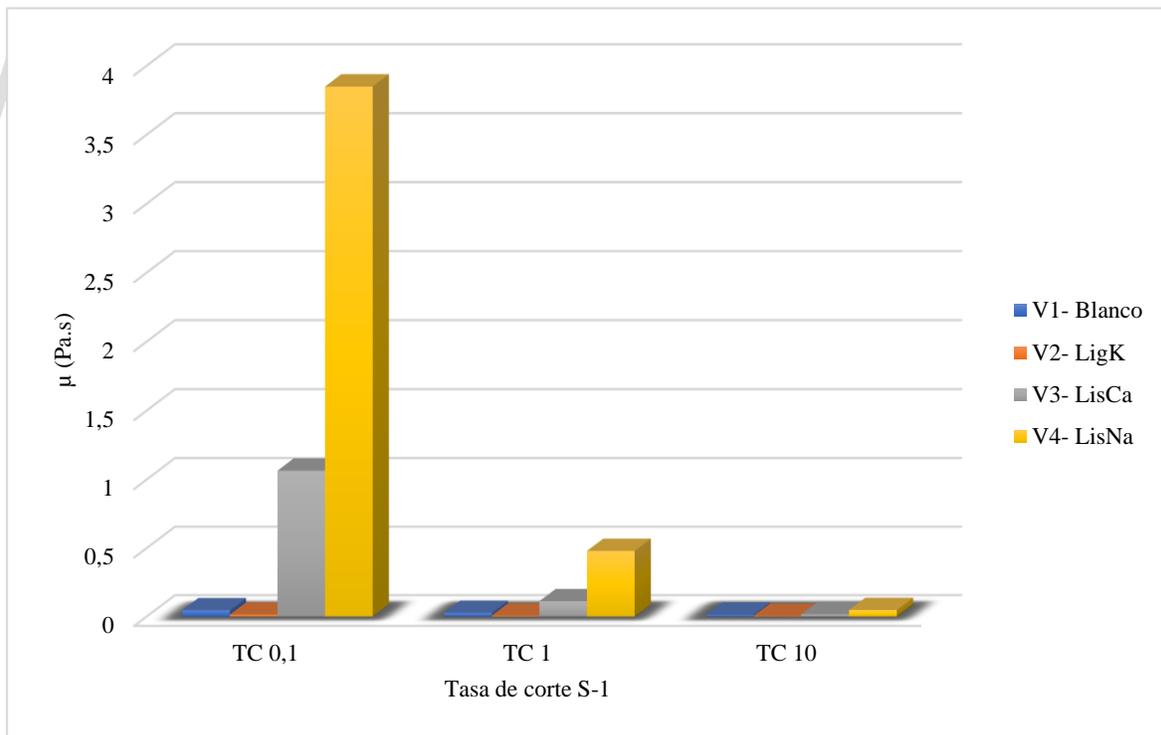


Figura 50. Viscosidad para cada sistema a diferentes tasas de corte.

Aunque la bentonita de forma individual genera gelificación, cuando las moléculas de lignosulfonato las recubren, refuerzan este comportamiento al generar un desequilibrio en la carga eléctrica de la superficie de las partículas de bentonita, es decir, la presencia de las cargas eléctricas negativas de los lignosulfonatos en la superficie de la partícula, da como resultado la formación de una doble capa eléctrica difusa alrededor de las lámina de bentonita produciendo resistencia al movimiento de las plaquetas del sólido, generando así, un efecto electroviscoso y por ende, aumentando la viscosidad de los sistemas. En conjunto, cuando los lignosulfonatos recubren a las partículas de bentonita hidratada, estas debido a interacciones estéricas y electrostáticas mantienen las partículas de bentonita, e incluso las gotas de agua del medio, alejadas entre sí, minimizando la interacción entre ellas y elevando aún más la viscosidad del sistema. Lo mencionado anteriormente concuerda con la investigación de Kelessidis en 2017 (Kelessidis, 2017) quienes mencionan este efecto de recubrimiento y electroviscosidad en la bentonita.

En otro orden de ideas, se observa que la viscosidad de los sistemas con lignosulfonatos disminuye al aumentar la tasa de corte, debido a la tixotropía de los sistemas. La tixotropía es un fenómeno que consiste en las variaciones de viscosidad, en función del movimiento aplicado a un fluido con dicha característica. De forma más clara, las suspensiones de bentonita que contiene lignosulfonatos presentan altas viscosidades por el recubrimiento de microgel. Ahora bien, estos sistemas en reposo o a baja cizalla (fuerza de movimiento ejercida) presentan la inmovilización del agua contenida dentro de las partículas de bentonita, pero dicho comportamiento puede cambiar. Al aumentar la tasa de corte, los flóculos o aglomerados presentan rompimiento, como resultado, se libera el líquido contenido dentro de ellos generando la fluidez del sistema bajando la viscosidad general del mismo.

Por último, se debe destacar que la viscosidad de los sistemas también va a estar afectada por el pH, en este caso se reflejaría un aumento de dicha propiedad debido a la ionización de los grupos hidroxilo, sulfónico e hidroxilo fenólicos. Cuando el pH aumenta, se genera una mayor repulsión electrostática entre las moléculas, generado como consecuencia el aumento de la viscosidad (Yan et al. 2010).

7.3.4. Estabilidad de dispersión de arcillas tipo bentonita.

Los resultados obtenidos para esta prueba fueron resaltantes, destacando que el análisis fue cualitativo. La Tabla 12 muestra la similitud entre el comportamiento presentado por los sistemas 1B y 2B, presentando una gran estabilidad con respecto a la separación y cambios de coloración. Dicha estabilidad es generada por la particular tendencia de la bentonita a gelificarse en soluciones acuosas. En el caso del sistema con LigK no se observó cambios significativos, lo que indica que la lignina no favorece ni afecta

la dispersión de dichas partículas, estos resultados concuerdan con lo mencionado por Kondury & Fatehi, que menciona que la lignina Kraft sin modificar, no tiene ninguna influencia en la dispersión de partículas, por ello su comportamiento fue similar al del blanco.

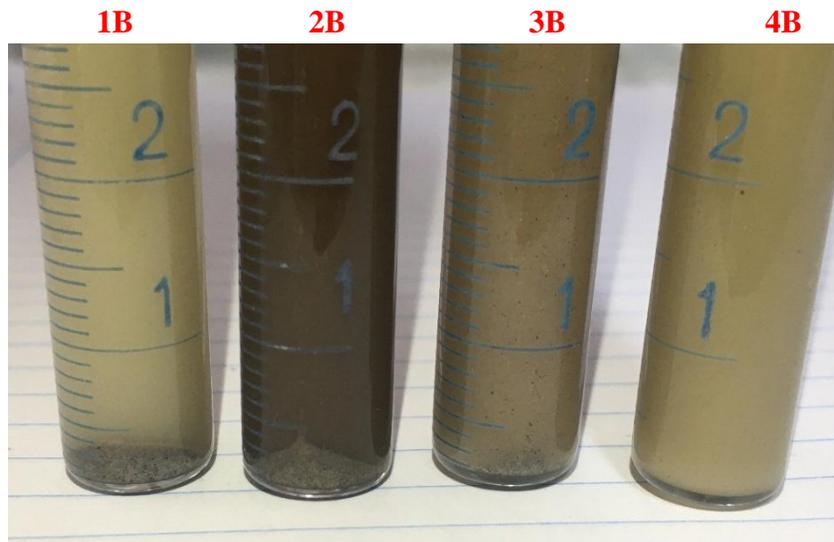


Figura 51. Sedimentación de partículas de color gris en los sistemas de estabilidad.

Por otro lado, los sistemas 3B y 4B correspondientes a LisCa y LisNa respectivamente, prestaron cambios y reflejaron similitud en su comportamiento al momento de realizar la mezcla de los componentes, dispersando las partículas de bentonita en el volumen de agua del sistema con mayor facilidad, efecto que se puede atribuir a las interacciones entre las partículas cargadas de bentonita con el lignosulfonato. La hidrofiliidad de los lignosulfonatos interactúa con la bentonita y el agua, mediante interacciones electrostáticas y de intercambio o equilibrio iónico permitiendo la hidratación o hinchamiento de forma más eficiente. Aparte de ello, se puede mencionar que el carácter tensoactivo de los lignosulfonatos, pueden generar como consecuencia un cambio en el ángulo de contacto entre las gotas y las partículas de sólido, y por ende mejorar la mojabilidad. Aunque este estudio no se realizó, este comportamiento puede ser atribuido a dicha influencia. Cabe destacar que el sistema con LisNa, presentó una ventaja sobre el LisCa y esto se atribuye a que la lignina sulfonada posee mayor carácter hidrofílico que los lignosulfonatos comerciales, como ya se ha mencionado en otras ocasiones.

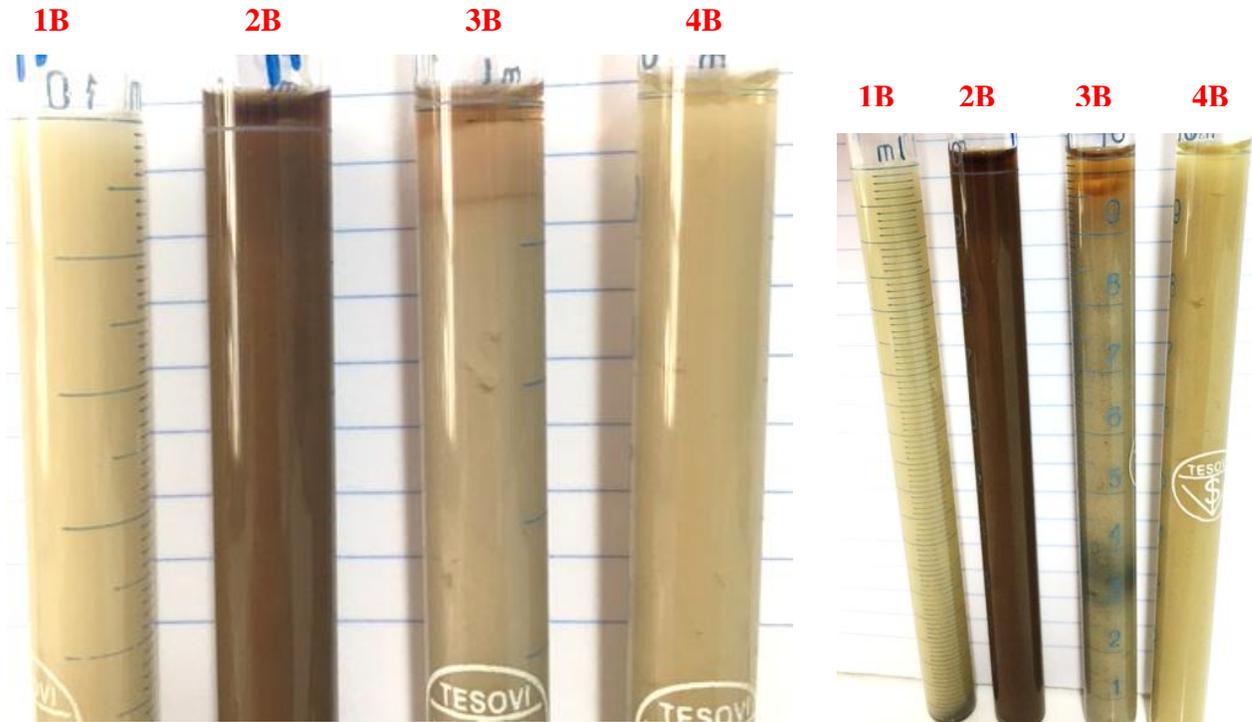


Figura 52. Separación de los sistemas en el menisco y en la solución al día 31.

En otro orden de ideas, los sistemas 1B, 2B y 3B presentaron una sedimentación de partículas grises presentes en la bentonita como se muestra en la Figura 51, pero el sistema 4B no presentó esta sedimentación a lo largo del estudio. Esto se debe al fuerte recubrimiento de microgel que genera el lignosulfonato de sodio sobre, no solo las partículas de bentonita, si no también sobre las gotas de agua y otros sólidos que se encuentren presentes en el sistema, manteniéndolos dispersos y evitando su floculación.

Es importante mencionar, que la separación del sistema con LisCa es mayor, en comparación con el LisNa (Figura 52). Se presume que se debe al tipo de lignosulfonato, ya que sus estructuras no son iguales al no provenir de la misma madera, es decir, la estructura como tal del lignosulfonato presenta variaciones debido a la variable de su fuente, aparte de ello se presenta la diferencia también del catión presente para cada lignosulfonato. En este caso, las interacciones del ión calcio con la bentonita serán diferentes a las del sodio. Debido a la electro neutralidad de las cargas presentes en el sistema, se puede inferir que el calcio interactúa más rápidamente con la bentonita apantallando su capa de carga y minimizando su hidratación o hinchamiento, en otras palabras, el apantallamiento puede generar que la bentonita se

hidrate menos y presente una posible aglomeración o asociación partícula-partícula modificando el flujo de la suspensión, generando una floculación de partículas y una menor estabilidad en la dispersión de las mismas.

Con respecto a los datos obtenidos por el turbiscan, mediante sus gráficos, se obtuvieron diferencias de desplazamiento de las señales del menisco para cada sistema, lo cual se podría traducir como una clarificación de los meniscos en cada sistema. En la Tabla 14, se presentan los datos obtenidos mediante la comparación del día 1 y el día 24.

Tabla 14. Medidas de desplazamiento del menisco en cada sistema.

Sistema	Desplazamiento o clarificación del menisco en mm
1B. Blanco	1
2B. Bentonita-LigK-agua	3
3B. Bentonita-LisCa-agua	4
4B. Bentonita-LisNa-agua	3

En el análisis de dichos datos se obtiene que el sistema que más clarificó fue el del LisCa, con 4 mm. La LigK y LisNa presentaron dicho efecto en igual proporción, y el sistema menos clarificado fue el blanco. Es importante resaltar que, aunque haya ocurrido una clarificación en el menisco de los sistemas, esto no define la estabilidad de la misma. Se puede decir que simplemente es, el inicio del descenso de las partículas sólidas dispersas en los sistemas. Pero dichos valores son pequeños para los días de medición, por ello se puede decir que los sistemas son bastante estables.

En otro orden de ideas, las Figura 44 y 45 mostradas en el capítulo anterior presentan la recta de back scattering de los sistemas para el día de inicio y el día final respectivamente. En ellos se puede observar que los sistemas 1B, 2B y 4B presentaron una gran estabilidad de dispersión, ya que no ocurrió un desplazamiento significativo en los porcentajes de back scattering para ninguno de ellos. Por el contrario, para el sistema 3B si se puede observar una muy pequeña variación. De forma detallada, en la Figura 53

se observa que la señal del sistema 3B (línea verde) se encuentra posicionada justo arriba de las señales de los sistemas 1B y 4B (línea rosada y roja), y la Figura 54 muestra como la banda correspondiente al sistema 3B, presenta un pequeño desplazamiento por arriba de las señales de los sistemas 1B y 4B, aunque esta distancia es pequeña, se puede observar la diferencia. Dicha variación se debe a una baja inestabilidad del sistema con lignosulfonato de calcio.

La variación en la retrodispersion del sistema 3B se debe a la formación de agregados o flóculos, que generan que la luz incidente se retrodispere. Cabe destacar que dicho factor ocurrió a lo largo de 24 días, es decir que la formación de estos flóculos o aglomerados acurren muy lentamente. Estos resultados concuerdan con lo observado cualitativamente, pero con mayor precisión, y en menos tiempo.

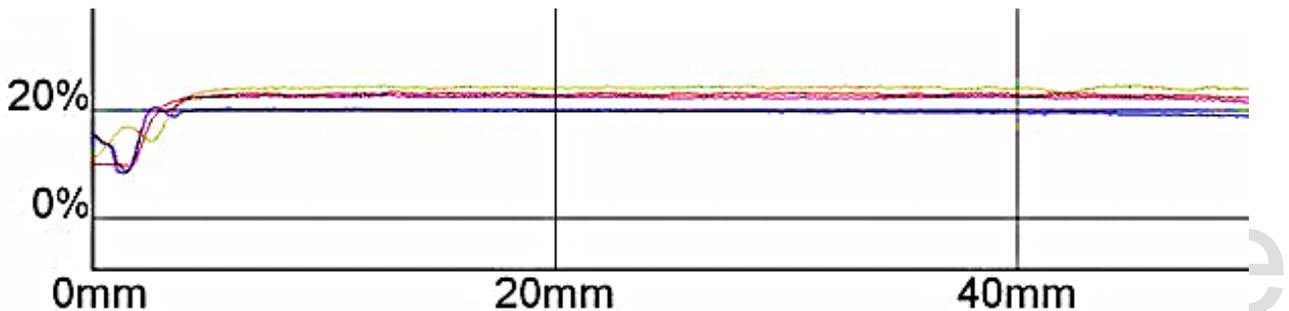


Figura 53. Ampliación de la señal de Back scattering para los sistemas 1B (línea fucsia), 2B (línea azul), 3B (línea verde), 4B (línea roja), del día 1.

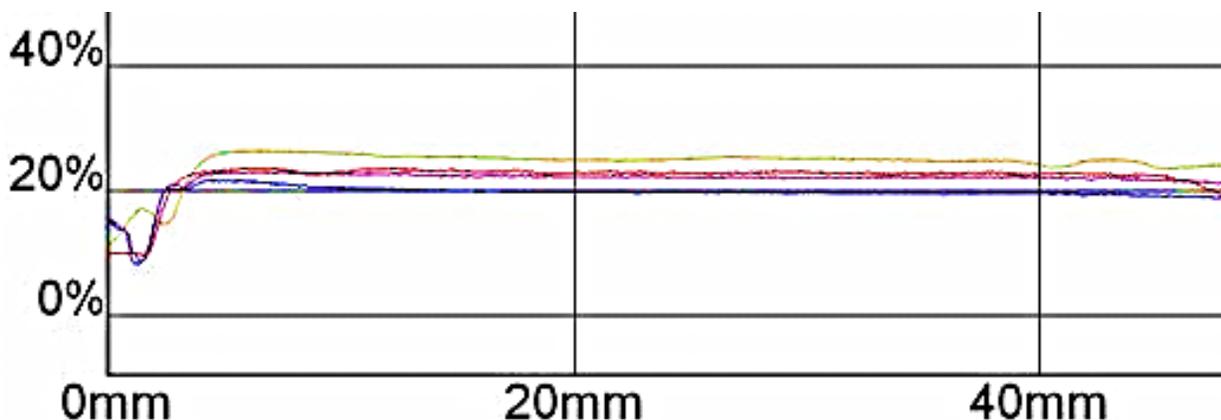
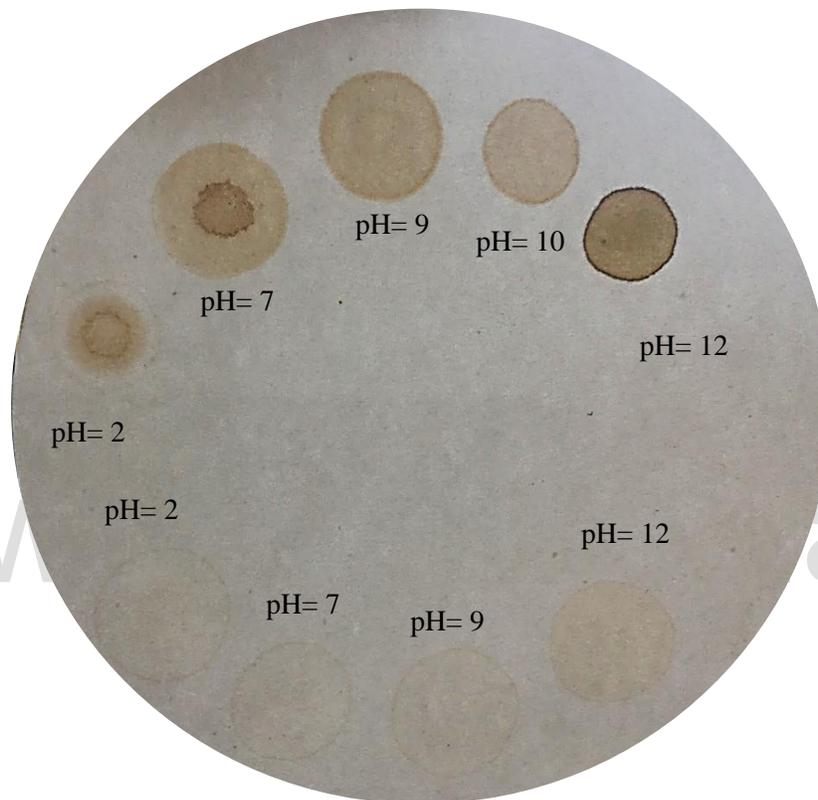


Figura 54. Ampliación de la señal de Back scattering para los sistemas 1B (línea fucsia), 2B (línea azul), 3B (línea verde), 4B (línea roja), del día 24.

7.3.5 Determinación de la solubilidad por el método de la mancha.

Usualmente al sintetizar lignina sulfonada, se obtienen ligninas con bajo grado de sulfonación que presentan comportamientos o características más afines a la lignina que a los lignosulfonatos. Por ello, se estudió el comportamiento de solubilidad del LisNa mediante el método de la mancha siendo este un método sencillo, práctico e interesante.

Lignina Kraft (LigK).



Lignosulfonato de sodio (LisNa).

Figura 55. Prueba de la mancha de la LigK (parte superior) y el LisNa (parte inferior).

En la Figura 55, se observan las manchas generadas por la solución de lignina Kraft a diferentes pH (parte superior) y las generadas por la solución de lignosulfonato sintetizado a estos mismos pH (parte inferior). Se observa, que la lignina a un pH de 9 presenta una leve mancha dentro de sí, en otras palabras, las manchas no son homogéneas si no que presentan una coloración dentro de sí misma que se traduce a fracciones o sólidos que se encuentran precipitados en las soluciones. Este comportamiento se repite a pH por debajo de 9, confirmando que la lignina Kraft siempre se encuentra precipitada a pH menores de 9. Ahora bien, para los pH más alcalinos, la lignina presenta una total solubilidad, lo que concuerda con los estudios realizados, por otros autores. Por el contrario, el LisNa sintetizado no manifiesta este efecto.

Las manchas de las soluciones de lignosulfonato de sodio a diferentes pH presentan apariencia homogénea, lo que significa que dicho producto es bastante soluble en disolución acuosa y no se encuentran partículas del mismo precipitadas o suspendida. La diferencia de comportamiento entre LigK y LisNa se atribuye a un cambio en la estructura de la lignina correspondiente a la inserción del ion SO_3 ya que este le aporta un mayor carácter hidrofílico, aumentando su solubilidad en agua. Por lo tanto, se puede decir que el LisNa sintetizado tiene un comportamiento más afín a los lignosulfonatos que a la lignina Kraft, y que la sulfonación de la misma ocurrió de manera exitosa, cambiando las propiedades fisicoquímicas de la misma.

www.bdigital.ula.ve

CONCLUSIONES

- Se ha estudiado una vía para la obtención de lignosulfonato de sodio a partir de lignina Kraft, con un rendimiento promedio de reacción del 40%.
- Por medio del análisis de actividad superficial se obtuvo que el LisNa presentó mayor carácter hidrofílico y actividad superficial que el lignosulfonato comercial. Además, dichos compuestos se comportan como una mezcla de tensoactivos.
- Se estableció que los Lignosulfonatos generan fuertes recubrimientos sobre las partículas de un sistema, aumentando su estabilidad en el tiempo y su viscosidad.
- Se ha comprobado, por FTIR, la modificación química de la lignina Kraft y tanto las pruebas de caracterización fisicoquímica (curvas de tensión vs concentración, determinación de reología, estudios de estabilidad y prueba de la mancha) muestran que las moléculas presentes en el compuesto sintetizado son diferentes a las de la lignina Kraft.

www.bdigital.ula.ve

RECOMENDACIONES

- Se recomienda repetir la síntesis empleando una lignina proveniente de bagazo o pino, para comparar el rendimiento de reacción de sulfonación, y así analizar la influencia de la taxonomía de la madera en el rendimiento de la reacción.
- Hacer pruebas elementales del lignosulfonato, para analizar de forma más precisa el grado de sulfonación de la lignina.
- Realizar pruebas de densidad de carga, para estudiar de mejor forma la capacidad dispersante del lignosulfonato sintetizado.
- Analizar el uso del lignosulfonato en emulsiones con más componentes (aceites y sales) para observar la variación de comportamiento y poder establecer su uso en productos más específicos.

www.bdigital.ula.ve

BIBLIOGRAFIA

(s.f.).

- Abdulkhani, A., Amiri, E., Sharifzadeh, A., Hedjazi, S., & Alizadeh, P. (2019). Concurrent production of sodium lignosulfonate and ethanol from bagasse spent liquor. *Journal of Environmental Management*, 231, 819-824. doi:10.1016/j.jenvman.2018.10.032
- Adler, E. (1977). Lignin Chemistry-Past, Present and Future. *Wood Science and Technology*, 11, 167-218.
- Agrawal, A., Kaushik, N., & Biswas, S. (2014). Derivatives and applications of lignin-an insight. *The SciTech Journal*, 1, 30-36.
- Ahvazi, B., Wojciechowicz, O., Ton-That, T.-M., & Hawari, J. (2011). Preparation of Lignopolyols from Wheat Straw Soda Lignin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 10505-10516. doi:10.1021/jf202452m
- Akpan, E. I. (2019). *Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. (S. O. Adeosun, Ed.) Switzerland: Springer Nature. doi:10.1007/978-3-030-18792-7_1
- Alonso, M. V., Rodríguez, J., Oliet, M., Rodríguez, F., Garcia, J., & Gilarranz, M. A. (2001). Characterization and Structural Modification of Ammonic Lignosulfonate by Methylation. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2661-2668. doi:10.1002/app.2119
- Aro, T., & Fatehi, P. (2017). Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonates Lignin. *ChemSusChem*, 10, 1861-1877. doi:10.1002/cssc.201700082
- Azis, M. M., Rachmadi, H., Wintoko, J., Yuliansyah, A. T., Hasokowati, W., Purwono, S., & Murachman, B. (mayo de 2017). On the use of sodium lignosulphonate for enhanced oil recovery. En I. C. Science (Ed.), *International Conference on Biomass: Technology, Application, and Sustainable Developm.* 65, págs. 1-7. Indonesia: IOP Publishing. doi:10.1088/1755-1315/65/1/012030
- Barnes, W. E. (13 de December de 1949). *Texas Patente n° 2491436*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US2491436>
- Becher, P. (1972). *Emulsiones: Teoria y Práctica*. (Vol. Capitulo 6). (T. A. Version, Trad.) Madrid: Blume.

- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). General Introduction: Clays, Clay Minerals and Clay Science. F. Bergaya, & G. Lagaly, *In Developments in clay science* (Vol. 5A, págs. 1-19). France: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8
- Berlin, A., & Balakshin, M. (2014). Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications. V. Gupta, M. Tuohy, C. Kubicek, J. Daddler, & F. Xu, *Bioenergy Research: Advances and Applications* (págs. 315-336). Elsevier. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8
- Bjørsvik, H.-R. (1999). Fine Chemicals from Lignosulfonates. Synthesis of Vanillin by Oxidation of lignosulfonates. *Organic Process Research & Development*, 3, 330-340. doi:10.1021/op9900028
- Browning, W. C. (1955). Lignosulfonates Stabilized Emulsions in Oil Well Drilling Fluids. *Journal of Petroleum Technology*, 7, 9-15. doi:10.2118/393-G
- Chakar, F. S., & Ragauskas, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 20, 131-141. doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.016
- Chan, S. L., Baker, C. G., & Beeckmans, J. M. (1976). Flocculating Properties of High Molecular Weight Lignosulphonates. *Powder Technology*, 13, 223-230. doi:10.1016/0032-5910(76)85007-3
- Chatterjee, S., Clingenpeel, A., McKenna, A., & Riosa, O. (2014). Synthesis and characterization of lignin-based carbon materials with tunable microstructure. *Rsc Advances*, 4, 4743-4753. doi:10.1039/c3ra46928j
- Chavez-Sifonte, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, Estructura y Aplicaciones: Métodos de Despolimerización para la Obtención de Derivados Aromáticos de Interés Industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4, 15-46.
- Chen, H. (2014). Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. H. Chen, *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. (págs. 25-71). China: Chemical Industry Press and Springer. doi:10.1007/978-94-007-6898-7
- Chen, R., & Wu, Q. (1994). Modified lignosulfonate as Adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 437-443. doi:10.1002/app.1994.070520309
- Dahl, C. F. (15 de April de 1884). *Germany Patente n° 296,935*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US296935A/en>

- Darley, H., & Gray, G. (1988). Clay Mineralogy and The Colloid Chemistry of Drilling Fluids. H. Darley, & G. Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids* (págs. 140-183). Waltham: Gulf professional publishing. doi:10.1016/B978-0-08-050241-0.50008-4
- Darley, H., & Gray, G. (1988). Introduction to Drilling Fluids. H. Darley, & G. Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids* (págs. 1-37). Waltham: Gulf Professional Publishing. doi:10.1016/B978-0-08-050241-0.50005-9
- Darley, H., & Gray, G. (1988). The Surface Chemistry of Drilling Fluid. H. Darley, & G. Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids* (págs. 321-345). Waltham: Gulf professional publishing. doi:10.1016/B978-0-08-050241-0.50011-4
- De Guertechin, L. O. (1999). Surfactants: Classification. En G. Broze, L. Guertechin, P. Durbut, R. Laughlin, A. Mehreteab, A.-M. Misselyn-Bauduin, . . . A. Farooq, & G. Broze (Ed.), *Handbook of Detergents* (Vol. 82, págs. 7-45). New York: Marcel Dekker Inc.
- De, S., Mishra, S., Poonguzh, E., Rajesh, M., & Tamilarasan, K. (2019). Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: Biomass surface chemical composition analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1-26. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.10.068
- Dilling, P. (17 de September de 1991). *USA Patente n° 5049661*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US5049661A/en>
- Doherty, W. O., Mousavioun, P., & Fellows, C. M. (2011). Value-Adding to Cellulosic Ethanol: Lignin Polymers. *Industrial Crops and Products*, 33, 259-276. doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.022
- Eisenhour, D. D., & Brown, R. K. (2009). Bentonite and Its Impact on Modern Life. *Elements*, 5, 83–88. doi:10.2113/gselements.5.2.83
- El Mansouri, N.-E., & Salvadó, J. (2006). Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*, 24(1), 8-16.
- El Mansouri, N.-E., & Salvadó, J. (2006). Structural Characterization of Technical Lignins for the Production of Adhesives: Application to Lignosulfonate, Kraft, Soda-Anthraquinone, Organosolv and Ethanol Process Lignins. *Industrial Crops and Products*, 24, 8-16. doi:10.1016/j.indcrop.2005.10.002

- Fatehi, P., & Ni, Y. (2011). Integrated Forest Biorefinery – Sulfite Process. En Z. Junyong, Z. Xiao, & P. Xuejun, *Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Fibers from Forest Biomass* (Vol. 1067, págs. 409-441). American Chemical Society. doi:DOI: 10.1021/bk-2011-1067.ch016
- Feghali, E., Torr, K., & Vendamme, R. (2020). Thermosetting Polymers from Lignin Model Compounds. L. Serrano, R. Luque, & S. Bert, *Lignin Chemistry* (págs. 70-93). Switzerland: Springer Nature Switzerland AG. doi:https://doi.org/10.1007/s41061-018-0211-6
- Ganewatta, M. S., Lokupitiya, H. N., & Tang, C. (2019). Lignin Biopolymers in the Age of Controlled Polymerization. *Polymers*, 11, 1-44. doi:10.3390/polym11071176
- Gargulak, J. D., Lebo, S. E., & McNally, T. J. (2015). Lignin. J. D. Gargulak, S. E. Lebo, & T. J. McNally, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (págs. 1-26). John Wiley & Sons. doi:10.1002/0471238961.12090714120914.a01.pub3
- Gitaari, N., Benard, K., Gichuki, J., & Kareru, P. (2019). Synthesis of Vanillin from Lignin. *Chemical Science International Journal*, 27, 1-5. doi:10.9734/CSJI/2019/v27i130104
- Grim, R., & Guven, N. (1978). Introduction. R. Grim, & N. Guven, *Bentonites. Geology, Mineralogy, Properties and uses*. (Vol. 24, págs. 1-3). The Netherlands: Elsevier.
- Grim, R., & Güven, N. (1978). Properties and Uses of Bentonite. R. Grim, & N. Güven, *Bentonites. Geology, Mineralogy, Properties and Uses* (Vol. 24, págs. 217-245). The Netherland: Elsevier.
- Harrison, E. Z., Oakes, S. R., Hysell, M., & Hay, A. (2006). Organic chemicals in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, 367, 481–497. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.04.002
- Hensen, E. J., & Smit, B. (2002). Why Clays Swell. *The Journal of Physical Chemistry*, 106, 12664-12667. doi:10.1021/jp0264883
- Hiemenz, P. C., & Rajagopalan, R. (1997). The Rheology of Dispersions. P. C. Hiemenz, & R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded* (3 ed., págs. 145-189). New York: Marcel Dekker Inc.
- Huang, J., Fu, S., & Gan, L. (2019). Lignin Chemicals and Their Applications. J. Huang, S. Fu, & L. Gan, *Lignin Chemistry and Applications* (págs. 980-127). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-813941-7.00004-7

- Huang, J., Fu, S., & Gan, L. (2019). Structure and Characteristics of Lignin. J. Huang, S. Fu, & L. Gan, *Lignin Chemistry and Applications* (págs. 25-50). Atlanta: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-813941-7.00002-3
- Israelachvili, J. (1986). Physical Principles of Surfactant Self-Association Into Micelles, Bilayers, Vesicles and Microemulsion Droplets. K. L. Mittal, & P. Bothorel, *Surfactants in Solution* (Vol. 4, págs. 3-35). New York: Plenum Press.
- Janshekar, H., & Fiechter, A. (1983). Lignin: Biosynthesis, Application, and Biodegradation. H. Janshekar, & A. Fiechter, *Pentoses and Lignin. Avances in Biochemical Engineering/Biotechnology* (págs. 119-178). Berlin, Heidelberg: Springer. doi:10.org/10.1007/BFb00099107
- Kai, D., Chee, P. L., Tan, M. J., Chua, Y. K., Yap, Y. L., & Loh, X. J. (2016). Towards Lignin-Based Functional Materials in a Sustainable World. *Green Chemistry*, 18, 1175-1200. doi:10.1039/C5GC02616D
- Kelessidis, V. C. (2017). Yield Stress of Bentonite Dispersions. *Rheol: open access*, 1, 1-12.
- Kienberger, M. (2019). Potential Applications of Lignin. M. Kienberger, & M. N. Yoram Krozer (Ed.), *Economics of Bioresources: Concepts, Tools, Experiences* (págs. 183-193). Switzerlan: Springer. doi:10.1007/978-3-030-14618-4_12
- Klasson, P. (1893). Framställning af rent Lignin ur Granved och Denna Sednares Kemiska Sammansättning. *Teknisk Tidskrift. Afdelningen forKemi och Metallurgi*, 23(2), 55-56.
- Konduri, M. K., & Fatehi, P. (2015). Production of water soluble hardwood kraft Lignin via Sulfomethylation using formaldehyde and sodium sulfite. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 1172-1182. doi:10.1021/ acssuschemeng.5b00098
- Lange, H., Decina, S., & Crestini, C. (2013). Oxidative Upgrade of Lignin – Recent Routes Reviewed. *European Polymer Journal*, 49, 1151-1173. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.03.002
- Liu, D., & Peng, Y. (2015). Understanding different roles of lignosulfonate in dispersing clay minerals in coal flotation using deionised water and saline water. *Fuel*, 142, 235–242. doi:10.1016/j.fuel.2014.10.082

- López, F. (2004). Fundamentos de Polimeros. *Escuela Veneolana para la enseñanza de la Química*, 49-51. doi:10.13140/RG.2.1.2573.0000
- Lora, J. H., & Glasser, W. G. (2002). Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 39-48. doi:1566-2543/02/0400-0039/0
- Luk, Y.-Y., & Abbott, N. L. (2002). Applications of functional surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 267-275. doi:10.1016/S1359-0294(02)00067-5
- Mahanty, J., & Ninham, B. W. (1976). Dispersion Forces from the Field Point of View. R. Ottewill, & R. Rowell, *Dispersion Forces* (págs. 35-59). London: Academic Press Inc.
- Marcano, D., & Hasegawa, M. (2018). *Fitoquímica Orgánica*. Caracas: CDCH-UCV.
- Marchessault, R., Coulombe, S., & Orikawa, H. (1982). Characterization of aspen exploded wood lignin. *Canadian Journal of Chemistry*, 60, 2372-2382. doi:10.1139/v82-339
- Mollah, M., Yu, W., Schennach, R., & Cocke, D. L. (2000). A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cement and Concrete Research*, 30, 267-273. doi:10.1016/S0008-8846(99)00243-4
- Mousavioun, P., & Doherty, W. (2010). Chemical and Thermal Properties of Fractionated Bagasse Soda Lignin. *Industrial Crops and Products*, 31, 52-58. doi:10.1016/j.indcrop.2009.09.001
- Murray, H. H. (2007). *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, PalygorskiteSepiolite, and Common Clays* (Vol. 2). The Netherlands: Elsevier.
- Mussatto, S. I., Fernandes, M., Rocha, G. J., Órfão, J. J., Teixeira, J. A., & Roberto, I. C. (2010). Production, Characterization and Application of Activated Carbon from Brewer's Spent Grain Lignin. *Bioresource Technology*, 101, 2450-2457. doi:10.1016/j.biortech.2009.11.025
- Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology* (Tercera ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

- Nagarajan, R. (2011). Amphiphilic Surfactants and Amphiphilic Polymers: Principles of Molecular Assembly. R. Nagarajan, *Amphiphiles: Molecular Assembly and Applications* (págs. 1-22). Washington: American Chemical Society. doi:10.1021/bk-2011-1070.ch001
- Norgren, M., & Edlund, H. (2014). Lignin: Recent Advances and Emerging Applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19, 409-416. doi:10.1016/j.cocis.2014.08.004
- Ouyang, X., Qiu, X., & Chen, P. (2006). Physicochemical Characterization of Calcium Lignosulfonate—A Potentially Useful Water Reducer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282-283, 489-497. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.12.020
- Payen, A. (1838). Memoire Sur la Composition du Tissu Prope des Plantes et du Ligneux. *Comptes Rendus*, 7, 1052-1056.
- Pedraja, A. (2016). *Combustion, Gasificacion y Pirolisis de Lignosulfonatos de Calcio mediante TG-DSC-MS*. España: Universidad de Cantabria.
- Perkins, H. W. (13 de December de 1949). *Texas Patente n° 2491437*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US2491437>
- Phillips, M. (1943). Benjamin Chew Tilghman, and the Origin of the Sulfite Process for Delignification of Wood. *Journal of Chemical Education*, 20, 444. doi:10.1021/ed020p444
- Priyanto, S., Pramudono, B., Kusworo, T. D., Suherman, Aji, H. A., Untoro, E., & Ratu, P. (2018). Synthesis Study Of Surfactants Sodium Ligno Sulphonate (SLS) From Biomass Waste Using Fourier Transform Infra Red (FTIR). *MATEC Web of Conferences*, 156, 1-3. doi:10.1051/mateconf/201815603030
- Putri, N. A., Azis, M. M., & Purwono, S. (2019). A Comparison of Sodium Lignosulfonate (SLS) Synthesis from Black Liquor Lignin and Commercial Lignin. *Materials Science Forum*, 948, 206-211. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.948.206
- Qiu, X., Li, Y., Qian, Y., Wang, J., & Zhu, S. (2018). Long-Acting and Safe Sunscreens with Ultrahigh Sun Protection Factor via Natural Lignin Encapsulation and Synergy. *ACS Applied Bio Materials*, 1, 1276-1285. doi:10.1021/acsabm.8b00138
- Ralph, J., Brunow, G., & Boerjan, W. (2007). Lignins. *Encyclopedia of Life Sciences*, 1-10. doi:10.1002/9780470015902.a0020104

- Rana, D., Neale, G., & Hornof, V. (2002). Surface Tension of Mixed Surfactant Systems: Lignosulfonate and Sodium Dodecyl Sulfate. *Colloid and Polymer Science*, 280, 775-778. doi:10.1007/s00396-002-0687-y
- Rojas , O., & Salager , J.-L. (1994). Surface activity of bagasse lignin derivatives found in the spent liquor of soda Plants. *Tappi Journal*, 74, 169-174.
- Sadeghi, N., Shayesteh, K., & Lotfiman, S. (2017). Effect of Modified Lignin Sulfonate on Controlled-Release Urea in Soil. *Journal of Polymer and the Environment*, 25, 792-799. doi:10.1007/s10924-016-0848-6
- Salager, J.-L. (1986). Uso de los Surfactantes en la Industria Petrolera. *Ciencia e Ingenieria*, 18, 85-102.
- Schmitt, T. M. (2001). *Analysis of Surfactants* (segunda ed., Vol. 96). (M. J. Schick, & A. T. Hubbard, Edits.) New York: Marcel Dekker, Inc.
- Schramm, L. L., Stasiuk, E. N., & Marangoni, D. G. (2003). Surfactants and Their Applications. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, 99, 3-48. doi:10.1039/b208499f
- Schulze, F. (1857). Beitrage Zur Kenntniss des Lignins. *Chem Zentr*, 21, 321-325.
- Setiati, R., Siregar, H. P., Marhaendrajana, T., & Wahyuningrum, D. (2017). Infra Red Evaluation of Sodium Lignosulfonate Surfactant (SLS). *The International Journal Of Science & Technoledge*, 5, 137-142.
- Setiati, R., Wahyuningrum, D., & Kasmungin, S. (2016). Analisa Spektrum Infra Red Pada Proses Sintesa Lignin Ampas. *Seminar Nasional Cendekiawan*, 20.1-20.11. doi:10.25105/semnas.v0i0.903
- Shao, L., Qiu, J., Feng, H., Liu, M., Zhang, G., An, J., . . . Liu, H. (2009). Structural Investigation of Lignosulfonate Doped Polyaniline. *Synthetic Metals*, 159, 1761-1766. doi:doi:10.1016/j.synthmet.2009.05.022
- Souza, R. E., Gomes, F. J., Brito, E. O., Lelis, R. C., Batalha, L. A., Santos, F. A., & Junior, D. L. (2020). A review on lignin sources and uses. *J Appl Biotechnol Bioeng*, 7(3), 100-105.
- Tadros, T. F. (2005). *Applied Surfactans Principles and Applications*. Weinheim (pag 2-15): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

- Telysheva, G., Dizhbite, T., Paegle, E., Shapatin, A., & I. Demidov. (2001). Surface-Active Properties of Hydrophobized Derivatives of Lignosulfonates: Effect of Structure of Organosilicon Modifier. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1013-1020. doi:10.1002/app.1935
- Ten, E., & Vermerris, W. (2015). Recent developments in polymers derived from industrial lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 42069(1-13). doi:10.1002/app.42069
- Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2014). Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 834-847. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044
- Vollhardt, D. (1996). Studies of Morphology and Phase Behavior of Monolayers. A. Chattopadhyay, & K. Mittal, *Surfactants in Solution* (Vol. 64, págs. 65-82). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Wade, L. G. (2011). *Química Orgánica* (Septima Edición ed., Vol. 2). Mexico: Pearson Educacion.
- Watt, C., & Burgess, H. (18 de July de 1854). *London Patente n° 11343*. Obtenido de <https://patents.google.com/patent/US11343A/en>
- Wong, J. T. (2012). *Technological, Commercial, Organizational, and Social Uncertainties of a Novel Process for Vanillin Production from Lignin*. Burnaby Canada: (Tesis de Maestría) Simon Fraser University.
- Yan, M., Yang, D., Deng, Y., Chen, P., Zhou, H., & Qiu, X. (2010). Influence of pH on the Behavior of Lignosulfonate Macromolecules in Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 371, 50-58. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.08.062
- Ysambertt, F., González, T., Delgado, N., Bravo, B., Chávez, G., Cáceres, A., . . . Bullón, J. (2009). Propiedades tensoactivas de la lignina extraída del "licor negro" modificado por reacciones asistidas por microondas. *Revista Cubana de Química*, XXI, 65-75.
- Zhang, J., Ge, Y., Qin, L., Huang, W., & Li, Z. (2017). Synthesis of a lignin-based surfactant through amination, sulfonation and acylation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-16. doi:10.1080/01932691.2017.1385478

www.bdigital.ula.ve