

Espumabilidad y estabilidad de la espuma generada por el licor negro tratado con el reactivo de fenton

Foamability and foam stability of black licors treated with fenton's reagent

González, Aura^{1,2*}; Barrios, Francys^{1,2}; Rodríguez, Antonio² y Salager, Jean-Louis¹

¹Laboratorio FIRP. Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería

²Laboratorio de Bioquímica Adaptativa. Facultad de Medicina

Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

gonzaura@ula.ve

Recibido: 12-05-2008

Revisado: 18-02-2009

Resumen

En este trabajo se estudió la capacidad del licor negro para generar espumas y se evaluaron las propiedades (espumabilidad y estabilidad). El licor negro (LN) es un efluente de la industria papelera con alto contenido de lignina y compuestos inorgánicos, por lo tanto no puede ser descargado tal cual al ambiente. El LN tratado con el reactivo de Fenton (RF) se utilizó para producir espumas mediante la técnica de Ross-Miles, variando la concentración de hierro en un rango de 2,5 a 10 mM para una concentración de 500 mM de H₂O₂. Al comparar las espumas producidas por el licor negro con y sin el RF, se encontró que al adicionar el RF aumentó la estabilidad y espumabilidad. Se midieron el pH, la conductividad, la tensión superficial y la concentración en fenoles, antes y después de espumar, luego en el tope y fondo de la columna de espuma. Se determinó que la aplicación del RF disminuía el contenido de fenoles en el licor negro, respuesta interesante al momento de estudiar las cargas contaminantes. Al analizar las muestras tratadas por el RF y adicionalmente sometidas a un espumeo, se encontró que la reducción de fenoles era aún mayor. Por lo tanto, el efecto del RF unido al proceso de espumeo disminuye la concentración de grupos fenólicos, lográndose una mayor disminución del efecto contaminante del licor negro.

Palabras clave: Licor negro, reactivo de fenton, espumas, lignina.

Abstract

This report deals with the foaming capacity of black liquor (BL), and presents an evaluation of the foamability and foam persistence produced by using the Ross-Miles method. The BL is an effluent from the pulp and paper industry containing a high proportion of lignin as well as inorganic compounds, which should not be discharged into the environment. The BL used to produce foams was treated with a Fenton reagent (FR) containing an iron concentration ranging from 2.5 to 10 mM and a H₂O₂ concentration of 500 mM. When the foams produced from both BL with and without FR treatment were compared, it was found that the addition of FR increased both foam stability and foamability. Conductivity, pH, superficial tension, and phenol concentration were measured both before and after foaming at the top and bottom of the foam column. It was found that the FR treatment decreased the BL phenol concentration, which is an interesting feature that helps in the reduction of pollutants. The BL samples that were FR treated and foamed exhibited a lower phenol concentration. Therefore, the combination of FR treatment together with a foaming process can be used to decrease the concentration of phenolic derivatives and to reduce pollution.

Key words: Black liquor, fenton's reagent, foams, lignin.

1 Introducción

El proceso kraft es un tratamiento utilizado para la fa-

bricación de papel. Este proceso involucra la cocción de las astillas de la madera en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S), la cual genera el licor

negro (LN), que contiene en forma soluble los productos de reacción de la lignina (Libby 1974). El LN tiene un intenso color negro, variando su tono por dilución a café rojizo y conservando el color amarillo oscuro de la paja en casos de encontrarse muy diluido. A concentración elevada es muy viscoso, y tiene una marcada tendencia a formar espuma (González 1998).

El LN tiene la propiedad de producir espumas por la presencia de lignina, que posee propiedades anfífilas y tensoactivas (Rojas 1993, Rojas et al. 1994, González 1998, Araujo et al. 2002, Tolosa et al. 2006) y estabiliza sistemas dispersos como las espumas. Hoy en día son diversos los campos en los cuales se utilizan las espumas, algunos de gran importancia industrial como en la flotación de minerales, la fabricación de materiales aislantes, alimentos, etc. Se les utiliza frecuentemente por su textura y sus propiedades reológicas que combinan aquellas propiedades de un fluido y un sólido con una densidad extremadamente baja y un costo por lo general ventajoso con respecto a otras alternativas (Valko 1961, Rojas 1993).

El reactivo de Fenton (RF) es la combinación de agua oxigenada y sulfato ferroso. La reacción de Fenton consiste en la generación de radicales hidroxilos, mediante la combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e iones Fe^{2+} (Fenton 1894, Coz A. 2003, Araujo et al. 2002, Pérez 2004). La oxidación mediante el RF se utiliza para el tratamiento de efluentes y fangos industriales en los siguientes casos: eliminación de compuestos orgánicos, reducción de la demanda química de oxígeno, reducción de la toxicidad, aumento de la biodegradabilidad y reducción del color (Araujo et al., 2002, Pérez 2004). Se espera que el tratamiento pueda reducir el nivel de contaminantes desechado al ambiente, ya que muchas aguas residuales industriales contienen compuestos fenólicos, considerados tóxicos por su carácter inhibitorio de la digestión anaeróbica (Romero 1992, Martínez y López 1999, López et al. 1999, Oliver 1999, Pérez 2004, Tolosa et al. 2006). En estos momentos el LN como tal no puede verterse directamente al ambiente, en las grandes industrias procesadoras de pulpa es incinerado para producir energía y recuperar los compuestos inorgánicos. En industrias medianas de pulpeo y recuperación de papel y cartón, que no cuentan con planta de incineración, estos efluentes deben ser tratados antes de enviarlos a los cuerpos hídricos. Otra razón de no proceder a la incineración, es la variedad de usos potenciales que tiene la lignina, como se resalta en diversos trabajos (Romero 1992, Rojas y Salager 1994, González et al. 2000, Gundersen et al. 2001, Araujo et al. 2002, Pérez 2004, Tolosa et al. 2006) que proponen aplicaciones industriales de estos efluentes.

La finalidad del presente estudio fue tratar el licor negro proveniente del proceso kraft de la industria papelera, mediante el proceso de oxidación con el RF, con el propósito de analizar su impacto sobre la producción de espuma, además de disminuir la carga orgánica y toxicidad del LN. Se pretendió encontrar las condiciones en las cuales se producen espumas estables. Para eso se estudiaron las propie-

dades del LN antes de espumar y después de espumar con muestras ubicadas en el tope y el fondo de la columna, de la misma forma se procedió para las muestras tratadas con RF.

2 Materiales y métodos

El LN negro se obtuvo de la planta de pulpa para papel de la empresa Mocarpel ubicada en San Felipe, Edo Yaracuy, Venezuela. El LN es un efluente producto del proceso Kraft, a partir de una materia prima compuesta de una mezcla de Pino Caribe y Melina. El LN utilizado contenía un 10 % en peso de lignina con una densidad de 1,2 g/ml. Tenía residuos de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio y de todos los productos de digestión, con un pH de 11,6.

a) Reactivos:

- *Reactivo de Fenton (RF)*. Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2 , Sigma a 30 % p/p en agua), Sulfato de hierro Heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Sigma).
- Determinación de fenoles. Reactivo Folin (Merck), Carbonato de Sodio (grado analítico, Riedel-de-Haën). Fenol (grado analítico, Merck), para calibración.

b) Equipos y métodos:

- *Tratamiento con reactivo de Fenton*. Se colocó LN en cantidad necesaria para lograr una concentración de 0.6 % p/v, que es aproximadamente su CMC, se le adicionó Sulfato de hierro Heptahidratado en cantidades suficientes para que la solución total corresponda a concentraciones de hierro (2.5 mM, 5 mM y 10 mM), manteniendo la concentración de peróxido de hidrógeno constante (500 mM). La concentración de peróxido de hidrógeno fue optimizada en trabajo anterior por Araujo E. et al. 2002. Así se obtienen las muestras tratadas con el RF.

c) Concentración de fenoles:

Tal medida se realiza mediante espectrofotometría a 765 nm, usando una curva de calibración obtenida con fenol (Markwell et al. 1978). La técnica como tal considera el efecto de los taninos y la lignina, en el desarrollo de color de Folin. Se toman 250 μ L de la muestra, se agregan 1.25 mL de Folin diluido 1:10 y se agrega 1 mL de carbonato de sodio al 7% p/v, luego se agita en el vortex y se deja la muestra por un lapso de 2 horas, se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a 765 nm.

A las muestras tratadas con RF, se les determinó la variación del contenido de fenoles en función del tiempo para obtener el tiempo de reacción. Una vez llevada a cabo la reacción en el tiempo óptimo, se procede a espumar la muestra.

e) Espumas según el método de Ross–Miles:

El equipo utilizado para el estudio de la espuma, consiste en una columna de vidrio graduado de 90 cm de altura y 5 cm de diámetro y una pipeta de 200 ml de acuerdo al método de Ross–Miles (Bikerman 1965) (Fig.1).

Se toman muestras en tope y fondo de la columna de espumeo; muestras tratadas y no tratadas con RF. Todas las muestras obtenidas, se diluyeron con H_2O para

determinar pH, conductividad y contenido de fenoles: utilizando un pHmetro Corning, un conductímetro Corning, y un espectrofotómetro Shimadzu mini 1240. La tensión superficial se mide al LN diluido a varias concentraciones de lignina, después de dejarlo reposar por 24 horas, con un tensiómetro de Anillo (Tensiomat 21, Fisher).

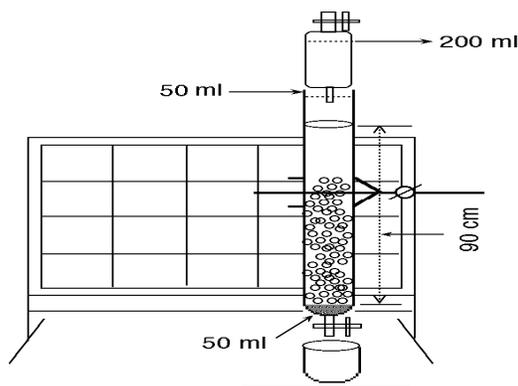


Fig. 1.- Equipo utilizado en las pruebas de Espumabilidad y Estabilidad Método de Ross – Miles.

3 Resultados y discusión

3.1 Determinación de la concentración Micelar Crítica (CMC) de la lignina contenida en el LN.

Se midió la tensión superficial a una serie de soluciones obtenidas por dilución del LN hasta concentraciones de lignina en un intervalo de 0,1 y 1,0 % (p/v), y se graficó la tensión en función de la concentración (Figura 2). Se obtuvo un valor aproximado de la CMC de 0,6 % p/v de lignina, que es el punto de quiebre en la curva, más allá del cual la tensión permanece casi invariable. Este valor coincide en el rango de 0,4 a 0,6 % p/v de lignina que corresponde a la CMC obtenida por dilución de LN que ha sido reportada en trabajos anteriores (Rojas 1993, González 1998, Araujo et al., 2002, Pérez 2004, Acevedo et al., 2005, y Tolosa, et al., 2006). Se seleccionó esta concentración de LN, a la CMC, pues se determinó la espumabilidad para este LN a varias concentraciones y a este valor reporto la mayor espumabilidad. Algunos autores señalan que a la CMC se presenta mayor espumabilidad (Forgiarini 1993, Rojas 1993).

3.2 Selección del tiempo de reacción del RF en el LN

Para seguir la reacción de oxidación, al LN en concentración establecida como CMC se le aplicó el RF, se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo, midiendo la concentración de fenoles. Este procedimiento se realizó en las diferentes muestras preparadas, donde se varió la concentración de hierro (2,5 mM, 5 mM y 10 mM), manteniéndose constante la concentración de peróxido de hidrógeno $[H_2O_2] = 500$ mM. En todos los casos la concentración de

fenoles fue disminuyendo con el avance del tiempo, llegando a un valor mínimo y manteniéndose casi constante en el tiempo. A partir de ese valor mínimo corresponde al tiempo de reacción. Este estudio reportó un tiempo entre 50 y 65 min. aproximadamente, tiempo en que no se presenta un cambio importante en la reducción de la concentración de fenoles y se supone que la reacción entre el material orgánico y el RF se ha completado. Araujo et al. (2002), realizaron un estudio en otras muestras de licor negro para las cuales encontraron un tiempo de reacción en el orden de 20 a 50 min. el tiempo necesario para completar una reacción de Fenton depende de muchas variables, entre las más notables están, la dosis del catalizador y el grado de concentración de desechos en el agua (material orgánico). Estos estudios y los realizados por Pérez, en el 2004, indican que se requiere de 30 a 60 minutos para que se complete la reacción con el reactivo de Fenton. En consecuencia, en el presente estudio se estableció 50 min., como el tiempo óptimo de reacción.

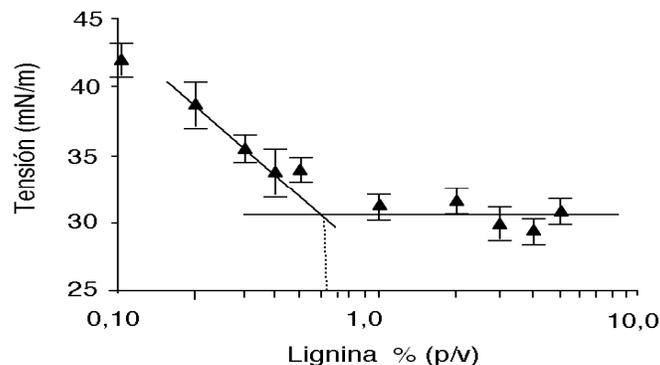


Fig. 2. Tensión superficial de soluciones de licor negro en agua destilada en función de la concentración de lignina.

3.3 Estudio de la espumabilidad y estabilidad de la espuma generada por el LN original y tratado con el RF.

Las espumas tienden por lo general a decaer cuando transcurre el tiempo, se observa una disminución de la altura de la columna de espuma formada (Valko 1961, Bikerman 1965, Ross 1967, Rojas 1993, González 1998). Este fue el comportamiento observado para el LN en ausencia de tratamiento con RF: la altura de la espuma formada con el LN disminuyó en forma continua con el tiempo (Fig. 3).

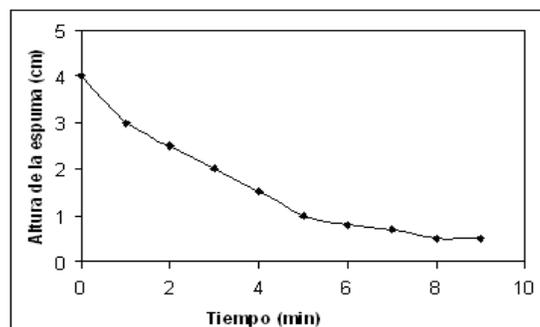


Fig. 3. Variación de la altura de la espuma en el tiempo para el LN sin tratamiento con el RF.

Al estudiar la variación de la altura de la espuma en función del tiempo, variando la concentración de hierro en el RF, Fig.4, se pudo apreciar un comportamiento atípico, totalmente diferente al considerado como normal visto en la Figura 3. Para las tres concentraciones de hierro indicadas, se observó en la Fig.4, que la altura de espuma empezó a decrecer en una etapa inicial como en el caso anterior, para luego crecer y presentar un máximo en la altura de la espuma y seguidamente decrecer. La máxima espumabilidad y la máxima estabilidad se observaron a una concentración de 5 mM de Fe (Fig.4).

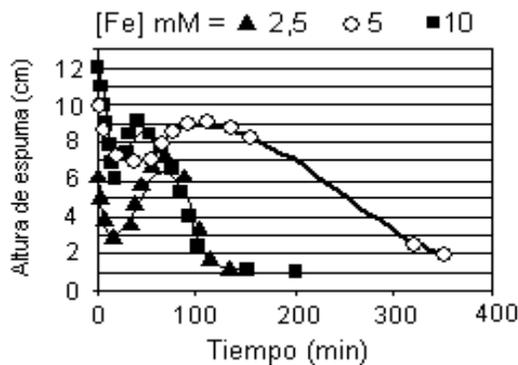


Fig. 4. Variación de la altura de la espuma en el tiempo para las diferentes concentraciones de hierro

Con el fin de interpretar los resultados de la fig.4 se realizó el mismo experimento pero en presencia de solo uno de los componentes del RF (peróxido de hidrógeno o sulfato de hierro). Al faltar uno de los dos componentes del RF, se observó (ver Fig. 5) que el comportamiento de la espuma del LN fue el convencional, similar al reportado en la fig.3. Es por tanto el RF el causante del comportamiento observado en la Fig.4. El RF deja como productos finales de la reacción de oxidación, agua y dióxido de carbono, siendo aparentemente este gas el responsable del aumento de la espumabilidad observado en la Fig.4 al aplicar el método de Ross-Miles.

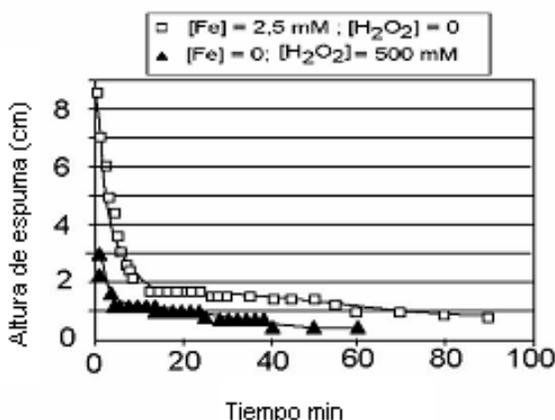
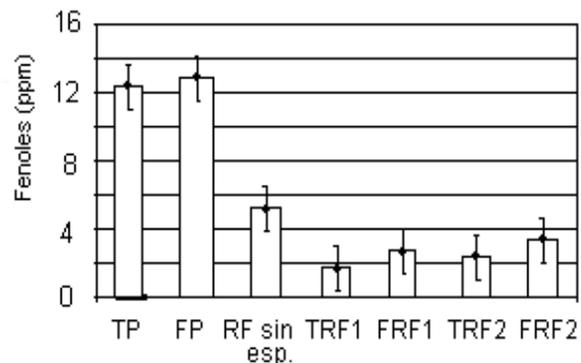


Fig. 5. Variación de la altura de la espuma en el tiempo al omitir uno de los componentes del reactivo Fenton.

La acción del RF aumenta tanto la espumabilidad como la estabilidad de la espuma generada por el LN, con un máximo efecto a concentración de 5 mM de hierro y 500 mM de peróxido de hidrógeno, solo requiere que la concentración de LN en lignina sea similar o un poco mayor que la CMC.

3.4 Propiedades de las soluciones de tope y fondo de la columna de espuma del LN tratado y sin tratar con el RF luego de aplicar el método de Ross-Miles

Luego de adicionar el RF al LN en las condiciones previamente establecidas como óptimas, se dejó reaccionar por un tiempo de 50 min. y se determinó la concentración en fenoles; se observó una reducción de la concentración de fenoles en las muestras de LN tratadas con el RF (sin espumar), respecto a las muestras de LN solo espumadas y sin tratar con RF (Fig.6). Eso indica que la carga orgánica disminuye, probablemente por degradación de las estructuras fenólicas por efecto del RF. Seguidamente las muestras tratadas se espumaron y se observó (ver Fig.6) que en las muestras tratadas con el RF y sometidas al espumeo (Tope (TRF), Fondo (FRF)), disminuyen aun más en el contenido de fenoles, comparado con el LN solo espumado, y el LN solo tratado con RF pero sin espumar.



- TP, FP: Tope y fondo de la muestra patrón (LN sin tratar con RF)
- RF sin espumar: tiempo reacción 50 min. (LN tratado con RF)
- TRF1, FRF1: Tope y fondo espumado, tiempo reacción (50 min.)
- TRF2, FRF2: Tope y fondo, tiempo reacción (120 min.)

Fig. 6. Medición de la concentración de fenoles en las muestras de LN tratado o no tratado con el RF, con o sin espumeo.

Se observa en la Fig. 6 que el tiempo de 50 min permite la reducción notable de fenoles en las muestras de tope y fondo, por lo tanto no es necesario esperar 120 min., ya que la reducción de fenoles es similar. Esto nos indica una vez más que el hecho de adicionar RF al LN disminuye su carga orgánica, pero el espumar intensifica esa disminución.

En la Fig. 7 se observa una disminución del valor de la tensión superficial para las muestras de LN + RF espuma-

das y sin espumar, la muestra de tope presenta la menor tensión superficial. Según Dukhin, et al. 2008, los componentes con mayor actividad superficial se separan en la columna de espuma y van al tope; este efecto depende de las condiciones particulares, especialmente de la actividad y concentración del surfactante, el volumen de agua en la fracción de espuma y el tamaño de las burbujas de espuma. Además las muestras sin espumar, presentaron un valor similar de tensión superficial que las muestras de fondo. Este hecho puede indicar dos cosas. 1. Las burbujas se enriquecieron en la fracciones surfactantes, ya que ciertas fracciones son las que van a la interfase y por tanto conforman la espuma. 2. Existe una modificación en la estructura de la lignina por la reacción con RF. Según Rojas, 1993 los derivados de lignina se segregan en la columna de espuma de forma que las primeras fracciones corresponden a las moléculas de mayor actividad superficial. De acuerdo a otros autores (Pérez 2004, Tolosa et al. 2006) es probablemente que el tratamiento del LN con el RF, genere una degradación de las moléculas de la lignina contenidas en el LN para formar sustancias anfífilas.

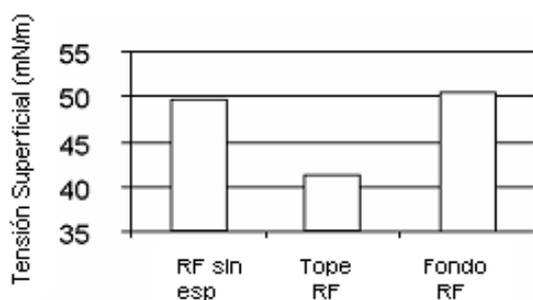


Fig. 7. Medidas de tensión superficial de las muestras de LN tratadas con el RF sin espumar y espumadas en tope y fondo.

Las medidas de conductividad para las soluciones de LN antes y después de ser tratadas con el RF son muy similares, solo se presenta una ligera disminución en la conductividad de las muestras del tope de la columna de espumeo, es posible que no sean arrastrados algunos iones al tope permitiendo esta disminución.

Una disminución del pH es observó luego de tratar el LN con el RF. Se atribuye a la fragmentación de material orgánico y se ha reportado que la reacción de descomposición producida por el RF causa la formación de ácidos, lo que tiende a bajar el pH según (Martínez y López 1999, López et al. 1999, Araujo et al. 2002, Pérez 2004, Tolosa et al. 2006). El RF en su segunda reacción $\text{Fe}^{+3} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+$ genera H^+ , el ión hidronio hace que disminuya el pH, además el RF al atacar el material orgánico, es posible que favorezca la ionización de los grupos ácidos de la lignina, aumentando su contribución a la disminución del pH. Tanto los valores de conductividad como pH no fueron reportados en este trabajo, por lo expresado anteriormente.

4 Conclusiones

El LN estudiado genera espuma, lo cual evidencia la presencia de sustancias superficialmente activas.

Después de espumar el LN mediante el experimento de Ross-Miles se observó un cambio significativo en la tensión superficial, disminuyendo ésta para las muestras del tope hasta valores del orden de 38 mNs/m, lo cual es típico de agentes con buena actividad superficial; no se observaron cambios significativos en la conductividad y ligera disminución del pH.

El tratamiento con RF produce cambios en las propiedades de la espuma generada por el LN, aumentando tanto su espumabilidad como su estabilidad.

La aplicación del RF disminuye la carga orgánica presente en el LN, haciéndolo menos contaminante al ambiente.

El hecho de espumar el LN después de tratarlo con el RF disminuye aún más la carga orgánica en el LN del fondo representada en la concentración de fenoles.

Agradecimientos

La presentación del presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo financiero del CDCHT.

Referencias

- Acevedo EJ, González AM, Rodríguez-Malaver AJ, 2005, Surface activity of lignin fractions isolated with organic solvents, 7th the Internacional Lignin Institute ILI Forum-Barcelona, pp 87-90.
- Araujo E, Rodríguez-Malaver AJ, González AM, Rojas O, Lara MA, Peñaloza N, Bullón J y Dmitrieva N, 2002, Fenton's Reagent Mediated Degradation of Residual Kraft Black Liquor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 97, No 2, pp 91-102.
- Bikerman JJ, 1965, Foams and emulsions—formation, properties, and breakdown, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.57, No 1, pp 56-62.
- Coz A, 2003, Tratamientos de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa, *Ingeniería Química*, Vol. 35, No 397, pp 104-109.
- Dukhin SS, Kovalchuk VI, Aksenenko EV, Millar R, 2008, Surfactant accumulation within the top foam layer due to rupture of external foam films, *Advances in colloid and Interface Science*, Vol. 137, No 28, pp 45-56.
- Fenton HJ, 1894, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Vol. 65, pp 899-911.
- Forgiarini A, 1993, Espumas propiedades generales, Cuaderno FIRP 260, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.
- González AM, 1998, Análisis de la distribución de pesos moleculares en muestras de ligninas comerciales y espumadas por cromatografía líquida de exclusión por tamaños (HPSEC) en medio acuoso. Tesis de maestría, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

- González AM, Salager JL, Brunetto MR, Gallignani M, Burguera M y Burguera JL, et al 2000, Determination of Molecular Weight Distribution of Lignin Derivatives by Aqueous Phase High Performance Size Exclusion Chromatography HPSEC, *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 23, No12, pp. 693-696.
- Gundersen SA, Sæther O y Sjöblom J, 2001, Salt effects on lignosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 186, No 3, pp.141-153.
- Libby E, 1974, *Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel*, Tomo I, Compañía Editorial Continental, SA, México.
- López R, Nuñez O, Morales F, Calderón C, y Liewald W, 1999, Aplicación de sistemas oxidantes avanzados en el tratamiento de aguas residuales de la Industria Petrolera (sistema Fenton), *Acta Científica Venezolana*, Vol. 50, No 1, pp. 75-80.
- Markwell M, Haas S, Bieber L y Tobert N, 1978, A modification of the Lowry procedure to simplify protein determination in membrane and lipoprotein samples, *Analytical Biochemistry*, Vol. 87, No 1, pp. 106-210.
- Martínez E y López J, 1999, *Tratamiento Químico de Contaminantes Orgánicos, El Proceso Fenton*, INGAR–Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional Santa Fe. Argentina.
- Oliver JM^a, 1999, Oxidación química para depurar aguas residuales industriales, *Ingeniería Química*, Vol. 361, No 31, pp. 373-376.
- Pavas GE, Pabón JA y Jaramillo G, 2002, Fotodegradación de fenoles en aguas residuales industriales, *Ingeniería Química*, Vol. 386, No 1, pp. 117-122.
- Pérez E, 2004, Combinación de los procesos biodegradativos por *Trametes elegans* y *Phanerochaeta chrysosporium* con el proceso de Foto–Fenton para el tratamiento de aguas residuales con una elevada carga orgánica. Tesis de maestría, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Rojas O, 1993, Segregación interfacial de derivados de lignina, Tesis de maestría. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Rojas O y Salager JL, 1994, Surface activity of bagasse lignin derivatives found in the spent liquor of soda pulping plants, *Tappi Journal*, Vol. 77, No 33, pp. 169-174.
- Romero L, 1992, Obtención de agentes dispersantes a partir de ligninas recuperadas de licores de pulpado a la soda de bagazo de caña, Tesis de maestría, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Ross S, 1967, Mechanisms of foam stabilization and anti-foaming action, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 63, pp. 41-47.
- Tolosa LI, Rodríguez-Malaver, AJ, González AM y Rojas O, 2006, Effect of Fenton's reagent on O/W emulsions stabilized by black liquor, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 294, pp. 182-186.
- Valko EJ, 1961, Espumas En Kirk-Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Editorial Hispanoamericana, 7 pp. 63-75.