



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

MEJORA DE LA RESISTENCIA DE PAPELES POR USO DE POLIELECTROLITOS SINTÉTICOS Y NATURALES

*Instituto de Tecnología Celulósica- Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional del Litoral*

María Verónica GALVÁN
Ingeniera Química
2012

Director: Dr. Miguel Ángel Zanuttini – UNL – Santa Fe.

Co-Directora: Dra. Paulina Mocchiutti – UNL – Santa Fe.

Miembros del Jurado:

Dra. M. Cristina Area – UNaM – Misiones.

Dra. Diana Estenoz – INTEC – FIQ, UNL – Santa Fe.

Dra. Mirta I. Aranguren – INTEMA – Facultad Ingeniería – Mar del Plata.

Para Marcelo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mi director Dr. Miguel A. Zanuttini y a mi co-directora Dra. Paulina Mocchiutti por darme la posibilidad de realizar este trabajo de investigación en el área de celulosa y papel.

Además, agradezco al Instituto de Tecnología Celulósica de la Facultad de Ingeniería Química por haberme permitido disponer del equipamiento necesario para realizar mis experiencias, a la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por permitir enriquecer mi formación profesional.

A las siguientes Instituciones por su apoyo económico: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) a través de la Beca Doctoral y el Proyecto PIP 11220090100894, a la ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) a través de los Proyectos: PICT 32603 y PICT 1180 y a la RIARREC (Red Iberoamericana para la Revalorización del Reciclado Celulósico).

Quiero agradecer a Papel Misionero S.A. por brindarme la materia prima y al Dr. Alberto Venica por suministrarme el lignosulfonato.

Al INTI Celulosa y Papel de Buenos Aires, por realizar las determinaciones de resistencia a la compresión SCT y al Dr. Herbert Sixta por la determinación de la masa molecular del xilano.

A los miembros del Jurado por su predisposición para leer y corregir esta Tesis.

Al personal del ITC por su compañerismo y colaboración, especialmente a Miguel Citroni por ayudarme en las determinaciones de CMT, a Cristina Inalbon, Carla Schnell, Ivana Alberini, Graciela Olmos y Emilio Fernandez.

A mis amigas.

A mis familias Galván-Carballo por su continuo apoyo, especialmente a Marcelo por su continua colaboración.

RESUMEN

En esta Tesis se estudió la adsorción de distintos polielectrolitos sobre pulpas kraft no blanqueadas recicladas de coníferas con el objetivo de mejorar sus propiedades papeleras.

Primero se caracterizó el comportamiento del poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH). Éste es un polielectrolito catiónico débil, con grupos amino. Para determinar la concentración y densidad de carga del PAH, se utilizaron la titulación polielectrolítica con medidas espectrofotométricas y con medidas de potencial de corriente. Se determinó su densidad de carga que depende del pH y fuerza iónica del medio. A pH neutro, los grupos amino resultaron parcialmente ionizados y a mayor fuerza iónica la ionización fue menor.

Luego se construyeron las isotermas de adsorción del PAH sobre las fibras a distintas fuerzas iónicas, y con esta información se determinó la cantidad de PAH necesaria para alcanzar la saturación de las fibras.

También se evaluó la cinética del PAH y su localización sobre la pared celular de las fibras. Para ello se utilizaron técnicas como XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) y microscopía de fluorescencia. Se encontró que el PAH se localizó en la superficie de las fibras a bajos tiempos de adsorción. A altos tiempos, la adsorción tuvo lugar en la superficie y además en el interior de la pared de las fibras.

Se evaluó el efecto de la adsorción del PAH sobre las propiedades papeleras mediante la preparación de hojas bajo condiciones controladas de fuerza iónica y pH. Se observó un aumento en resistencia a la tracción, a la absorción de energía en la rotura por tracción (TEA), a la compresión (SCT) y al aplastamiento de onda (CMT).

Para entender los posibles mecanismos de mejora de resistencia a la tracción se utilizó la teoría de Page. Se prepararon hojas a diferentes presiones de prensado y se

encontró que el aumento de resistencia del papel por la adsorción del PAH mejora principalmente por el aumento en la resistencia específica de enlace de las fibras.

Se evaluó además el comportamiento de otro polielectrolito: la poli(vinilamina) (PVAm). Se determinó la densidad de carga, se realizó la isoterma de adsorción sobre fibras recicladas utilizando la titulación coloidal con medidas espectrofotométricas y se determinaron sus propiedades papeleras. También se observó una mejora en resistencia, pero en menor medida que lo obtenido por la adsorción de PAH.

Se estudió luego el efecto de la adsorción de una doble capa de polielectrolitos: el PAH y el xilano sobre fibras recicladas. Se realizaron las isotermas de adsorción sobre pulpas tratadas con distintas cantidades de PAH como primera capa y luego con xilano como segunda capa, a diferentes fuerzas iónicas. La concentración de xilano se determinó con el método fenol /ácido sulfúrico. La adsorción de xilano directamente sobre la pulpa en estas condiciones fue muy baja pero el agregado previo del PAH mejoró notablemente su adsorción. Se evaluó el efecto de este ensamble de PAH /xilano sobre fibras utilizando condiciones controladas de fuerza iónica y pH en el agua del sistema de formación de hojas. Se observó un aumento en la resistencia a la tracción y la absorción de energía en la rotura por tracción (TEA), pero no se observaron mejoras en otras propiedades de compresión.

Por último se estudió la adsorción de un lignosulfonato sobre fibras recicladas previamente tratadas con PAH. El lignosulfonato utilizado fue cuantificado por el método de espectroscopia UV a 201 nm y 280 nm y por el método modificado de Pearl-Benson. A medida que aumentó el dosaje de PAH y la fuerza iónica, aumentó la cantidad de lignosulfonato adsorbido. Se evaluó su efecto sobre las propiedades papeleras, y en general no se observaron mejoras en las propiedades de resistencia.

Í

N

D

I

C

E

ÍNDICE

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción General.....	2
1.2 Objetivos Generales	8
1.3 Objetivos específicos.....	8

CAPÍTULO 2 – ASPECTOS GENERALES

2.1 Composición química de las fibras celulósicas de coníferas.....	10
2.1.1 Celulosa.....	10
2.1.2 Hemicelulosas.....	12
2.1.3 Lignina.....	14
2.1.4 Extractivos y compuestos inorgánicos.....	15
2.2 Elementos estructurales de las coníferas. Estructura de la pared de las fibras celulósicas.....	15
2.3 Pulpado <i>kraft</i>	18
2.4 Composición química de las pulpas <i>kraft</i> no blanqueadas de coníferas	19
2.5 Polielectrolitos.....	19
2.5.1 Usos de los polielectrolitos.....	19
2.5.2 Mecanismo de adsorción.....	20
2.6 Pérdidas de las propiedades de las fibras <i>kraft</i> recicladas.....	27
2.6.1 Cambios Físicos.....	28
2.6.2 Cambios Químicos.....	30
2.6.3 Cambios del papel reciclado en distintas etapas durante su fabricación.....	31
2.6.4 Alternativas para la recuperación de propiedades.....	32
2.7 Requerimientos del cartón corrugado.....	32
2.8 Fibra reciclada utilizada en esta Tesis.....	34

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS GENERALES

3.1 Determinaciones sobre la pulpa.....	36
3.1.1 Materia Prima.....	36
3.1.2 Intercambio de la pulpa a su forma ácida.....	36
3.1.3 Intercambio de la pulpa a su forma sodio.....	37
3.1.4 Determinación de grupos ácidos superficiales por adsorción polielectrolítica.....	37
3.1.5 Determinación de los grupos ácidos totales por titulación conductimétrica.....	39
3.1.6 Extractivos.....	41
3.1.7 Lignina total en la pulpa.....	41
3.1.8 Valor de retención de agua porcentual: WRV.....	42

3.1.9 Clasificación por longitud de fibras.....	42
3.2 Caracterización de los polielectrolitos.....	43
3.2.1 Determinación de la concentración de PAH y PVAm.....	43
3.2.2 Determinación del porcentaje de azúcares neutros del xilano.....	46
3.2.3 Determinación de la distribución de la masa molecular del xilano.....	47
3.2.4 Determinación de las concentraciones de las soluciones de xilano.....	48
3.2.5 Determinación de lignosulfonatos disueltos por el método de Pearl-Benson modificado.....	48
3.2.6 Determinación de lignosulfonatos disueltos por espectroscopía UV.....	50
3.3 Adsorción de polielectrolitos sobre fibras.....	50
3.3.1 Construcción de isothermas de adsorción de un polielectrolito catiónico.....	50
3.3.2 Construcción de isothermas de adsorción de un polielectrolito aniónico.....	51
3.3.3 Determinación de la cantidad de PAH adsorbido sobre fibras por XPS.....	52
3.3.4 Microscopía de fluorescencia.....	54
3.4 Formación de las hojas de ensayo.....	56
3.5 Adsorción de polielectrolitos sobre la pulpa para las formación de hojas de ensayo y evaluación de propiedades.....	57
3.5.1 Adsorción de una capa de polielectrolito.....	57
3.5.2 Adsorción de una doble capa de polielectrolito.....	57
3.6 Determinaciones sobre las hojas de ensayos.....	58
3.6.1 Densidad aparente.....	58
3.6.2 Resistencia a la tracción en seco.....	58
3.6.3 Resistencia a la tracción en húmedo.....	59
3.6.4 Resistencia a la tracción Zero-Span.....	59
3.6.5 Resistencia al aplastamiento de onda CMT.....	59
3.6.6 Resistencia a la compresión de columna SCT.....	60
3.6.7 Coeficiente específico de dispersión de luz (s).....	60
3.6.8 Determinación del ángulo de contacto del papel.....	61
3.6.9 Teoría de la resistencia del papel. Ecuación de Page.....	62
3.7 Análisis estadístico.....	65

CAPÍTULO 4 – ADSORCIÓN DE POLI(HIDROCLORURO DE ALILAMINA) Y POLI(VIVILAMINA) SOBRE FIBRAS *KRAFT* NO BLANQUEADAS RECICLADAS

4.1 Introducción.....	68
4.2 Materiales y métodos.....	73
4.2.1 Polímeros y materia prima.....	73
4.2.2 Caracterización de las fibras.....	74
4.2.3 Caracterización del PAH y la PVAm. Determinación de la densidad de carga.....	74

4.2.4 Determinación del equilibrio de adsorción del PAH.....	75
4.2.5 Cinética de adsorción del PAH.....	76
4.2.6 Isotermas de adsorción de PAH y PVAm sobre fibras recicladas.....	77
4.2.7 Tratamientos de la pulpa con PAH y PVAm y preparación de las hojas de ensayo.....	77
4.2.8 Determinación del ángulo de contacto.....	78
4.2.9 Determinación de la capacidad de enlace de las fibras.....	78
4.3 Resultados y discusión.....	80
4.3.1 Determinación de los grupos ácidos superficiales de la pulpa.....	80
4.3.2 Determinación del contenido de grupos ácidos totales de la pulpa.....	81
4.3.3 Determinación de extractivos y lignina total en pulpa.....	81
4.3.4 Determinación de la densidad de carga del PAH.....	82
4.3.4.1 Medidas espectrofotométricas.....	82
4.3.4.2 Medidas de potencial de corriente.....	83
4.3.4.3 Comparación de las titulaciones polielectrolíticas de PAH utilizando medidas espectrofotométricas y de potencial de corriente.....	84
4.3.4.4 Efectos del pH y de la fuerza iónica sobre la densidad de carga del PAH.....	85
4.3.4.5 Determinación del factor de conversión.....	86
4.3.5 Determinación del equilibrio de adsorción.....	87
4.3.6 Cinética de adsorción del PAH.....	88
4.3.7 Isotermas de adsorción del PAH a distintas fuerzas iónicas.....	96
4.3.8 Efectos de la adición de PAH sobre las propiedades papeleras.....	98
4.3.9 Medidas del ángulo de contacto.....	113
4.3.10 Determinación de la capacidad de enlace de las fibras.....	114
4.4 Adsorción de PVAm sobre fibras <i>kraft</i> no blanqueadas recicladas.....	120
4.4.1 Determinación de la densidad de carga de la PVAm.....	120
4.4.2 Isotherma de adsorción de la PVAm sobre fibras recicladas.....	122
4.4.3 Propiedades de la pulpa.....	122
4.4.4 Propiedades papeleras.....	124
4.5 Conclusiones parciales del capítulo 4.....	128

CAPÍTULO 5 – ADSORCIÓN DE UNA DOBLE CAPA DE POLIELECTROLITOS SOBRE FIBRAS *KRAFT* NO BLANQUEADAS RECICLADAS

5.1 Introducción.....	132
-----------------------	-----

CAPÍTULO 5A – ADSORCIÓN DE UNA DOBLE CAPA DE POLI(HIDROCLORURO DE ALILAMINA) / XILANO SOBRE FIBRAS *KRAFT* NO BLANQUEADAS RECICLADAS

5.2 Materiales y métodos.....	140
-------------------------------	-----

5.2.1 Polímeros y materia prima.....	140
5.2.2 Caracterización del xilano.....	141
5.2.2.1 Determinación de pureza y masa molecular.....	141
5.2.2.2 Determinación de la densidad de carga.....	141
5.2.2.3 Determinación de la concentración de xilano: método fenol/ácido sulfúrico.....	141
5.2.3 Determinación del equilibrio de adsorción del xilano.....	142
5.2.4 Isotermas de absorción del xilano y de PAH/xilano.....	142
5.2.5 Tratamientos de la pulpa con PAH/xilano y elaboración de las hojas de ensayo.....	143
5.3 Resultados y discusión.....	144
5.3.1 Determinación de pureza del xilano.....	144
5.3.2 Determinación de la masa molecular del xilano.....	144
5.3.3 Densidad de carga del xilano.....	145
5.3.4 Curva de calibrado	147
5.3.5 Determinación del equilibrio de adsorción del xilano.....	147
5.3.6 Isotermas de adsorción de xilano y de PAH/xilano sobre fibras celulósicas a diferentes fuerzas Iónicas.....	148
5.3.7 Propiedades de la pulpa.....	152
5.3.8 Propiedades papeleras.....	154
5.4 Conclusiones parciales del capítulo 5A.....	164
CAPÍTULO 5B – ADSORCIÓN DE LIGNOSULFONATO SOBRE FIBRAS <i>KRAFT</i> NO BLANQUEADAS RECICLADAS TRATADAS PREVIAMENTE CON POLI(HIDRCLORURO DE ALILAMINA)	
5.5 Materiales y métodos.....	166
5.5.1 Polímeros y materia prima.....	166
5.5.2 Caracterización del lignosulfonato.....	167
5.5.2.1 Clasificación del LS.....	167
5.5.2.2 Determinación del contenido de grupos ácidos del LS.....	167
5.5.2.3 Determinación de la concentración del LS.....	167
5.5.2.4 Determinación de cenizas.....	168
5.5.3 Isotermas de adsorción de LS de PAH/LS y de PAH/LS/PAH.....	168
5.5.4 Tratamientos de la pulpa con PAH y LS y elaboración de las hojas de ensayo.....	169
5.5.5 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).....	170
5.6 Resultados y discusión.....	171
5.6.1 Clasificación del LS.....	171
5.6.2 Determinación del contenido de grupos ácidos del LS.....	171
5.6.3 Determinación de la concentración de LS por espectroscopia de absorción (UV).....	173

5.6.4. Determinación de cenizas de lignosulfonato.....	174
5.6.5 Isotermas de adsorción de LS y de PAH/LS.....	174
5.6.6 Isotherma de adsorción de PAH/LS/PAH.....	179
5.6.7 Propiedades de la pulpa.....	179
5.6.8 Propiedades papeleras.....	181
5.6.9 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).....	189
5.6.10 Pulpa con finos.....	192
5.7 Conclusiones parciales del capítulo 5B.....	199
CAPÍTULO 6 – CONCLUSIONES FINALES	
6.1 Conclusiones finales.....	202
CONTRIBUCIONES	205
CAPÍTULO 7 – REFERENCIAS POR CAPÍTULO	207

*C
A
P
Í
T
U
L
O

1*

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El consumo total de fibra para la industria del papel crecerá significativamente a nivel mundial en los próximos años. De acuerdo a la **Figura 1.1** la demanda mundial actual de fibras para papel es de 420 millones de toneladas, y crecerá a 520 millones de toneladas en el 2025, de las cuales el 61% corresponderá a las fibras recicladas.

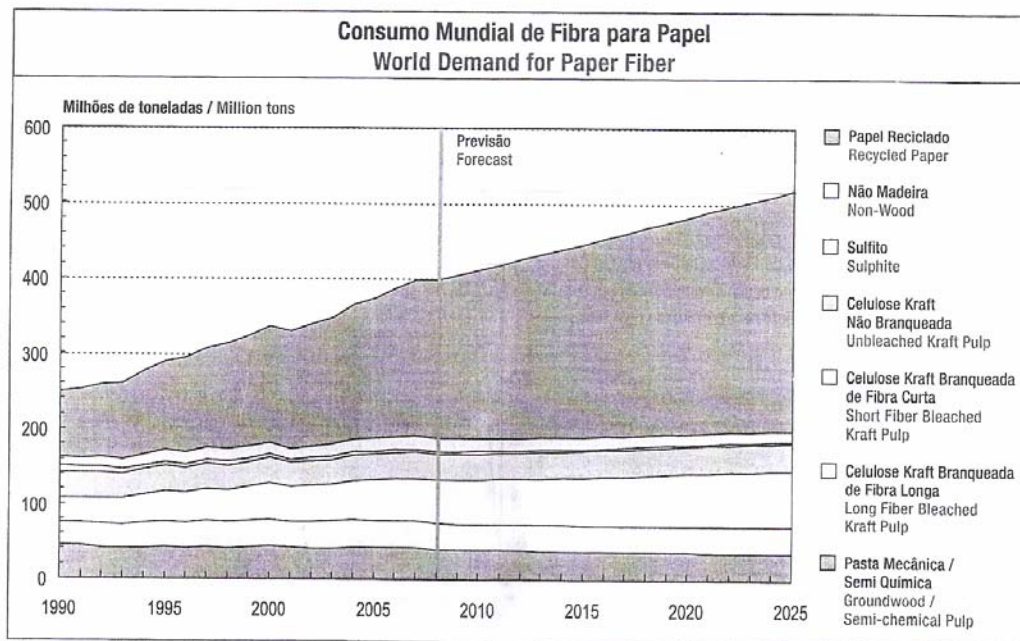


Figura 1.1. Consumo mundial de fibra para papel (*Fuente: Farinha e Silva 2010*).

En la actualidad, gran parte de las fibras recicladas se destina a la obtención de papeles de embalajes, y serán estos, junto con los papeles *tissue*, los productos con mayores crecimientos en los próximos años (Farinha e Silva 2010). Los papeles de impresión presentarán índices menores debido en parte a los avances tecnológicos, donde el almacenamiento de información se realiza de forma digital.

En la Argentina en el año 2011 el consumo de papel recuperado (recortes) fue de 1150000 toneladas, de los cuales 760000 toneladas correspondieron a cartón corrugado (Boletín N° 105 AFCP).

El crecimiento del uso de las fibras recicladas como materia prima se debe principalmente a intereses medioambientales y económicos. El uso de papel reciclado

mejora la preservación de los recursos forestales y además, representa una disminución en el total de desechos destinados a rellenos y una reducción de la quema de los mismos. Además, su producción requiere menor inversión global, ya que la fabricación de papel recuperado es más simple que la producción de papel a partir de madera, se trabaja a menor temperatura y presión, y requiere menos cantidades de productos químicos y agua fresca por tonelada de papel producido. A modo de referencia, se puede mencionar que en Europa el precio actual (21 de febrero del 2012) del cartón corrugado reciclado (OCC 1.04 dd) es de 128 € por tonelada, mientras que el precio de pulpa no blanqueada de fibra larga es de 631 € por tonelada (NBSK). Un papel típico producido a partir de fibras marrones como el *testliner* (*testliner 3*) tiene un precio superior al de la pulpa virgen NBSK (404 € por tonelada) (Boletín N° 105 AFCP).

Similar a las fibras vírgenes, las fibras recicladas deben tener un criterio de calidad en su suministro, tal como las características de las fibras, contaminantes y aditivos. El papel reciclado generalmente es una mezcla de varios tipos de fibras o grados de papel y contiene cierta proporción de contaminantes. Además, puede requerir un proceso de destintado para su uso en papeles blancos.

Los papeles marrones reciclados están constituidos principalmente por fibras no blanqueadas *kraft* de coníferas provenientes de los papeles *onda* y *tapa* del cartón corrugado. Estas fibras tienen un alto contenido de lignina (12-15%, número de *kappa* de 80-100), y además resulta particular su mayor contenido de hemicelulosas (aproximadamente 18%) (Rydholm 1965).

La principal desventaja del papel reciclado es que presenta menor resistencia en comparación a los papeles formados con fibras vírgenes. Según el origen de las fibras, su historia y el grado de papel a producir, varios pueden ser los factores detrimentales que afectan la calidad del producto. Hubbe y col. (2007) analizaron los efectos físicos y

químicos del secado y fabricación del papel sobre las fibras celulósicas recicladas. Estos efectos se discuten en el capítulo 2 de esta Tesis.

Tecnológicamente el desafío vigente consiste en obtener con el reciclado propiedades papeleras similares al producto virgen. Una alternativa es la aplicación del refinado mecánico, sin embargo, es un recurso que encuentra limitaciones ya que la drenabilidad que está generalmente afectada por la presencia de cargas y finos de la pulpa reciclada, es adicionalmente reducida por la nueva generación de finos en el refinado.

Otra alternativa consiste en agregar aditivos papeleros para aumentar tanto la resistencia en seco como en húmedo de fibras recicladas. Estos aditivos son principalmente polielectrolitos catiónicos ya que las fibras celulósicas tienen carga aniónica. El polielectrolito catiónico más utilizado es el almidón catiónico, sin embargo la cantidad que puede agregarse es limitada (1,4% sobre pulpa) (Hubbe 2011). Polielectrolitos sintéticos conteniendo grupos amino, como la polietiliminina, o grupos amidas como las poliacrilamidas o, en menor medida, las polivinilaminas, son utilizados industrialmente con este objetivo, sin embargo el comportamiento de éstos así como los efectos de las condiciones de aplicación no son suficientemente conocidos.

En el capítulo 4 de esta Tesis se estudian los mecanismos de adsorción y las condiciones óptimas de aplicación de dos polielectrolitos catiónicos sobre fibras *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas:

- a) Poli(hidrocloruro de alilamina), PAH.
- b) Poli(vinilamina), PVAm.

Los grupos amino de estos polielectrolitos presentan un grado de ionización (densidad de carga) que depende de las condiciones del medio. Por lo tanto en esta Tesis se determina cómo influye el pH y la fuerza iónica del agua de trabajo sobre la densidad de carga de los polielectrolitos.

Ha sido mostrado que la adsorción de polielectrolitos de alta masa molecular y alta densidad de carga como el pDADMAC (cloruro de polidimetildialilamonio), que posee aminas cuaternarias, reduce el valor de retención de agua porcentual (WRV) de las fibras (Fors 2000), sin producir mejoras en la resistencia de los papeles (Koljonen 2004; Torgnysdotter y col. 2007). Por el contrario, el uso de un polielectrolito catiónico con aminas primarias, como el PAH, puede conducir a mejoras en la resistencia. Gimåker y Wågberg (2009) utilizando altas cargas de PAH a pH 8,0 encontraron mejoras en la resistencia a la tracción, el módulo y la elongación de papeles *kraft* no blanqueados. Estos autores hallaron que para que estas mejoras sean efectivas, se requiere que el PAH se adsorba sólo superficialmente, para lo cual es necesaria una baja fuerza iónica del medio y bajos tiempos de adsorción.

Considerando la materia prima seleccionada en esta Tesis y el bajo costo del producto final que se obtiene, en el capítulo 4 se estudia la adsorción de bajos dosajes de PAH sobre pulpas recicladas no blanqueadas, y su efecto sobre las propiedades papeleras, principalmente la compresión CMT (*Concora Medium Test*) y SCT (*Short Compression Test*). Los resultados se comparan con los obtenidos de utilizar una polivinilamina comercial.

La técnica de formación de multicapas de polielectrolitos sobre superficies, formadas por la adsorción consecutiva de polielectrolitos de carga opuesta, es ampliamente utilizada para modificar las propiedades interfaciales de diferentes materiales. La formación de *films* tienen diversas aplicaciones, como por ejemplo para producir lentes de contacto, *films* para membranas de separación de gases o iones en solución (Toutianoush y col. 2005), detectores de humo sensitivos (Yamada y Shiratori 2000) o para usos farmacéuticos en la liberación controlada de drogas.

Para mejorar la resistencia del papel se han realizado, entre otros, estudios que involucran la formación de multicapas utilizando dos polielectrolitos sintéticos débiles

como el PAH y el PAA (ácido poliacrílico) (Wågberg y col. 2002; Eriksson y col. 2006). A temperatura ambiente, a pH neutro y a baja concentración de sal, estos dos polielectrolitos pueden formar *films* ultradelgados sobre las fibras y mejorar la resistencia del papel (Eriksson y col. 2006).

En la actualidad resulta de interés reemplazar los polímeros sintéticos por polímeros naturales como los xilanos (Xil) o los lignosulfonatos (LS). Estos polielectrolitos son aniónicos, y por lo tanto su adsorción sobre las fibras celulósicas, que también son aniónicas, es dificultosa. En el Capítulo 5 se propone formar una doble capa de PAH/Xil o PAH/LS para lograr la adsorción de estos polielectrolitos naturales, se determina cómo afectan las condiciones del medio líquido sobre su adsorción y se estudian sus efectos sobre las propiedades papeleras.

Los xilanos son polisacáridos que en las maderas de latifoliadas y gramíneas constituyen las hemicelulosas que se encuentran en mayor proporción. En su estructura química presentan ácidos glucurónicos, y por lo tanto, su adsorción directa sobre las fibras es dificultosa. Silva y col. (2011) encontraron que a altas temperaturas (90°C-170°C) y largos tiempos de adsorción (1-4h), xilanos de bajo contenido de ácidos urónicos se adsorbieron en mayor proporción sobre pulpas de eucalipto que xilanos enriquecidos con ácidos urónicos. Bajo estas condiciones de temperatura y tiempo, el mecanismo de adsorción es a través de la formación de agregados que tienen una afinidad no electrostática a la superficie de la celulosa. Estos autores mostraron además que esta adsorción decrece la demanda de energía de refino pero mejora solo levemente las propiedades de resistencia.

Otra alternativa de adsorción de los xilanos consiste en modificarlos químicamente a través de la cationización para luego adsorberlos sobre las fibras como se hace normalmente con los almidones catiónicos. Köhnke y col. (2009) verificaron esta alternativa de adsorción pero no encontraron aumento en las propiedades del papel.

Por su parte, los lignosulfonatos son subproductos presentes en el licor del proceso de pulpado al sulfito ácido en la fabricación de celulosa. En el proceso, la lignina es parcialmente fragmentada y sulfonada, convirtiendo un material hidrofóbico en moléculas solubles en agua, y otorgándoles propiedades tensoactivo y/o adhesivo.

Aunque los lignosulfonatos han aumentado su uso hoy en día, una alta proporción de ellos se disponen como desechos que deben ser tratados para no causar daños medioambientales (Yan y col. 2010). Es de interés encontrar nuevas aplicaciones para el lignosulfonato.

El lignosulfonato ha sido utilizado como polianión para construir multicapas con polielectrolitos catiónicos, como por ejemplo el pDADMAC (Deng y col. 2010; Ouyang y col. 2011), o con Cu^{2+} para aumentar la hidrofobicidad de fibras celulósicas (Liu y col. 2009; Li y col. 2011).

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, esta Tesis está basada en las siguientes hipótesis:

- 1) Existen aspectos claves comunes en los mecanismos de adsorción de polielectrolitos catiónicos y aniónicos lineales de alta densidad de carga que pueden permitir predecir su comportamiento.
- 2) Los xilanos y los lignosulfonatos poseen afinidad con las fibras lignificadas, por lo tanto una reducción de carga superficial de las fibras y/o una leve cationización puede conducir a una adsorción aceptable.
- 3) Los lignosulfonatos son polielectrolitos naturales, tridimensionales con alto contenido de grupos ácidos carboxílicos y sulfónicos que lo hacen potenciales adhesivos y capaces de modificar el enlace interfibrilar.
- 4) Conociendo el efecto de la fuerza iónica, el pH y el tiempo durante la adsorción de polielectrolitos catiónicos y/o aniónicos sobre las fibras se pueden controlar los niveles de adsorción y los efectos sobre las propiedades papeleras.

1.2. Objetivos Generales

➤ Alcanzar un mejor conocimiento del comportamiento de la adsorción de polielectrolitos catiónicos sintéticos con grupos amino y polielectrolitos aniónicos naturales sobre fibras *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas. De esta forma se puede obtener información útil para la obtención de papeles de reciclado más resistentes ampliando así sus posibilidades de aplicación. Se considerarán para esto, niveles de aplicación razonables desde el punto de vista económico.

1.3. Objetivos Específicos

- Evaluar el efecto de las condiciones de trabajo sobre el nivel de adsorción de dos polielectrolitos catiónicos, el PAH o la PVAm, sobre pulpas *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas. Se consideran como condiciones: la fuerza iónica y el tiempo de adsorción.
- Determinar las condiciones óptimas de adsorción del PAH y la PVAm teniendo en cuenta el nivel de adsorción y las propiedades papeleras específicas relativas a envases.
- Establecer los cambios en el mecanismo de enlace producidos por los polielectrolitos.
- Evaluar el efecto de las condiciones de trabajo sobre el nivel de adsorción de los polímeros aniónicos: el xilano y el lignosulfonato sobre las fibras sin tratar o previamente tratadas con distintas cantidades de PAH. En este caso también se consideran como condiciones la fuerza iónica y el tiempo de adsorción.
- Determinar las condiciones óptimas de adsorción de los polielectrolitos aniónicos teniendo en cuenta el nivel de adsorción y el efecto sobre las propiedades papeleras específicas relativas a envases.

C

A

P

Í

T

U

L

O

2

ASPECTOS GENERALES

En este capítulo se describe la composición química de las fibras celulósicas de maderas de coníferas y se detallan los elementos estructurales presentes en las coníferas. Con base a distintos modelos propuestos por otros autores se discute la distribución de tamaño de poros de las fibras celulósicas. Se explica brevemente el pulpado kraft. Luego se explica el mecanismo de adsorción de un polielectrolito sobre las fibras y se discuten cómo influyen diferentes factores como: la densidad de carga y la masa molecular del polielectrolito, la fuerza iónica y el pH del medio. Además, se analiza la difusión de un polielectrolito dentro de la pared de las fibras celulósicas. Finalmente se detallan los cambios físicos y químicos de las fibras celulósicas debido al reciclado.

2.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE FIBRAS CELULÓSICAS DE CONÍFERAS

Las fibras celulósicas utilizadas para la producción de pulpa y papel pueden obtenerse a partir del tronco descortezado de maderas de coníferas (gimnospermas); de maderas de latifoliadas (angiospermas-dicotiledóneas) o de recursos no madereros (ejemplo: el bagazo, angiospermas-monocotiledóneas).

La composición química de estas fibras varía según la especie de la que provienen; la edad; la zona geográfica de crecimiento, etc. Estas diferencias, sumado a las diferencias en sus elementos estructurales conducen a cierta diversidad en el comportamiento frente al pulpado.

La composición química de las fibras de coníferas, que son las utilizadas en este trabajo de Tesis, contienen en general 24-33% lignina; 40-44% de celulosa; 25-30% de hemicelulosas y pequeñas cantidades de resinas y extractivos (Eklund y Lindström 1991).

2.1.1 Celulosa

La molécula de celulosa es un homopolisacárido lineal constituido por unidades de D-glucosa con una estructura de anillo piranósico, unidas entre sí por enlaces β -1,4

glucosídicos (**Figura 2.1**). Las cadenas de celulosa forman enlace puente hidrógeno intramolecular e intermolecular (Sjöström 1993).

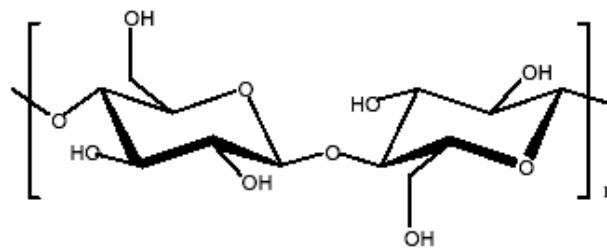


Figura 2.1. Estructura de la celulosa.

Las fibrilas elementales, de 35-40 Å de diámetro, están formadas por aproximadamente 40 moléculas de celulosas apareadas lateralmente. Estas fibrilas se unen para formar las microfibrillas de 100-300 Å y éstas a su vez se unen formando macrofibrillas (**Figura 2.2**).

La organización de las microfibrillas no es la de un cristal puro. Las moléculas de celulosa forman regiones completamente ordenadas o cristalinas, las cuales son difíciles de penetrar por disolventes y reactivos, y dan rigidez a la fibra. También forman zonas desordenadas o amorfas, que son más accesibles a las reacciones químicas y aportan flexibilidad a la fibra. Este cambio de la región cristalina a la amorfa no está claramente definido.

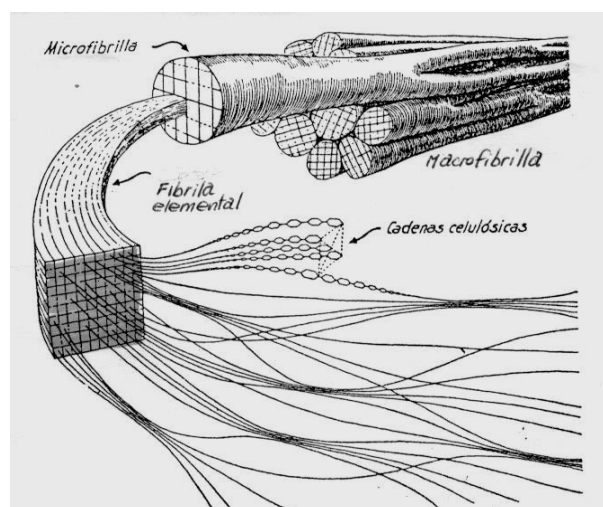


Figura 2.2. Esquema de la organización física de la celulosa (*Fuente: Bonner y Glaston 1969*).

La celulosa nativa de madera tiene un grado de polimerización de 10000 en la pared secundaria, y en la pared primaria oscila entre 2000 y 4000 (Siau 1984). Este grado de polimerización disminuye durante el pulpado y el blanqueo.

2.1.2. Hemicelulosas

Las hemicelulosas son polisacáridos heterogéneos. Presentan un grado de polimerización bajo, aproximadamente 200 (Sjöström 1993). Las hemicelulosas constituyen una fase amorfa, no cristalina, que la hace muy accesible (reactiva) a los productos químicos en la etapa de pulpado.

Las hemicelulosas de coníferas están compuesta por:

Galactoglucomananos

Son las que se encuentran en mayor proporción (15-20% sobre madera). La cadena principal está formada por unidades de β -D-glucopiranosas y β -D-manopiranosas unidas entre sí por enlaces (1 \rightarrow 4), siendo la relación de Man:Gluc de alrededor 3:1. Además, tienen grupos laterales de α -D-galactopiranosas unidos por enlaces (1 \rightarrow 6) (Sjöström 1993), y la cadena principal tiene grupos *O*-acetilo que son removidos en la etapa de pulpado (**Figura 2.3**).

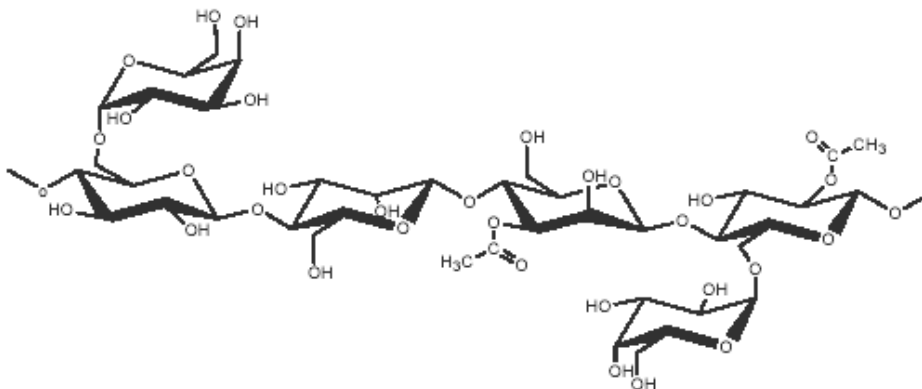


Figura 2.3. Estructura de galactoglucomananos.

Arabinoglucuronoxilanos

Se encuentran en una proporción del 5-10% sobre madera. La cadena principal está compuesta por unidades de β -D-xilopiranosas unidas por enlaces (1 \rightarrow 4) parcialmente sustituidas en el C-2 por grupos ácidos 4-O-metil- α -D-glucurónicos en un promedio de dos unidades cada 10 unidades de xilosa (**Figura 2.4**). Estos grupos ácidos son transformados a ácidos hexenúricos durante el pulpado *kraft*. Además, los arabinoglucuronoxilanos poseen unidades laterales de α -L-arabinofuranosa en un promedio de 1,3 cada 10 unidades de xilosa (Sjöström 1993).

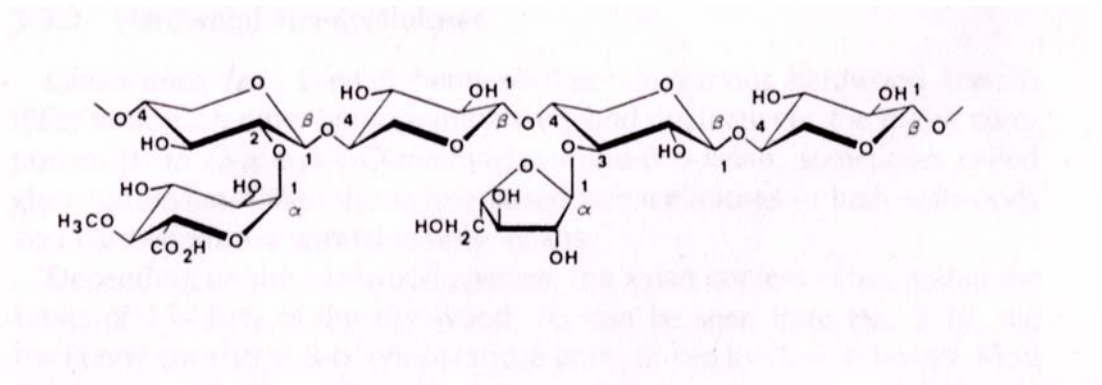


Figura 2.4. Estructura de arabinoglucuronoxilanos

Arabinogalactanos

Son las que se encuentran en menor proporción (1-5% sobre madera). La cadena principal está constituida por unidades β -D-galactopiranosas unidas entre sí por enlaces (1 \rightarrow 3). Cada una de estas unidades, en su mayoría, presenta sustituyentes en la posición 6, principalmente unidades β -D-galactopiranosas unidas por enlaces (1 \rightarrow 6) pero también unidades L-arabinosa. Se han identificado también algunos ácidos glucurónicos (Sjöström 1993). Su estructura altamente ramificada es la responsable de su baja viscosidad y alta solubilidad en agua.

2.1.3. Lignina

La lignina es un polímero amorfo, hidrófobo, de estructura completamente irregular y tridimensional. Está compuesta por unidades fenilpropano (estructuras C₉), unidas entre sí en general por enlaces carbono-carbono y éter (**Figura 2.5**). Tiene la función de mantener unidas a las fibras, darle rigidez y protegerlas del ataque químico y físico.

Debido a que no es posible aislar la lignina cuantitativamente desde la madera sin degradación química o física, no se conoce su masa molecular verdadera.

En el proceso de pulpado al sulfito ácido, la lignina es parcialmente fragmentada y sulfonada, y se obtiene un subproducto polimérico soluble en agua denominado lignosulfonato, que posee grupos ácidos sulfónicos y carboxílicos que le dan un carácter aniónico. En el capítulo 5B de esta Tesis, se utilizó lignosulfonato de sodio para adsorberlo sobre fibras previamente tratadas con un polielectrolito catiónico.

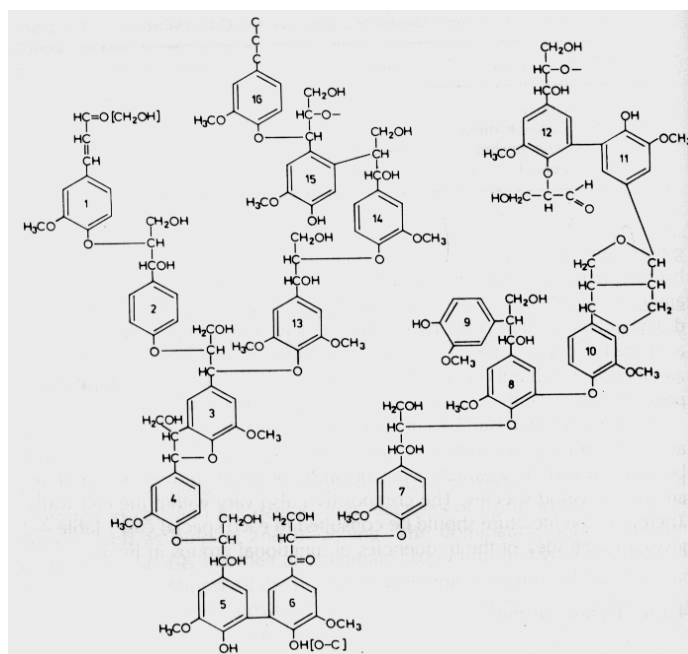


Figura 2.5. Esquema simplificado (16 estructuras C₉) de la lignina de coníferas propuesta por Adler (1977) (Fuente: Sjöström 1993).

2.1.4. Extractivos y compuestos inorgánicos

La madera contiene además extractivos en una cantidad menor al 10% (material lipofílico e hidrofílico) (Sjöström 1993). En el pulpado *kraft* éstos son removidos parcialmente de las fibras.

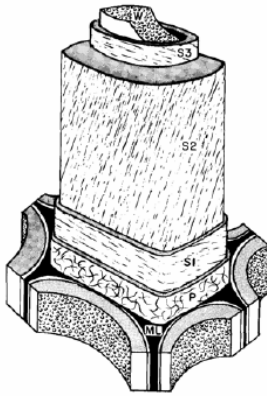
Además, la madera contiene pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos (1% del peso de la madera seca) determinados como cenizas (Sjöström 1993). Estas cenizas provienen de depósitos de sales como carbonatos, silicatos, oxalatos y fosfatos presentes en la pared celular y en los lúmenes. Los iones metálicos más abundantes son el calcio, seguido de potasio y magnesio.

2.2. ELEMENTOS ESTRUCTURALES DE LAS CONÍFERAS. ESTRUCTURA DE LA PARED DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS

Las maderas de coníferas están compuestas por dos tipos de células principales: las células traqueidas longitudinales (90-95% del volumen de la madera) y las células parenquimáticas radiales (5-10% del volumen de la madera).

La pared de las células traqueidas longitudinales (fibras celulósicas) está constituida por varias capas: la lámina media (LM), la pared primaria (P), y la pared secundaria dividida a su vez en tres capas de distinto espesor: la capa de transición S_1 ; la región central S_2 y la capa S_3 que da al lumen (**Figura 2.6**) donde las microfibrillas se orientan de distintas maneras. La capa S_2 es claramente la principal en espesor.

Rodeando a la fibra se encuentra la lámina media (LM), que tiene un espesor de 0,2-1 μm , una estructura amorfa y contiene un elevado contenido de lignina.



Capa	Espesor μm	Ángulo
S ₃	0,1	50-90°
S ₂	1-5	5-30°
S ₁	0,2-0,3	50-70°
P	0,1-0,2	Irregular
LM	0,2-1,0	

Figura 2.6. Estructura de una traqueida de conífera. LM: lámina media; P: pared primaria; S₁: capa de transición; S₂: región central y S₃: capa que da al lumen (Fuente: Sjöström 1993).

Se han propuesto modelos que explican la distribución de la celulosa, la lignina y las hemicelulosas en la pared secundaria de las fibras. Uno de ellos es el propuesto por Kerr y Goring (**Figura 2.7**), que consiste en un arreglo multilaminar que consta de capas con bloques de celulosa-hemicelulosas interrumpidos o alternados en dirección radial y tangencial con bloques de lignina-hemicelulosas. El modelo considera una íntima asociación de celulosa-hemicelulosas, y de lignina-hemicelulosas en las respectivas interfaces.

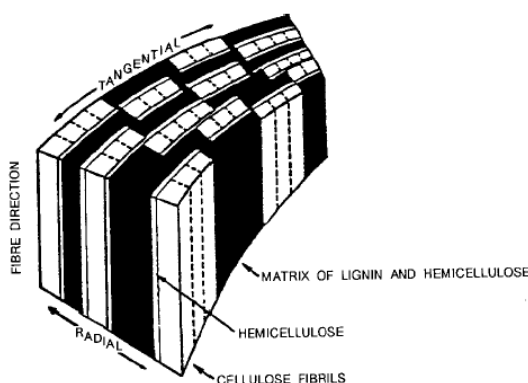


Figura 2.7. Modelo propuesto de Kerr y Goring para la pared secundaria (Fuente: Eklund y Lindström 1991).

Se indica:

- matriz de lignina y hemicelulosas
- hemicelulosas
- fibrilas de celulosa

La situación de la pared cambia luego de un pulpado químico, donde se separan químicamente las fibras de la madera. La **Figura 2.8** muestra un modelo propuesto por Scallan (1977), en donde se observa una estructura laminar formada por las microfibrillas de una fibra deslignificada, que muestra una porosidad laminar interconectada.

Durante el proceso de pulpado químico, hay principalmente una remoción de lignina (deslignificación), pero además se produce una inevitable pérdida de hemicelulosas en la madera. Esto lleva a un aumento del número y/o tamaño de poros en la pared celular de las fibras (Eklund y Lindström 1991). Este aumento de porosidad conduce a una mayor interconexión de los poros. (**Figura 2.9**).

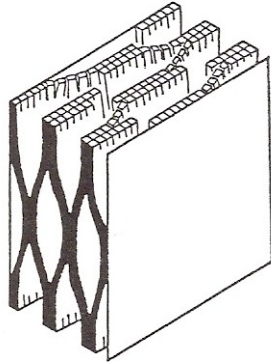


Figura 2.8. Modelo propuesto por Scallan (1977) para fibras delignificadas con un grado de fibrilación interna de la pared (delaminación adicional) lograda por un refinado mecánico (Fuente: Eklund y Lindström 1991).

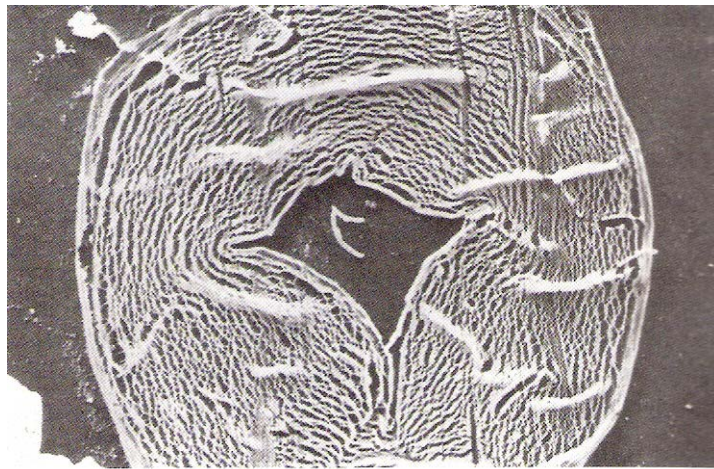


Figura 2.9. Estructura capilar de en una fibra sumergida en un solvente de McIntosh, D.C. Tappi (1967) 55(10): 482-489. (Fuente: Eklund y Lindström 1991).

La distribución del tamaño de poros en la pared celular es de difícil determinación. van de Ven (2000) menciona que la distribución de tamaño de poros de fibras químicas blanqueadas según la adsorción de un polímero de polietilimina toma valores que van del orden de los 75 nm (macroporos) a los 4 nm (microporos).

Stone y Scallan (1968), utilizaron la técnica de exclusión por soluto, y evaluaron la accesibilidad a los poros de las fibras utilizando azúcares de distintas masas moleculares disueltos en agua. Estos autores obtuvieron la gráfica mostrada en la **Figura 2.10**, donde se observan los diámetros de poros de madera de conífera y de pulpas *kraft* con distintos rendimientos. La meseta indica el volumen total de microporos. Para una pulpa como la utilizada en esta Tesis, con un rendimiento de entre 65,1-76,4% se observa una distribución de microporos de 0,5-8 nm. Además, puede observarse que el pulpado gradualmente aumenta el volumen y el tamaño de los poros.

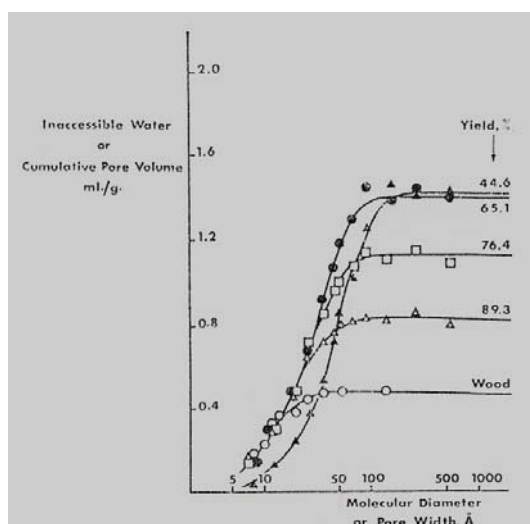


Figura 2.10. Curvas de accesibilidad de distintos azúcares a los poros de madera de coníferas y pulpas *kraft* con distintos rendimientos (*Fuente:* Stone y Scallan 1968).

2.3. PULPADO KRAFT

El objetivo principal del pulpado *kraft* es separar químicamente las fibras de la madera disolviendo la lignina presente en la lámina media. Sin embargo, también se disuelven otros materiales de la pared celular.

Los reactivos principales del licor de cocción son el hidróxido de sodio y el sulfuro de sodio. Los iones hidroxilo e hidrosulfuro presentes en este licor producen ruptura de los enlaces éter de las estructuras fenólicas y no fenólicas de la lignina generando fragmentos

más hidrófilos, solubles en el licor de cocción (fenolatos de sodio). Los enlaces C-C de la lignina también se fragmentan aunque son más estables.

2.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PULPAS KRAFT NO BLANQUEADAS DE CONÍFERAS

La **Tabla 2.1** muestra la composición química de fibras de coníferas de primavera (libre de extractivos), antes y después del pulpado *kraft* para dos niveles de rendimientos de pulpa. Se observa que una pulpa *kraft* no blanqueada de alto rendimiento (72%), contiene una elevada cantidad de lignina (25% de la pulpa) y de hemicelulosas (18% de la pulpa).

Tabla 2.1. Cambios en el rendimiento y la composición de fibras de primavera de un *loblolly pine* (Pino Taeda) durante un pulpado *kraft*. Condiciones de pulpado: 150°C; sulfidez: 25%; Alkali activo: 22% (Fuente: Rydholm 1965).

Rendimiento de la pulpa, % en madera	100	72	46
Lignina, % en madera	30	18 (25)	2 (4,3)
Celulosa, % en madera	44	41 (57,0)	36 (78,3)
Galactoglucomanos, % en madera	16	8 (11,1)	6 (13,0)
Arabinoglucuronoxilanos, % en madera	7	5 (6,9)	2 (4,3)
Total hemicelulosas, % en madera	23	13 (18)	8 (17,3)

Se indica entre paréntesis el porcentaje en pulpa.

2.5. POLIELECTROLITOS

2.5.1. Usos de los polielectrolitos

La adsorción de polielectrolitos sobre superficies de carga opuesta es un fenómeno muy estudiado debido a su utilidad en muchas operaciones industriales.

Además, los polielectrolitos han dado lugar a la posibilidad de producción de nuevos y diversos materiales por medio de la formación de multicapas, adsorbiendo polielectrolitos de carga opuesta en forma sucesiva.

En la industria papelera los polielectrolitos se utilizan como agente de resistencia para aumentar las propiedades físicas del papel, como agentes de retención para controlar las sustancias disueltas y coloidales presentes en el agua blanca de la máquina papelera, para aumentar la drenabilidad durante la formación del papel, o para controlar la formación de agregados pegajosos que se forman en la maquina papelera como consecuencia de la presencia de extractivos de la madera o de diversos productos presentes en el papel reciclado (*stickies*) provenientes de la fabricación de éste en ciclos previos.

Los polielectrolitos retienen los materiales finos presentes en la pulpa que comprenden: las cargas minerales, los finos celulósicos y las partículas en emulsión como las agregadas en el encolado interno del papel (Hubbe 2007). Para lograr una buena retención, se busca flocular las fibras por razones técnicas y económicas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que se debe evitar una excesiva floculación ya que afecta la uniformidad del papel (Hubbe 2007).

En búsqueda de retención de finos se usan sistemas simples o sistemas duales de polielectrolitos catiónicos o aniónicos (Eklund y Linström 1991). Muchas veces es conveniente agregar inicialmente un polielectrolito catiónico con la función de reducir y/o controlar la presencia de compuestos aniónicos.

2.5.2. Mecanismo de adsorción

La adsorción de un polielectrolito de alta densidad de carga sobre fibras celulósicas es principalmente el resultado de la atracción electrostática entre las cargas de la superficie y las cargas de las cadenas del polielectrolito que incluye una ganancia entrópica debido a la liberación de los contraiones (Wågberg 2001).

a) Efecto de la fuerza iónica

La **Figura 2.11** muestra la cantidad adsorbida de un polielectrolito sobre una superficie en función de la concentración de sal en el medio, obtenido de la teoría general de adsorción de polielectrolitos de Fler y col. (1993). Esta teoría considera distintos casos para la adsorción sobre superficies no porosas. La **curva 3** corresponde a una electrosorción pura, para polielectrolitos de alta densidad de carga. La única fuerza impulsora para la adsorción es la interacción de cargas del polímero y las cargas de la superficie. Se observa que la cantidad adsorbida se reduce hasta anularse al aumentar la fuerza iónica del medio, cuando la energía de adsorción es baja ($\chi_s \sim 0$). La **curva 4** presenta además una contribución no-electrostática. Al aumentar la concentración de sal, la repulsión entre el polielectrolito y la superficie disminuye, y en consecuencia aumenta la cantidad adsorbida. Si el polielectrolito posee baja solubilidad en el solvente, el aumento de la fuerza iónica, da una fuerte mejora (**Curva 4''**). Si hay una interacción específica entre los contraiones y la superficie, los contraiones compiten con el polímero por los sitios de la superficie, y esto conduce a una disminución de la adsorción (**curva 4'**).

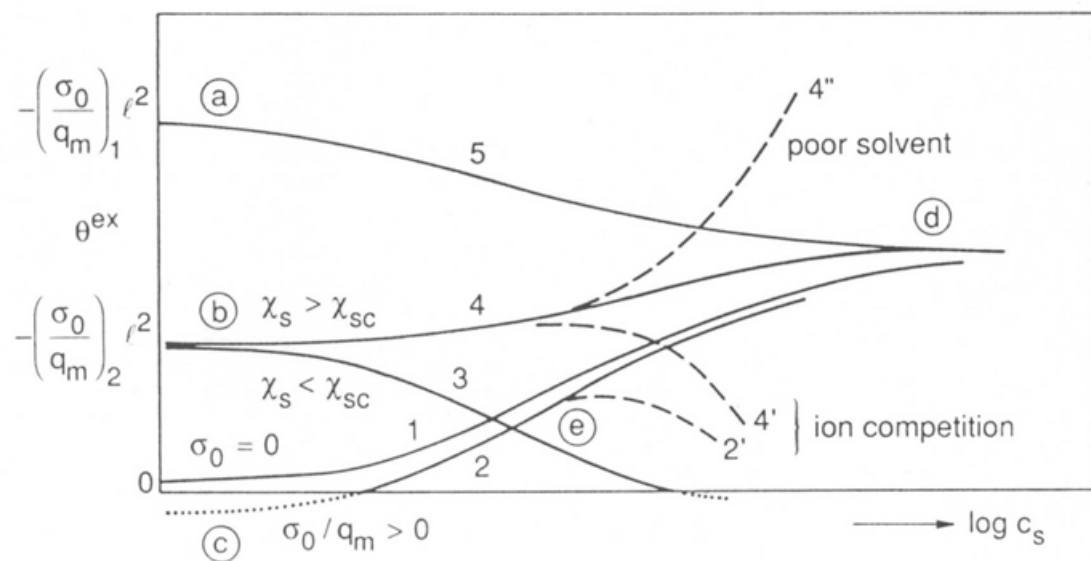


Figura 2.11. Esquema general de la adsorción de polielectrolitos. Se grafica la cantidad adsorbida como una función de la concentración de la sal (C_s). Donde: q_m son las cargas del polímero, σ_0 es la densidad de carga de la superficie, χ_s es el parámetro de energía de adsorción y χ_{sc} es el parámetro de energía de adsorción crítico (Fuente: Fler y col. 1993).

Cuando un polielectrolito de densidad de carga media o alta se encuentra disuelto en agua deionizada se encuentra totalmente extendido, de manera de minimizar la repulsión entre las cargas de la cadena. Cuando aumenta la fuerza iónica del medio por agregado de un electrolito, se vuelve más flexible. Esto se debe a que las cargas comienzan a “apantallarse” (*screening*), generando menos repulsión y el polielectrolito toma una conformación mas enrollada (**Figura 2.12**). Cuando el polielectrolito se encuentra más flexible, puede acceder más fácilmente a los grupos ácidos localizados sobre las fibras celulósicas, y además puede llegar a adsorberse dentro de la pared celular de las fibras (**Figura 2.13**), produciendo una mayor adsorción. Cuando posee una conformación más extendida y rígida se adsorbe una cantidad acotada, formando una capa fina. Cuando el polímero tiene mayor flexibilidad, más cadenas pueden adsorberse y la capa resulta de mayor espesor.

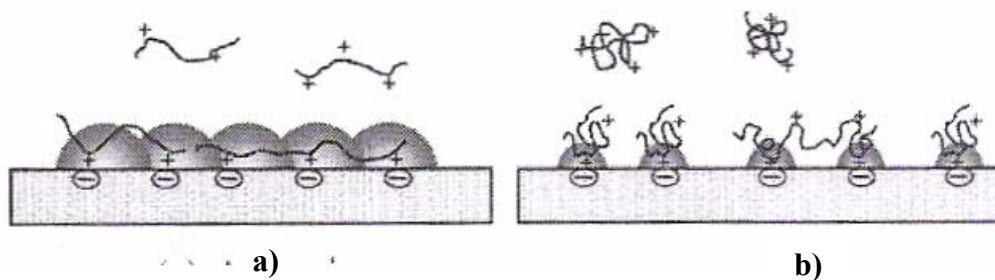


Figura 2.12. Esquema de adsorción de pDADMAC **a)** baja fuerza iónica **b)** alta fuerza iónica
(Fuente: Horvath y col. 2006).

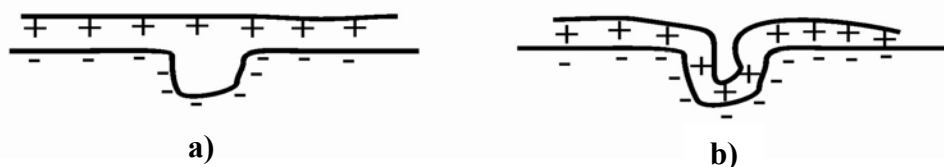


Figura 2.13. Esquema que representa el efecto de la fuerza iónica sobre las posibilidades de adsorción de un polielectrolito sobre una superficie porosa. **a)** baja fuerza iónica **b)** alta fuerza iónica.

Sin embargo, si la fuerza iónica del medio es muy alta y solo existe electrosorción pura, la cantidad adsorbida comienza a disminuir, debido a que la atracción electrostática

entre los grupos negativos de las fibras y los grupos positivos del polielectrolito son reducidos por el “apantallamiento” (van de Ven 2000) (**Figura 2.14**).

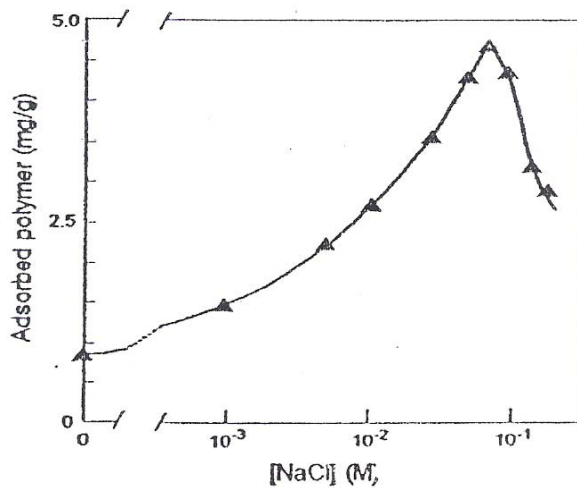


Figura 2.14. Adsorción de pDADMAC de alto peso molecular sobre pulpa *kraft* blanqueada en función de la concentración de NaCl. Adición inicial de polímero: 5 mg/g, pH: 6,5 (*Fuente:* van de Ven 2000).

De lo anterior surge que existe un rango óptimo de fuerza iónica para lograr la adsorción de los polielectrolitos que dependen de las características de éste y de la superficie. Dependiendo de la cantidad de polielectrolito adsorbido y las condiciones del medio líquido, las propiedades del papel obtenido pueden ser marcadamente diferentes.

b) Efecto de la densidad de carga

Existe una densidad de carga del polielectrolito catiónico óptima, para la cual se obtiene una máxima adsorción sobre las fibras celulósicas. Eklund y Lindström (1991), mostraron el efecto de la densidad de carga sobre la adsorción de un polielectrolito catiónico de baja densidad de carga (**Figura 2.15**). Se observa que al aumentar su cationicidad crece la cantidad adsorbida por aumento de la atracción electrostática, hasta llegar a un máximo de adsorción. Luego comienza a disminuir debido a que las cargas del polímero exceden las cargas de la fibra. Este efecto se suma además al hecho de que a alta densidad de carga, el polímero pierde flexibilidad y accede a menos cargas de las fibras.

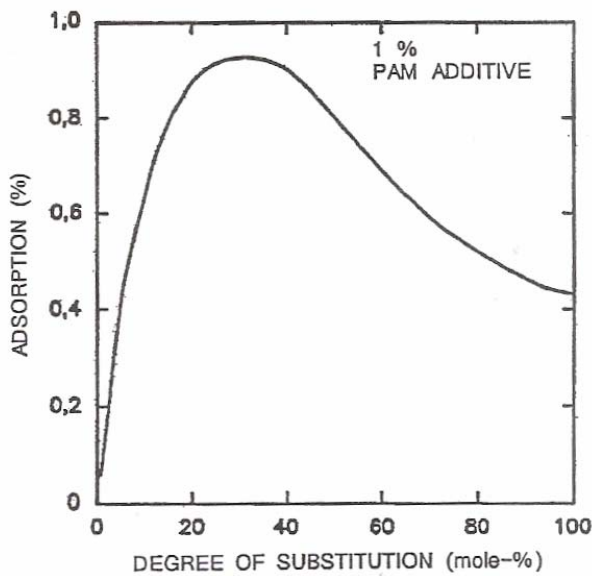


Figura 2.15. Efecto de la densidad de carga de la poliacrilamida catiónica (PAM) sobre la adsorción en pulpas *kraft* blanqueadas. (Fuente: Eklund y Lindström 1991).

La cantidad adsorbida de un polielectrolito aumenta proporcionalmente al aumento de la densidad de carga de la superficie (van de Steeg y col. 1992).

c) Efecto de la masa molecular

Un polímero de muy baja masa molecular, además de adsorberse en la superficie de las fibras, puede acceder y adsorberse en los poros interiores de la pared celulósica. Masas moleculares medias y altas pueden acceder a los poros de las fibras solo si el polielectrolito tiene la suficiente flexibilidad dada por una reducida densidad de carga y/o una alta fuerza iónica en el medio.

van de Ven (2000) mostró que para polielectrolitos con estructuras lineales altamente cargadas, como el pDADMAC de alta masa molecular, la adsorción tiene lugar solo en los macroporos y en la superficie externa de las fibras químicas delignificadas. No obstante, con menor masa molecular del polielectrolito (menor a 10 KDa) se incrementa el número de cargas accesibles para el polielectrolito, y se logra adsorber en los microporos de la pared celulósica.

La **Figura 2.16** muestra la adsorción de dos pDADMAC de distintas masas moleculares sobre pulpa *kraft* blanqueadas carboximetiladas. Se observa claramente una mayor cantidad adsorbida cuando la masa molecular fue baja, debido en este caso, a una notoria adsorción dentro de la pared de las fibras (Horvath y col. 2006).

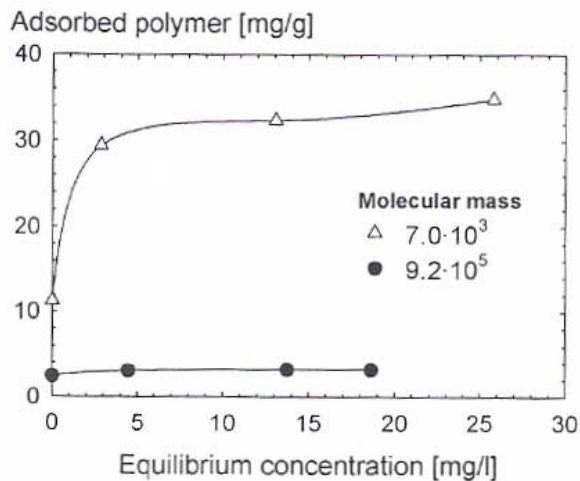


Figura 2.16. Isotermas de adsorción determinadas por titulación polielectrolítica de pDADMAC con distintas masas moleculares (7 kDa y 920 kDa) sobre pulpa *kraft* carboximetilada, (Fuente: Horvath y col. 2006).

Por otro lado, Gimåker y Wågberg (2009) mostraron por microscopía confocal de fluorescencia que la adsorción de PAH de baja masa molecular (15 kDa), a una alta fuerza iónica (0,1 M de NaCl) y con largos tiempos de adsorción (24 horas) tiene lugar en el interior de la pared de las fibras.

d) Difusión de polielectrolitos en la pared de las fibras

La difusión de un polímero en superficies porosas es a través de gradiente de concentración, pero además, las cargas aniónicas que se encuentran en los poros de las fibras actúan como fuerzas impulsoras para adsorber el polielectrolito catiónico (Horvath y col. 2008). Esta difusión puede ser obstaculizada por impedimentos estéricos (masa molecular del polielectrolito) y electrostáticos.

Kabanov y col. (1989) sugirieron dos mecanismos para explicar el proceso de difusión de un polielectrolito en los poros de la pared de las fibras:

a) El primer mecanismo asume que la atracción electrostática entre el polielectrolito con las cargas opuestas de los poros de la pared de las fibras es lo suficientemente fuerte como para lograr una difusión. El polielectrolito por lo tanto podría difundir a través de una capa previamente adsorbida y fijarse luego en la primera carga disponible en los poros. Horvath y col. (2008) analizaron por microscopía de fluorescencia la adsorción de dextran catiónico y copolímeros de pDADMAC y acrilamidas, y concluyeron que la difusión de los polielectrolitos fue por este mecanismo.

b) El segundo mecanismo propuesto es el llamado “*relay race*”, en el cual el polielectrolito primero se adsorbe en la superficie de la fibra y luego rept a los poros de las fibras. Van de Ven (2000) sugiere que polielectrolitos catiónicos de alta masa molecular pueden entrar por este mecanismo.

Para evaluar el proceso de difusión de un polielectrolito se puede calcular la flexibilidad del polielectrolito a través de la longitud de persistencia “*length persistence*” (L_p) de la siguiente manera (Dautzenberg y col. 1994):

$$L_p = L_{p0} + L_{pe} \quad (2.1)$$

Donde:

L_{p0} : Longitud de persistencia intrínseca

L_{pe} : Longitud de persistencia electrostática (que depende de la fuerza iónica del medio y de la densidad de carga del polielectrolito).

Al aumentar la fuerza iónica y disminuir la densidad de carga, disminuye la longitud de persistencia electrostática (L_{pe}), y por lo tanto disminuye la longitud de persistencia (L_p) haciendo a la cadena del polielectrolito más flexible.

Una mayor flexibilidad de la cadena le permite moverse más libremente al polielectrolito en el interior confinado de los poros, lo cual permite una difusión efectiva (D_{eff}) más rápida.

Según Horvath y col. (2008) la flexibilidad de un polielectrolito influye más que el radio hidrodinámico del mismo, en la difusión en los poros de la pared celular. La **Figura 2.17** muestra el efecto de la longitud de persistencia en función del coeficiente de difusión del polielectrolito, según su determinación por medidas de microscopía fluorescente de la pared fibrosa para distintos polielectrolitos. Puede observarse que el coeficiente efectivo de difusión es bajo cuando la longitud de persistencia es alta.

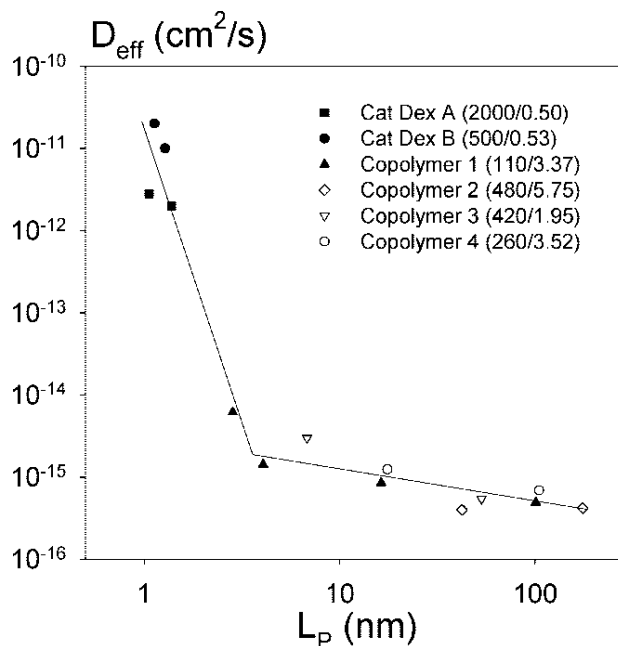


Figura 2.17. Efecto de la longitud de persistencia (L_P) sobre el coeficiente de difusión (D_{eff}) del dextran catiónico y de copolímeros de Acrilamidas y pDADMAC (p(AM-co-DADMAC)) en la pared de la fibra a varias concentraciones de electrolito.

En los paréntesis se indican la masa molecular en KDa, y la densidad de carga en meq/g de los polielectrolitos (*Fuente:* Horvath y col. 2008).

En el capítulo 4 de esta Tesis se analiza por microscopía de fluorescencia si el polielectrolito catiónico de alta densidad de carga utilizado (PAH), con una masa molecular y fuerza iónica media, puede adsorberse en el interior de los poros de la pared celular de las fibras, o solo se adsorbe superficialmente.

2.6. PÉRDIDAS DE LAS PROPIEDADES DE FIBRAS KRAFT RECICLADAS

El reciclado de fibras celulósicas incluye los siguientes procesos: humectación, desintegración, prensado y secado del material. A nivel industrial se aplica un refinado mecánico y se agregan aditivos que hacen más complejo el proceso.

En el ciclo de uso de una fibra celulósica se producen distintos cambios físicos y químicos que se detallan a continuación.

2.6.1. Cambios Físicos:

Diversos autores han mostrado que la pérdida de la flexibilidad en húmedo y la inactivación superficial de las fibras recicladas producen una pérdida de las propiedades de resistencia del papel reciclado (Nazhad y Paszner 1994; Gurnagul y col. 2001). En la actualidad se encuentra en discusión cuál de estos factores es el más importante (Nazhad 2005).

La pérdida de flexibilidad en húmedo de las fibras recicladas, “*hornification*” (cornificación) o rigidización de las fibras químicas, fue un concepto introducido por Jayme (1944). Se puede detectar por la variación porcentual del valor de retención de agua (*water retention value*) (Ackermann y col. 2000):

$$\text{Cornificación} = 100 * \left(\frac{WRV_0 - WRV_1}{WRV_0} \right) \quad (2.2)$$

Donde:

WRV_0 : Valor de retención de agua inicial.

WRV_1 : Valor de retención de agua posterior al reciclado.

Esta disminución en el valor de retención de agua o pérdida de “*swelling*”, se debe a que los poros de la pared de las fibras se cierran en el secado, y no tienen la capacidad de volver a abrirse cuando las fibras son rehidratadas (Nazhad y Paszner 1994).

La disminución de la flexibilidad de las fibras conduce a una menor conformabilidad de las fibras, reduciéndose así el área de enlace relativa (RBA), la densidad de la hoja formada, y por lo tanto la resistencia del papel reciclado (Ellis y Sedlacheck 1993; Cao y col. 1999).

El número de ciclos de reciclado aumenta la intensidad de la cornificación, pero los primeros ciclos son los más influyentes, luego alcanzan valores asintóticos. En pulpas

químicas se observa una disminución de propiedades como la resistencia a la tracción, al reventamiento, a la compresión y densidad de la hoja con el aumento del número de ciclos. Sin embargo la resistencia al desgarro, la rigidez y el coeficiente de dispersión de luz aumentan. La pérdida o ganancia de las propiedades de resistencia y ópticas depende marcadamente de la historia de la pulpa (Nazhad y Paszner 1994).

La inactivación superficial de las fibras recicladas es otro efecto que produce una reducción en la resistencia específica de enlace (SBS) entre las fibras. En el secado, muchas fibrillas externas se unen o pegan a la propia fibra, disminuyendo así su posibilidad de formar enlaces (**Figura 2.18**).

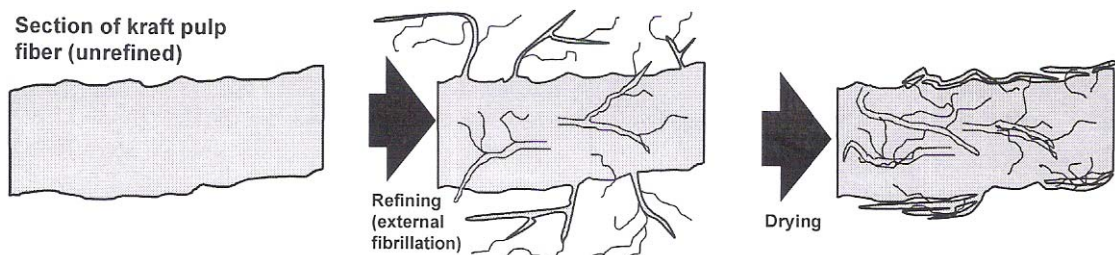


Figura 2.18. Esquema de la fibrilación externa de una fibra *kraft* debido al refinado, y la tendencia de las fibrillas a unirse a la superficie de la fibra como resultado del secado (*Fuente: Hubbe 2007*).

Gurnagul y col. (2001) analizaron la pérdida de resistencia de enlace (*bonding*) de fibras largas *kraft* no blanqueadas por efecto del secado y encontraron que la principal causa es la disminución del SBS y en menor medida es debida a la pérdida del RBA.

Una forma de recuperar las propiedades físicas del papel es a través del refinado, ya que aumenta la fibrilación interna y externa de las fibras y por lo tanto la cantidad de superficies libres. El aumento de la fibrilación interna está asociado con el aumento del RBA. Se produce una delaminación parcial de la pared de las fibras, haciéndola más flexible y conformable, y logrando un aumento en el *swelling* de las fibras. La fibrilación externa está asociada con el SBS, esta fibrilación es muy importante porque son fibrillas que se encuentran muy accesibles y tienen la potencialidad de formar enlaces con otras fibrillas adyacentes. Sin embargo, la desventaja del refinado intenso es que produce muchos

finos, además de quiebres y cortes que disminuyen la longitud de las fibras. La generación de finos reduce la drenabilidad (Fellers y col. 1978), y esto limita la velocidad de máquina en la producción industrial de papel en base a fibra reciclada.

Se observan además, cambios en la morfología de las fibras en el secado. La forma de la sección transversal de las fibras cambia, ya que las fibras celulósicas son más estables en la dirección longitudinal. Hay una disminución del espesor de pared y el área transversal de las fibras, los lúmenes de las fibras sufren un colapso y se observan cambios como enrulado (*curl*) y quiebres (*kink*).

Se observan quiebres en las fibras recicladas que pueden afectar a la resistencia a la compresión y la estabilidad dimensional del papel (Hartler 1995). También se observan microcompresiones, que es la compresión longitudinal que ocurre en la zona de cruzamiento entre fibras, donde el encogimiento transversal de una de ellas fuerza a la otra, que se encuentra unida a su superficie, a encogerse longitudinalmente.

Mocchiutti y col. (2006) compararon el efecto de un secado restringido y un secado libre en pulpas *kraft* de coníferas sin blanquear y concluyeron que el secado libre, sin restricciones, donde las microcompresiones son intensificadas, disminuye claramente las propiedades de resistencia del papel reciclado.

2.6.2. Cambios químicos

Los poros de la pared de las fibras se cierran cuando son secadas y no se vuelven a abrir cuando se humectan nuevamente. Hubbe y col. (2007) adjudican este comportamiento a que al secarse superficies celulósicas adyacentes se forman enlaces puente hidrógeno, y como las superficies de los poros dentro de las paredes celulares de las fibras tienen la misma topografía, la rehidratación es dificultosa.

Back y Klinga (1963) consideraron que se podrían formar enlaces covalentes en los materiales celulósicos que fueron fuertemente calentados.

Fernandez Diniz y col. (2004) plantearon la posibilidad de un entrecruzamiento por formación de lactonas entre los grupos ácidos carboxílicos y grupos hidroxilos cercanos. Sin embargo no explicaron porqué las pulpas químicas de muy bajo rendimiento con pocos grupos carboxílicos sufren una cornificación igualmente irreversible.

Las fuerzas de *van der Waals* también podrían actuar para mantener unidas superficies de celulosas en contacto con otras (Bergström y col. 1999).

Otro efecto en el secado del papel, es la redistribución de materiales derivados de la madera, como ácidos resínicos, ácidos grasos y triglicéridos, hacia la superficie de las fibras, pudiendo inhibir la formación del enlace interfibrilar posterior. Se produce un aumento de la hidrofobicidad aumentando la resistencia de las fibras a su hidratación (Nazhad y Paszner 1994).

2.6.3. Cambios del papel reciclado en distintas etapas durante su fabricación

Además del secado y el refino, existen otras etapas en la fabricación del papel reciclado que influyen en sus propiedades de resistencia.

En la etapa de destintado, si existe, se reducen los niveles de tintas, *stickies*, y suciedades, etc., pero se podría esperar que algunos químicos utilizados aún permanezcan en las fibras recicladas (ácidos grasos, surfactantes no iónicos, dispersantes). La tintas hidrofóbicas que permanecen unidas a las fibras disminuyen la energía superficial (Etzler y col. 1995) y los recubrimientos usados para mejorar la calidad de impresión tienen un efecto importante en el aumento de la demanda catiónica.

En la etapa de prensado en húmedo necesario en la fabricación del papel, disminuye el *swelling* posterior de las fibras rehumectadas. Esto se debe a la formación irreversible de enlaces puentes hidrógenos en los poros de la pared celular de las fibras. Se produce un cerramiento mecánico de estos poros por la fuerza aplicada.

En el calandrado, Götsching y Stürmer (1978) observaron que la presión mecánica bajo temperatura para alisar el papel hace que las fibras tiendan a hincharse menos en el repulpado.

El papel reciclado contiene fibras con un amplio rango de edades. Kato y Cameron (1999) propusieron que durante el almacenamiento, ocurre una fragilización del papel en el tiempo atribuido al aumento de entrecruzamiento de las cadenas de carbohidratos y a la formación de enlaces hidrógenos conduciendo a un aumento de la cristalinidad.

2.6.4. Alternativas para la recuperación de propiedades

La pérdida de conformabilidad de las fibras recicladas es difícil de revertir. El refino mecánico como se mencionó tiene limitaciones, y por su parte, la resistencia específica de enlace presenta alternativas de mejora. Por esta razón, aditivos químicos de resistencia del papel son frecuentemente usados. En esta Tesis se analizan las mejoras que se pueden lograr por uso de polímeros catiónicos con grupos amina y polímeros aniónicos naturales.

2.7. REQUERIMIENTOS DEL CARTÓN CORRUGADO

Una importante cantidad de fibras recicladas se utiliza para la producción de papeles destinados a la fabricación de cartón corrugado. Éstos están constituidos por papel *tapa (liner)* y papel *onda (Figura 2.19)*.

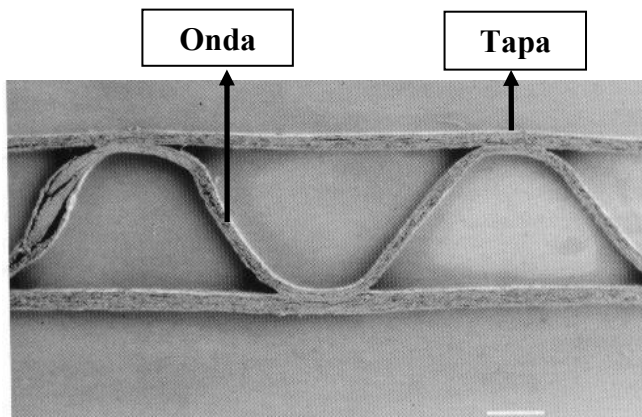


Figura 2.19. Microscopía electrónica un cartón corrugado.

(Fuente: Williams G.J. y Drumond J.G. JPPS 26(5)2000; publicación autorizada por PAPTAC). El guión indica 100 μm .

El papel *tapa* generalmente está formado por una capa externa de mejor apariencia, que puede ser blanca y una o más capas internas. Su gramaje está entre 105 a 350 g/m^2 . Entre estos papeles se distingue el “*kraft liner*” con alto porcentaje de pulpa virgen (más de 80%) y el “*test liner*” fabricado con fibras recicladas. Las pulpas vírgenes típicas utilizadas para producir papel *tapa* marrón son pulpas *kraft* de coníferas no blanqueadas que generalmente tienen un 13-15% de lignina en pulpa (rendimiento de pulpado *kraft* de aprox. 72%) (Rydholm 1965).

Para la conversión de estos papeles en cartón corrugado se requieren propiedades mecánicas como su resistencia a la tracción y resistencia a la delaminación.

Para su función, las propiedades de resistencia más importantes del papel *tapa* son la resistencia a la tracción (o reventamiento), la energía absorbida en el ensayo de tracción (TEA) y la resistencia a la compresión en dirección trasversal del papel. Esta última medida como resistencia a la compresión de canto del anillo (*Ring Crush Test*, RCT) y/o resistencia a la compresión de columna corta (*Short Compression Test*, SCT).

Los papeles *tapa* además pueden tener otros requerimientos, como por ejemplo el límite de porosidad, debido a que deben responder adecuadamente en las operaciones neumáticas de uso de las cajas de cartón corrugado y requerimiento de baja rugosidad ya que, tanto el *tapa* blanco como el marrón, son muchas veces impresos (Zanuttini 2008).

El papel *onda* en la formación del cartón se corruga en caliente y se adhiere entre los dos papeles *tapa*. Tiene la función de mantener la separación entre estos papeles y darle así rigidez a la estructura formada y, por otro lado, soportar las cargas a la compresión.

La resistencia a la compresión de la onda, *Concora Medium Test* (CMT), es la propiedad más importante. Esta depende de la rigidez del papel y del comportamiento del papel en la operación de corrugado. Interesa también la resistencia a la compresión de canto de la onda (*Corrugating Compression Test*, CCT) ya que es el esfuerzo que soporta en las paredes laterales de la caja de cartón corrugado. El rango de gramaje del papel *onda* es de 112-180 g/m².

2.8. FIBRA RECICLADA UTILIZADA EN ESTA TESIS

Si bien la producción del papel *tapa* y el papel *onda* de reciclado, constituyen la principal materia prima para las cajas de cartón corrugado usadas (*old corrugated containers*, OCC), (Kiviranta 2000), el papel reciclado a escala industrial contiene normalmente una mezcla de fibras de distintas especies, de distintos procesos de fabricación y distintos materiales no fibrosos como encolantes, tintas, adhesivos, etc. A nivel de laboratorio o a escala piloto es difícil simular una pulpa con estas características para evaluar el efecto de las posibles mejoras de las fibras recicladas, por lo tanto en esta Tesis se recurre a papel *tapa* de coníferas producido industrialmente a partir de una especie definida de materia prima y con la menor contaminación posible. Esta materia prima se somete a procesos de humectación, desintegración y remoción de la fracción de finos.

C

A

P

Í

T

U

L

O

3

MÉTODOS GENERALES

En este capítulo se detallan los métodos generales utilizados en los distintos capítulos de esta Tesis.

3.1. DETERMINACIONES SOBRE LA PULPA

3.1.1. Materia prima

Se utilizó papel *kraft tapa* industrial obtenido 100% de pulpa *kraft* de conífera virgen nunca secada (empresa Papel Misionero S.A., Argentina) con un nivel de delignificación dado por un número kappa 91,6.

El papel se humectó durante 12 horas y se desintegró en desintegrador estándar por 2 min a una concentración de 15g/L. La pulpa obtenida se humectó adicionalmente por 24 horas y se desintegró nuevamente por 17 min. Luego, se clasificó la pulpa obtenida utilizando el equipo *Bauer McNett* (SCAN M6:69) y se recolectó la fracción fibrosa (las fibras retenidas en malla estándar americana 100 (R100)). Otros autores también utilizaron solo la fracción fibrosa (Lofton y col. 2005), debido a que permite una mayor repetibilidad de los tratamientos. A esta fracción fibrosa se le realizó un lavado ácido siguiendo la metodología indicada en la sección 3.1.2 y luego un intercambio a su forma sodio siguiendo la metodología detallada en la sección 3.1.3.

3.1.2. Intercambio de la pulpa a su forma ácida

La pulpa se colocó en HCl a pH 2,0 durante 30 min al 4% de consistencia. Luego se concentró por centrifugación y se lavó con agua destilada hasta pH 4,5-5,0. Se centrifugó nuevamente, se dispersó y se almacenó a 4°C hasta su uso. El objetivo de esta etapa es remover los iones metálicos para preservar la pulpa y para pasar los grupos ácidos carboxílicos presentes en la pulpa a su forma ácida.

3.1.3. Intercambio de la pulpa a su forma sodio

La pulpa en forma ácida se colocó en 0,01N NaHCO₃ al 1,2% de consistencia, se ajustó el pH de la suspensión a 9,0 con una solución de 2g/L NaOH, y se dejó bajo estas condiciones durante 30 min. En esta etapa se produce el intercambio de iones H⁺ de los grupos ácidos carboxílicos presentes en la pulpa por iones Na⁺. Luego, se filtró la pulpa en bolsa de tela y se concentró por centrifugación. Luego se diluyó a una consistencia del 2% con agua destilada, se ajustó el pH a 7,5 con HCl y se dejó en esas condiciones por 30 min. Se controló que la conductividad sea menor a 1 mS/cm. Se concentró por centrifugación, se desintegró y se almacenó a 4°C hasta su uso.

Cuando se trabajó con pulpa con finos, entre los lavados se filtró por un Büchner conteniendo un tejido textil y recirculando el filtrado por la mata de fibras para retener los finos.

En los capítulos 4, 5A y 5B se utilizó esta pulpa en forma sodio para adsorber los distintos polielectrolitos: PAH, PVAm, xilano y lignosulfonato.

3.1.4. Determinación de grupos ácidos superficiales por adsorción polielectrolítica

Para cuantificar el contenido y/o accesibilidad de los grupos ácidos superficiales de las fibras, se usó la técnica de la adsorción de un polielectrolito catiónico de alta masa molecular y alta densidad de carga.

Se agregaron 0,5 g secos de pulpa húmeda en forma sodio a 100 mL de soluciones del cloruro de polidimetildialilamonio (pDADMAC) de distintas concentraciones, con una fuerza iónica de 0,01N de NaCl. Las suspensiones se agitaron por 30 min en un baño a 25°C. Luego se filtró y se determinó en el filtrado la concentración del polielectrolito catiónico no adsorbido mediante la titulación polielectrolítica espectrofotométrica (Winter y col. 1986, Peng y Johansson 1996, Mocchiutti y Zanuttini 2007) detallada en la sección 3.2.1.a. Se construyó la isoterma de adsorción (adsorción específica, $\mu\text{eq pDADMAC/g}$

pulpa seca, en función de la cantidad de polielectrolito en equilibrio, $\mu\text{eq/ml}$) y se determinó la cantidad adsorbida estequiométricamente utilizando la ecuación que Mocchiutti y Zanuttini (2005) propusieron para el análisis de las gráficas de adsorción que considera la adsorción estequiométrica además de la adsorción parcial que compite con ella. La **Figura 3.1** muestra una curva de titulación típica.

La expresión del modelo es:

$$\frac{M}{Mm} = \frac{r \cdot x}{(1 - x) \cdot (1 - x + r \cdot x)} \quad (3.1)$$

Donde:

$x = (c/a)$: concentración del polielectrolito relativa al parámetro “a”.

a : concentración de saturación del polímero en el medio líquido (valor característico del polímero).

c : cantidad de polielectrolito en equilibrio en el medio líquido ($\mu\text{eq/ml}$).

r : relación entre energías de adsorción estequiométrica y adsorción parcial. Es un indicativo de la afinidad entre la superficie de la fibra y el polímero.

M : masa específica adsorbida sobre fibras, ($\mu\text{eq polielectrolito/g fibra}$).

Mm : masa específica correspondiente a la adsorción estequiométrica asociable a la carga superficial ($\mu\text{eq polielectrolito/g fibra}$).

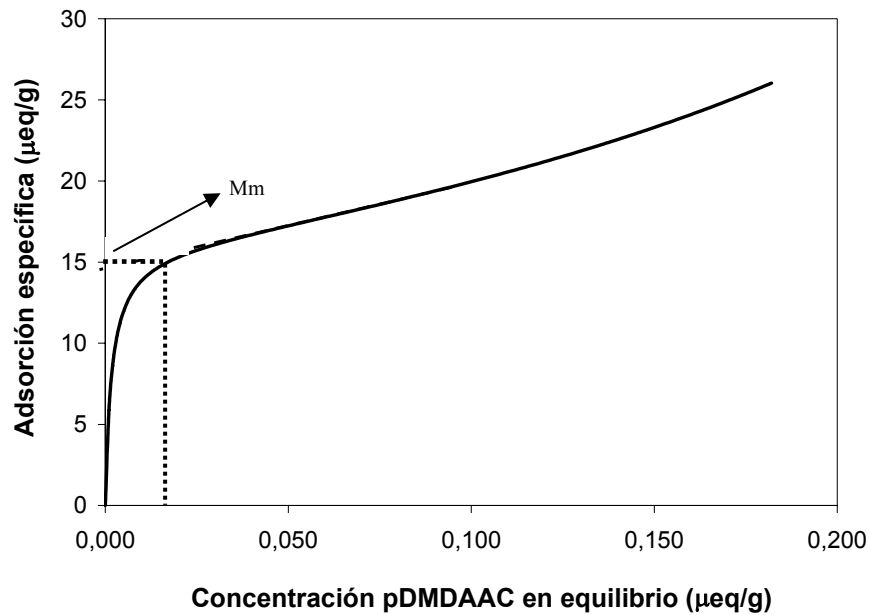


Figura 3.1. Isotherma de adsorción típica de polielectrolitos de alta masa molecular y alta densidad de carga como el pDADMAC.

3.1.5. Determinación de los grupos ácidos totales por titulación conductimétrica

En una pulpa *kraft* no blanqueada se pueden encontrar los siguientes grupos ácidos: los ácidos 4-*O*-metilglucurónicos presentes en los xilanos de las hemicelulosas remanentes que son transformados en alta proporción a ácidos hexenurónicos en el pulpado *kraft* (Buchert y col. 1997), los ácidos carboxílicos que provienen de la reacción de *peeling* que se produce durante el pulpado (Laine y col. 1996), y los ácidos carboxílicos de la lignina remanente.

El método de titulación conductimétrica para determinar los grupos ácidos totales de la pulpa, fue propuesto inicialmente por Katz y col. (1984), y luego fue modificado por Lloyd y Horne (1993). Estos últimos propusieron el reemplazo del NaOH utilizado como titulante por el NaHCO₃, ya que mostraron que, para pulpas *kraft*, la diferencia en los resultados de las titulaciones utilizando los dos titulantes (NaOH y NaHCO₃) aumenta cuando se incrementa la cantidad de lignina en la pulpa. Esto se atribuye a que cuando se utiliza NaOH, los grupos hidroxilos fenólicos de la lignina, podrían ionizarse parcialmente

y cuantificarse erróneamente como grupos ácidos carboxílicos, debido a los altos pH (aproximadamente 11,0) alcanzados al final de la titulación.

Para la determinación de grupos ácidos totales se utilizó la pulpa en forma sodio. Inicialmente, se colocó dos veces sucesivas en 0,1N HCl durante 45 min, produciéndose un intercambio de la pulpa de forma sodio a forma ácida. Luego, se lavó la pulpa con agua deionizada hasta una conductividad en el filtrado menor a 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

En un vaso cerrado se colocaron 3,0 g de pulpa en 450 mL de 0,001N NaCl, con agitación y atmósfera de nitrógeno. Se tituló con 0,1M NaHCO₃. Para cada punto de la titulación se agregó 0,2 mL de titulante y se esperó 5 min hasta alcanzar el equilibrio, se detuvo la agitación y se midió la conductividad de la solución, utilizando un termo/conductímetro marca INOLAB. Se graficó luego la conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) en función de los mL de NaHCO₃ agregados. La **Figura 3.2** muestra una curva de titulación conductimétrica típica.

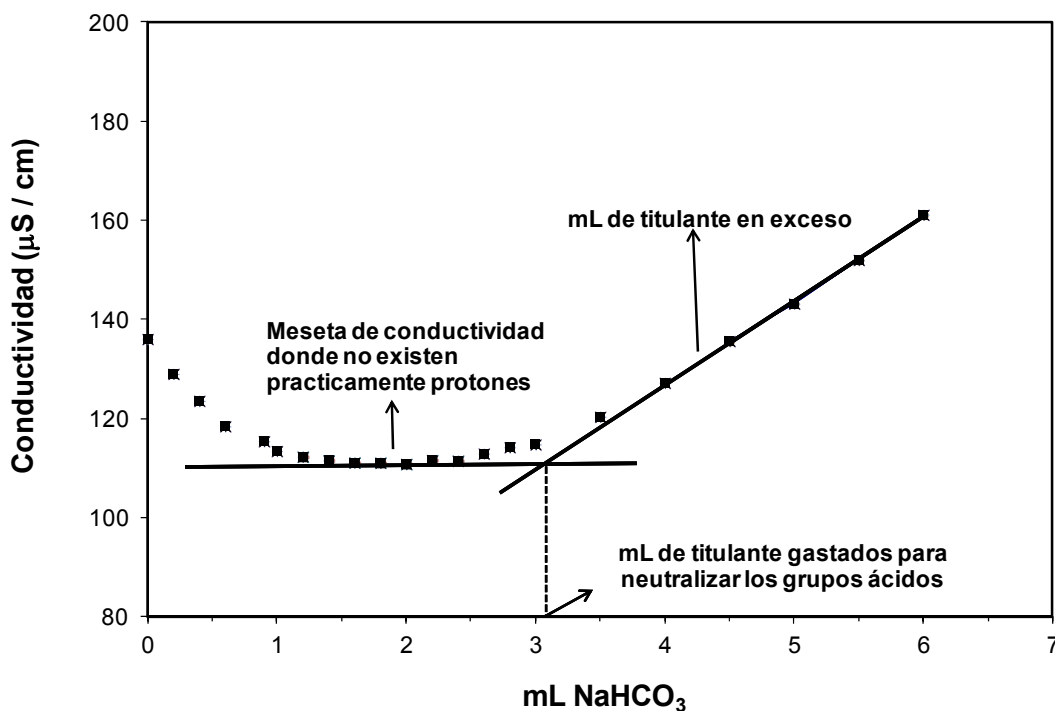


Figura 3.2. Curva de titulación conductimétrica típica de pulpas *kraft*. El punto de intersección entre las líneas de la meseta y la determinada por los mL en exceso corresponde a los mL de titulante utilizados para neutralizar los grupos ácidos de la pulpa.

3.1.6. Extractivos

Se determinó la cantidad de extractivos de la pulpa utilizando como solvente acetona según la Norma Tappi T 280 pm-99.

Se realizaron 24 extracciones utilizando un extractor Soxhlet sobre 3 g de pulpa. Luego se evaporó el solvente en un rotavapor bajo vacío a 63 °C, se secó el residuo sólido en estufa a 100-105°C y se pesó el residuo seco. Se calculó el porcentaje con respecto a la masa original de pulpa seca.

Para la determinación de lignina total se utilizó esta pulpa libre de extractivos.

3.1.7. Lignina total

Se aplicó el Reporte Técnico NREL/TP 510-42618 “*Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*”, el cual es mas sencillo y más rápido que el método Klason tradicional (Norma Tappi 222-om 02). A 300 mg de pulpa libre de extractivos se le agregó 3 mL de ácido sulfúrico al 72 % (p/p) en un tubo de ensayo para hidrolizar los carbohidratos. Luego, se colocaron los tubos en un baño termostatzado a 30 ± 3 °C por 60 ± 5 minutos, agitando continuamente. Una vez finalizado, se diluyó la concentración del ácido hasta un 4 % (p/p) por adición de 84 mL de agua deionizada. Esta solución se colocó en un autoclave a 121°C por 1 hora. El residuo sólido (lignina _{insoluble}) se filtró con una membrana de fibra de vidrio de 0,45 µm de tamaño de poro de peso conocido y se secó en estufa hasta pesada constante. El filtrado se utilizó para determinar el % lignina _{soluble}.

Además, se realizó una muestra de pulpa de la misma manera para determinar cenizas en el residuo sólido, pero se filtró con un filtro de papel y luego se colocó en una mufla a 575 ± 25 °C por 2 horas. El % lignina _{insoluble} se corrigió por el valor de cenizas obtenido.

Para determinar la lignina soluble se utilizó el filtrado anterior y se midió a 205 nm, utilizando agua deionizada como blanco. Luego considerando la absorptividad de la lignina de $110 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ se determinó la lignina soluble.

Para calcular el porcentaje de lignina total libre de extractivos se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Lignina total} = (\% \text{ Lignina insoluble} + \% \text{ lignina soluble}) * (100 - \% \text{ extractivos})/100$$

3.1.8. Valor de retención de agua porcentual: WRV

Para determinar el valor porcentual de retención de agua de las fibras, se concentró por centrifugación por 30 min una muestra de 1,0 g de pulpa previamente humectada. Se eliminó el agua libre, y se determinó la cantidad de agua embebida, que es el agua que se encuentra ligada a la pared de las fibras, utilizando la siguiente ecuación:

$$WRV \% = \frac{(g \text{ pulpa centrifugada} - g \text{ pulpa seca})}{g \text{ pulpa seca}} \cdot 100 = \frac{g \text{ agua retenida}}{100 g \text{ pulpa seca}} \quad (3.2)$$

En esta Tesis, se determinó el WRV a partir de las suspensiones de las fibras preparadas con los distintos tratamientos con polielectrolitos para formar las hojas de ensayos.

La pulpa se dividió en tres fracciones iguales, de 1,0 g de fibra cada una, se filtró en un dispositivo de WRV con un filtro de vidrio poroso N° 2. Se centrifugaron durante 30 min a 1750 g. Luego se pesó la pulpa centrifugada, se llevó a estufa por $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y se pesó nuevamente al día siguiente para obtener el peso de la pulpa seca.

3.1.9. Clasificación por longitud de fibras

Para clasificar la pulpa según su longitud se utilizó el equipo *Bauer McNett* aplicando la técnica SCAN M6:69. El equipo consiste de cuatro tanques con agitación

puestos en forma de cascada, donde circula agua de manera continua, cada uno de los tanques posee mallas de distintos tamaños en forma vertical. Se colocaron 10 gramos de pulpa en el primer tanque y se clasificó por 15 min. Se utilizaron las mallas estándares americanas 30; 50; 100. Los finos se desecharon.

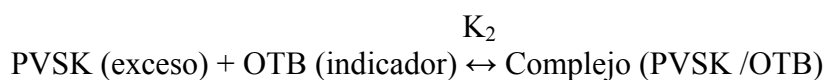
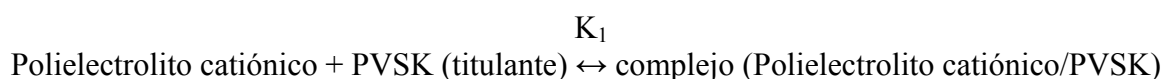
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIELECTROLITOS

3.2.1. Determinación de la concentración de PAH y PVAm

a) Titulación polielectrolítica utilizando medidas espectrofotométricas.

Para determinar la concentración de polielectrolitos catiónicos se utilizó la titulación polielectrolítica directa. Esta técnica está basada en la formación de complejos entre dos polielectrolitos de alta densidad de carga y opuesta, y es generalmente, aunque no siempre, estequiométrica o 1:1 (Terayama 1952; Eklund y Lindstrom 1991). Consiste en agregar a las soluciones de polielectrolitos, un indicador catiónico y utilizar como titulante un polielectrolito aniónico de concentración conocida. Cuando hay un exceso del titulante, el indicador reacciona con éste y cambia su color.

Los equilibrios durante la titulación son:



Donde:

$$K_1 \gg K_2$$

PVSK: polivinilsulfato de potasio

OTB: azul de *o*-toluidina

La detección visual del punto final de la titulación es dificultosa. Este cambio puede observarse mejor a través de medidas de absorbancia con determinaciones espectrofotométricas.

En esta Tesis las titulaciones polielectrolíticas espectrofotométricas se llevaron a cabo en un sistema como se muestra en la **Figura 3.3** y de acuerdo con Mocchiutti y Zanuttini (2007). En un vaso de precipitado se colocó 100 mL del polielectrolito catiónico (PAH o PVAm) cuya concentración o carga se deseó determinar, y 3 mL del indicador: (OTB), suministrado por ICN Biomedical, con una concentración 1 mN en 0,1% de surfactante Tween 20. El surfactante cumple la función de evitar deposiciones del indicador sobre las superficies cuando se acompleja con el titulante (Rice y Roeraade 2003). Cada 30 segundos y bajo agitación se agregó el titulante (PVSK) desde una microbureta. Usando una bomba peristáltica en un circuito cerrado, la muestra se forzó a pasar a través de una celda de flujo de cuarzo en el espectrofotómetro (CECIL 3055) donde se midió la absorbancia de la solución a 628 nm. Con esta información se construyeron las curvas de titulación $\mu\text{eq OTB libre} / \mu\text{eq OTB inicial vs. mL de PVSK agregados}$. El punto de equivalencia se tomó en el inicio de la caída de la absorbancia.

La normalidad del PVSK se chequeó permanentemente con cloruro de polidimetildialilamonio (pDADMAC), de acuerdo con la metodología de Rice y Roeraade (2003).

Con esta técnica se determinaron las concentraciones y la densidad de carga del poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH) y de la poli(vinilamina) (PVAm). Estos polielectrolitos tienen una alta densidad de carga y son lineales. Gärdlund y col. (2007) utilizaron esta técnica para determinar la densidad de carga del PAH.

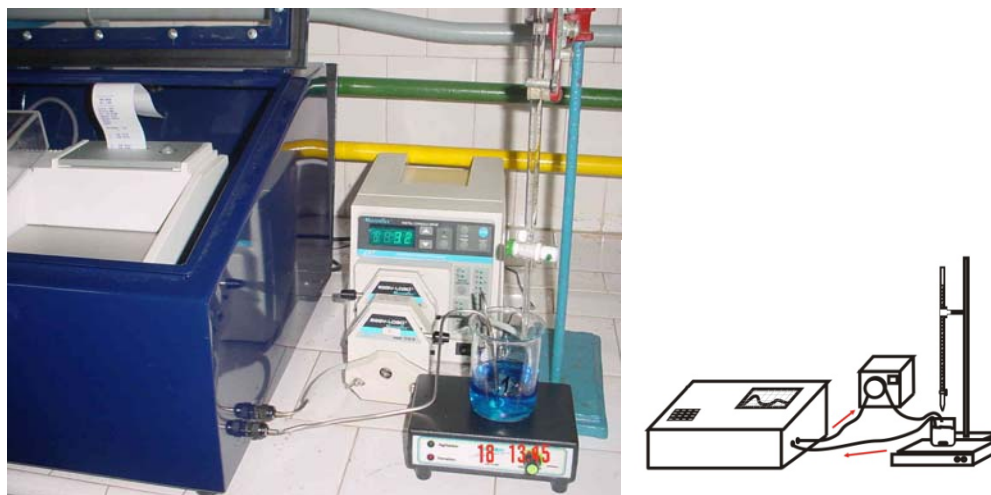


Figura 3.3. Foto y esquema del sistema utilizado para la titulación polielectrolítica espectrofotométrica. El líquido recircula en la celda de cuarzo del espectrofotómetro donde se mide la absorbancia de la solución a medida que el PVSK es agregado (*Fuente: Mocchiutti y Zanuttini 2007*).

b) Titulación con uso del potencial de corriente de flujo, “streaming current detector”

Otra manera de determinar la concentración de polielectrolitos muy utilizado en la industria es con el equipo “streaming current detector”. El principal elemento del equipo es un vaso de teflón cilíndrico dentro del cual se desplaza un pistón con movimiento vertical oscilante a frecuencia constante. El movimiento del pistón causa que la muestra líquida fluya a lo largo de la pared del recipiente. Bajo la acción de fuerzas de *van der Waals* los polielectrolitos u otros transportadores de carga son adsorbidos preferentemente en las paredes del cilindro y del pistón. El flujo dentro del vaso causa que la nube difusa de los contraiones sea desplazada de los transportadores de carga induciendo así un potencial de corriente entre los electrodos. Dos electrodos internos a diferentes alturas sirven para medir ese potencial de corriente.

El equipo utilizado fue el Chemtrac Modelo CCA 3100 (**Figura 3.4**).

En un vaso de precipitado se colocaron 200 mL de una solución de un polímero catiónico en agitación constante, cuya carga o concentración se deseó determinar. A medida que se agregó el titulante (PVSK) desde una microbureta, se anularon las cargas y se redujo el potencial medido. Luego de alcanzarse la neutralidad, el exceso del titulante

provocó que el potencial se invierta gradualmente. El valor cero de potencial es el punto final de la titulación.

Este método se utilizó para determinar la concentración de PAH y compararlo con el método de titulación polielectrolítica con medidas espectrofotométricas.

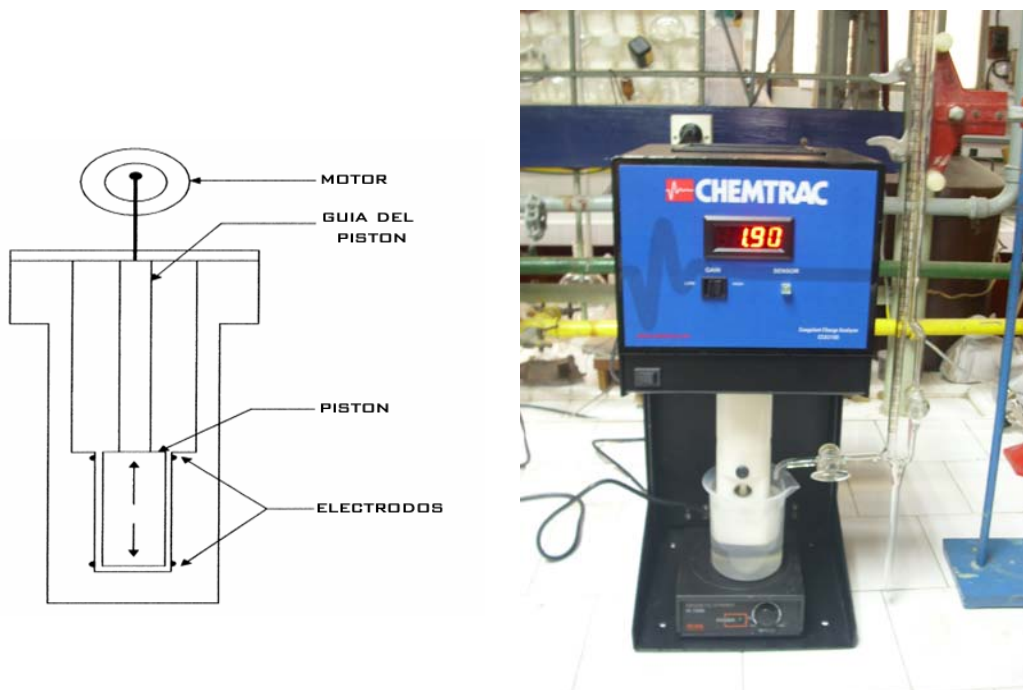


Figura 3.4. Equipo Chemtrac utilizado para medidas de potencial de corriente.

3.2.2. Determinación del porcentaje de azúcares neutros del xilano

Para determinar los azúcares neutros del xilano X-0502 comercial, se analizó una muestra por HPAEC-PAD (cromatografía de alta resolución de intercambio aniónico utilizando un detector de pulso amperométrico) en el departamento de Química Orgánica FCEN-UBA, Buenos Aires, según la metodología detallada a continuación:

Se utilizaron como muestras patrones: D-manosa, D-galactosa y D-xilosa de Sigma Aldrich y D-glucosa de Merck. Los azúcares se secaron en desecador al vacío durante 48 horas. Los testigos secos se pesaron para preparar soluciones de las cuales se realizaron las diluciones necesarias para el análisis. Las soluciones se mantuvieron congeladas a -20°C .

Una muestra de 0,8 mg se disolvió en un volumen de 200 mL con agua Milli-Q y se hidrolizó en ácido trifluoroacético 2N durante 1 h a 121°C en estufa de acuerdo a Mortimer y col. (2010). Se llevó a seco en rota-vapor con sucesivos agregados de agua para eliminar el ácido y finalmente se seca en un sistema de vacío (*savant*). El hidrolizado fue re-disuelto en 200 mL de agua.

El equipo utilizado fue el Dionex DX-300 y las condiciones de trabajo fueron: Columna CarboPac PA-10 (4x250 mm) con pre-columna PA-10 (Dionex).

Fase móvil A: 200 mM de NaOH.

Fase móvil B: agua

Programa isocrático: 8% A y 92% B.

Flujo: 1 mL/min, concentración final: 16 mM de NaOH.

3.2.3. Determinación de la distribución de la masa molecular del xilano

La determinación de la masa molecular del xilano se realizó en la empresa *Lenzing* de Austria, donde se utilizó una cromatografía de exclusión por tamaño, SEC.

Los patrones utilizados fueron: Pullulan-Kit (Showa Denko, Japón), D(+)Glucosa anhidra (Merck), D(+)xilosa (Merck), D(+)celobiosa (Fluka), Celotriosa (Fluka), Celotetrosa (Fluka), Celooctaosa, Celononaosa, Celodecaosa y Dextran 1080 (PSS).

Se pesaron 2,5 mg de éstos, se diluyeron en 2,5 mL de agua y se agitaron. Para la calibración se graficó log MM (masa molecular) en función del tiempo de retención y se realizó una regresión cuadrática.

Las muestras de xilano se diluyeron en la fase móvil, se filtraron y se colocaron en los viales. El software para analizar las muestras fue el PR *calibrer* versión 7.0.

Las condiciones de trabajo fueron:

Solvente o fase móvil: 0,5M de NaOH en agua HPLC, con un flujo de 1 mL/min utilizando una bomba Kontron 420.

Volumen de inyección: 80 μ L de la muestra con un inyector automático (HP 1100).

Columna 2* PSS MCX de 8*300 mm, y pre columna PSS MCX 1000 de 8*50 mm.

Detector de índice de refracción IR (ERC-7511) y un detector UV 430 (262 nm).

Temperatura ambiente.

Tiempo de duración 25 min

3.2.4. Determinación de las concentraciones de las soluciones de xilano

La concentración de xilano en las soluciones fue determinado utilizando el método espectrofotométrico fenol/ ácido sulfúrico propuesto por Hodge y Hofreiter (1962).

Se colocaron en tubos de ensayos, 1 mL de la solución cuya concentración de xilano se deseaba determinar y 1 mL de fenol al 5%(p/v). Luego con un *dispenser* se agregaron rápidamente 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (95,5 – 96,5 %). Se agitaron, se dejaron en reposo 10 min, luego se volvieron a agitar, y se colocaron en un baño a 25- 30°C por 20 min. La generación de color se midió por medidas espectrofotométricas a 480 nm.

Para construir la curva de calibrado se utilizó como patrón xilosa sólida suministrada por Sigma-Aldrich. Esta se secó hasta pesada constante en vacío utilizando cloroformo en ebullición para mantener el sistema a 60°C. Luego, se prepararon las distintas soluciones y se siguió el procedimiento detallado anteriormente.

Para convertir los azúcares a xilano se multiplicó por 0,996 (relación $PM_{\text{monómero del xilano}}/PM_{\text{xilosa}}$).

3.2.5. Determinación de lignosulfonatos disueltos por el método Pearl-Benson

modificado:

Un método para determinar concentraciones de lignosulfonatos en solución fue propuesto por Pearl y Benson (1940), éste fue modificado por Barnes y col. (1963) para mejorar la sensibilidad. El método está basado en una reacción química específica, donde

las unidades fenólicas de la lignina reaccionan con el nitrito de sodio acidificado dando nitrosfenol, el cual sufre un tautomerismo con la adición del álcali, a una quinona intensamente coloreada. Luego se mide la absorbancia de la estructura a 430 nm.

Este método presenta baja especificidad para los fenoles, por lo tanto, impurezas fenólicas podrían ser nitrosadas y contribuir a la lectura de absorbancia. Además, sustancias que contienen nitrógeno y sustancias inorgánicas pueden también reaccionar con ácido nitroso (Felicetta y McCarthy 1963). Sin embargo, en comparación con otros métodos colorimétricos y medidas espectrofotométricas UV, el método de Pearl-Benson es el menos afectado por interferencias de impurezas (Jurkiewicz 1977).

Se realizó una curva de calibrado preparando soluciones de lignosulfonato en agua deionizada a distintas concentraciones. Debido a la falta de LS puro accesible comercialmente, el LS clasificado por ultrafiltración con membranas de 10 kDa y liofilizado fue el utilizado como estándar para construir las curvas de calibrado.

Sobre 50 mL de la muestra se agregó 1 mL de ácido acético al 10% de concentración y 1 mL de nitrito de sodio. Se mezcló y se dejó en 15 min en reposo a 20-25 °C. Luego se agregó 2 mL de hidróxido de amonio 2N y se volvió a mezclar. Se dejó en reposo por 10 min a 20-25 °C. Se midió la absorbancia total (A_T) a 430 nm utilizando como referencia agua destilada. La absorbancia del blanco (A_B) se determinó de la misma manera, excepto que los reactivos se agregaron a la muestra en distinto orden: primero el ácido acético, luego hidróxido de amonio y por último el nitrito de sodio. Finalmente, la absorbancia neta de la muestra se calculó de la diferencia entre $A_s = (A_T - A_B)$.

La concentración de lignina fue calculada por la ecuación de Lambert-Beer donde:

$$C = \frac{A_s}{a \cdot b} \quad (3.3)$$

Donde:

C: concentración de lignina.

a: absorptividad, ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$).

b: longitud que atraviesa el haz de luz (= 1cm).

A_s : absorbancia neta.

3.2.6. Determinación de lignosulfonatos disueltos por espectroscopía UV:

Para determinar la concentración del LS en solución se utilizó la espectroscopía de absorción ultravioleta (UV). Se prepararon soluciones de distintas concentraciones y se midió la absorbancia a 201 y 280 nm.

Debido a la falta de LS puro accesible comercialmente, el LS clasificado y liofilizado fue el utilizado para construir las curvas de calibrado.

3.3. ADSORCIÓN DE POLIELECTROLITOS SOBRE LAS FIBRAS

3.3.1. Construcción de isothermas de adsorción de un polielectrolito catiónico

Para obtener las isothermas de adsorción, muestras de 0,5 g secos de pulpa húmeda en forma sodio se agregaron a 100 mL de distintas concentraciones de un polielectrolito catiónico, (PAH o PVAm), a la fuerza iónica de trabajo y pH 7,5. Las suspensiones obtenidas se agitaron por 30 min en un baño termostaticado a 25°C, se filtraron a través de una malla 200 de acero inoxidable y se lavaron utilizando 200 mL de una solución con la misma fuerza iónica y pH usados en la adsorción, para eliminar los polielectrolitos débilmente unidos a las fibras, similar a lo realizado por Gimåker (2007). Luego se determinó en el filtrado la concentración del polielectrolito catiónico no adsorbido mediante la titulación polielectrolítica espectrofotométrica detallada en la sección 3.2.1.a. Se construyeron así las isothermas de adsorción graficando la adsorción específica (μeq polielectrolito/ g pulpa seca) en función de la concentración del polielectrolito en

equilibrio, ($\mu\text{eq/ml}$). Estas gráficas se ajustaron con la ecuación desarrollada por Mocchiutti y Zanuttini (2005), y se obtuvo el “nivel de saturación” de las fibras (Mm).

3.3.2. Construcción de isothermas de adsorción de un polielectrolito aniónico

Para adsorber el polielectrolito aniónico (xilano o lignosulfonato) como segunda capa, y construir las isothermas, las fibras que fueron tratadas previamente con PAH se agregaron a 100 mL de distintas concentraciones del polielectrolito aniónico, a pH 7,5 y a la fuerza iónica de trabajo correspondiente. La suspensión se agitó por 30 min a 25°C y luego se filtró en la malla 200. El filtrado obtenido se pasó además a través de un filtro de fibra de vidrio (retienen partículas de 0,5 μm) para separar los posibles finos presentes en la pulpa.

La cantidad de xilano adsorbido se determinó indirectamente, midiendo la concentración de xilano en la solución original así como en el filtrado luego de la adsorción, utilizando el método fenol/ ácido sulfúrico detallado en la sección 3.2.4. Cuando se utilizó lignosulfonato como polielectrolito negativo, las concentraciones se determinaron por el método de Pearl-Benson modificado y por el método espectrofotométrico de absorción UV detallado en las secciones 3.2.5 y 3.2.6, respectivamente.

Se construyeron luego las isothermas de adsorción graficando la adsorción específica, ($\text{mg polielectrolito/ g pulpa seca}$), en función de la cantidad de polielectrolito en equilibrio, (mg/mL).

Además, se realizaron isothermas de adsorción del polielectrolito aniónico sobre pulpa no tratada, es decir, sobre la pulpa sin el agregado previo de PAH.

También se realizó un blanco donde se siguió el mismo procedimiento indicado en la sección 3.3.1 y en esta sección, pero sin agregado de polielectrolitos, con el objetivo de cuantificar los azúcares o la lignina disuelta durante el proceso de adsorción.

3.3.3. Determinación de la cantidad de PAH adsorbido sobre fibras por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es muy sensible para el análisis de superficies en una profundidad de 0,5-10 nm, pudiéndose detectar cualquier elemento excepto H. Es particularmente útil para la cuantificación de extractivos (Fardim y col. 2005) o lignina superficial (Li y Reeve 2002).

Para muestras de fibras celulósicas, las mediciones se pueden realizar directamente sobre las hojas de ensayo sin necesidad de preparación previa (Stenius y Laine 1994), debiéndose evitar toda contaminación por contacto manual.

Un espectro de alta resolución típico de fibras celulósicas provenientes de un pulpado termomecánico se muestra en la **Figura 3.5** donde se observan tres zonas que corresponden a los átomos de C, O y de N.

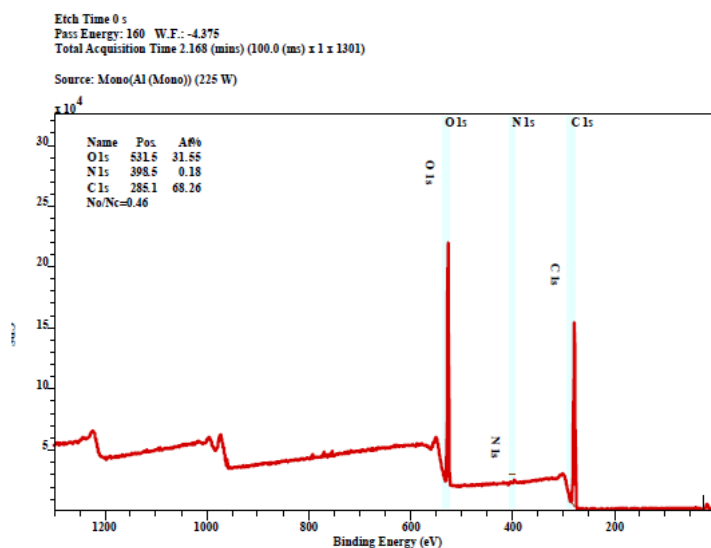


Figura 3.5. Análisis XPS de pulpa termomecánica no tratada (*Fuente:* Montplaisir y col. 2008).

El fito de la curva del pico de C,1s en el espectro a 286 eV (**Figura 3.6**), permite identificar principalmente las bandas que corresponden a:

- C1: átomos de C no enlazados a átomos de O.
- C2: átomos de C enlazados a un átomo de O.

- C3: átomos de C con dos enlaces simples con átomos de O, o un enlace doble con un átomo de O, que variará en función de las cantidades relativas de C1, C2 y C3.

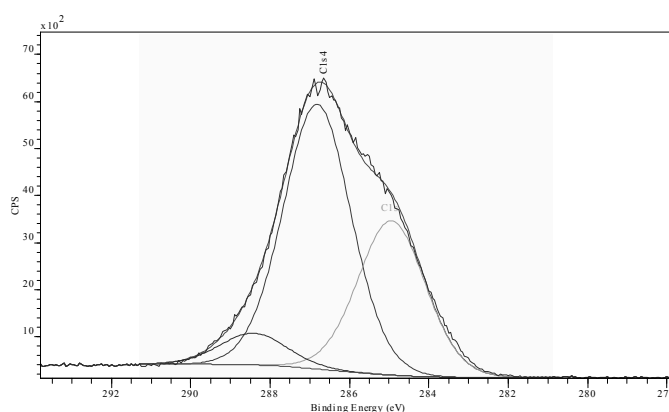


Figura 3.6. Espectro de XPS de alta resolución del pico C,1s de fibras celulósicas de coníferas. (Fuente: Citroni y col. 2010).

En esta Tesis se utilizó esta técnica para determinar el contenido superficial de nitrógeno adsorbido y con ello la cantidad de PAH adsorbido.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo multi-tecnica UniSPECS (instalado en el CENACA -Centro Nacional de Catálisis - FIQ-UNL de Santa Fe), el cual se encuentra equipado con una fuente de rayos-X de Al monocromático y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 operando en el modo transmisión analizador fijo (FAT).

Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y el ánodo de Al fue operado a 200 W y 12 kV. Para compensar el efecto de carga, se empleó un cañón de inundación de electrones de baja energía. La presión de trabajo en el analizador de la cámara fue menor a 5×10^{-7} Pa.

Los análisis de XPS se realizaron sobre muestras después de ser evacuadas toda la noche en la cámara de carga de bloqueo a temperatura ambiente. El ángulo de incidencia de los rayos X fue de 45°, 60° y 90° en relación a la superficie de la muestra, variando de ésta manera la profundidad de la medida.

Para cada muestra se midieron los espectros de alta resolución de los niveles internos O 1s, N 1s y C 1s. El procesamiento de los datos se realizó con el programa Casa

XPS (*Casa Software Ltd, UK*). El área de los picos se determinó por integración realizando una sustracción de background tipo *Shirley*. Para la cuantificación se emplearon los factores de sensibilidad dados por el fabricante del instrumento. El ajuste de la señal del C1s se realizó empleando componentes Gaussianos-Lorentzianos con un ancho a la altura media (FWHM) entre 1,7-2,0 eV.

3.3.4. Microscopía de fluorescencia

Con el objetivo de determinar cualitativamente la distribución del PAH adsorbido sobre las fibras, se utilizó la microscopia fluorescente en forma similar a lo realizado por Gimåker (2007).

Primero se marcó el PAH con isotiocianato de fluoresceína (FITC) siguiendo la técnica de Hermanson (1996), utilizada por Gimåker (2007).

Se preparó una solución de 2 g/L de PAH en agua deionizada y se llevó a pH 10 con NaOH, y se preparó una solución de isotiocianato de fluoresceína (FITC) de concentración 1 g/L en dimetil sulfóxido, (DMSO), protegiéndolo siempre de la luz.

En un vaso de 250 mL se colocó 50 ml de PAH 2 g/L y se agregó lentamente 6,83 mL de isotiocianato de fluoresceína (FITC) de 1 g/L de concentración, de manera de obtener una relación de 1 fluoroforo cada 100 grupos aminos (Gimåker 2007).

Se mezcló la solución con agitador magnético y se dejó reaccionar por 8 horas en la heladera y en la oscuridad. Para detener la reacción, se agregó 10 mL de cloruro de amonio 0,33 M. Luego se purificó la solución de PAH marcada con FITC por ultrafiltración agregando 15 mL en cada filtro (total 4 filtros) y se llevó con agua deionizada la solución a una concentración de 0,5 g PAH marcado /L. Por último, se determinó la densidad de carga del PAH antes y después de marcarlo con isotiocianato de fluoresceína (FITC) por titulación polielectrolítica utilizando medidas espectrofotométricas según lo detallado en la sección 3.2.1.a.

Para realizar la adsorción del PAH marcado sobre las fibras a distintos tiempos (30 min y 180 min) se siguió el mismo procedimiento detallado en la sección 3.3.1, utilizando 0,01N NaCl y un dosaje de 0,46% (g PAH/ g pulpa seca). Se filtró la pulpa y se lavó con la misma fuerza iónica que la utilizada durante la adsorción. Luego, las fibras se congelaron rápidamente utilizando nitrógeno líquido y finalmente se liofilizaron para evitar que colapsen en un liofilizador (Heto FD 2.5) utilizando una presión de 0,1 mBar y una temperatura en la cámara de condensación en el rango de [-30 y -40°C]. Estas fibras se observaron en el microscopio de fluorescencia.

Se utilizó un microscopio de desconvolución digital [MDD] (Díaz Zamboni y col. 2007), de la facultad de Bioingeniería de la Universidad Nacional de Entre Ríos, compuesto por un microscopio de epi-fluorescencia *Olympus BX50* derecho, con lámpara UV para fluorescencia, con filtro de banda ancha de excitación entre 460-490 nm, lente objetiva de 100X [AN 1.35]. El microscopio posee un sistema de registro, cámara CCD modelo AM4, acoplada al microscopio con una lente de 0,5X y refrigerada *Apogee Instruments Inc.* Se aplicó un programa de procesamiento de imágenes SUMDD [Software para Usuarios de Microscopia de Desconvolución Digital 2004-2007] (Díaz-Zamboni, 2004; Díaz-Zamboni y col. 2007). Las fibras tratadas se colocaron en el microscopio y se les realizó un seccionamiento óptico en el eje Z, posicionando la muestra a diferentes puntos focales, con pasos de 0,25 μm y con tiempo de exposición de 0,02 segundos (**Figura 3.7**). Se obtuvieron imágenes de resolución 512 x 512 píxeles, las cuales se desconvolucionaron por métodos matemáticos que permiten eliminar los ruidos, el brillo y la luz dispersa que hacen que la imagen se observe borrosa (Adur y col. 2007). A partir de las imágenes desconvolucionadas se utilizó el programa *ImageJ* para obtener las gráficas de los perfiles de intensidad de fluorescencia. Luego, se normalizaron los perfiles al máximo de intensidad de fluorescencia (I_0) que siempre existe en la superficie más externa de las fibras, similar a lo realizado por Horvath y col. (2008).

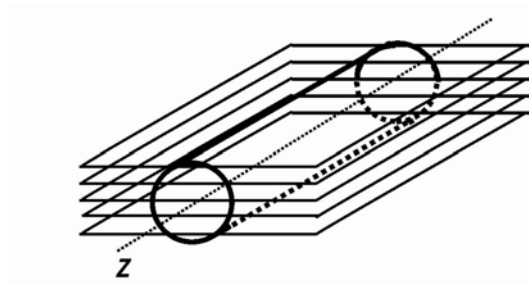


Figura 3.7. Esquema de un seccionamiento óptico en el eje Z de una fibra, con pasos de $0,25 \mu\text{m}$ y con tiempo de exposición de $0,02$ segundos.

3.4. FORMACIÓN DE LAS HOJAS DE ENSAYO

Con el objetivo de formar las hojas de ensayo bajo las mismas condiciones de pH y fuerza iónica que las utilizadas para llevar a cabo los distintos tratamientos de la pulpa, en el Instituto de Tecnología Celulósica se montó un sistema de alimentación hacia la formadora compuesto por un tanque de 200 L para contener agua desmineralizada, y una bomba dosificadora para enviar las soluciones concentradas de NaCl y NaHCO_3 hacia el tanque de manera de acondicionar el agua según los requerimientos de cada tratamiento.

Las hojas de ensayo se formaron de acuerdo a la técnica SCAN-C 26:76. El gramaje de las mismas fue de 60 g/m^2 y 120 g/m^2 según las propiedades que se desearon estudiar. Los secantes utilizados en la formación de las hojas se humectaron previamente con la misma agua de trabajo.

Las hojas se acondicionaron según técnica SCAN P2:75 ($50 \pm 2\%$ de humedad relativa y $23 \pm 1^\circ\text{C}$) por un tiempo mayor a 4 horas, previo a la determinación de las propiedades físicas.

3.5. ADSORCIÓN DE POLIELECTROLITOS SOBRE LAS FIBRAS PARA LA FORMACIÓN DE HOJAS DE ENSAYO Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES

3.5.1. Adsorción de una capa de polielectrolito

Para adsorber la primera capa de polielectrolito catiónico (PAH o PVAm) sobre las fibras, se preparó una solución de éste a la misma fuerza iónica y pH al que se llevó a cabo la adsorción. A esa solución se le agregó la pulpa, alcanzándose una consistencia del 0,5%. La suspensión se agitó por 30 min y luego se diluyó a una consistencia del 0,3%. Finalmente se formaron las hojas de ensayo.

Se realizaron también tratamientos control de la misma manera pero sin agregado del polielectrolito.

3.5.2. Adsorción de una doble capa de polielectrolitos

Para adsorber la primera capa de polielectrolitos sobre las fibras se siguió el mismo procedimiento detallado en la sección 3.5.1. Luego de la adsorción del primer polielectrolito la pulpa se filtró y se lavó con el agua preparada a la fuerza iónica y pH requeridos.

Para adsorber la segunda capa de polielectrolito, la pulpa filtrada se agregó a una solución de polielectrolito aniónico (xilano o lignosulfonato) con una consistencia de pulpa del 0,5%. Se agitó nuevamente durante 30 min y luego se diluyó al 0,3% de consistencia para formar las hojas de ensayo.

3.6. DETERMINACIONES SOBRE LAS HOJAS DE ENSAYOS

3.6.1. Densidad aparente

La densidad aparente se calculó luego de determinar el espesor de las hojas y el gramaje de las mismas utilizando la Norma Tappi T220 sp-01.

Gramaje (Norma Tappi T410 om-02): se define como el peso de la hoja acondicionada por unidad de área (g/m^2).

Espesor (Norma Tappi T411 om-97): se mide el espesor (mm) utilizando un micrómetro automático, el cual aplica a una carga específica sobre la hoja, en un tiempo específico. El valor es afectado por la rugosidad por lo que, para minimizarlo, se determina el espesor de cinco hojas medidas simultáneamente.

Luego se calcula la densidad aparente:

$$\text{Densidad aparente } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{5 \cdot \text{Gramaje } \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right)}{1000 \cdot \text{Espesor } (\text{mm})} \quad (3.4)$$

3.6.2. Resistencia a la tracción en seco

La resistencia a la tracción se determinó utilizando la norma Tappi T 494 om-01. Es un indicativo de la fuerza derivada de factores como: la resistencia de las fibras, la longitud de las fibras y fundamentalmente del grado de unión entre ellas.

Probetas de papel de 15 mm de ancho se sujetaron entre dos mordazas separadas 100 mm, en el equipo de ensayo universal (INSTRON 3344). Se estableció una velocidad de elongación constante, para que el ensayo tome entre 15 y 30 min.

La resistencia a la tracción se expresa como índice según:

$$\text{Índice de tracción } \left(\frac{\text{Nm}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Carga } (N)}{0,015 \text{ m} \cdot \text{Gramaje } \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right)} \quad (3.5)$$

3.6.3. Resistencia a la tracción en húmedo

Se determinó la resistencia a la tracción en húmedo luego de la inmersión del papel en agua a 23°C por 1 hora, según técnica ISO 3781:1983. El ensayo se realizó en el equipo universal (INSTRON 3344), igual al procedimiento ya explicado.

3.6.4. Resistencia a la tracción Zero-Span

Es una medida de la máxima resistencia del papel y está relacionada con la resistencia de las fibras propiamente dicha. Este ensayo permite medir la resistencia del papel dejando de lado efectos, como la resistencia del enlace entre fibras. Para realizar este ensayo se utilizó la Norma Tappi T 231 cm-96, colocando la probeta de ensayo entre dos mordazas tan cercanas que no permiten el desprendimiento de las fibras.

$$Zero\ Span \left(\frac{Nm}{g} \right) = \frac{Carga\ (N)}{0,015\ m \cdot Gramaje\ \left(\frac{g}{m^2} \right)} \quad (3.6)$$

3.6.5. Resistencia al aplastamiento de onda (CMT)

Para realizar este ensayo se utilizó la Norma Tappi T 809 om-99.

Se determinó la carga máxima de aplastamiento de una probeta de papel formada por 10 ondas de 12,7 mm de ancho. Ésta se fija en una cinta adhesiva y se somete a un ensayo de compresión (**Figura 3.8**). En esta Tesis se ensayó sin tiempo de espera entre ondulación y compresión (CMT₀).

El CMT es una propiedad física esencial para la calidad del papel corrugado.

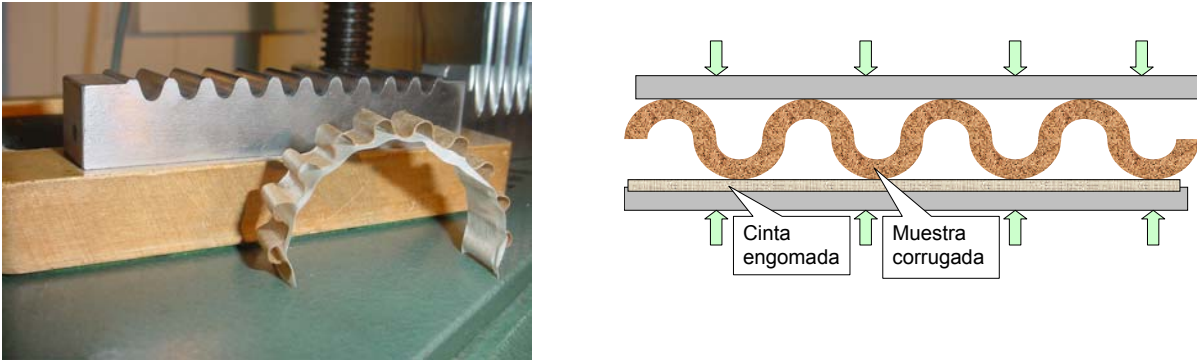


Figura 3.8. Esquema del ensayo CMT (*Fuente: Zanuttini 2008*).

3.6.6. Resistencia a la compresión de columna corta (SCT)

Se determinó según Norma Tappi T 826 pm-92. Es la compresión de una tira de papel de 15 mm sujeta de ancho con mordazas separadas inicialmente 0,7 mm. La baja relación de “alto de columna de compresión” a “espesor de papel” (baja relación de esbeltez) hace que se produzca compresión pura y no exista pandeo de la columna (**Figura 3.9**). Numéricamente, el valor calculado como resistencia por unidad de longitud transversal resulta siempre superior y menor dispersión al valor de aplastamiento de anillo (RCT). El ensayo SCT se realizó en el INTI, Celulosa y Papel de Buenos Aires.

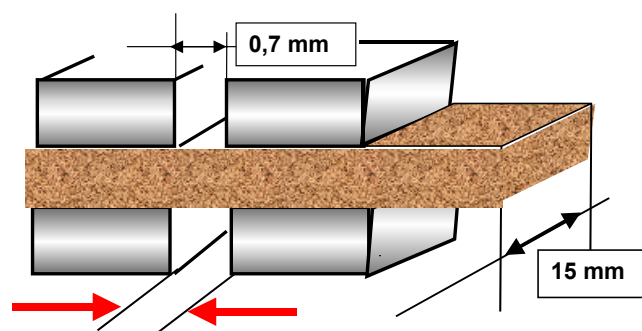


Figura 3.9. Esquema del ensayo SCT (*Fuente: Zanuttini 2008*).

3.6.7. Coeficiente específico de dispersión de luz (s)

El coeficiente de dispersión de luz (s), es una medida de como una capa infinitamente delgada de material dispersa la luz.

Para determinar el coeficiente de dispersión de luz (s) se utilizó la Norma SCAN C27:76 pero a partir de medidas de reflectancia a 681 nm (Filtro 1) en lugar de la longitud de onda 557 nm propuesta en la Norma Tappi, en el equipo *Carl Zeiss Elrepho*. El coeficiente de dispersión de luz depende poco de la longitud de onda, por lo tanto se eligió trabajar a 681 nm para poder incrementar así la diferencia entre los valores de R_∞ y R_0 necesarios para el cálculo del coeficiente s .

Haynes (1998) adoptó esta longitud de onda para mediciones sobre pulpas *kraft* no blanqueadas.

Se emplearon las hojas de 60 g/m² de gramaje acondicionadas. Se determinaron los valores de R_∞ y R_0 y luego se utilizó la siguiente ecuación para calcular el coeficiente de dispersión de luz:

$$s \left(\frac{m^2}{kg} \right) = \frac{10^3 \cdot R_\infty}{(1 - R_\infty^2) \cdot W} \ln \left[\frac{(R_\infty - R_\infty^2 \cdot R_0)}{(R_\infty - R_0)} \right] \quad (3.7)$$

Donde:

s = coeficiente de dispersión de luz (m²/ kg).

R_∞ = factor de reflectancia intrínseco. Esto es empleando una cantidad de hojas suficientes de modo que el agregado de una más no modifica la reflectancia.

R_0 = factor de reflectancia de una hoja simple contra un cuerpo negro.

W = gramaje de la hoja acondicionada (g/ m²).

3.6.8. Determinación del ángulo de contacto del papel

La medición del ángulo de contacto se realizó en la Universidad de Coimbra de Portugal, con un equipo DataPhysics OCA20 según norma TAPPI T458. Mediante una cámara de alta velocidad se tomó una imagen de la gota en el instante del contacto con la hoja de papel y se ajustó el contorno de la misma por el método de *Young-Laplace* para

determinar el ángulo de contacto. Se realizaron las determinaciones de hojas tratadas con PAH.

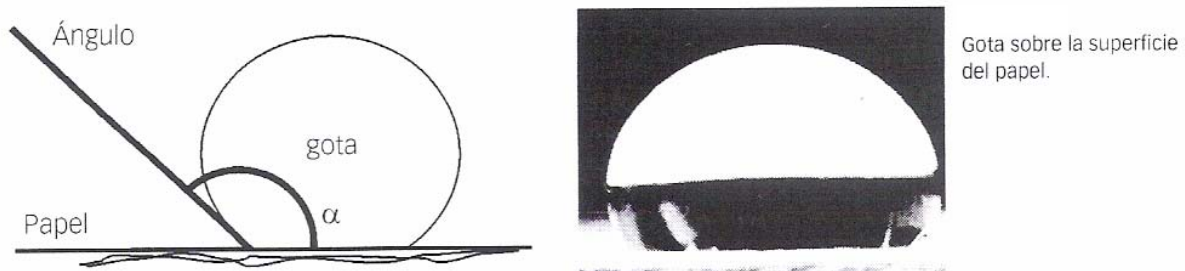
Cuando el ángulo de contacto es mayor, indica que la afinidad de las fibras hacia el agua es menor. El ángulo se calcula según la ecuación 3.18 (Figura 3.10).

$$\text{tang } \alpha = \frac{2 \cdot h}{a} \quad (3.8)$$

Donde:

a: es la base de la gota.

h: es la altura de la gota.



La **Figura 3.10**. Ejemplo de una gota sobre una superficie de papel (*Fuente: Zanuttini 2008*).

3.6.9. Teoría de la resistencia del papel. Ecuación de Page

Page (1969) propuso una ecuación que permite relacionar la resistencia a la tracción del papel con la resistencia a la tracción de las fibras individuales y la capacidad de enlace entre ellas.

La ecuación es la siguiente:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8 \cdot Z} + \frac{12 \cdot A \cdot \rho \cdot g}{b \cdot P.L. (RBA)} \quad (3.9)$$

Donde:

ρ : densidad aparente de cada fibra

g : aceleración debido a la gravedad

A : sección transversal de las fibras promedio

b : resistencia específica de enlace (SBS)

Z : índice de tracción de mordazas juntas (Zero-spam) (Nm/g)

T : índice de tracción

RBA: área de enlace relativa

L : longitud de las fibras

P : perímetro de la sección transversal de una fibra

Para nuestro estudio los valores A , ρ , L pueden considerarse constantes, ya que es de esperar que estos parámetros no cambien con el agregado de PAH. La ecuación 3.7 puede escribirse como:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8 \cdot Z} + \frac{1}{\left(\frac{b}{k}\right) \cdot (RBA)} \quad (3.10)$$

Donde:

$$k = \frac{12 \cdot c}{P \cdot L} \quad (3.11)$$

(b/k) : proporcional a la resistencia específica de enlace

c : peso por unidad de longitud de las fibras, *coarseness*.

El RBA puede ser calculada de la siguiente manera:

$$RBA = \frac{s_0 - s}{s_0} \quad (3.12)$$

Donde:

s : coeficiente específico de dispersión de luz

s_0 : coeficiente específico de dispersión de luz de una hoja de fibras no unidas.

Por lo tanto la ecuación 3.9 puede resumirse de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{1}{B} \quad (3.13)$$

Donde:

F : índice de resistencia de las fibras, está relacionado con la resistencia de las fibras a la rotura.

B : índice de resistencia del enlace de Page, está relacionado con la resistencia del enlace a la rotura en el cual interviene tanto el RBA como el b .

Gurnagul y col. (2001) reordenaron la ecuación 3.9 de la siguiente manera:

$$\left[\frac{1}{T} - \frac{9}{8.Z} \right]^{-1} = \frac{b}{k} - \left[\frac{b}{k.s_0} \right].s \quad (3.14)$$

Donde:

$[(1/T) - 9(8Z)]^{-1}$: es el índice de resistencia de enlace de Page, (Nm/g).

T : es la resistencia a la tracción de las hojas preparadas a diferentes presiones de prensado en húmedo, (N).

b : es la resistencia específica de enlace al cizallamiento por unidad de área (depende de la temperatura de secado y de la cantidad de polielectrolito adsorbido sobre las fibras)

k : es el coeficiente relacionado con la morfología y peso de la fibra. Se asume que éste valor no cambia con el agregado del PAH.

En esta Tesis, se adsorbieron distintas cantidades de PAH sobre las fibras a diferentes fuerzas iónicas. Utilizando la ecuación 3.14, se determinó la resistencia específica de enlace (b/k), y la superficie total de las fibras (s_0) para cada tratamiento. Con los datos de s_0 se calculó el área de enlace relativa (RBA). Luego, se analizó cual fue el

factor que influyó predominantemente en la mejora de la resistencia de enlace entre fibras y como consecuencia el aumento en la resistencia del papel.

3.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos de dos muestras se utilizó el *Test de Comparación de Pares*. Cuando se comparó entre más de dos muestras se recurrió al diseño experimental unifactorial utilizando análisis de varianza (ANOVA de un factor). El programa empleado fue *Statgraphics Centurion XV*.

Las diferencias fueron significativas cuando $p < 0,05$; es decir, con un nivel de confianza del 95%.

C
A
P
Í
T
U
L
O

4

**ADSORCIÓN DE POLI(HIDROCLORURO DE
ALILAMINA) Y POLI(VINILAMINA) SOBRE
FIBRAS *KRAFT* NO BLANQUEADAS
RECICLADAS**

4.1. INTRODUCCIÓN

El poli(hidrocloruro de alilamina) PAH, (**Figura 4.1**) así como la poli(vinilamina) PVAm, (**Figura 4.2**) son polielectrolitos débiles que presentan grupos funcionales aminas primarias que son capaces de cationizarse.

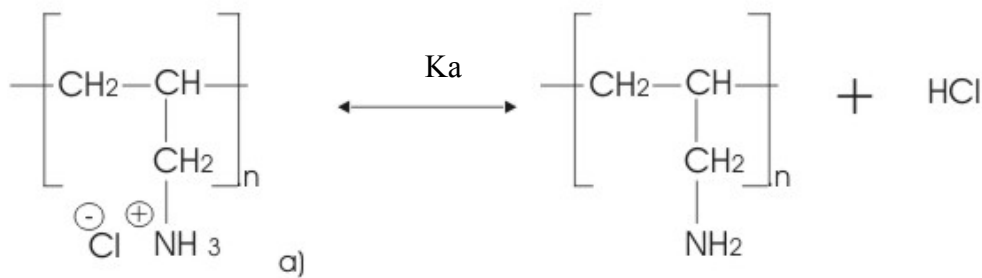


Figura 4.1. Estructura química del poli(hidrocloruro de alilamina), PAH.

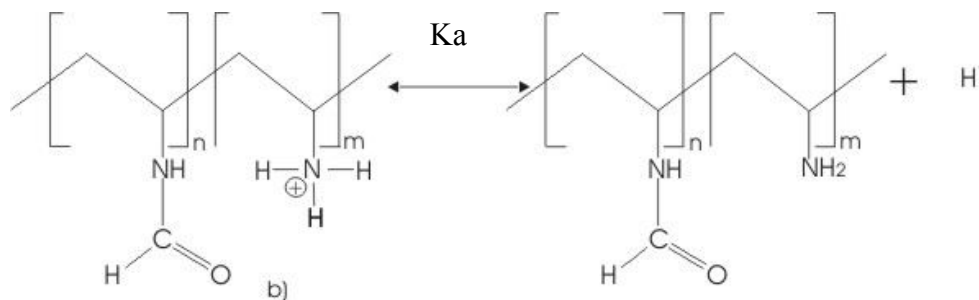


Figura 4.2. Estructura química de la poli(vinilamina), PVAm, parcialmente hidrolizada.

El PAH es soluble en agua, y prácticamente insoluble en benceno, éter, acetona y otros solventes orgánicos comunes. Las alilaminas son difíciles de polimerizar directamente utilizando iniciadores radicalarios comunes debido a que ocurren reacciones de terminación entre los átomos de hidrógeno presentes en las alilaminas y los radicales. Además, los grupos amina presentes agravan la ocurrencia de este tipo de reacciones. Por lo tanto, en general se polimerizan en la forma de sales inorgánicas de alilaminas (Zhao y col. 2011).

Como se mencionó en el Capítulo 1 la aplicación de PAH en la formación de papel, puede conducir a mejoras en la resistencia. Gimåker y Wågberg (2009) mostraron que, para que estas mejoras sean efectivas, se requiere que el PAH se adsorba sólo superficialmente, para lo cual es necesaria una baja fuerza iónica del medio y bajos tiempos de adsorción.

El PAH además puede ser útil para aumentar la hidrofobicidad de la superficie de las fibras. Lee y col. (2010) evaluaron la hidrofobicidad de papeles por medidas de ángulos de contacto, y encontraron un claro aumento cuando el PAH se encuentra adsorbido en la última capa en un sistema multicapas.

Por su parte, la polivinilamina se obtiene a partir de la poli(vinilformamida). Los grupos amida son hidrolizados para dar grupos amino formando la polivinilamina (**Figura 4.3**).

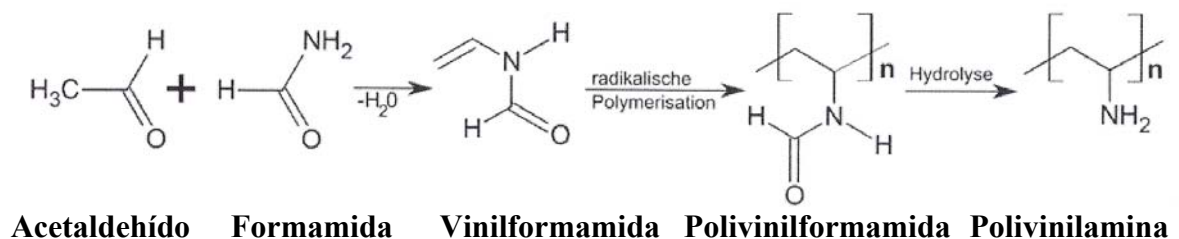


Figura 4.3. Síntesis de la polivinilamina, PVAm.

La hidrólisis puede realizarse hasta distintos grados en condiciones ácidas o básicas. La PVAm utilizada en este Tesis está hidrolizada en un 30%, por lo tanto es, en realidad un copolimero de polivinilformamida-polivinilamina, pero por simplicidad se utiliza el término de polivinilamina (PVAm).

La PVAm se utiliza como agente de retención en la industria papelera y como floculante en el tratamiento de aguas residuales. Las PVAm hidrocioradas con masas moleculares mayor a 100 kDa son usadas como agentes de retención de cargas minerales especialmente para usos con fibras recicladas (Badesso y col. 1996).

Funcionalidad de los grupos amino

Los grupos amino pueden cumplir dos funciones diferentes en estos polímeros. Los grupos que están ionizados aportan cationicidad al polímero, mientras que los grupos no ionizados tienen la potencialidad de formar enlaces puente hidrógeno.

El grado de ionización de los polielectrolitos débiles depende del pH. Choi y Rubner (2005) estimaron el pKa del PAH en solución por medio de la cuantificación de la proporción de grupos ionizados y no ionizados según la altura de pico en el espectro FTIR a diferentes pH. El pKa resultó entre 8,0 y 9,0, lo cual coincidió con resultados previos de otros autores (**Figura 4.4**). Se observa que a un pH neutro, la ionización de los grupos funcionales en el polímero no es completa y resulta de aproximadamente 80%. El pKa del PAH es notablemente menor que el correspondiente a una amina simple (pKa = 10,5). Estos autores utilizando la técnica de adsorción de multicapas, mostraron en el mismo artículo que, frente a un polielectrolito de carga opuesta, la ionización de un polielectrolito débil es fuertemente incrementada.

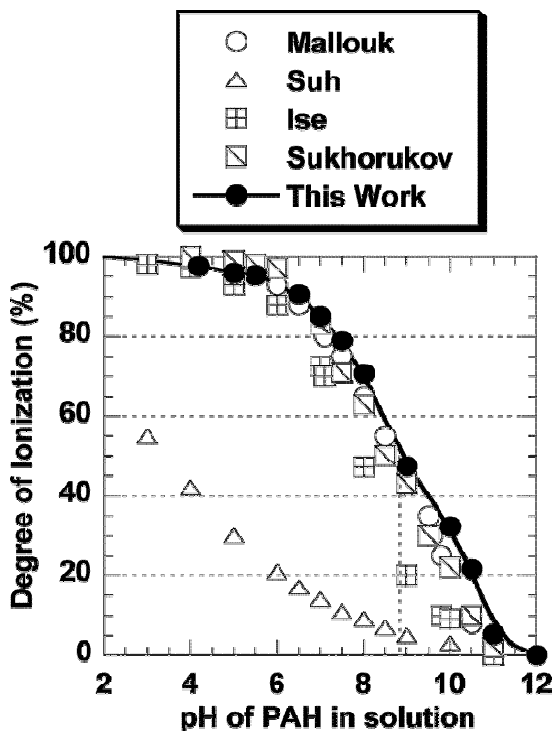


Figura 4.4: Grado de ionización estimado del PAH en solución según Choi y Rubner (2005). Se observa que los resultados de Mallouk y Suh son coincidentes.

La ionización parcial de un polielectrolito débil hace que el espesor de su capa adsorbida luego del secado aumente notoriamente, indicando una fuerte diferencia con el comportamiento de los polielectrolitos fuertes para los cuales el espesor es marcadamente menor ya que los polielectrolitos se adsorben en forma plana (Choi y Rubner 2005).

Shiratori y Rubner (2000) mostraron que controlando el pH de soluciones de polielectrolitos débiles como el PAH y el ácido polialacrílico (PAA), se logra controlar el espesor de la capa y la organización molecular de la cadena de los polielectrolitos adsorbidos. Factores como aumento de la flexibilidad de la cadena del polielectrolito y mayor cantidad de *loops* y *tails* (Figura 4.5), han sido indicados como causa de este aumento en el espesor de capa.

Lingström y Wågberg (2008) analizaron sistemas multicapas de PAH/PAA de bajo y alta masa molecular sobre fibras de coníferas no blanqueadas, y encontraron que un mayor espesor de capa es potencialmente favorable para el aporte de un polielectrolito a la resistencia del enlace interfibrilar.

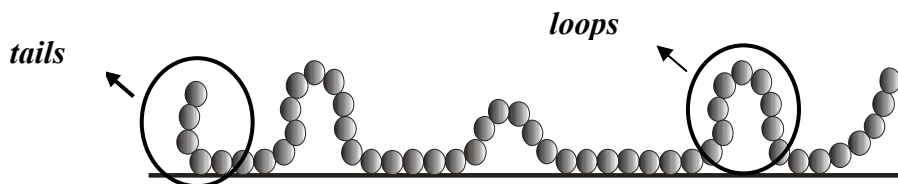


Figura 4.5. Conformación hipotética de un polímero adsorbido sobre una superficie sólida.

Aporte específico del grupo amino al enlace interfibrilar

El grupo amino no ionizado puede formar enlaces puente hidrógeno fuertes. Esto implica la retención de moléculas de agua o la potencialidad de formación de enlaces interfibrilares.

Un puente hidrógeno puede ser indicado por: $X-H\cdots Y$, donde X e Y son átomos electronegativos de pequeño tamaño como el F, N o el O. El hidrógeno unido al átomo

“X” está parcialmente positivo y es atraído por un par libre de electrones cercanos al núcleo del átomo electronegativo pequeño “Y” (Ojala 1999).

Los enlaces puente hidrógeno que son posibles por interacción entre los hidroxilos del agua o los carbohidratos y los grupos amino son los siguientes:

- O–H \cdots :N (16 a 32 kJ/mol)
- O–H \cdots :O (12 a 30 kJ/mol)
- N–H \cdots :N (12 a 50 kJ/mol)
- N–H \cdots :O (12 a 16 kJ/mol)

Se indican para cada caso la energía estimada de los diferente enlaces (Ojala 1999).

El enlace de un átomo de H de un hidroxilo con el átomo de nitrógeno de un grupo amino (16 a 32 kJ/mol) resulta de mayor energía que el enlace típico entre las moléculas de agua o entre los hidroxilos de los polisacáridos (12 a 30 kJ/mol). Una amina primaria puede además por medio de sus dos hidrógenos libres formar los otros enlaces puente H indicados, es decir con otro átomo de nitrógeno o con un átomo de oxígeno.

En este capítulo se presta atención al grado de ionización del PAH, y la posibilidad de aumentar su enlace interfibrilar.

En este capítulo inicialmente se determina el contenido de grupos ácidos superficiales y totales de las fibras celulósicas utilizadas. Luego se caracteriza el poli(hidrocloruro de alilamina), PAH. Para ello, se optimiza la técnica de determinación de la concentración de este polielectrolito y se determina la densidad de carga en distintas condiciones de fuerza iónica y pH. Luego se construyen las isotermas de adsorción del PAH sobre las fibras a distintas fuerzas iónicas y tiempos de adsorción. A partir de las isotermas se seleccionan los dosajes de PAH a agregar sobre las fibras para elaborar las hojas de ensayo y evaluar las propiedades papeleras. Luego se estudian los cambios en el mecanismo de enlace producido por el PAH utilizando la Teoría de Page. Por último se muestra la aplicación de un producto comercial; la poli(vinilamina) catiónica, (PVAm), sobre fibras kraft no blanqueadas recicladas y se compara con el PAH estudiado anteriormente.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1. Polímeros y materia prima

El poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH) utilizado fue suministrado por Sigma-Aldrich con un masa molecular M_w : 56 kDa. Se preparó una solución de 0,5 g/L en agua deionizada.

El polivinilsulfato de potasio (PVSK) fue adquirido en AppChem (Inglaterra) como una solución de 1000 μ N. En recipientes de PVC se preparó una solución 200 μ N de PVSK en agua deionizada, y se le determinó su normalidad exacta utilizando el procedimiento propuesto por Rice y Roeraade (2003).

El cloruro de polidimetildialilamonio (pDADMAC) fue suministrado por Sigma-Aldrich como solución al 20% (p/p), con un masa molecular M_w : 400-500 kDa y con una densidad de carga de 6,18 meq/g pDADMAC. Se preparó una solución de 100 meq/L en agua deionizada.

La solución de poli(vinilamina) (PVAm) utilizada fue suministrada por BASF, como LUREDUR PR8095, sustancia activa: 12%, con una masa molecular M_w : 400 kDa. Se preparó una solución de 1 g/L en agua deionizada.

Se empleó como materia prima la fracción fibrosa (R100) del papel *kraft* liner industrial fabricado con 100% de pulpa *kraft* de conífera virgen. Se siguió la metodología detallada en la sección 3.1.1, donde se separaron los finos de la pulpa, se realizó un lavado ácido y por último se llevó a su forma sodio.

4.2.2. Caracterización de las fibras

Para la determinación del contenido de grupos ácidos superficiales de las fibras se utilizó la técnica de adsorción de pDADMAC y titulación polielectrolítica con medidas espectrofotométricas, detallada en la sección 3.1.4.

Para la determinación del contenido de grupos ácidos totales de las fibras se utilizó la técnica de titulación conductimétrica detallada en la sección 3.1.5.

El contenido de lignina total y de cenizas en la pulpa fue determinada utilizando el reporte técnico NREL/TP 510-4218 detallado en la sección 3.1.7 y los extractivos según norma Tappi T 280-pm 99 detallada en la sección 3.1.6.

4.2.3. Caracterización del PAH y la PVAm. Determinación de la densidad de carga

La densidad de carga del PAH se determinó a través de la titulación polielectrolítica usando las siguientes opciones para detectar el punto final de la titulación:

- a) Medidas espectrofotométricas del cambio de color del indicador.
- b) Medidas de potencial de corriente (*streaming current detector*).

Se analizaron las ventajas y desventajas de cada método. Las condiciones del medio líquido donde se llevaron a cabo las titulaciones se detallan en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Condiciones del medio líquido utilizadas para las titulaciones.

Polielectrolito	Concentración NaCl	pH
PAH	0,001N y 0,01N	2,0; 3,5; 7,5
PVAm	0,01N	3,5 ; 7,5

a) Medidas espectrofotométricas

Se utilizó la metodología detallada en la sección 3.2.1.a, donde a las distintas soluciones de PAH en 0,01N y 0,001N NaCl, se le agregó el indicador catiónico OTB y se ajustó al pH deseado (2,0; 3,5 o 7,5) con NaOH o HCl respectivamente, y se tituló con PVSK desde una microbureta. Se midió la absorbancia en forma continua durante la titulación. Para determinar las concentraciones de PVAm y su densidad de carga se realizó a 0,01N NaCl y a pH 3,5 y 7,5.

b) Medidas de potencial de corriente

Se utilizó la metodología detallada en la sección 3.2.1.b. Se prepararon las soluciones de PAH en 200 mL 0,01N NaCl y se ajustó al pH deseado (2,0; 3,5 o 7,5) con NaOH o HCl según corresponda y se tituló con PVSK. Se midió el potencial de corriente en toda la titulación.

4.2.4. Determinación del equilibrio de adsorción del PAH

Se realizó la adsorción de PAH sobre las fibras siguiendo la metodología detallada en la sección 3.3.1 pero a diferentes tiempos de adsorción (5-60 min), con un dosaje constante de 0,65% sobre pulpa a pH 7,5 y 0,01N NaCl.

4.2.5. Cinética de adsorción del PAH

a) Isotermas de adsorción y titulación polielectrolítica

Se construyeron isotermas de adsorción del PAH de acuerdo a la metodología detallada en la sección 3.3.1. En forma resumida: muestras de pulpa se colocaron en soluciones conteniendo distintas concentraciones de PAH en 0,01N NaCl y pH 7,5. Cada suspensión se agitó por 8 min, 30 min y 180 min a 25°C, y luego se filtraron. Las fibras fueron lavadas y almacenadas para el análisis de XPS que se describe a continuación. Sobre los filtrados, se determinó la cantidad de PAH remanente por titulación polielectrolítica.

b) Análisis de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Las matas de fibras tratadas con PAH y obtenidas de las isotermas de adsorción de 30 y 180 min se prensaron de un lado por 5 min, y luego del otro lado por 2 min a 2,5 Kg/cm². Luego se secaron bajo condiciones estándar.

Para determinar la cantidad de PAH adsorbido superficialmente (10 nm) sobre muestras de papel se utilizó la técnica XPS según lo explicado en la sección 3.3.3.

c) Microscopía de fluorescencia

Se determinó cualitativamente la distribución del PAH adsorbido sobre las fibras a distintos tiempos (30 min y 180 min) y 0,01N NaCl, utilizando la microscopía de fluorescencia detallada en la sección 3.3.4.

Se determinó la densidad de carga del PAH sin marcar y marcado con FITC utilizando la titulación polielectrolítica con medidas espectrofotométricas.

4.2.6. Isotermas de adsorción de PAH y PVAm sobre fibras recicladas

Para determinar los dosajes de PAH o PVAm a agregar sobre las fibras para elaborar las hojas de ensayo y evaluar las propiedades papeleras, se obtuvieron las isotermas de adsorción de PAH, siguiendo la metodología detallada en la sección 3.3.1. Las condiciones utilizadas fueron: 0,01N o 0,001N NaCl y pH 7,5.

La isoterma de PVAm se realizó a una fuerza iónica de 0,01N NaCl y pH 7,5.

4.2.7. Tratamientos de la pulpa con PAH o PVAm y preparación de las hojas de ensayo

La **Tabla 4.2** muestra los dosajes de PAH utilizados para los distintos tratamientos. Ellos corresponden a la cantidad necesaria para saturar a las fibras (PAH (Sat)) y el doble de la cantidad de saturación de las fibras (PAH(Doble)), de acuerdo con las isotermas de adsorción de PAH, mostradas luego en este capítulo.

Tabla 4.2. Tratamientos de la pulpa con distintos dosajes de PAH, pH 7,5 y fuerzas iónicas: 0,001N, 0,01N y 0,1N NaCl.

Pulpa	Carga de PAH (% sobre pulpa)
CON	----
PAH (Sat)	0,23
PAH(Doble)	0,46

La **Tabla 4.3** muestra los dosajes de PVAm utilizados para los distintos tratamientos. Ellos corresponden a la cantidad necesaria para saturar a las fibras (PVAm(Sat)) y el doble de la cantidad de saturación de las fibras (PVAm(Doble)), de acuerdo con la isoterma de adsorción de la PVAm.

Tabla 4.3. Tratamientos de la pulpa con distintos dosajes de PVAm, pH 7,5 y 0,01N NaCl.

Pulpa	Carga de PVAm (% sobre pulpa)
CON	----
PVAm (Sat)	0,25
PVAm (Doble)	0,50

Los tratamientos de la pulpa con PAH o PVAm se realizaron según la metodología detallada en sección 3.5.1.

Una fracción de la pulpa tratada con PAH o PVAm se utilizó para determinar el valor retención de agua (WRV). Con el resto se formaron hojas de 120 g/m², las cuales se secaron inicialmente en ambiente acondicionado y luego en estufa con circulación forzada a 120°C por 10 min. Se determinaron las propiedades de resistencia del papel.

4.2.8. Determinación del ángulo de contacto

Se determinó el ángulo de contacto como se detalla en la sección 3.6.8, sobre hojas de ensayo obtenidas de pulpas tratadas con distintas cargas de PAH y 0,01N NaCl de acuerdo a la **Tabla 4.2**.

4.2.9. Determinación de la capacidad de enlace de las fibras

Para explicar el mecanismo de mejora de las propiedades físicas del papel por presencia del PAH, se determinó la capacidad de enlace de las fibras según la teoría de Page para la resistencia a la tracción (Page 1969) analizada en la sección 3.6.9. La **Tabla 4.2** muestra los distintos tratamientos de adsorción del PAH sobre las fibras. La formación de las hojas con los distintos tratamientos se realizó según la sección 3.5.1

Hojas de bajo gramaje (60 g/m²) fueron preparadas de acuerdo al método estándar, con la excepción de la presión de prensado, la cual fue variada entre: 0,1; 0,3; 1,0; 3,2 y 9,6 MPa. Se secaron inicialmente en ambiente acondicionado (23°C y 50 %HR) y luego en

estufa con circulación forzada a 120°C por 10 min. Se determinaron las resistencias: a la tracción, Zero-Span, y el coeficiente de dispersión de luz (s).

Gurnagul y col. (2001) reordenaron la ecuación de Page (1969) obteniendo la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{1}{T} - \frac{9}{8Z} \right]^{-1} = \frac{b}{k} - \left[\frac{b}{kS_0} \right] S \quad (4.1)$$

Donde:

$[(1/T) - 9(8Z)]^{-1}$: es el índice de resistencia de enlace de Page, (Nm/g).

T : es la resistencia a la tracción de las hojas preparadas a diferentes presiones de prensado en húmedo, (N).

b : es la resistencia específica de enlace al cizallamiento por unidad de área (depende de la temperatura de secado y de la cantidad de polielectrolito adsorbido sobre las fibras).

k : es el coeficiente relacionado con la morfología y peso de la fibra. Se asume que éste valor no cambia con el agregado del PAH.

Z : índice de tracción de mordazas juntas (Zero-Span) (Nm/g).

S y S_0 : coeficiente específico de dispersión de luz y coeficiente específico de dispersión de luz de una hoja con fibras no unidas, respectivamente.

De la **Ecuación 4.1** se obtuvo la ordenada al origen y la pendiente, permitiendo determinar la resistencia específica de enlace (b/k) y la superficie total de las fibras (S_0) para cada tratamiento. El valor de S_0 permite calcular el área de enlace relativa (RBA) para cada presión para su comparación entre los tratamientos.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Determinación de los grupos ácidos superficiales de la pulpa

La Figura 4.6 muestra la cantidad de pDADMAC adsorbido sobre las fibras en función de la concentración del polielectrolito en equilibrio en el medio líquido. Se encontró un contenido de grupos ácidos superficiales de la pulpa de $15,9 \pm 0,6 \mu\text{eq/g}$ pulpa seca.

El polielectrolito utilizado, pDADMAC, no penetra en los microporos ($\approx 4\text{nm}$) de la pared fibrosa (van de Ven 2000). Debe considerarse entonces que estos grupos ácidos superficiales son los que se encuentran accesibles a este polielectrolito catiónico a la fuerza iónica empleada.

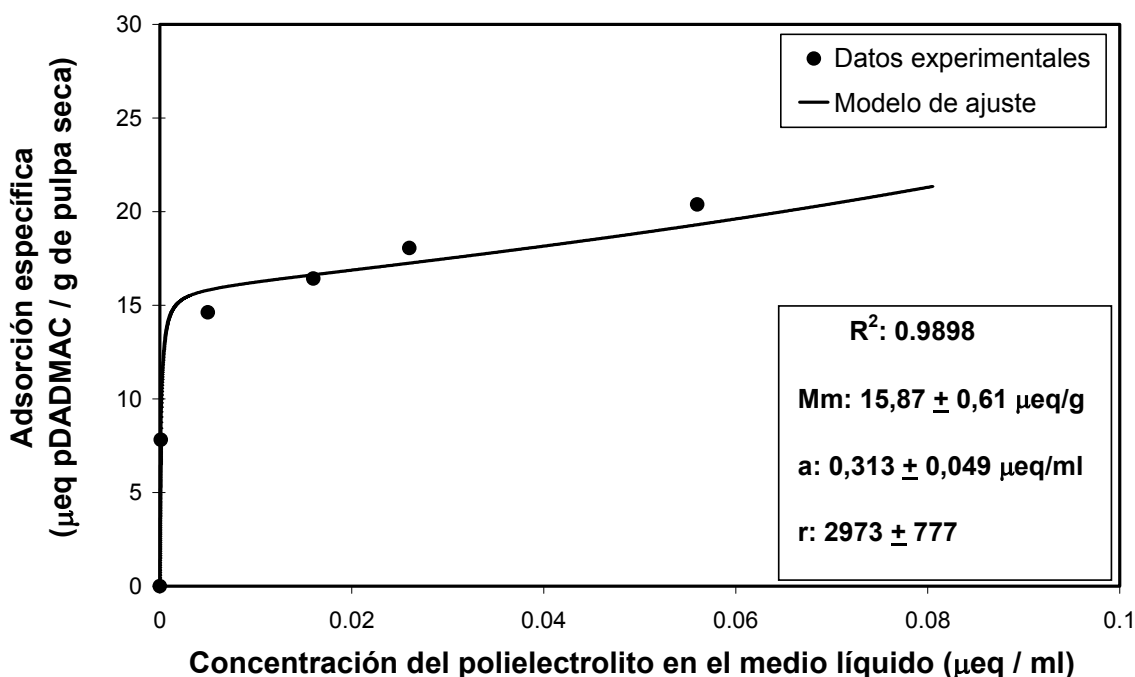


Figura 4.6. Adsorción específica de pDADMAC en función de la concentración del polielectrolito en el medio líquido, determinada con titulación polielectrolítica espectrofotométrica en 0,01N NaCl. Se aplicó el modelo de Mocchiutti y Zanuttini (2005). Se indica **Mm**: masa específica correspondiente a una adsorción estequiométrica relacionado con la carga superficial, **a**: concentración de saturación del polímero en solución, **r**: afinidad y **R²** es el coeficiente de determinación.

4.3.2. Determinación del contenido de grupos ácidos totales de la pulpa

La **Figura 4.7** muestra una de las curvas de titulación conductimétrica a partir de la cual se determinó el contenido de grupos ácidos totales, el cual resultó de $105,8 \pm 1,7 \mu\text{eq/g}$ pupa seca.

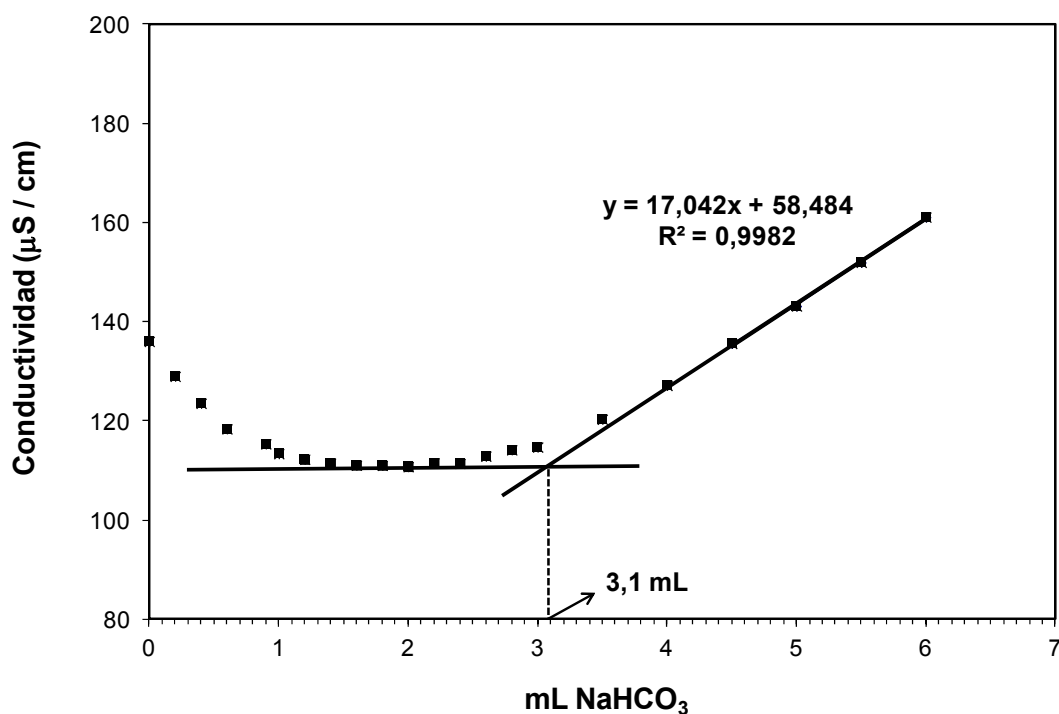


Figura 4.7. Curva de titulación conductimétrica utilizada para determinar los grupos ácidos totales en la pulpa. El punto de intersección entre las líneas de la meseta y la determinada por los mL en exceso corresponde a los mL de titulante utilizados para neutralizar los grupos ácidos carboxílicos de la pulpa. Las titulaciones se realizaron por duplicado.

4.3.3. Determinación de extractivos y lignina total en la pulpa

La **Tabla 4.4** muestra los resultados de algunas características químicas de la pulpa utilizada. El alto contenido de lignina es característico de pulpas *kraft* de alto rendimiento.

Tabla 4.4. Características de la pulpa utilizada.

Parámetro	Valor \pm SD ^(b)
Extractivos (% sobre pulpa seca)	0,27
Cenizas (% sobre pulpa seca)	0,067
Lignina insoluble (% sobre pulpa seca) ^(a)	11,9 \pm 0,1
Lignina soluble (% sobre pulpa seca) ^(a)	0,530 \pm 0,002
Lignina total (% sobre pulpa seca) ^(a)	12,4 \pm 0,1

(a) Valores referidos a la pulpa original. (b) SD: desviación estándar.

4.3.4. Determinación de la densidad de carga del PAH

4.3.4.1. Medidas espectrofotométricas

La **Figura 4.8** muestra una curva típica de una titulación polielectrolítica del PAH a distintos pH, obtenida utilizando medidas espectrofotométricas para detectar el cambio del indicador OTB. Se observa que el punto de equivalencia se desplaza a un mayor volumen del titulante cuando el pH se reduce de 7,5 a 2,0 debido al incremento de los grupos amino ionizados del PAH.

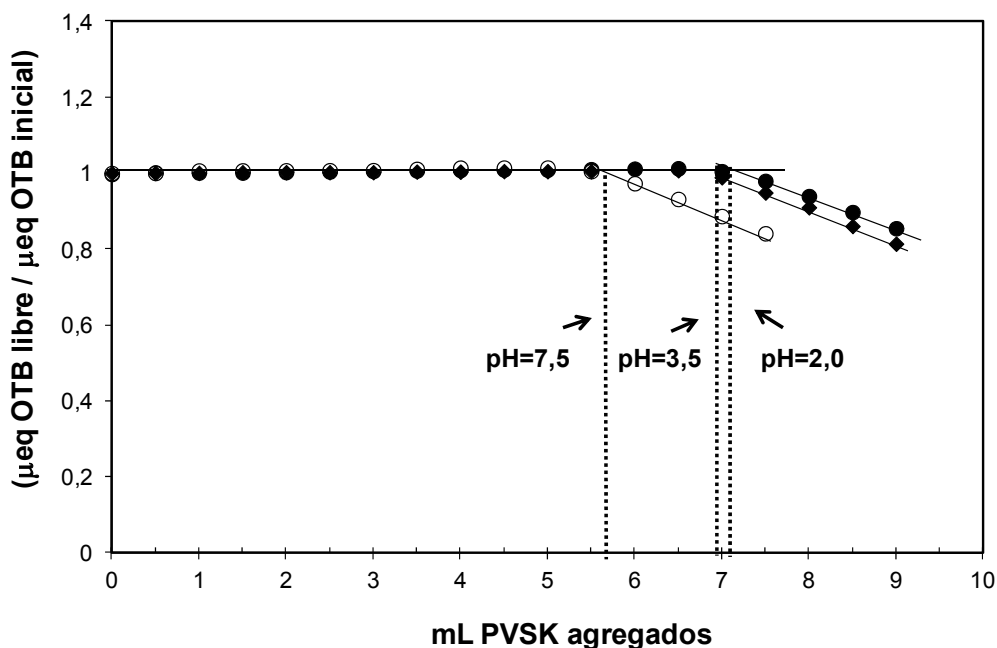


Figura 4.8. Curvas de titulaciones polielectrolíticas utilizando medidas espectrofotométricas de soluciones de igual concentración de PAH (0,5 mg/L) a 0,01N NaCl y distintos pH.

La **Tabla 4.5** muestra los valores de densidad de carga del PAH obtenidos. Se indica la conductividad de las distintas soluciones a 18°C.

Tabla 4.5. Densidad de carga del PAH a 0,01N NaCl y distintos pH utilizando medidas espectrofotométricas.*

	pH = 2,0 Cond. = 4,81 mS/cm	pH = 3,5 Cond. = 1,20 mS/cm	pH = 7,5 Cond. = 0,99 mS/cm
Promedio (meq/g) PAH	11,25	11,18	8,31
STD (meq/g) PAH	0,12	0,19	0,64
Coefficiente de variación (%)	1,1	1,7	7,7

* Se realizaron tres réplicas para cada condición.

4.3.4.2. Medidas de potencial de corriente

La **Figura 4.9** muestra las curvas de titulación polielectrolíticas obtenidas con medidas de potencial de corriente para una misma concentración de PAH a distintos pH.

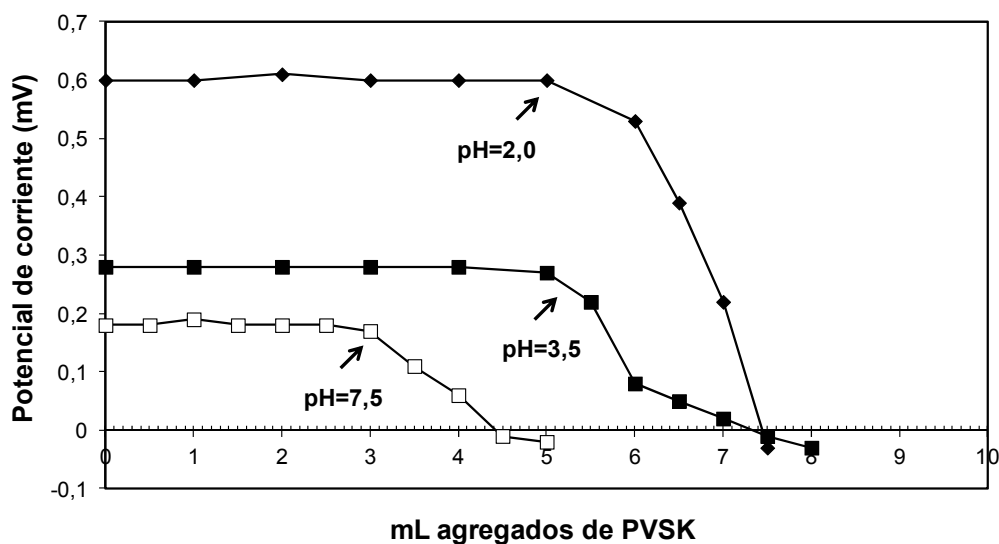


Figura 4.9. Curvas de titulación polielectrolítica utilizando medidas de potencial de corriente para detectar el punto final de titulación, de soluciones de igual concentración de PAH (0,5 mg/L) a 0,01N NaCl y distintos pH. A pH 2,0 se trabajó con ganancia alta en el equipo.

La **Tabla 4.6** muestra los valores de densidad de carga del PAH obtenidos. Se indica la conductividad de las distintas soluciones a 18°C.

Tabla 4.6. Densidad de carga del PAH a 0,01N NaCl y distintos pH utilizando medidas de potencial de corriente.*

	pH = 2,0 Cond. = 4,81 mS/cm	pH = 3,5 Cond. = 1,20 mS/cm	pH = 7,5 Cond. = 0,99 mS/cm
Promedio (meq/g) PAH	12,44	12,02	7,53
STD (meq/g) PAH	0,43	0,02	0,43
Coefficiente de variación (%)	3,5	0,2	5,7

* Se realizaron tres réplicas para cada condición.

4.3.4.3. Comparación de las titulaciones polielectrolíticas de PAH utilizando medidas espectrofotométricas y de potencial de corriente

Utilizando el *Test de Comparación de Pares* se encontró que los valores medios de densidad de carga a pH 2,0 y a pH 3,5 obtenidos con el método de potencial de corriente resultaron mayores que los espectrofotométricos ($p=0,0099$ y $p=0,0016$; respectivamente). Esto está de acuerdo con lo señalado por Chen y col. (2003) que indicaron que cuando la conductividad del medio es mayor a 1,0 mS/cm se observan desviaciones en las medidas de potencial de corriente, requiriendo mayor cantidad de titulante para alcanzar el punto de equivalencia. La determinación espectrofotométrica admite mayor fuerza iónica. De acuerdo con Tanaka y Hideaki (1999); y Kam y Gregory (1999), la determinación es válida hasta 0,02-0,05N de iones monovalentes (2,0-5,0 mS/cm NaCl), lo cual se cumple para los pH aquí utilizados.

A pH 7,5 no se encontró diferencia significativa entre los dos métodos ($p = 0,1546$). Ambos métodos, presentaron una baja precisión con coeficientes de variación tan altos como 5,7% y 7,7 %.

De la comparación de las titulaciones espectrofotométricas a diferentes pH, se observa que la mayor precisión se obtuvo a pH ácido.

Además, debe señalarse que el tiempo requerido para llevar a cabo las titulaciones espectrofotométricas fue marcadamente menor que el requerido para la titulación utilizando medidas de potencial de corriente. En este último caso, durante la titulación debieron esperarse varios minutos para que la lectura se estabilice antes de agregar el siguiente volumen del titulante.

4.3.4.4. Efectos del pH y de la fuerza iónica sobre la densidad de carga del PAH

La **Figura 4.10** muestra la densidad de carga del PAH a distintos pH y a distintas fuerzas iónicas frente al polielectrolito aniónico fuerte (PVSK) usado en la titulación espectrofotométrica. A pH 3,5 la densidad de carga del PAH fue de 11,18 meq/g PAH y 11,55 meq/g PAH para 0,01N y 0,001N NaCl respectivamente, mostrando que no hubo diferencias significativas ($p = 0,0809$). Estos valores son similares a los encontrados a pH 2,0 ($p = 0,6182$ y $p = 0,0564$), indicando que a pH 3,5 el PAH ya está totalmente cargado, es decir que todos los grupos amino se encuentran en su forma ionizada (NH_3^+) tanto para 0,01N como para 0,001N NaCl.

A pH 7,5 se encontró que la densidad de carga depende de la fuerza iónica del medio. Si bien puede plantearse el equilibrio de ionización del PAH, es dificultoso predecir como los coeficientes de actividad de los polielectrolitos cambian cuando se modifica la fuerza iónica del medio líquido. Los resultados sugieren una reducción en el grado de ionización cuando la fuerza iónica cambia de 0,001N a 0,01N NaCl. Es de esperar que esta reducción en el grado de ionización resulte favorable para la contribución al enlace interfibrilar según se discutió en la introducción de este capítulo.

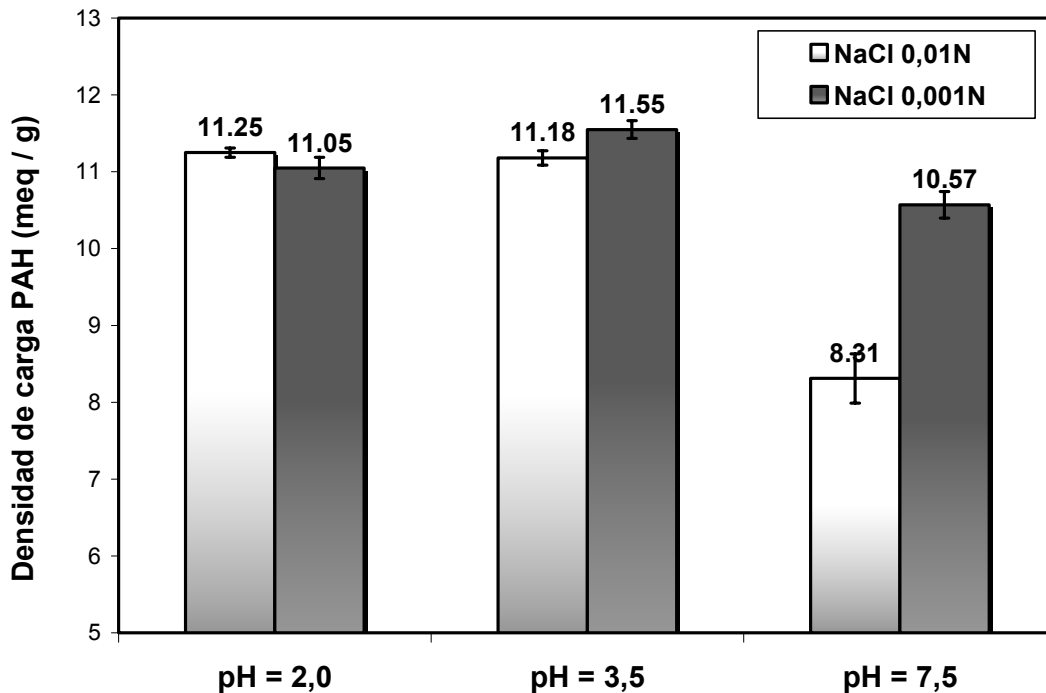


Figura 4.10. Densidad de carga del PAH en función de los distintos pH y distintas fuerzas iónicas determinada por titulación espectrofotométrica. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de tres réplicas del ensayo.

4.3.4.5. Determinación del factor de conversión

Las adsorciones del PAH sobre las fibras, que se muestran más adelante en este capítulo, se obtuvieron a pH 7,5. Sin embargo, para determinar la concentración de PAH en los filtrados se utilizó la titulación polielectrolítica a pH 3,5 por ser la metodología más precisa y rápida. Por lo tanto fue necesario calcular un factor de conversión. Para ello, se construyeron curvas de concentración de PAH a pH 7,5 en función de la concentración de PAH a pH 3,5 para tres niveles de concentración de PAH y dos fuerzas iónicas (**Figura 4.11**). Los factores de conversión determinados corresponden a las pendientes de las rectas obtenidas. De acuerdo a las regresiones lineales, el grado de ionización del PAH frente al PVSK a pH 7,5 resultó de 76% y 92% para fuerzas iónicas de 0,01N y 0,001N NaCl, respectivamente. La figura muestra también que el grado de ionización no depende de la concentración de PAH.

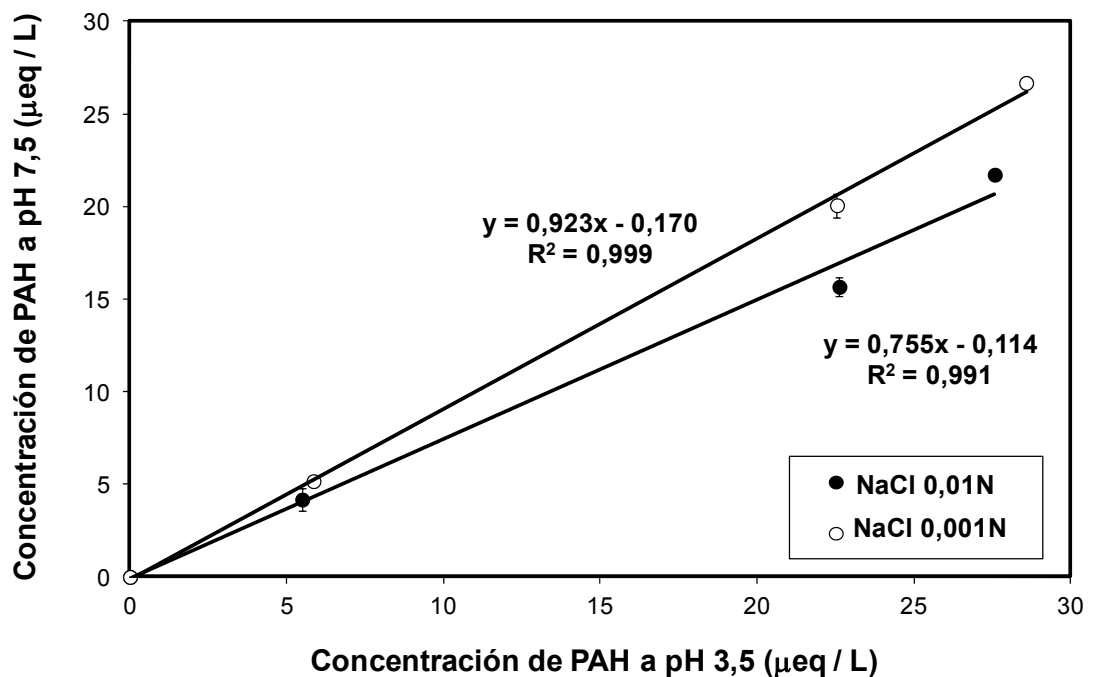


Figura 4.11. Normalidad del PAH a pH 7,5 en función de la normalidad del PAH a pH 3,5 en 0,01N y 0,001N NaCl. La ecuación de regresión lineal indica que la pendiente es 0,76 para 0,01N NaCl y 0,92 para 0,001N NaCl. Las barras de error corresponden a la determinación con 2 réplicas de ensayo.

El grado de ionización del 92%, obtenido a pH 7,5 y 0,001N NaCl, es similar al 90% estimado por Choi y Rubner (2005), quienes a través de espectroscopia infrarroja (FTIR) analizaron la influencia del pH sobre la densidad de carga de polielectrolitos débiles en multicapas formados con PAH y polielectrolitos aniónicos de alta densidad de carga como el ácido poli(acrílico) (PAA), ácido poli(vinilsulfónico) (PVS) y el poli(4-estireno sulfonato de sodio) (SPS).

4.3.5. Determinación del equilibrio de adsorción

La **Figura 4.12** muestra la cantidad de PAH adsorbido en función del tiempo. Se observa que entre 10 y 60 min la cantidad adsorbida fue prácticamente constante, mostrando que se alcanzó el equilibrio de adsorción en estas condiciones de trabajo. Para esta Tesis se eligió un tiempo de adsorción de 30 min, como fue utilizado por otros autores (Horvath y col. 2008 a).

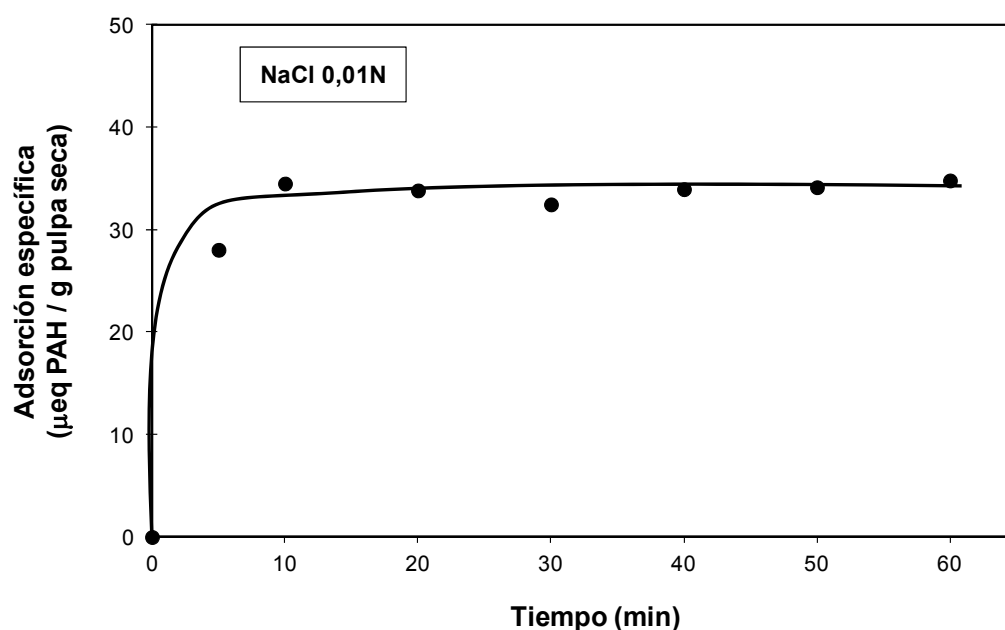


Figura 4.12. Adsorción específica del PAH en función del tiempo de adsorción, a pH 7,5 y 0,01N NaCl.

4.3.6. Cinética de adsorción del PAH

a) Isotermas de adsorción y titulación polielectrolítica

La **Figura 4.13** muestra las isotermas a diferentes tiempos de adsorción en 0,01N NaCl y pH 7,5. Se puede observar que, a pesar de la aparente estabilización de la cantidad de PAH adsorbido con el transcurso del tiempo (**Figura 4.12**) se encontró un aumento considerable en la cantidad de PAH adsorbido a 180 min. Este comportamiento podría ser atribuido al hecho de que la adsorción toma lugar no solo en la superficie de las fibras sino también dentro de la pared celular de las fibras. Gimåker y Wågberg (2009) encontraron por microscopía confocal de fluorescencia que para un PAH de masa molar de 15 kDa, largos tiempos de adsorción (24 horas) y alta fuerza iónica (5×10^{-3} M NaHCO_3 + 0,01M NaCl) fueron necesarios para detectar la penetración del PAH a través de la pared celular de la fibra de una pulpa *kraft* de coníferas sin blanquear.

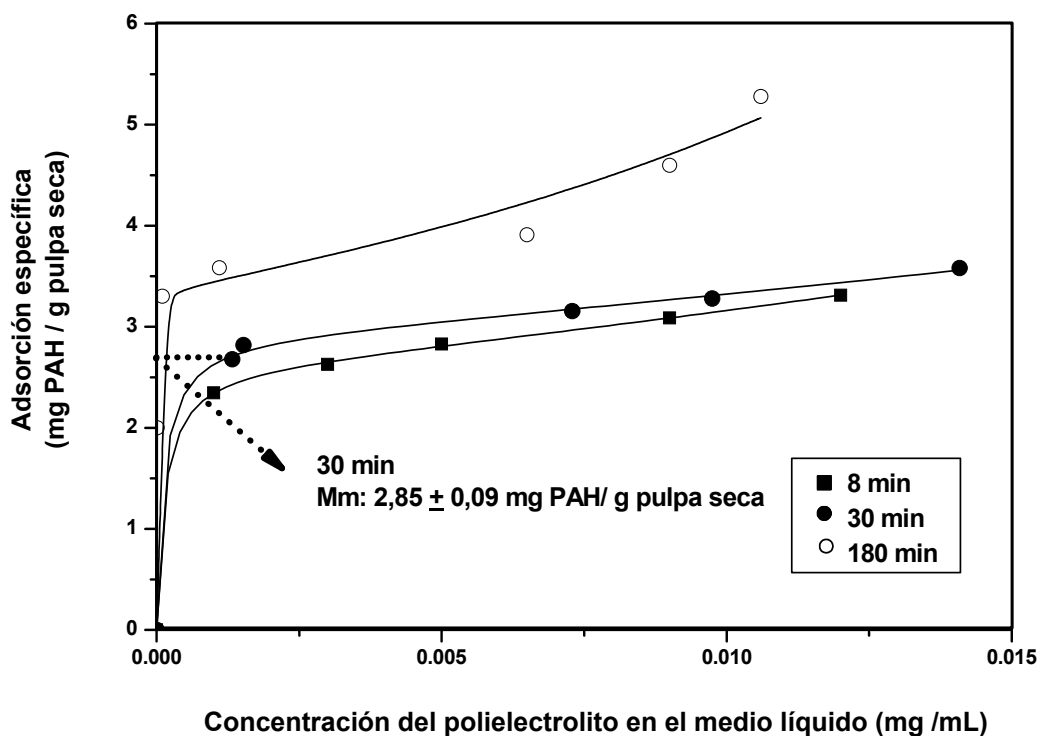


Figura 4.13. Isotermas de adsorción de PAH a diferentes tiempos, 8 min, 30 min y 180 min; en 0,01N NaCl y pH 7,5. Se indica el parámetro de la ecuación de ajuste Mm : es la masa específica adsorbida correspondiente a una adsorción estequiométrica y relacionado con las cargas superficiales de las fibras.

b) Análisis de XPS (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY)

Las **Figuras 4.14, 4.15 y 4.16** muestran los espectros típicos de alta resolución de XPS obtenidos para el carbono (C 1s), el nitrógeno (N 1s) y el oxígeno (O 1s), con energías de enlace de 286, 401 y 534 eV, respectivamente. Se observa que la intensidad del pico de nitrógeno es marcadamente menor que la del carbono y del oxígeno.

Las **Tablas 4.7, 4.8 y 4.9** muestran las áreas y % relativos ($\text{Área}_{\text{elemento}}/\text{Área}_{\text{total}}$) de C, N y O a diferentes ángulos de incidencia. Se observa que la cantidad de nitrógeno superficial adsorbido relativo a la cantidad total de C, N y O superficial fue de 1,78%, 1,84% y 1,85% para los ángulos de 90°, 60° y 45°, respectivamente. Se observa que el cambio del ángulo de incidencia de los rayos X, no modifica el contenido de nitrógeno superficial. Esto es de esperar debido a que la superficie de las fibras celulósicas es rugosa (Fardim 2010).

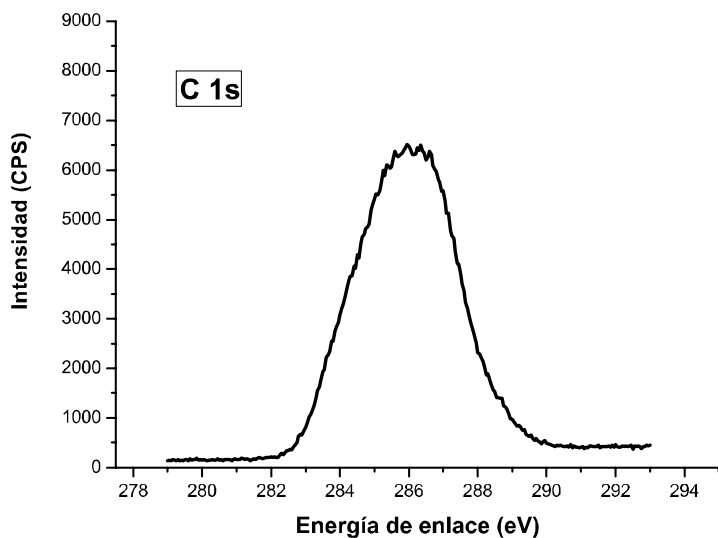


Figura 4.14. Espectro de C 1s de una muestra de papel con PAH adsorbido, medido con XPS.

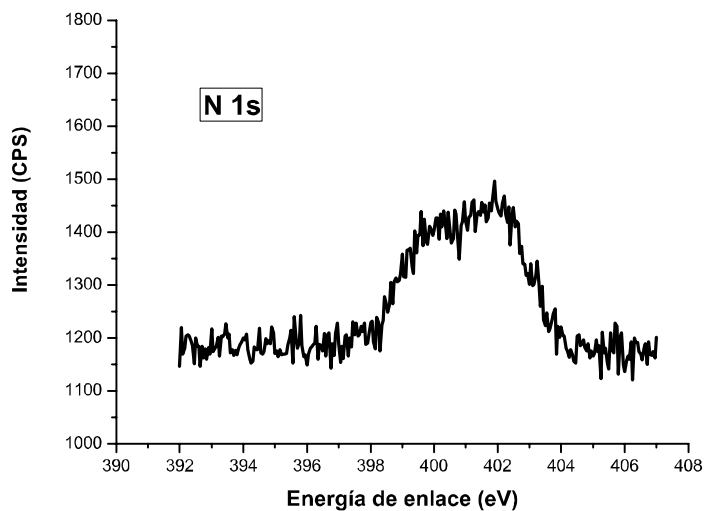


Figura 4.15. Espectro de N 1s de una muestra de papel con PAH adsorbido, medido con XPS.

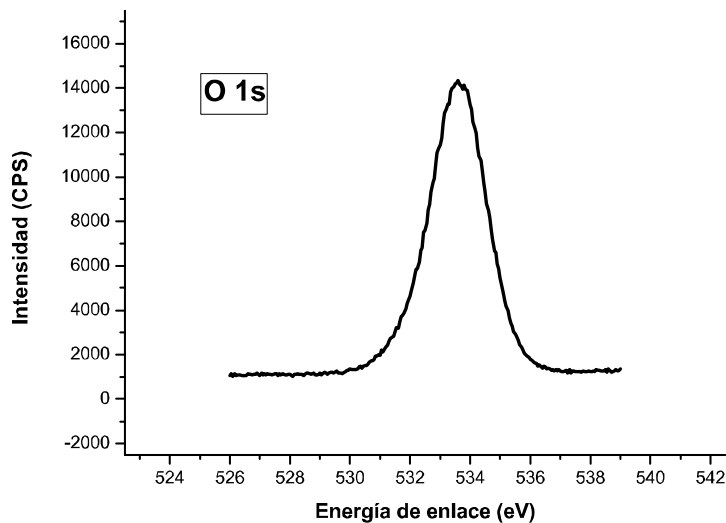


Figura 4.16. Espectro de O 1s de una muestra de papel con PAH adsorbido, medido con XPS.

Tabla 4.7. Áreas y % relativos de elementos presentes en la superficie de la pulpa, medidos con un ángulo de incidencia de 90° y una carga de PAH de 0,5%.

	Área	% relativo ($A_{\text{elemento}}/A_{\text{Total}}$)
O, 1s	2497,79	33,86
N, 1s	131,591	1,78
C, 1s	4746,76	64,35
Total	7376,11	100

Tabla 4.8. Áreas y % relativos de elementos presentes en la superficie de la pulpa, medidos con un ángulo de incidencia de 60° y una carga de PAH de 0,5%.

	Área	% relativo ($A_{\text{elemento}}/A_{\text{Total}}$)
O, 1s	763.21	32,38
N, 1s	43.39	1,84
C, 1s	1550.47	65,78
Total	2357,07	100

Tabla 4.9. Áreas y % relativos de elementos presentes en la superficie de la pulpa, medidos con un ángulo de incidencia de 45° y una carga de PAH de 0,5%.

	Área	% relativo ($A_{\text{elemento}}/A_{\text{Total}}$)
O, 1s	1123,02	33,04
N, 1s	63,04	1,85
C, 1s	2213,39	65,11
Total	3399,45	100

Teniendo en cuenta los porcentajes de nitrógeno superficial, se obtuvo la **Figura 4.17** que muestra el contenido de nitrógeno en la superficie de las fibras en función de la concentración del polielectrolito donde se llevó a cabo la adsorción. Los resultados muestran valores similares para 30 min y 180 min. Sin embargo, se mostró en la **Figura 4.13** que la cantidad de PAH adsorbido a 180 min fue mayor. Esto indica que el PAH penetró a las fibras con un tiempo de adsorción de 180 min, el cual no puede ser cuantificado por XPS por ser una técnica superficial.

Para discutir la localización de distintos polielectrolitos sobre pulpas, varios autores utilizaron la técnica de XPS junto con la titulación polielectrolítica (Horvath y col. 2006). Estos autores discutieron la localización del pDADMAC de distintas masas moleculares sobre fibras *kraft* blanqueadas. Encontraron que el pDADMAC de baja masa molecular ($M_w = 4$ kDa) penetra a la pared celular de las fibras, mientras que el pDADMAC de alta masa molecular ($M_w = 920$ kDa) no penetra. Otros autores utilizaron la microscopía confocal de fluorescencia para mostrar la localización de dextran catiónico y copolímeros de acrilamida y pDADMAC (Horvath y col. 2008 b), o PAH sobre fibras (Gimåker y Wågberg 2009).

Gimåker y Wågberg (2009) mostraron que si se adsorbe PAH en la superficie de las fibras *kraft* de coníferas sin blanquear, las propiedades físicas del papel aumentan. Por lo tanto, para el resto de esta Tesis se empleó un tiempo de adsorción de 30 min.

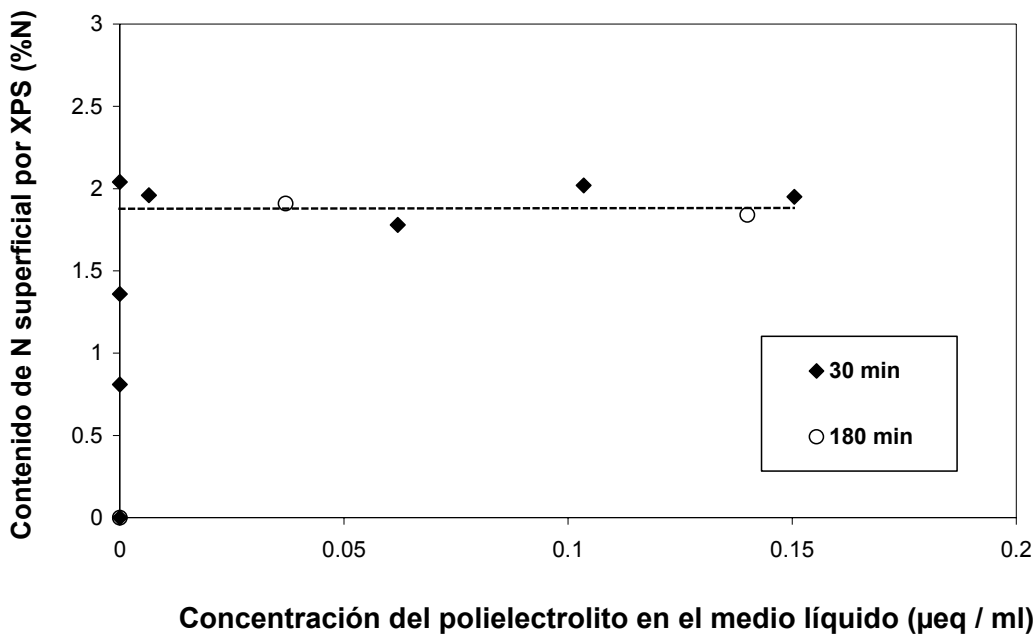


Figura 4.17. Contenido de nitrógeno en la superficie determinado por XPS como una función de la concentración de PAH en el medio líquido a diferentes tiempos, pH 7,5 y 0,01N NaCl.

c) Microscopía de fluorescencia

La **Tabla 4.10** muestra los resultados obtenidos de densidad de carga del PAH marcado con FITC y sin marcar. Se observa una leve baja de la densidad de carga por la incorporación de los fluoróforos ($p = 0,0384$).

Tabla 4.10. Densidad de carga del PAH marcado y sin marcar con FITC, a pH 3,5 y 0,01N NaCl; determinada por titulación espectrofotométrica.*

Densidad de carga	PAH sin marcar	PAH marcado
Promedio (meq/g) PAH	9,86	8,49
STD (meq/g) PAH	0,02	0,13
Coefficiente de variación (%)	0,2	1,5

* Se realizaron 2 réplicas para cada condición.

Las **Figuras 4.19 a) y d)** muestran las fotografías de las secciones ópticas obtenidas a la mitad del espesor total de las fibras tratadas con PAH marcado (**Figura 4.18**) durante 30 min y 180 min.

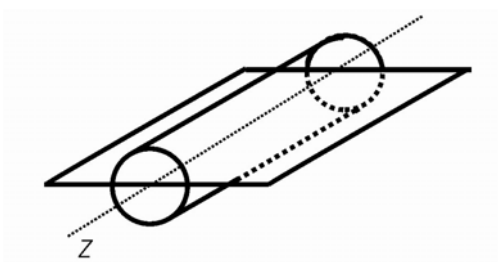


Figura 4.18. Esquema donde se muestra la sección óptica seleccionada correspondiente a la mitad del espesor total de las fibras. Las secciones seleccionadas fueron $14\ \mu\text{m}$ y $12,5\ \mu\text{m}$ para las pulpas tratadas con PAH durante 30 y 180 min, respectivamente.

Por otro lado, las **Figuras 4.19 b) y e)** muestran las secciones ópticas desconvolucionadas a partir de las cuales se trazaron los perfiles de intensidad de fluorescencia (**Figuras 4.19 c) y f)**). Se observa que los picos de los perfiles de intensidad se ensancharon cuando el tiempo de adsorción del PAH fue mayor, indicando que el PAH

marcado difundió hacia el interior de la pared de las fibras. Estas conclusiones coinciden con las obtenidas por XPS y por titulación polielectrolítica a distintos tiempos.

Además, los perfiles de intensidad muestran una distribución no homogénea del PAH posiblemente por variaciones de porosidad en la pared de las fibras recicladas.

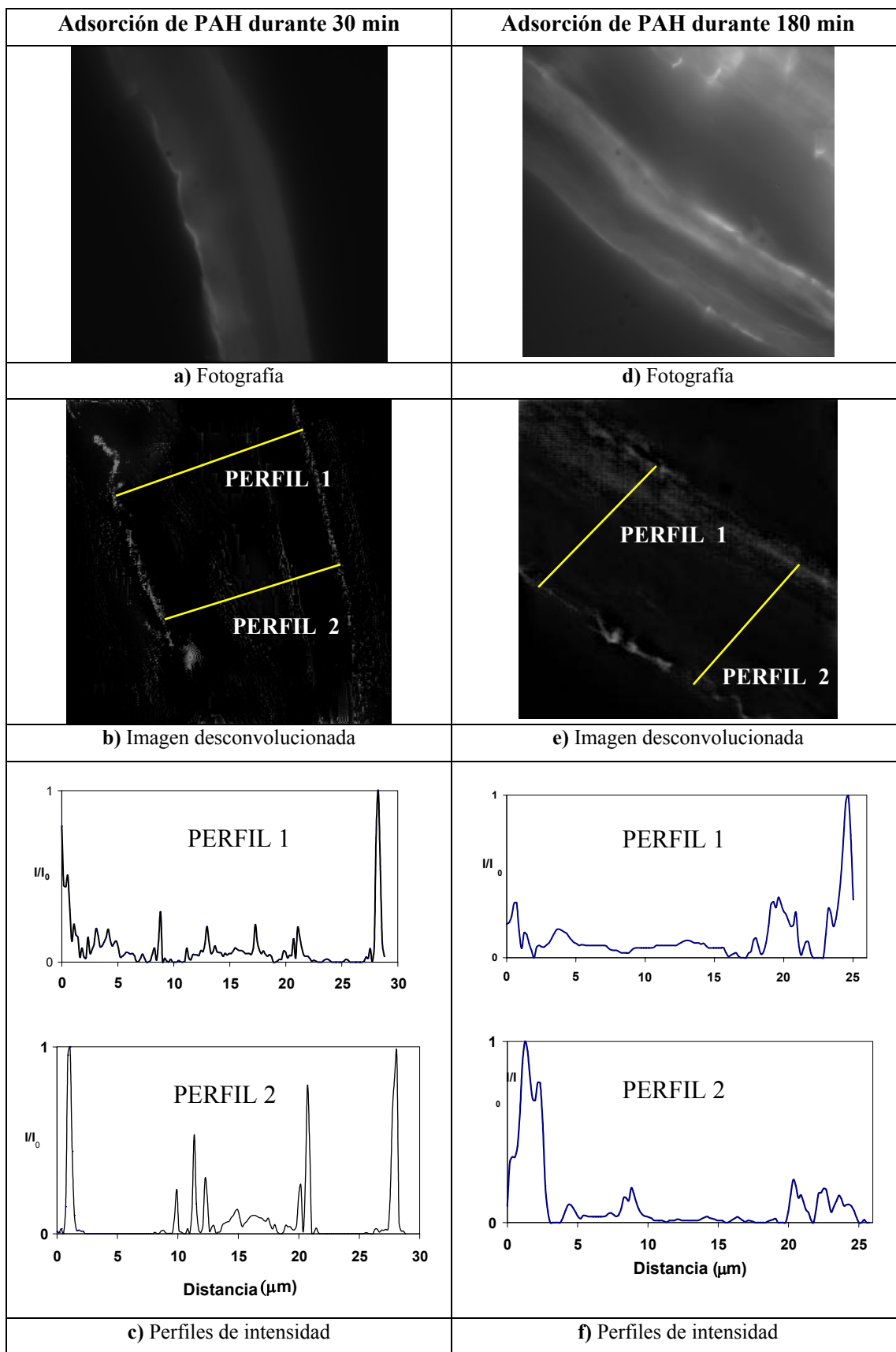


Figura 4.19. a) y d) Fotografías de fluorescencia de fibras tratadas con 0,46% de PAH marcado con FITC sobre pulpa seca, con 30 min y 180 min de adsorción, a pH 7,5 y 0,01N de NaCl. b) y e) Imágenes desconvolucionadas, c) y f) Perfiles de intensidad.

4.3.7. Isotermas de adsorción del PAH a distintas fuerzas iónicas

La **Figura 4.20** muestra las isotermas de adsorción de PAH sobre fibras en 0,001N y 0,01N NaCl. Se observa que, para las dos fuerzas iónicas estudiadas, los niveles de saturación de las fibras con PAH son similares en términos de grupos ácidos accesibles ($16,3 \mu\text{eq/g}$ pulpa seca y $16,6 \mu\text{eq/g}$ pulpa seca, respectivamente).

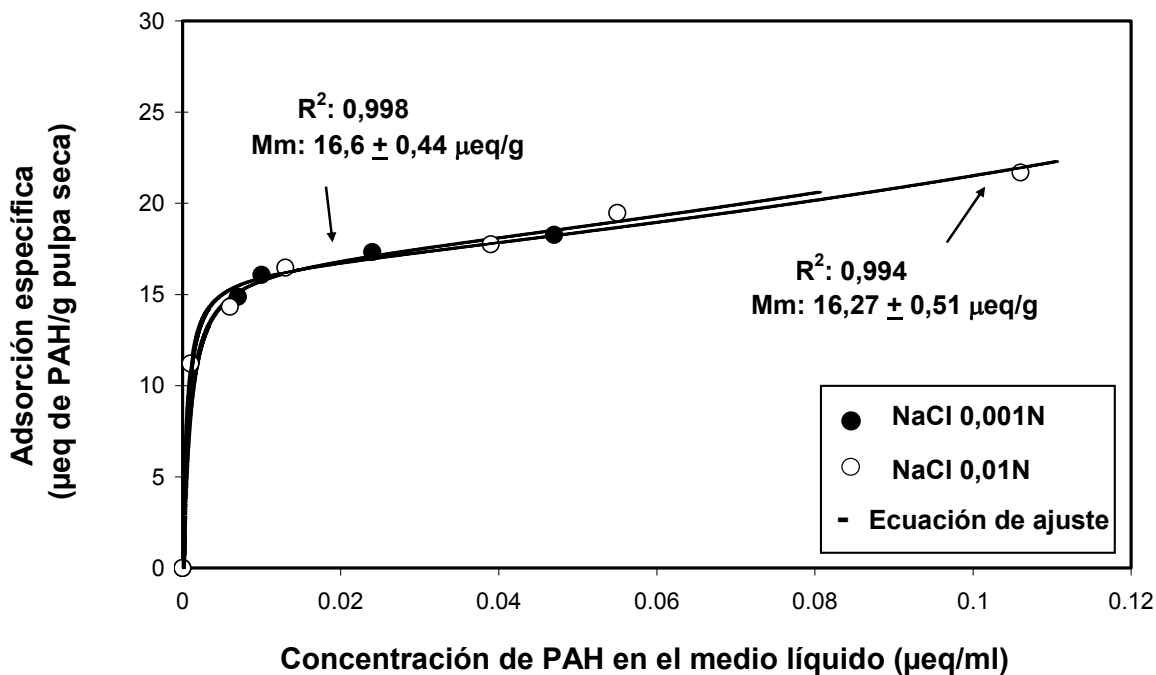


Figura 4.20. Isotermas de adsorción en función de la concentración de PAH a pH 7,5 y 0,01N y 0,001N NaCl. Se indican los parámetros de la ecuación de ajuste M_m (microequivalentes de PAH por gramo de pulpa seca correspondientes a una adsorción estequiométrica y relacionado con la carga superficial de las fibras) y el coeficiente de determinación R^2 de la ecuación.

La **Figura 4.21** muestra que, teniendo en cuenta las densidades de carga del PAH a estas dos fuerzas iónicas ($8,31$ y $10,57 \text{ meq/g}$ PAH en 0,01N y 0,001N NaCl, respectivamente), la masa adsorbida resultó ser: 0,20% y 0,15% de PAH sobre pulpa en 0,01N y 0,001N NaCl, respectivamente.

Para 0,01N NaCl, la cantidad de PAH adsorbida (0,20% sobre pulpa) corresponde a un dosaje de 0,23% PAH sobre pulpa. Este dosaje se adoptó como el dosaje correspondiente al nivel de saturación (Sat) de las fibras para evaluar la capacidad de absorción de agua de la pulpa y las propiedades papeleras.

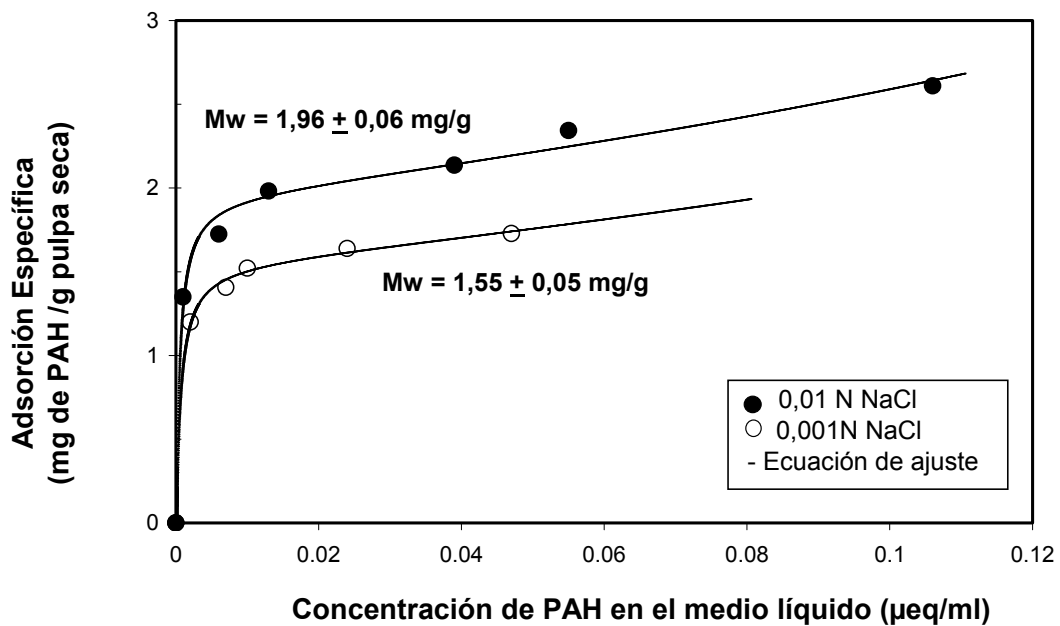


Figura 4.21. Isotermas de adsorción, expresada en masa adsorbida específica, en función de la concentración de PAH a pH 7,5 y 0,01N o 0,001N NaCl. Se indican el parámetro de la ecuación de ajuste M_w (masa de PAH por gramo de pulpa seca correspondientes a una adsorción estequiométrica y relacionado con la carga superficial de las fibras).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las **Figuras 4.6 y 4.21** la adsorción del PAH a distintas fuerzas iónicas se idealiza en la **Figura 4.22**. Cuando la pulpa se trata con PAH con un dosaje de nivel de saturación (Caso I y III), las cargas de las superficies de las fibras se bloquean, y el PAH se adsorbe en forma plana. Sin embargo a mayor fuerza iónica, debido a que la densidad de carga del PAH disminuye, se generan *loops* y *colas* conteniendo grupos amino no ionizados. Cuando la pulpa se trata con un dosaje de PAH correspondiente al doble de la saturación de las fibras (caso II y IV), se forman mayor cantidad de *loops* y *colas* libres en solución, conteniendo grupos amino ionizados y no ionizados.


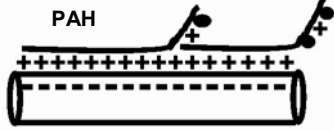

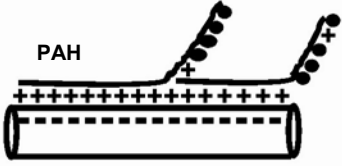
	Dosaje de PAH: 0,23% PAH sobre pulpa PAH(Sat)	Dosaje de PAH: 0,46% PAH sobre pulpa PAH(Doble)
NaCl 0,001N (92% de ionización)	PAH adsorbido: 1,5 mg/g pulpa ~16 μeq/g pulpa Grupos ácidos en las fibras: 16 μeq/g pulpa  I	PAH adsorbido: 1,7 mg/g pulpa ~ 18 μeq/g pulpa Grupos ácidos en las fibras: 16 μeq/g pulpa  II
NaCl 0,01N (76% de ionización)	PAH adsorbido: 2,0 mg/g pulpa ~16 μeq/g pulpa Grupos ácidos en las fibras: 16 μeq/g pulpa  III	PAH adsorbido: 2,3 mg/g pulpa ~ 18 μeq/g pulpa Grupos ácidos en las fibras: 16 μeq/g pulpa  IV

Figura 4.22. Idealización de la adsorción del PAH sobre las fibras a diferentes fuerzas iónicas y pH 7,5, considerando los resultados obtenidos en la **Figura 4.21**. Para el esquema, se consideraron las siguientes densidades de carga para el PAH: 8,0 μ eq /mg PAH in 0,01N NaCl, 11,0 μ eq /mg PAH in 0,001N NaCl. La carga superficial de las fibras considerada fue 16 μ eq /g pulpa (de acuerdo con la **Figura 4.6**). A fuerza iónica 0,01N de NaCl, la cantidad de PAH adsorbida en forma de *loops* y *colas* es mayor.

4.3.8. Efectos de la adición de PAH sobre las propiedades papeleras

Valor de retención de agua porcentual (WRV)

La **Figura 4.23** muestra los resultados de WRV en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.2**, a diferentes fuerzas iónicas. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PAH a las tres fuerzas iónicas estudiadas ($p = 0,0006$; $p = 0,0375$ y $p = 0,0254$, para 0,001N NaCl; 0,01N NaCl; y 0,1N NaCl, respectivamente).

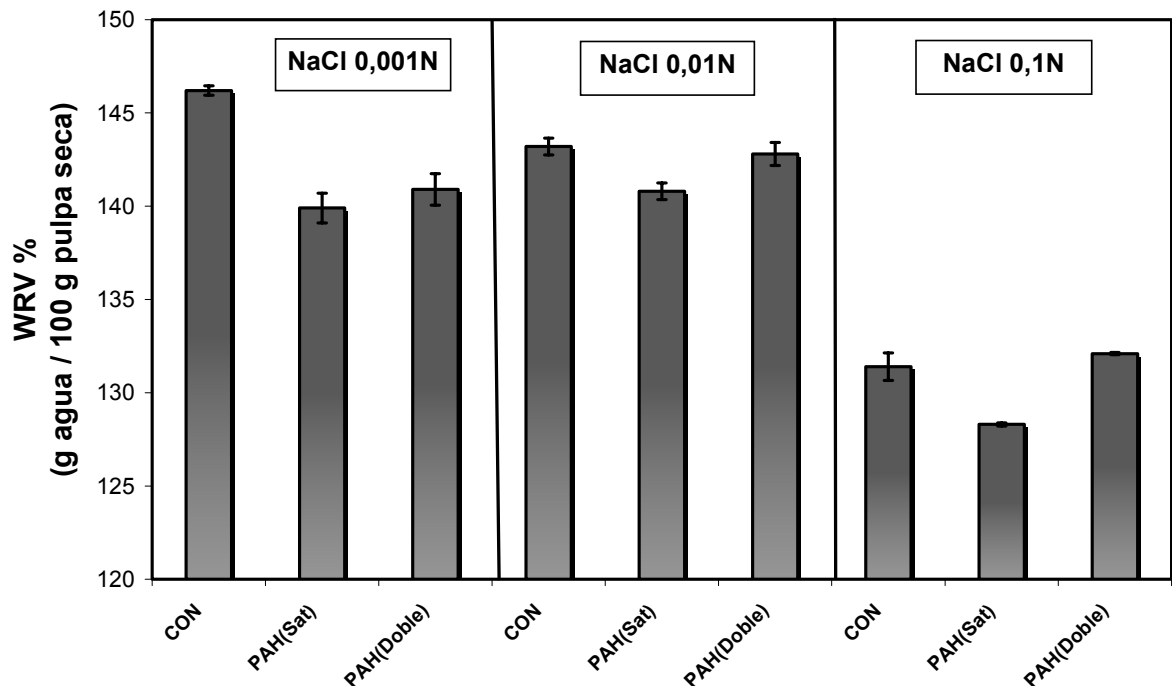


Figura 4.23. Valor de retención de agua porcentual en función de los tratamientos con PAH a distintas fuerzas iónicas y pH 7,5. CON: sin agregado de PAH, PAH(Sat): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(Doble): 0,46% de PAH sobre pulpa. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 3 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 4.11, 4.12 y 4.13** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH en el nivel de saturación presentan una menor capacidad de retención de agua. Esto puede explicarse debido a la cancelación de las cargas de las fibras. Este comportamiento ha sido señalado por Swerin y col. (1990) y Fors (2000) que encontraron que el WRV se reduce cuando polielectrolitos catiónicos fuertes se adsorben sobre una pulpa.

El valor de WRV puede considerarse como la suma de la retención de agua en la pared y en la superficie de las fibras. Debido a que el PAH se adsorbió superficialmente, el cambio en el WRV observado en cada fuerza iónica estudiada, puede deberse a cambios en la retención de agua superficial exclusivamente. Fors (2000) comparó los resultados de la pulpa en forma sodio sin tratar con los resultados de la pulpa tratada con pDADMAC, y concluyó que los polielectrolitos fuertes bloquean las cargas superficiales, y producen *deswelling*.

Sin embargo, cuando se agregó un dosaje de PAH correspondiente al doble de la saturación de las fibras, el valor de WRV se recuperó, excepto cuando se trabajó a fuerza iónica 0,001N NaCl. Esto marca una diferencia con lo indicado por Swerin y col. (1990) y Fors (2000) para polímeros fuertes.

El efecto favorable sobre el WRV para las fuerzas iónicas 0,01N y 0,1N NaCl puede ser atribuido a la mayor existencia de grupos amino no ionizados dado el menor nivel de ionización que existe para esas fuerzas iónicas.

Por otro lado, se observa que a alta fuerza iónica (0,1N NaCl), la capacidad de retención de agua disminuye marcadamente. Lindström y Carlsson (1982) mostraron que el *swelling* de las fibras de pulpas *kraft* sin blanquear disminuye con el aumento de la fuerza iónica.

Tabla 4.11. Test de rangos múltiples de Duncan para el WRV a 0,001N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	146,2	X
PAH(Sat)	139,9	X
PAH(Doble)	140,9	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.12. Test de rangos múltiples de Duncan para el WRV a 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	143,17	X
PAH(Sat)	140,83	X
PAH(Doble)	142,77	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.13. Test de rangos múltiples de Duncan para el WRV a 0,1N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	131,4	X
PAH(Sat)	128,3	X
PAH(Doble)	132,1	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Propiedades de resistencia a la tracción y a la compresión**Índice de tracción**

La **Figura 4.24** muestra los resultados de resistencia a la tracción en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.2**, a distintas fuerzas iónicas. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PAH a las tres fuerzas iónicas estudiadas ($p = 0,0010$; $p = 0,0000$ y $p = 0,0000$ para 0,001N; 0,01N y 0,1N NaCl, respectivamente).

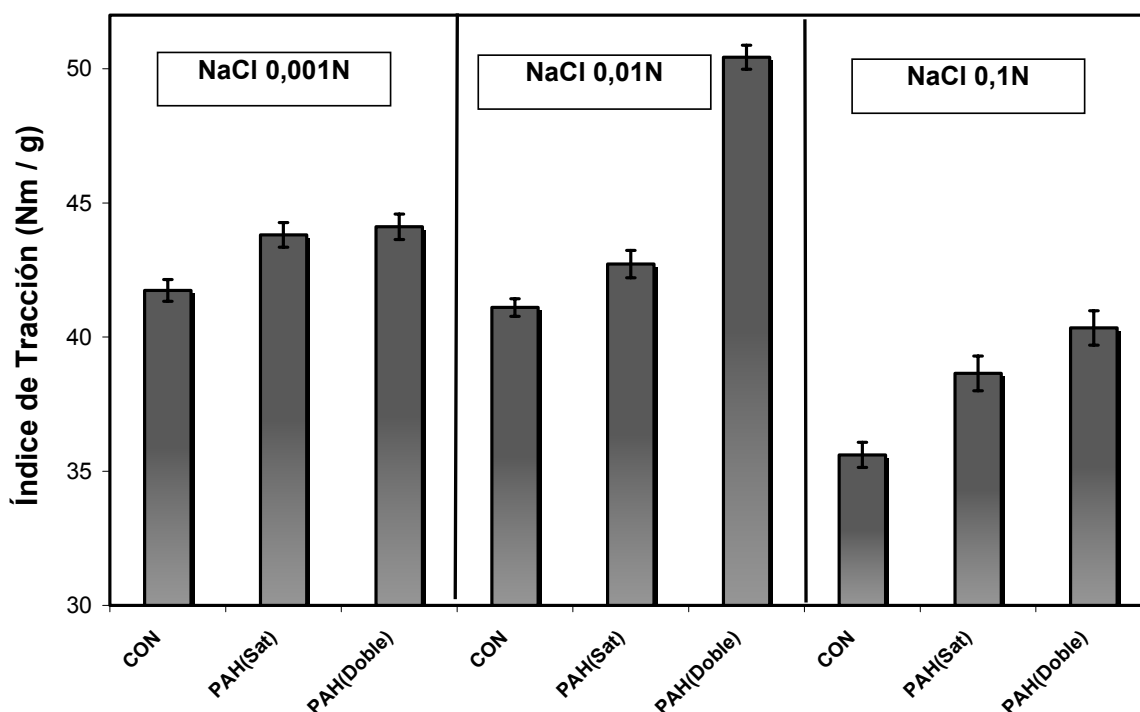


Figura 4.24. Índice de resistencia a la tracción en función de los tratamientos con PAH a distintas fuerzas iónicas y pH 7,5. CON: sin agregado de PAH, PAH(SAT): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(DOBLE): 0,46% de PAH sobre pulpa. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 4.14, 4.15, 4.16** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH aumentan significativamente la resistencia a la tracción. En especial, un aumento del 23%, se obtuvo cuando se trabajó en un medio con 0,01N NaCl y se agregó un dosaje de 0,46% sobre pulpa.

Tabla 4.14. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de Tracción a 0,001N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	41,74	X
PAH(Sat)	43,81	X
PAH(Doble)	44,19	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.15. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de Tracción a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	41,10	X
PAH(Sat)	42,72	X
PAH(Doble)	50,43	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.16. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de Tracción a 0,1N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	35,61	X
PAH(Sat)	38,65	X
PAH(Doble)	40,34	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA)

La **Figura 4.25** muestra los resultados de resistencia a la tracción en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.2**, a distintas fuerzas iónicas. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que no existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PAH para 0,001N NaCl ($p = 0,2245$); y se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PAH para 0,01N y 0,1 N NaCl ($p = 0,0001$ y $p = 0,0030$; respectivamente).

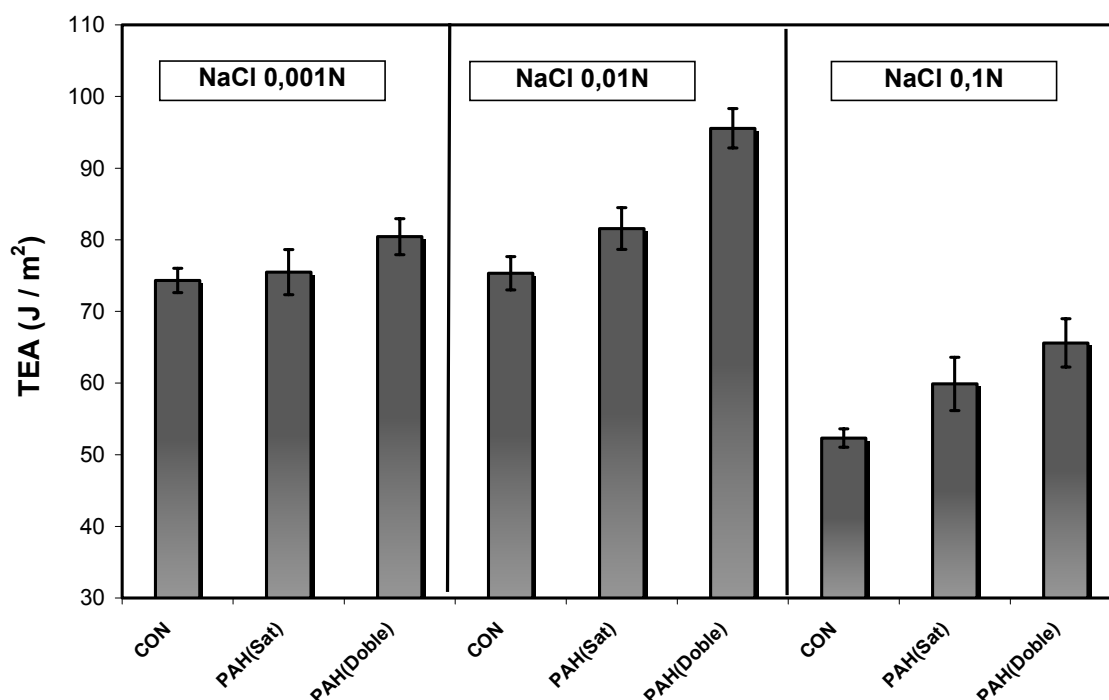


Figura 4.25. Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA) en función de los tratamientos con PAH a distintas fuerzas iónicas y pH 7,5. CON: sin agregado de PAH, PAH(SAT): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(DOUBLE): 0,46% de PAH sobre pulpa. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 4.17, 4.18, 4.19** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH aumentan significativamente el TEA a fuerza iónica media y alta. En especial, un aumento del 27%, se obtuvo cuando se trabajó en un medio con 0,01N NaCl y se agregó un dosaje de 0,46% sobre pulpa.

Tabla 4.17. Test de rangos múltiples de Duncan para el TEA a 0,001N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	74,33	X
PAH(Sat)	77,11	X
PAH(Doble)	80,44	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.18. Test de rangos múltiples de Duncan para el TEA a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	75,33	X
PAH(Sat)	81,56	X
PAH(Doble)	95,56	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.19. Test de rangos múltiples de Duncan para el TEA a 0,1N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	52,33	X
PAH(Sat)	59,89	X
PAH(Doble)	65,60	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Índice de tracción en húmedo

La **Figura 4.2** muestra los resultados de resistencia a la tracción en húmedo en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.2**, a distintas fuerzas iónicas. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PAH a las tres fuerzas iónicas estudiadas ($p = 0,0003$; $p = 0,0006$ y $p = 0,0000$ para 0,001N; 0,01N y 0,1N NaCl, respectivamente).

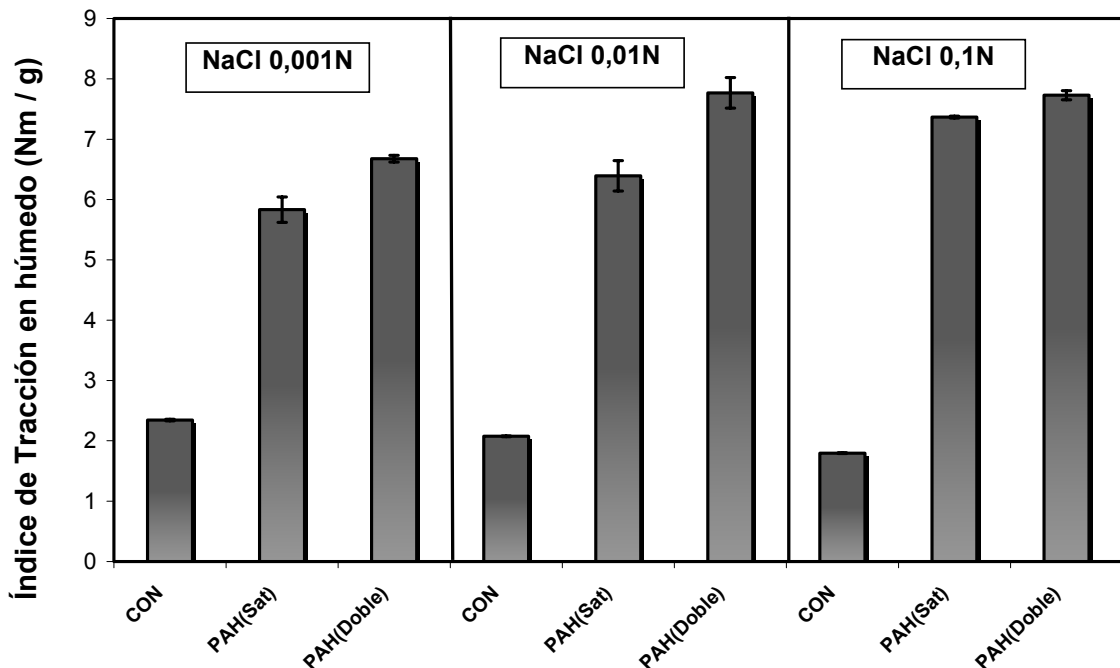


Figura 4.26. Índice de resistencia a la tracción en húmedo en función de los tratamientos con PAH a distintas fuerzas iónicas y pH 7,5. CON: sin agregado de PAH, PAH(Sat): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(Doble): 0,46% de PAH sobre pulpa. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 2 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 4.20, 4.21, 4.22** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH aumentan la resistencia a la tracción en húmedo. En especial, cuando se agregó un dosaje de 0,46% sobre pulpa se observa un aumento del 274% y del 330% cuando se trabajó en un medio con 0,01N y 0,1N NaCl, respectivamente.

Si bien es de interés lograr un aumento de la resistencia en húmedo del papel, es importante tener en cuenta que un gran incremento puede producir un inconveniente en el reprocesamiento de los cortes de la máquina papelera.

Tabla 4.20. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción en húmedo a 0,001N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	2,35	X
PAH(Sat)	5,83	X
PAH(Doble)	6,68	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.21. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción en húmedo a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	2,08	X
PAH(Sat)	6,39	X
PAH(Doble)	7,77	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.22. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción en húmedo a 0,1N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	1,80	X
PAH(Sat)	7,37	X
PAH(Doble)	7,73	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia a la compresión de columna corta (SCT)

La **Figura 4.27** muestra los resultados de resistencia a la compresión de columna corta de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.2**, a distintas fuerzas iónicas. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PAH a las tres fuerzas iónicas estudiadas ($p = 0,0000$; $p = 0,0000$ $p = 0,0000$ para 0,001N; 0,01N y 0,1N NaCl, respectivamente).

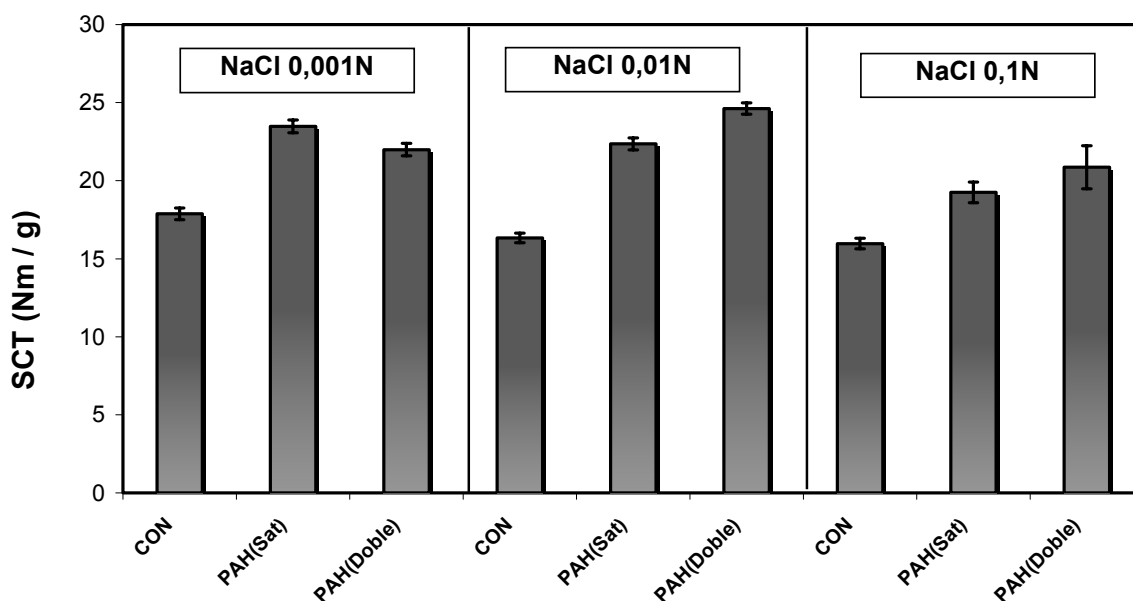


Figura 4.27. Resistencia SCT en función de los tratamientos con PAH a distintas fuerzas iónicas y pH 7,5. CON: sin agregado de PAH, PAH(Sat): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(Doble): 0,46% de PAH sobre pulpa. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 12 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 4.23, 4.24, 4.25** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH aumentan la resistencia a la compresión (SCT). En especial, en un medio de trabajo con 0,01N NaCl y con un dosaje del 0,46% sobre pulpa mostró un aumento del 33% en SCT.

Tabla 4.23. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la compresión SCT, a 0,001N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	17,88	X
PAH(Sat)	23,48	X
PAH(Doble)	21,99	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.24. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la compresión SCT, a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	16,33	X
PAH(Sat)	22,36	X
PAH(Doble)	24,62	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.25. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la compresión SCT, a 0,1N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	15,97	X
PAH(Sat)	19,25	X
PAH(Doble)	20,86	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia al aplastamiento de onda (CMT)

La **Figura 4.28** muestra los resultados de resistencia al aplastamiento de onda CMT de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.2**, a distintas fuerzas iónicas. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PAH a las tres fuerzas iónicas estudiadas ($p = 0,0000$; $p = 0,0000$ y $p = 0,0000$ para 0,001N; 0,01N y 0,1N NaCl, respectivamente).

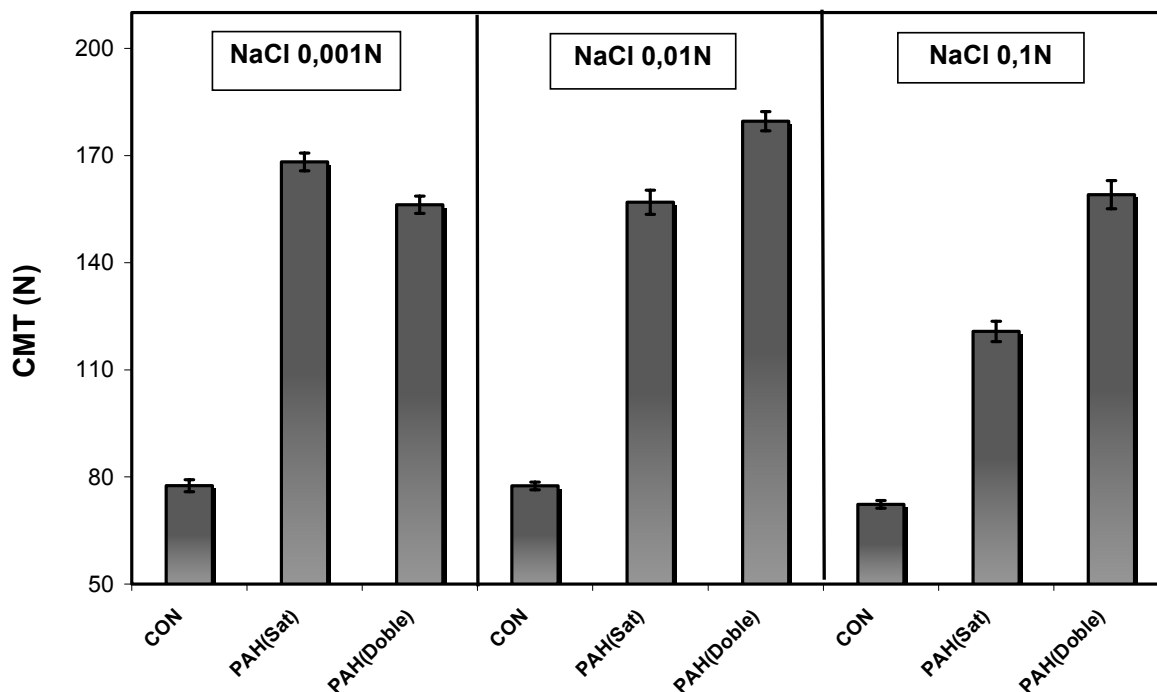


Figura 4.28. Resistencia CMT de los tratamientos con PAH a distintas fuerzas iónicas y pH 7,5. CON: sin agregado de PAH, PAH(Sat): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(Doble): 0,46% de PAH sobre pulpa. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 4.26, 4.27, 4.28** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH aumentan la resistencia al aplastamiento de onda (CMT). Un incremento del 132% se obtuvo cuando se trabajó en un medio con 0,01N NaCl y con un dosaje de PAH correspondiente al doble de la saturación de las fibras.

Tabla 4.26. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda CMT, a 0,001N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	77,55	X
PAH(Sat)	168,20	X
PAH(Doble)	156,20	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.27. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda CMT, a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	77,50	X
PAH(Sat)	156,90	X
PAH(Doble)	179,60	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.28. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda CMT, a 0,1N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	72,33	X
PAH(Sat)	120,75	X
PAH(Doble)	159,00	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Densidad aparente

La **Figura 4.29** muestra los resultados de densidad aparente obtenidos a distintas fuerzas iónicas. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos a 0,001N ($p = 0,0083$) y 0,1N ($p = 0,0218$) NaCl; y no existe diferencia significativa en 0,01N NaCl ($p = 0,8557$).

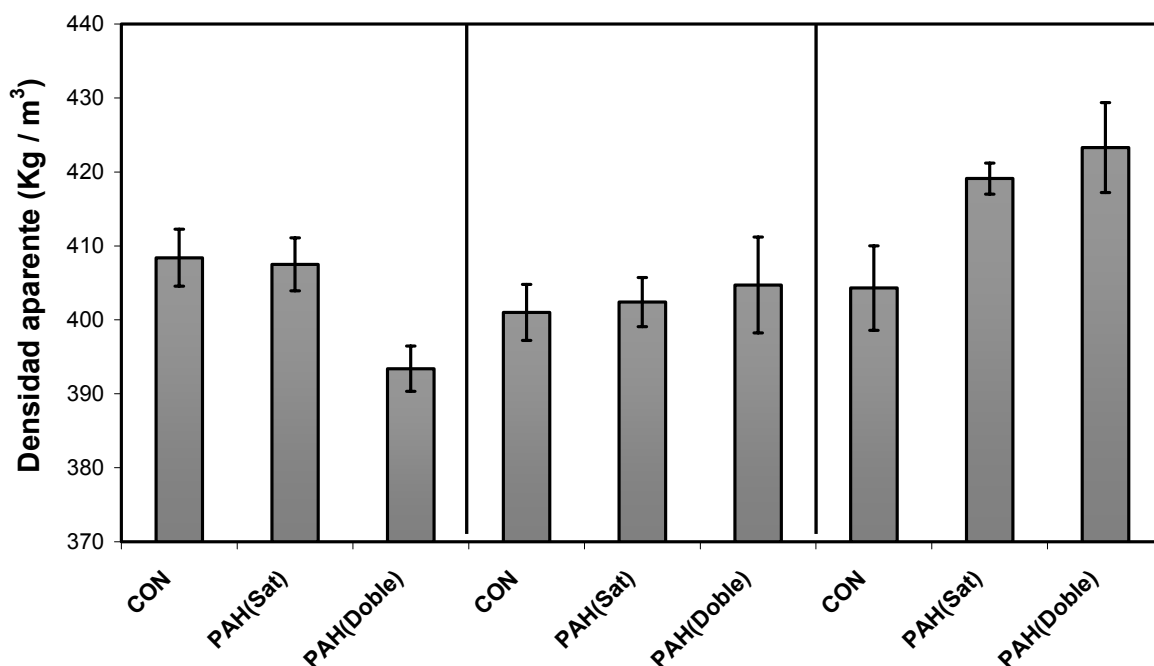


Figura 4.29. Densidad aparente de los tratamientos con PAH a distintas fuerzas iónicas y pH 7,5. CON: sin agregado de PAH, PAH(Sat): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(Doble): 0,46% de PAH sobre pulpa. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 4.29, 4.30** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH a 0,001N y 0,01N NaCl no cambiaron la densidad aparente. La densidad aparente es considerada un indicativo del nivel del área unida de las fibras.

Tabla 4.29. Test de rangos múltiples de Duncan para la densidad aparente, a 0,001N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	408,4	X
PAH(Sat)	407,5	X
PAH(Doble)	393,4	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 4.30. Test de rangos múltiples de Duncan para la densidad aparente, a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	401,0	X
PAH(Sat)	402,4	X
PAH(Doble)	404,7	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

La **Tabla 4.31** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH a 0,1N NaCl aumentan levemente la densidad aparente.

Tabla 4.31. Test de rangos múltiples de Duncan para la densidad aparente, a 0,1N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PAH	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	404,0	X
PAH(Sat)	419,1	X
PAH(Doble)	423,3	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos

Discusión de los resultados de propiedades

Se observa en general que el agregado de PAH mejora las propiedades de tracción y compresión, para las tres fuerzas iónicas estudiadas.

La mejor condición para el aumento de propiedades se logra con un dosaje de PAH del doble del nivel de saturación de las fibras, en 0,01N y 0,1N de NaCl. Esto podría deberse a que, el espesor de la capa adsorbida fue mayor, ya que la ionización de los grupos amino es parcial y por lo tanto toma lugar la adsorción en forma de *loops* y *colas*. Los grupos amino no ionizados son los potenciales formadores de enlaces puentes hidrógenos, y por lo tanto podrían aumentar la resistencia específica de enlace de las fibras.

Cuando se trabajó con una fuerza iónica de 0,001N de NaCl no existieron mejoras con el aumento de dosajes de PAH. Esto podría deberse a que esta última fuerza iónica, el PAH se encuentra altamente ionizado (92%) y posee pocos grupos amino en su forma no ionizada.

4.3.9. Medidas del ángulo de contacto

La **Figura 4.30** muestra los resultados de ángulo de contacto de los distintos tratamientos de PAH. Se observa que el agregado de PAH produce un drástico aumento del ángulo de contacto y por lo tanto un aumento de la hidrofobicidad de las hojas formadas.

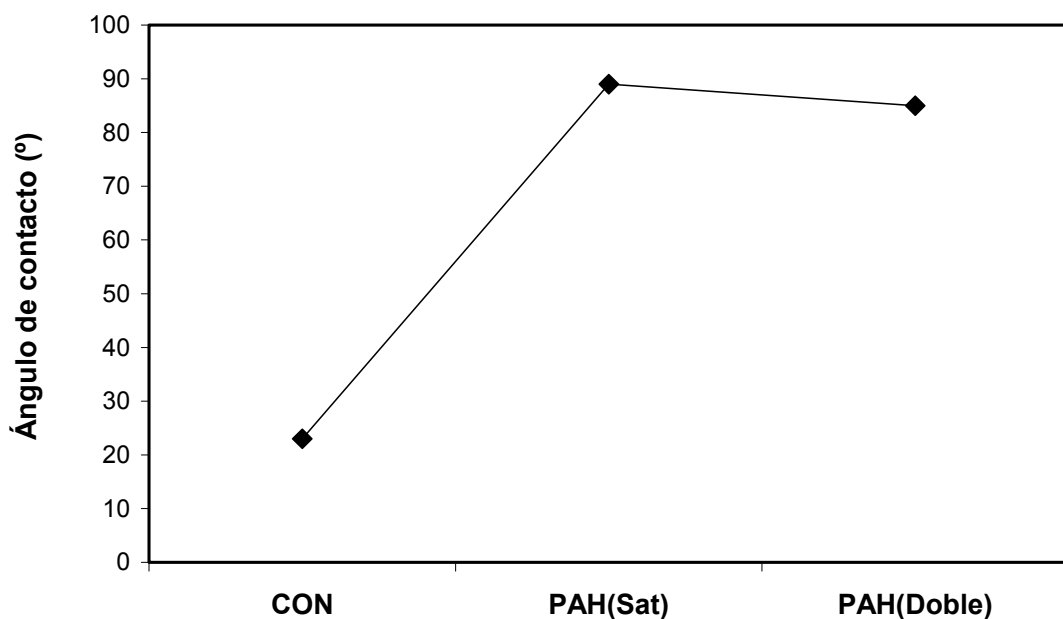


Figura 4.30. Ángulo de contacto sobre hojas con distintos tratamientos de PAH. CON: sin agregado de PAH, PAH(Sat): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(Doble): 0,46% de PAH sobre pulpa.

Lingström y col. (2007) utilizando medidas de ángulo de contacto dinámico mostraron que, cuando se adsorbe un sistema de multicapas formado por PAH/ ácido poli(acrílico) (PAA) sobre fibras, encuentra una reducción de la capacidad de mojado (*wettability*) cuando el PAH se adsorbe en la última capa.

Por su parte, Lindström y col. (2006) mostraron que para un sistema multicapas formado por pDADMAC/sulfonato de poliestireno (PSS) una capa externa de polielectrolito hidrofóbica tiende a formar un papel más resistente que una capa externa hidrofílica. Esto coincide con los resultados de adsorción de PAH.

4.3.10. Determinación de la capacidad de enlaces de las fibras

Para evaluar el mecanismo por el cual la adsorción de PAH sobre fibras mejora las propiedades físicas del papel se utilizó la Teoría de Page sobre la resistencia a la tracción.

De acuerdo a Gurnagul y col. (2001), para poder utilizar la ecuación de Page (Ecuación 4.1), el módulo elástico, relativo a la deformación de las fibras tales como enrollado, retorcimientos (*crimps*), y microcompresiones, debería permanecer constante durante el tratamiento aplicado. La **Figura 4.31** muestra un ejemplo de que esto se cumple para los tratamientos de PAH con 0,01N NaCl a diferentes presiones de prensado. Para las otras fuerzas iónicas estudiadas se observó un comportamiento similar.

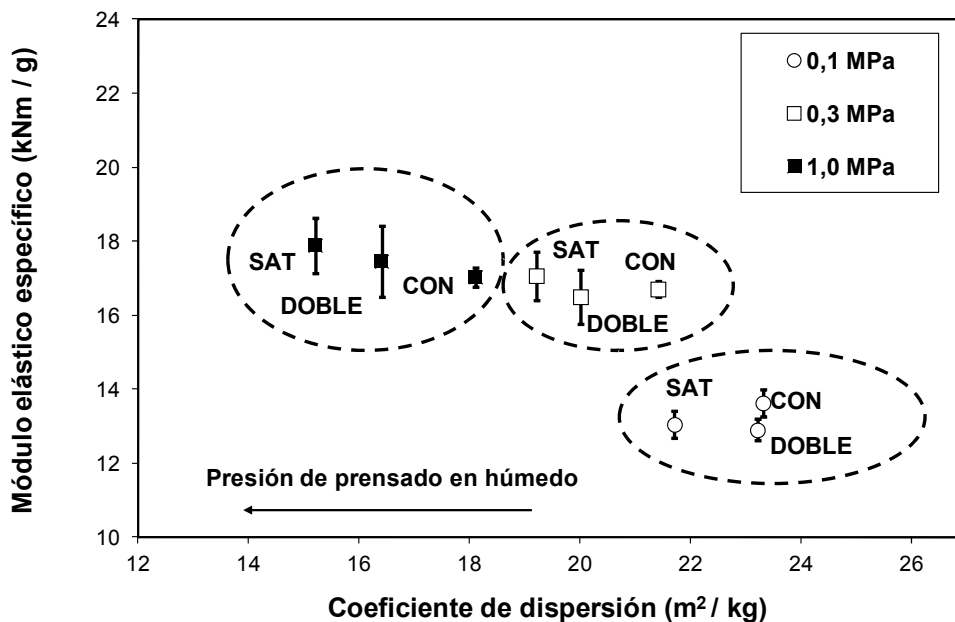


Figura 4.31. Modulo elástico específico en función del coeficiente de dispersión de luz a diferentes presiones de prensado en húmedo para pulpas tratadas con diferentes cantidades de PAH en 0,01N NaCl. CON: sin PAH, SAT: 0.23% PAH sobre pulpa seca, DOBLE: 0.46% PAH sobre pulpa seca. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 4 réplicas del ensayo.

La **Tabla 4.32** muestra los resultados de resistencia a la tracción Zero-Span de las hojas formadas a distintas fuerzas iónicas.

Tabla 4.32. Resistencia a la tracción Zero-Span de las hojas formadas a distintas fuerzas iónicas.*

Pulpa	0,001N NaCl	0,01N NaCl	0,1N NaCl
CON	101,8 ± 13,2	100,6 ± 11,4	106,3 ± 7,0
PAH(Sat)	126,3 ± 13,6	111,9 ± 11,5	122,6 ± 12,0
PAH(Doble)	104,2 ± 5,3	103,6 ± 8,0	109,0 ± 12,6

* Se realizaron 10 réplicas para cada condición.

Las **Figuras 4.32, 4.33 y 4.34** muestran el Índice de resistencia de enlace de Page (Ecuación 4.1) como una función del coeficiente de dispersión de luz (s) para los distintos tratamientos según la **Tabla 4.2**. Las regresiones lineales indican un aceptable coeficiente de correlación para las diferentes pulpas.

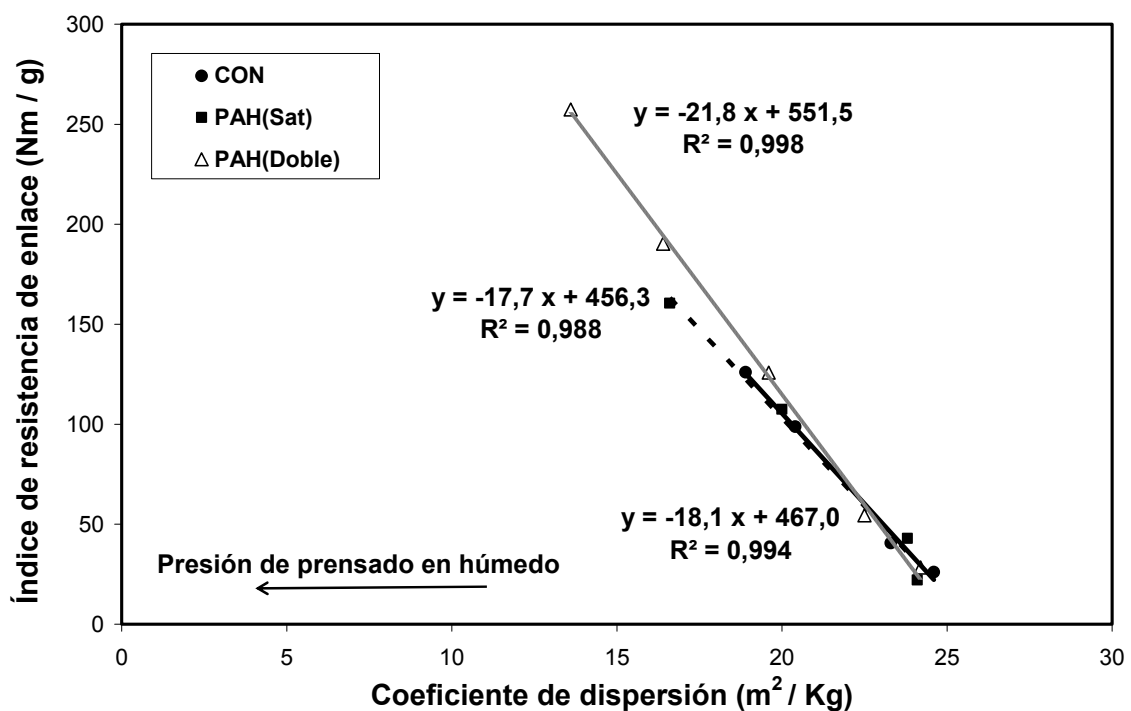


Figura 4.32. Índice de resistencia de enlace de Page en función del coeficiente de dispersión de luz (S_0) para una fuerza iónica de 0,001N de NaCl. La adición de PAH fue de 0,23% (PAH (Sat)) y de 0,46% (PAH(Doble)).

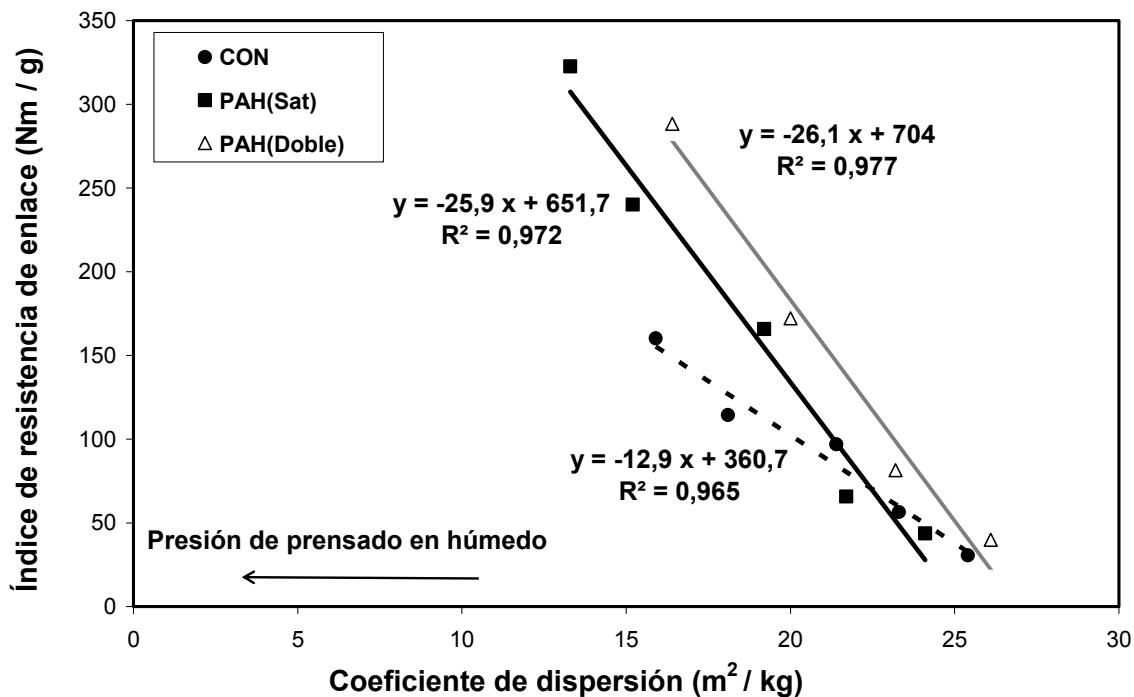


Figura 4.33. Índice de resistencia de enlace de Page en función del coeficiente de dispersión de luz (S_0) para una fuerza iónica de 0,01N de NaCl. La adición de PAH fue de 0,23% (PAH (Sat)) y de 0,46% (PAH(Doble)).

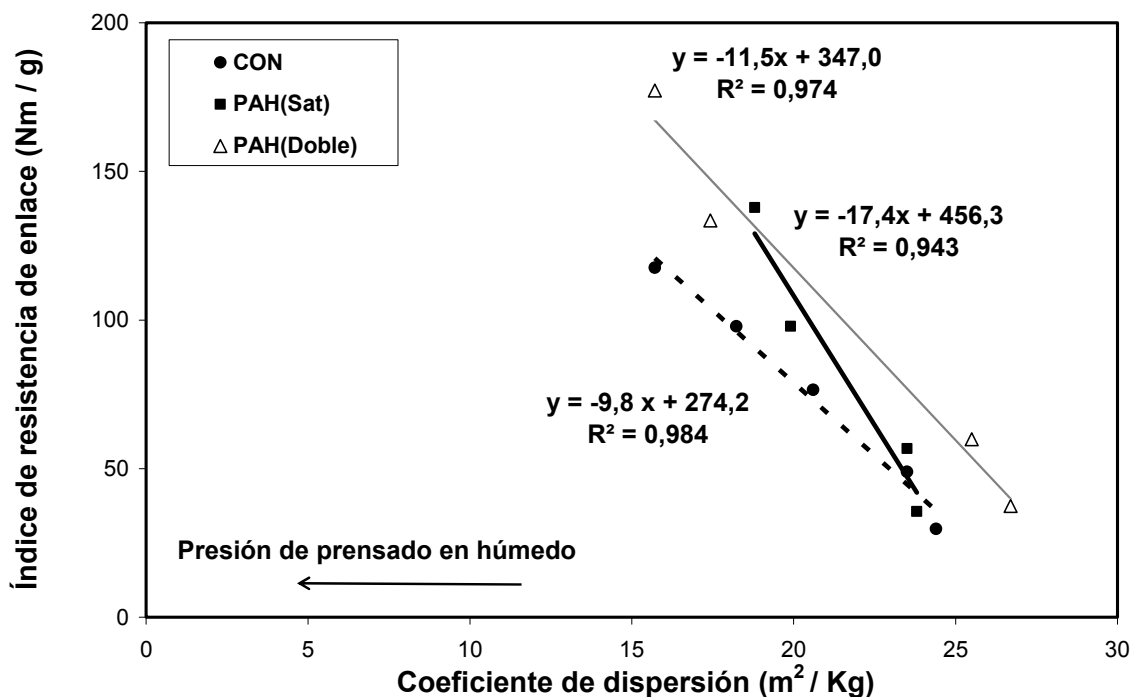


Figura 4.34. Índice de resistencia de enlace de Page en función del coeficiente de dispersión de luz (S_0) para una fuerza iónica de 0,1N de NaCl. La adición de PAH fue de 0,23% (PAH (Sat)) y de 0,46% (PAH(Doble)).

Las Figuras 4.32, 4.33 y 4.34 muestran que el agregado de PAH aumenta las pendientes ($(b/k)/S_0$) y la intersección en el eje Y (b/k), de las regresiones lineales con

respecto a la pulpa control. Estos datos se muestran en las **Tablas 4.33, 4.34 y 4.35** para las distintas fuerzas iónicas.

El parámetro (b/k) es proporcional a la resistencia específica de enlace. Se observa que a 0,01N NaCl, hay un incremento notable del 81% y 95% cuando se agregó PAH en cantidades de saturación y doble de saturación sobre la pulpa, respectivamente. Mientras que el área de enlace relativa (RBA) en general, decrece ligeramente.

Tabla 4.33. Parámetros de la ecuación de Page: resistencia específica de enlace (b/k), coeficiente de dispersión de luz de las fibras de la hoja no unida (S_0), área de enlace relativa (RBA), y el correspondiente coeficiente de determinación (R^2) para las pulpas tratadas con diferentes cantidades de PAH en 0,001N NaCl y pH 7,5.

Pulpa	Intersección en el eje Y ^a (b/k) (kN*m/g)	Pendiente ($b/k/S_0$)	S_0 (m ² /kg)	RBA ^b (%) = $\frac{(S_0 - S)}{S_0}$	R ²
CON	467 ± 22	18,1 ± 1,0	25,8	9,8	0,994
PAH(Sat)	456 ± 30	17,7 ± 1,4	25,8	7,9	0,988
PAH(Doble)	551 ± 12	21,8 ± 0,6	25,3	11,0	0,998

^a Desviación estándar de los parámetros de la regresión.

^b Resultados de RBA a presión estándar en húmedo (0,3 MPa).

Tabla 4.34. Parámetros de la ecuación de Page: resistencia específica de enlace (b/k), coeficiente de dispersión de luz de las fibras de la hoja no unida (S_0), área de enlace relativa (RBA), y el correspondiente coeficiente de determinación (R^2) para las pulpas tratadas con diferentes cantidades de PAH en 0,01N NaCl y pH 7,5.

Pulpa	Intersección en el eje Y ^a (b/k) (kN.m/g)	Pendiente ($b/k/S_0$)	S_0 (m ² /kg)	RBA ^b (%) = $\frac{(S_0 - S)}{S_0}$	R ²
CON	361 ± 30	12,9 ± 1,4	27,9	16,6	0,965
PAH(Sat)	652 ± 48	25,9 ± 2,5	25,2	13,8	0,972
PAH(Doble)	704 ± 61	26,1 ± 2,8	27,0	14,1	0,977

^a Desviación estándar de los parámetros de la regresión.

^b Resultados de RBA a presión estándar en húmedo (0,3 MPa).

Tabla 4.35. Parámetros de la ecuación de Page: resistencia específica de enlace (b/k), coeficiente de dispersión de luz de las fibras de la hoja no unida (S_0), área de enlace relativa (RBA), y el correspondiente coeficiente de determinación (R^2) para las pulpas tratadas con diferentes cantidades de PAH en 0,1N NaCl y pH 7,5.

Pulpa	Intersección en el eje Y ^a (b/k) (kN.m/g)	Pendiente ($b/k/S_0$)	S_0 (m ² /kg)	RBA ^b (%) = $\frac{(S_0 - S)}{S_0}$	R^2
CON	274 ± 15	9,8 ± 0,7	28,0	16,3	0,984
PAH(Sat)	456 ± 66	17,4 ± 3,0	26,2	10,3	0,943
PAH(Doble)	347 ± 29	11,5 ± 1,3	30,2	15,6	0,974

^a Desviación estándar de los parámetros de la regresión.

^b Resultados de RBA a presión estándar en húmedo (0,3 MPa).

La **Figura 4.35** muestra los valores de resistencia de enlace o BONDING = $RBA*(b/k)$ determinados a la presión estándar (0,3 MPa) para distintos agregados de PAH y distintas fuerzas iónicas. Se observa en general un aumento del BONDING con el agregado del polielectrolito positivo. Para el caso especial del tratamiento con 0,46% (g PAH/ 100 g pulpa seca) y 0,01N NaCl se observa un aumento del 66% respecto de la pulpa control.

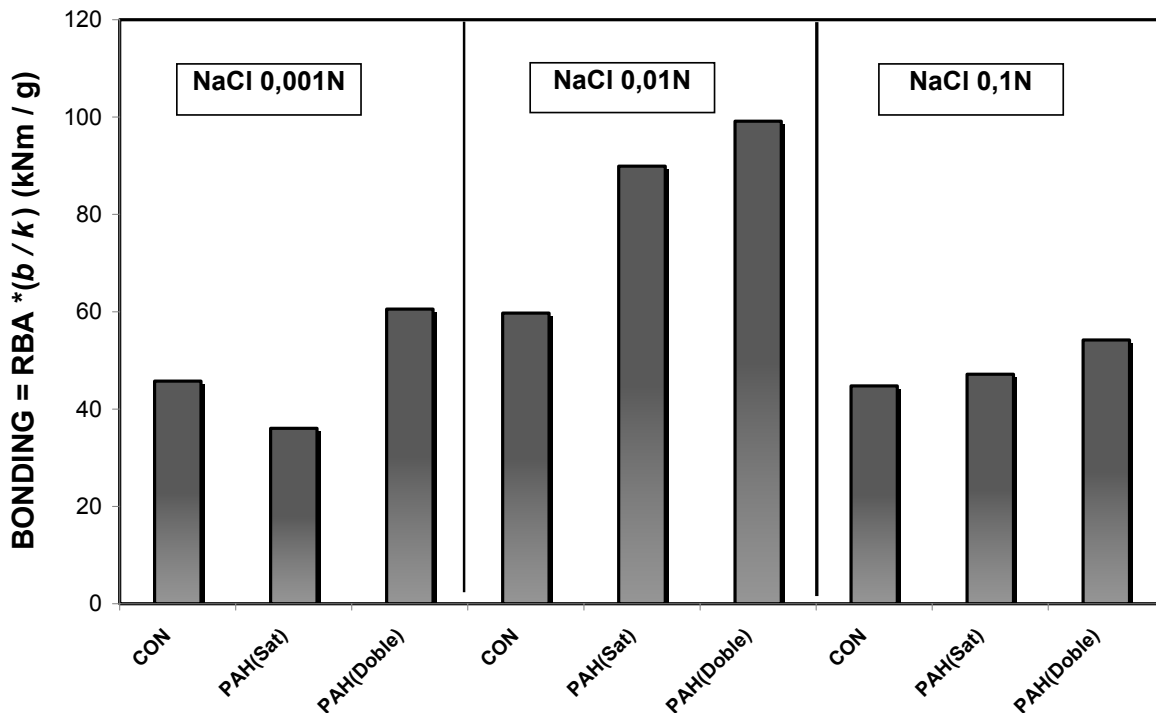


Figura 4.35. BONDING = $RBA*(b/k)$ a la presión estándar, a distintas fuerzas iónicas, en función de los distintos tratamientos de PAH: CON: sin agregado de PAH, PAH(Sat): 0,23% de PAH sobre pulpa y PAH(Doble): 0,46% de PAH sobre pulpa.

En base a los resultados obtenidos, se concluye que la mejora en la resistencia del papel por la adición del PAH se debe principalmente a la mejora en la resistencia específica de enlace (b/k).

Al adsorber PAH sobre las fibras, aumenta la cantidad de aminas no ionizadas en la superficie. Éstas son muy importantes porque podrían formar enlaces puentes hidrógenos, y aumentar de esta manera la resistencia específica de enlace (b/k).

La mejora de la resistencia de enlace tiene un impacto mayor en las propiedades de compresión (SCT y CMT) en comparación a la resistencia a la tracción. Este comportamiento podría ser atribuido a una mayor rigidez de la unión fibra/fibra que produce el PAH.

4.4. ADSORCIÓN DE PVAm SOBRE FIBRAS KRAFT NO BLANQUEADAS RECICLADAS

4.4.1 Determinación de la densidad de carga de la PVAm

La **Figura 4.36** muestra una curva típica de titulación polielectrolítica utilizando medidas espectrofotométricas de la PVAm.

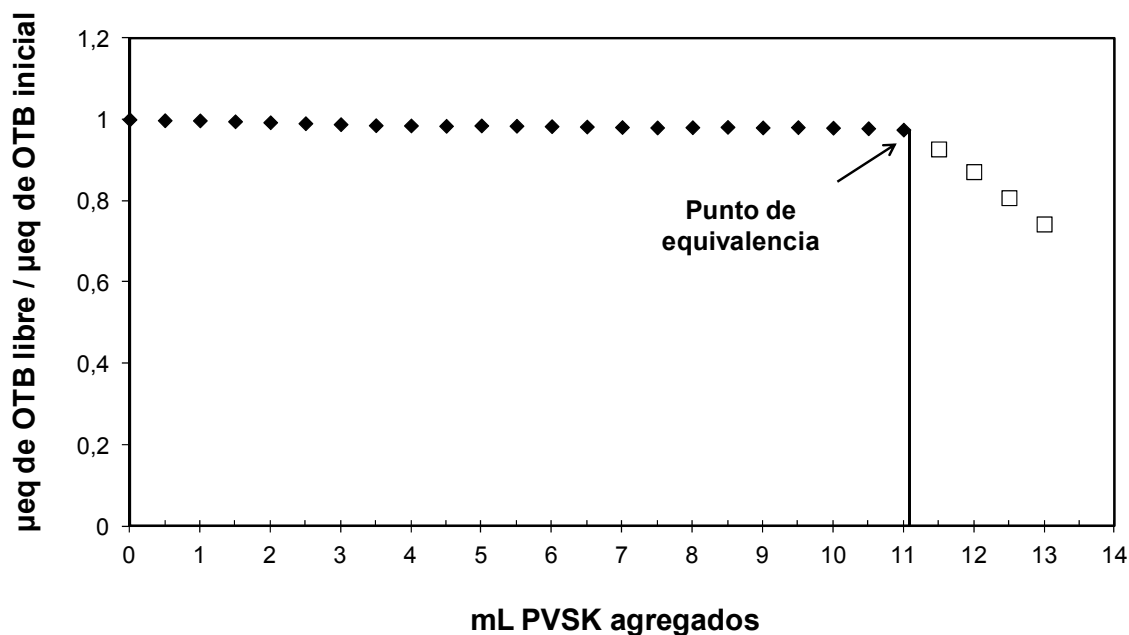


Figura 4.36. Curva de titulación de solución de PVAm a pH 7,5 y 0,01N NaCl, empleando la titulación polielectrolítica con medidas espectrofotométricas para detectar el punto final de la titulación.

La **Tabla 4.36** muestra los resultados de densidad de carga de PVAm a distintos pH (3,5 y 7,5), se indican las conductividades de las distintas soluciones a 18°C. Se observa que, como es de esperar, a pH 3,5 la PVAm se encuentra más ionizada que a pH 7,5 ($p = 0,0000$), pero la variación es solo del 9%.

Tabla 4.36. Densidad de carga de la PVAm a 0,01N de NaCl y distintos pH utilizando medidas espectrofotométricas.*

	pH = 3,5 Cond = 1,20 mS/cm	pH = 7,5 Cond = 0,99 mS/cm
Promedio (meq/ g) PVAm	6,47	5,96
STD (meq/ g) PVAm	0,15	0,06
Coefficiente de Variación (%)	2,32	1,01

* Se realizaron seis réplicas para cada condición.

La **Figura 4.37** muestra la concentración de la PVAm a pH 7,5 en función de la concentración de la PVAm a pH 3,5 para tres niveles de concentración de PVAm y 0,01N NaCl. De acuerdo a las regresiones lineales, el grado de ionización de la PVAm frente al PVSK a pH 7,5 es de 93%, considerando que a pH 3,5 la PVAm se encuentra totalmente ionizada. La **Figura 4.37** muestra también que, en el rango de concentración de la PVAm de interés, el grado de ionización no depende de la concentración de ésta.

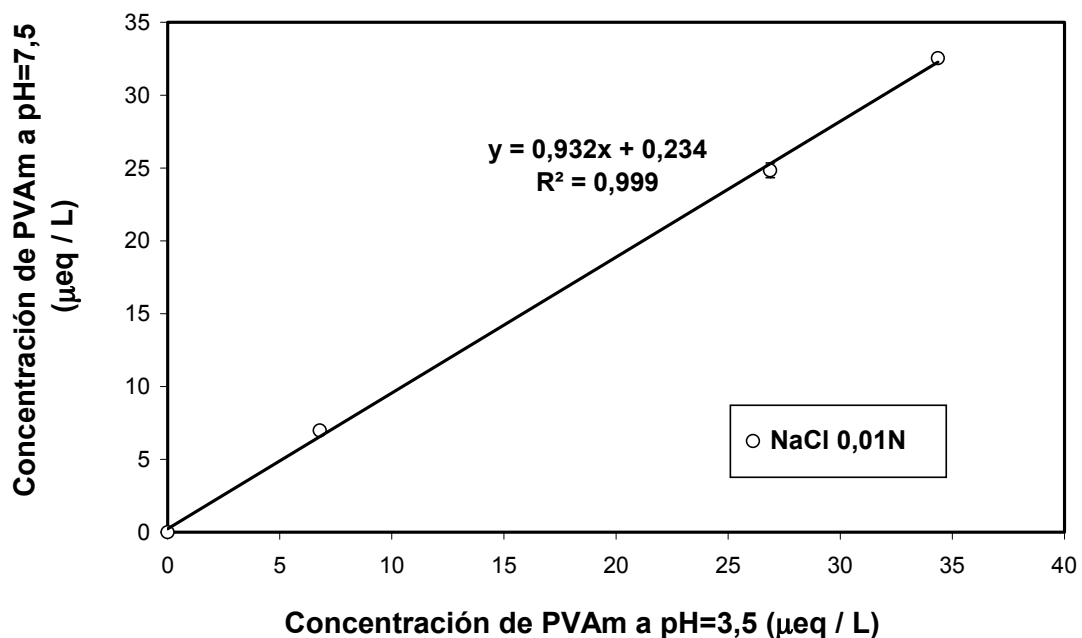


Figura 4.37. Normalidad de la PVAm a pH 7,5 en función de la normalidad a pH 3,5 en 0,01N NaCl. La ecuación de regresión lineal indica que la pendiente es 0,93 para 0,01N NaCl.

4.4.2. Isoterma de adsorción de la PVAm sobre fibras recicladas

La **Figura 4.38** muestra la isoterma de adsorción de la PVAm sobre la fracción fibrosa de la pulpa *kraft* no blanqueada. Se observa que el nivel de saturación superficial de las fibras (*Mm*) con PVAm es $14,9 \pm 0,3 \mu\text{eq/g}$ pulpa seca. Esto indica que es necesario agregar 0,25% (g PVAm/ g pulpa seca) para alcanzar la saturación de las cargas de las fibras celulósicas empleadas.

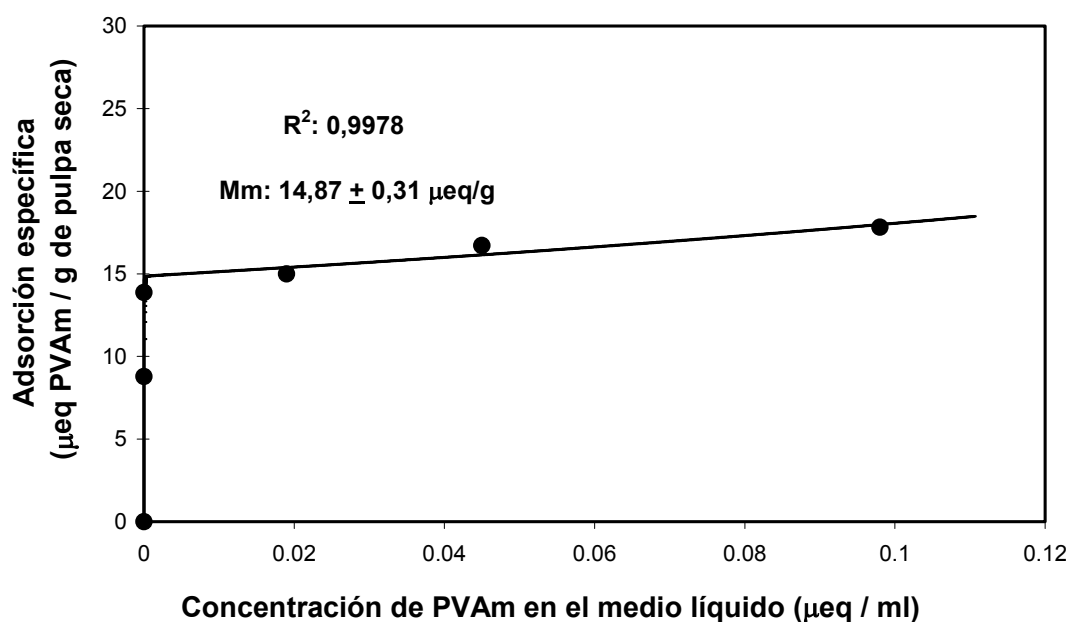


Figura 4.38. Adsorción específica en función de la concentración de PVAm a pH 7,5 y 0,01N de NaCl. Donde *Mm*: masa específica correspondiente a una adsorción estequiométrica relacionado con la carga superficial y R^2 es el coeficiente de determinación.

4.4.3. Propiedades de la pulpa

Valor de retención de agua porcentual (WRV)

La **Figura 4.39** muestra los resultados de WRV de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.3**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos dosajes de PVAm ($p=0,0483$).

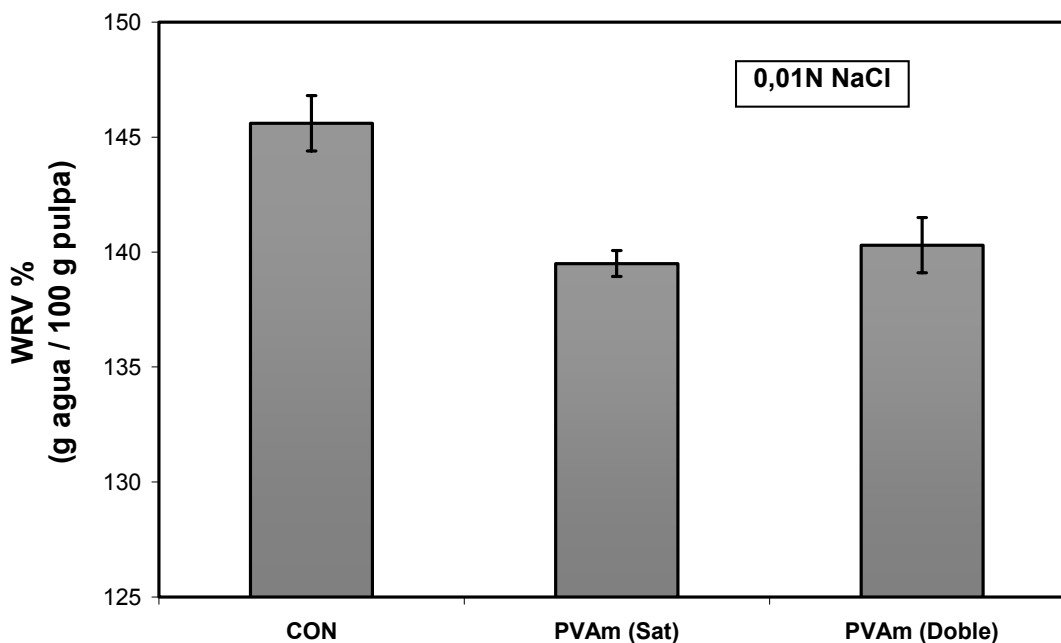


Figura 4.39. Valor de retención de agua porcentual en función de los tratamientos con PVAm a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 2 réplicas del ensayo.

La **Tabla 4.37** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PVAm presentan una menor capacidad de retención de agua.

Por la característica del polielectrolito catiónico, de alta masa molecular y densidad de carga media, puede considerarse que su adsorción sobre las fibras es solamente superficial. El WRV es reducido por la cancelación de cargas de las fibras, y podría aumentar si el polielectrolito tuviera la capacidad de retener agua. El WRV disminuye con el agregado de la saturación y no se recupera con el agregado del doble de saturación, a diferencia del PAH.

Tabla 4.37. Test de rangos múltiples de Duncan para el WRV a 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PVAm	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	145,6	X
PVAm (Sat)	139,5	X
PVAm (Doble)	140,3	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

4.4.4. Propiedades papeleras

Índice de tracción

La **Figura 4.40** muestra los resultados del el índice de resistencia a la tracción de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.3**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p=0,0000$).

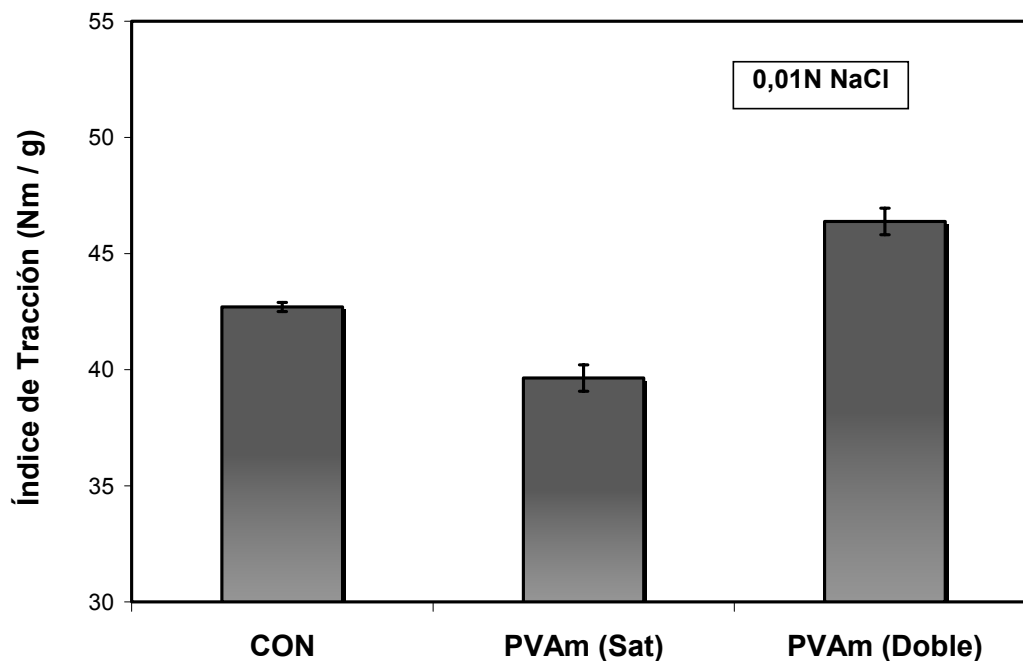


Figura 4.40. Índice de resistencia a la tracción en función de los tratamientos con PVAm a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media realizada de 12 réplicas del ensayo.

La **Tabla 4.38** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PVAm presentan una menor resistencia a la tracción cuando se agregó la cantidad correspondiente a la saturación de las fibras; y una mayor resistencia cuando se agregó el doble de la cantidad correspondiente a la saturación de las fibras. En éste último caso la resistencia a la tracción aumentó un 9% en relación al control.

Tabla 4.38. Test de rangos múltiples de Duncan para el índice de resistencia a la tracción a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PVAm	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	42,70	X
PVAm (Sat)	39,64	X
PVAm (Doble)	46,38	.X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia a la compresión de columna corta (SCT)

La **Figura 4.41** muestra los resultados de la resistencia a la compresión de columna corta (SCT) de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.3**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p=0,0016$).

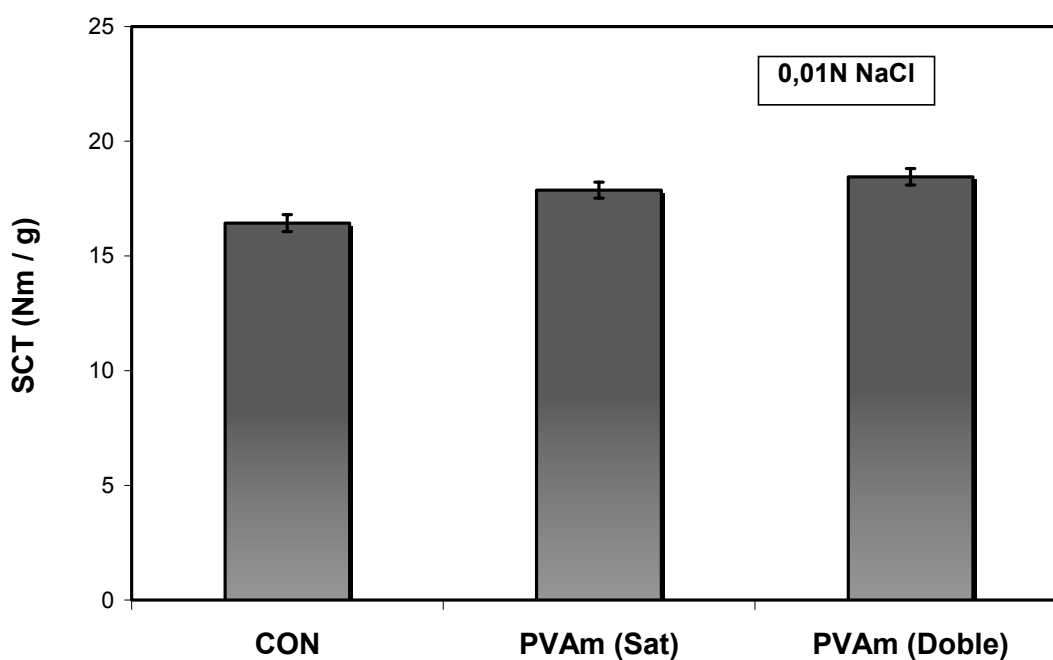


Figura 4.41. Resistencia SCT en función de los tratamientos con PVAm a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media realizada de 12 réplicas del ensayo.

La **Tabla 4.39** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PVAm presentan una mayor resistencia a la compresión (SCT). Se

observa un incremento del 9% y 12% por el agregado de PVAm en cantidad correspondiente a la saturación y al doble de la saturación de las fibras, respectivamente.

Tabla 4.39. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la compresión (SCT) a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PVAm	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	16,43	X
PVAm (Sat)	17,87	X
PVAm (Doble)	18,45	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia al aplastamiento de onda (CMT)

La **Figura 4.42** muestra los resultados de la resistencia al aplastamiento de onda (CMT) de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 4.3**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0000$).

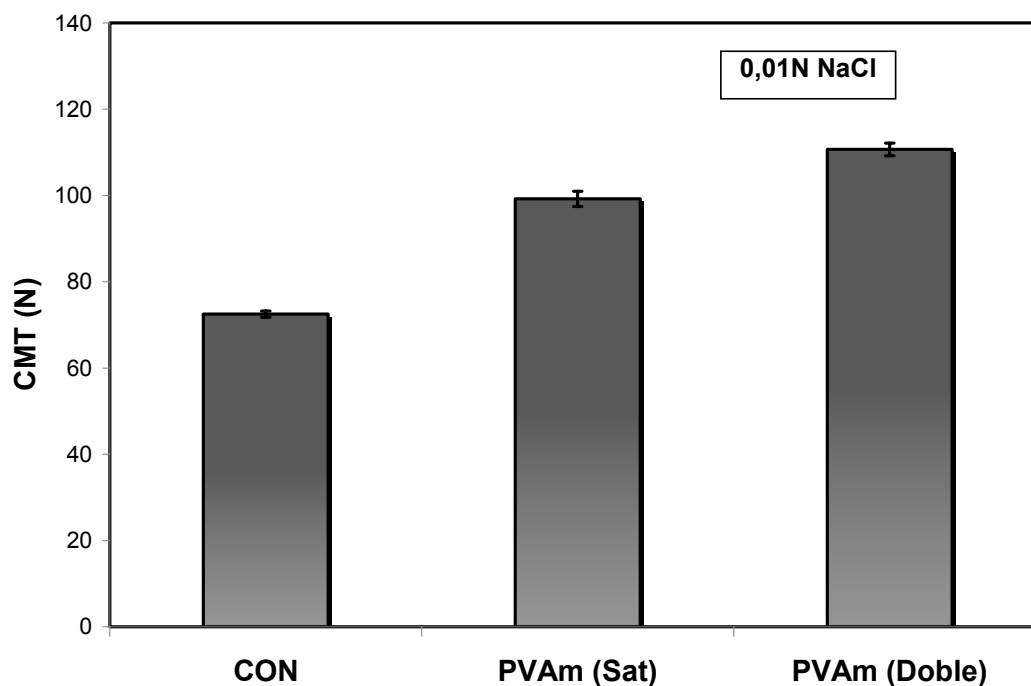


Figura 4.42. Resistencia CMT de los tratamientos con PVAm a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media realizada de 12 réplicas del ensayo.

La **Tabla 4.40** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PVAm presentan una mayor resistencia al aplastamiento de onda (CMT). Se observa un aumento del 37% y del 53% cuando se agregó PVAm en cantidades correspondientes a la saturación y al doble de la saturación de las fibras, respectivamente.

Tabla 4.40. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a al aplastamiento de onda (CMT) a 0,01N NaCl y 120°C.

Factor: tratamiento con PVAm	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	72,50	X
PVAm (Sat)	99,22	X
PVAm (Doble)	110,67	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

4.5. CONCLUSIONES PARCIALES DEL CAPÍTULO 4

La titulación polielectrolítica utilizando medidas espectrofotométricas permite obtener resultados de concentraciones de PAH o PVAm precisos a fuerza iónica moderada (menor a 2,0-5,0 mS/cm NaCl).

La densidad de carga del PAH depende del pH y de la fuerza iónica de trabajo. A pH neutro, los grupos amino del PAH se encuentran menos ionizados que a pH ácido, y el grado de ionización depende de la fuerza iónica.

La densidad de carga de la PVAm depende del pH de trabajo. A pH neutro, los grupos amino de la PVAm se encuentran menos ionizado que a pH ácido, pero la variación es sólo del 9% en un medio de 0,01N NaCl.

La cinética de adsorción del PAH sobre fibras *kraft* de coníferas sin blanquear recicladas a pH 7,5 y 0,001N NaCl indica que a cortos tiempos de adsorción (menor a 30 min), la adsorción es restringida a la superficie externa de las fibras. Sin embargo, a largos tiempos, el PAH penetra en la pared celular de las fibras.

Por otro lado, la hidrofobicidad del papel aumenta con el agregado de PAH.

Las propiedades físicas de tracción y compresión del papel aumentan con el agregado del PAH, a excepción de cuando se utiliza una fuerza iónica 0,001N NaCl donde solo aumenta cuando se agrega PAH en una cantidad correspondiente al doble de saturación de las fibras. El mayor aumento se logra cuando se agrega PAH correspondiente al doble de la saturación en 0,01N NaCl.

La teoría de la resistencia del papel y el uso de la ecuación de Page permite concluir que el aumento de las propiedades físicas del papel por agregado de PAH se debe a un aumento de la resistencia específica de enlace (b/k). Se observa especialmente un aumento del 95% en esta propiedad cuando el doble de la saturación fue adicionado en un medio de trabajo de 0,01N NaCl.

Finalmente, la resistencia a la tracción y compresión del papel aumentan con el agregado de la PVAm, pero en menor proporción que con el agregado de PAH. Sin embargo, debido a su menor costo y a su disponibilidad a nivel industrial es una alternativa interesante.

C

A

P

Í

T

U

L

O

5

**ADSORCIÓN DE UNA DOBLE CAPA DE
POLIELECTROLITOS SOBRE FIBRAS *KRAFT*
NO BLANQUEADAS RECICLADAS**

5.1. INTRODUCCIÓN

El xilano es un polímero natural, abundante, renovable, biodegradable (Silva y col. 2011), y tiene una afinidad natural a la celulosa. Los xilanos son los principales constituyentes de hemicelulosas de *hardwoods* y plantas gramíneas.

La estructura química del xilano está formada por una cadena principal de unidades β -D-xilopiranosas unidas entre sí por enlaces (1 \rightarrow 4) parcialmente substituidas por ácidos 4-O-metil glucurónicos, uno cada 10 unidades de xilosas y por grupos acetilos en una relación de dos cada tres unidades de xilosas (Sjöström 1993), (**Figura 5.1**). Sin embargo, el contenido de ácidos glucurónicos en el xilano depende de la especie y del método de extracción. Grabrielii y col. (2000) determinaron por espectroscopía de RMN, que xilanos extraídos de maderas de Álamo poseen un ácido metil glucurónico cada 8 unidades de xilosa. Magaton y col. (2011 b) determinaron aún mayores contenidos de ácidos glucurónicos para diferentes especies de eucalipto.

Los xilanos de eucaliptos tienen una estructura más compleja, ya que un tercio de los grupos ácidos glucurónicos tienen incorporado una unidad de glucosa o galactosa (Pinto y col. 2005). Magaton y col. (2011 b) mostraron que esa proporción es del 20 %.

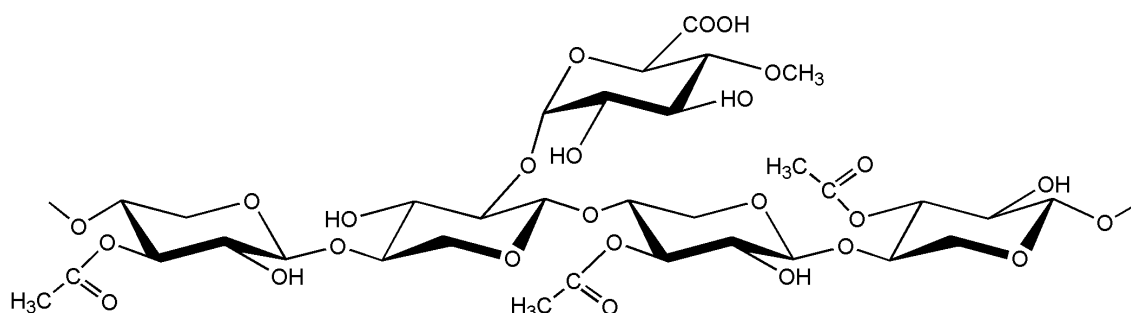


Figura 5.1. Estructura principal de un glucuronoxilano.

Los xilanos pueden obtenerse desde madera molida delignificada y pulpa usando tratamiento alcalino o dimetilsulfóxido (Magaton y Piló-Veloso 2008; Pinto y col. 2005) y

desde licores de digestión por uso de dioxano (Magaton y col. 2011 a). Además, los xilanos se pueden extraer a partir de *chips* de madera y en ese caso pueden ser un subproducto del proceso de pulpado alcalino (Pinto y col. 2005). De acuerdo a Sixta y col. (2011), las corrientes de xilano disueltos con bajo contenido de lignina y libres de sulfuro pueden ser separados por una pre-extracción alcalina en un proceso de pulpado soda-antraquinona.

Los xilanos tienen diversas aplicaciones, como por ejemplo: formación de *films* para recubrimientos de alimentos, para embalajes y para aplicaciones biomédicas (Hansen y Plackett 2008).

Debido a la presencia de ácidos glucurónicos, el xilano es un polielectrolito aniónico. Esta característica dificulta la adsorción sobre fibras celulósicas que son también aniónicas. Linder y col (2003) adsorbieron xilano sobre un *film* de celulosa bacteriana a altas temperaturas (90-170°C) y encontraron que el xilano se adsorbe en su mayoría como agregados. Otra alternativa que podría dar una adsorción favorable de xilano, es el pretratamiento de las fibras con un polielectrolito catiónico. En el capítulo 5 A de esta Tesis se evaluó la adsorción de xilano sobre fibras previamente tratadas con PAH a pH 7,5 sobre fibras *kraft* no blanqueadas recicladas.

Por otro lado la lignina es el segundo polímero natural más abundante y renovable, luego de la celulosa. Los lignosulfonatos son derivados de la lignina por diferentes reacciones químicas producidas en el proceso de pulpado al sulfito ácido. La lignina es fragmentada y sulfonada, (los grupos sulfónicos se introducen en el carbono α de su monómero fenil propano, **Figura 5.2**).

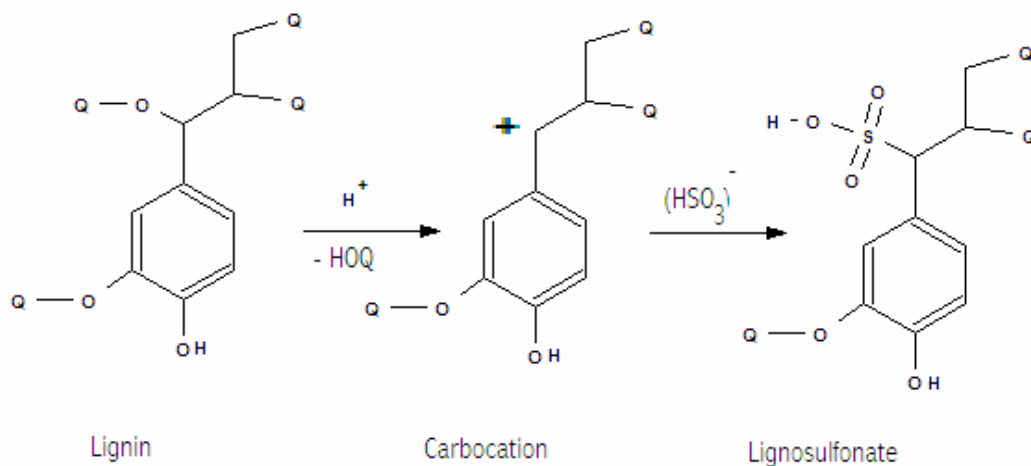


Figura 5.2. Sulfonación de la lignina.

Los LS son anfifílicos, contienen grupos hidrofóbicos (los grupos alifáticos y aromáticos) y además poseen grupos hidrofílicos (los grupos ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos y los grupos hidroxilos fenólicos), éstos últimos le otorgan una buena solubilidad en agua (Yan y col. 2010).

Los LS se utilizan como tensoactivos, pero a diferencia de los tensoactivos comunes, tienen la particularidad de poseer una molécula tridimensional con múltiples grupos polares iónicos en una estructura principal formado por grupos fenil propanos de características hidrofóbicas. (**Figura 5.3**).

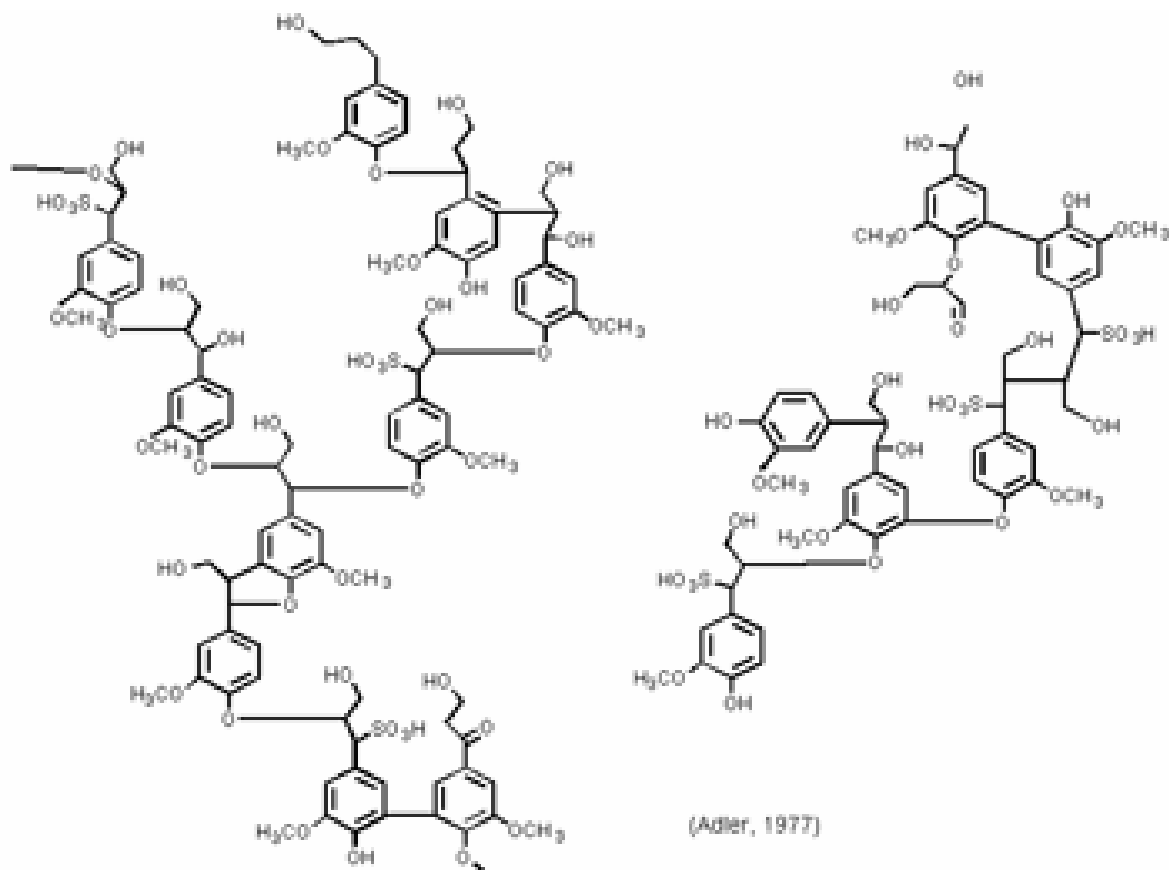


Figura 5.3. Estructura química del lignosulfonato (LS), (Adler 1977).

Los ácidos sulfónicos son ácidos fuertes, y los LS están por lo tanto negativamente cargados prácticamente en todo rango de pH. Sin embargo, la densidad de carga varía levemente con el pH por los hidroxilos fenólicos y los grupos carboxilos.

La masa molecular aparente del LS depende del pH ya que las partículas se agregan a pH ácido (Qian y col. 2011). Estos autores analizaron la conformación del LS en solución utilizando dispersión de luz dinámica y estática, y además analizaron su adsorción en multicapas con pDADMAC utilizando elipsometría y microscopía de fuerza atómica. Ellos mostraron que en medio ácido, el LS existe como agregados de moléculas compactas y se adsorben formando un alto espesor de capa. A medida que el pH aumenta la agregación se reduce (disminuye la masa molecular aparente), las moléculas individuales de LS se hinchan por el aumento de la ionización de los grupos carboxílicos (aumento de la relación R_g/R_h) (**Figura 5.4**) y el espesor de la capa adsorbida se reduce. En medio básico

los hidroxilos fenólicos se ionizan, el agregado se disgrega y se adsorbe formando una capa de espesor aún mas fina. La **Figura 5.5** muestra un modelo de agregación y adsorción del LS según estos autores.

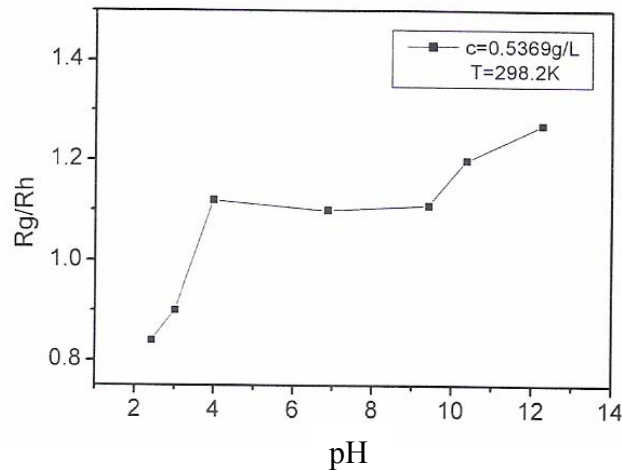


Figura 5.4. Valores de la relación (radio de giro/radio hidrodinámico) (R_g/R_h) del LS en solución en función del pH. La figura muestra dos cambios de tendencia correspondientes al grado de ionización de los ácidos carboxílicos (pH ~ 3) y de los grupos hidroxilos fenólicos (pH ~ 10), (Fuente: Qian y col. 2011).

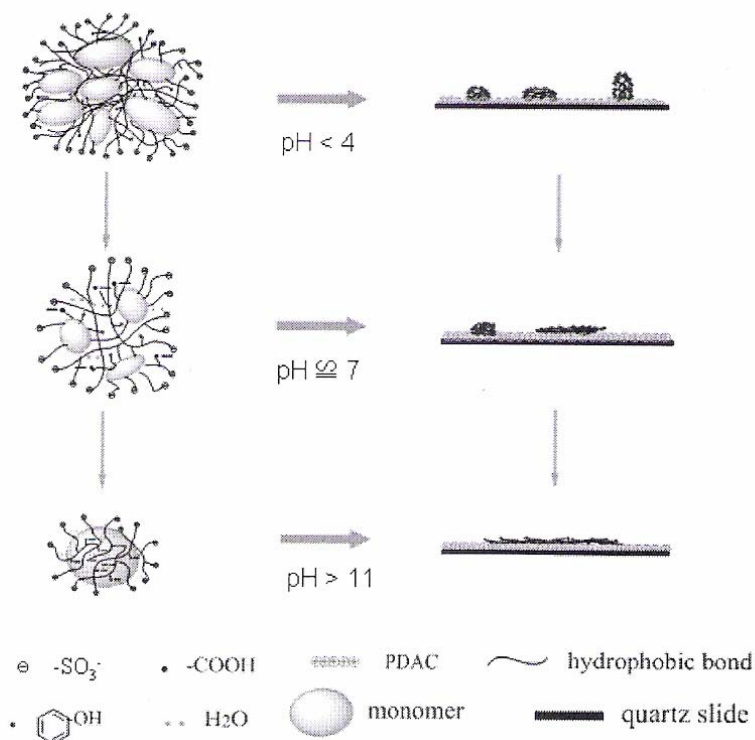


Figura 5.5. Modelo de agregación del lignosulfonato con diferentes pH en agua y en interfase líquido-sólido. (Fuente: Qian y col. 2011).

Los LS tienen una amplia variedad de aplicaciones. El uso masivo más importante es como plastificante de la pasta de hormigón (Qian y col. 2011). Los LS se utilizan en la

industria del cemento donde permiten reducir el contenido de agua del concreto (Ouyang y col. 2009).

La capacidad de los LS para reducir la viscosidad de suspensiones minerales se utiliza en lodo de perforación de petróleo y en la producción de planchas de yeso. Además, se utiliza como dispersantes de pesticidas (Li y col. 2009), colorantes, negro de humo, otros sólidos y líquidos insolubles en agua.

Como se ha mencionado en el capítulo 1, el LS puede además ser utilizado como polianión para construir multicapas con polielectrolitos catiónicos (Deng y col. 2010; Ouyang y col. 2011).

Si bien la presencia de lignina es de esperar que afecte negativamente las propiedades de resistencia del papel, Maximova (2004) adsorbió complejos de almidón catiónico (CS) y lignina *kraft* extraída del licor negro, sobre fibras *kraft* blanqueadas, y encontró mejoras en resistencia a la tracción en comparación con el agregado de almidón solo.

En el capítulo 5B se evaluó la adsorción LS de sodio sobre fibras previamente tratadas con PAH a pH 7,5 sobre fibras *kraft* no blanqueadas recicladas.

C
A
P
Í
T
U
L
O

5

PARTE A

ADSORCIÓN DE UNA DOBLE CAPA DE
POLI(HIDRCLORURO DE ALILAMINA)/XILANO
SOBRE FIBRAS *KRAFT* NO BLANQUEADAS
RECICLADAS

En la parte A de este capítulo se analiza la adsorción de poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH) y xilano (Xil) sobre pulpas no blanqueadas. Primero se determina la densidad de carga del xilano y luego se construyen las isotermas de adsorción del xilano directamente sobre la pulpa y sobre pulpas tratadas previamente con distintos dosajes de PAH, a distintas fuerzas iónicas y diferentes tiempos. Por último, se determina el valor de retención de agua porcentual y se evalúan las propiedades físicas del papel.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. Polímeros y materia prima

El xilano (Xil) utilizado fue el 4-*O*-metilglucuronoxilano aislado de madera de Abedul y fue suministrado por Sigma Aldrich (producto número X-0502). Las soluciones de xilano fueron preparadas en el día con una concentración de 0,6 g/L en 10^{-4} N de NaOH y luego se calentaron a baño maría a 95°C por 15 min para lograr una buena disolución, de acuerdo con Linder y col. (2003).

El PAH utilizado fue el mismo que el empleado en el capítulo 4.

La pulpa utilizada se preparó empleando el mismo procedimiento que el detallado en la sección 3.1.1. Para determinar el nivel de saturación de las fibras se construyó una isoterma de adsorción de PAH, la cual se ajustó con la **ecuación 3.1** y se encontró que el valor de Mm , relacionado con la carga superficial de las fibras, fue de 21,85 $\mu\text{eq/g}$ pulpa. Con este valor se determinó la cantidad necesaria para saturar a las fibras que fue, en este caso, de 0,30% de PAH sobre pulpa.

5.2.2. Caracterización del xilano

5.2.2.1. Determinación de azúcares neutros y masa molecular

Para determinar los azúcares neutros del xilano, se analizó una muestra por HPAEC-PAD en el Departamento de Química Orgánica FCEN-UBA, Buenos Aires según la metodología detallada en la sección 3.2.2.

Para determinar la masa molecular del xilano, se analizó una muestra por cromatografía de exclusión de tamaño, SEC, en la Empresa *Lenzing* de Austria según la metodología detallada en la sección 3.2.3.

5.2.2.2. Determinación de la densidad de carga

La densidad de carga del xilano se determinó por titulación coloidal utilizando medidas espectrofotométricas según la metodología detallada en la sección 3.2.1.a, a dos fuerzas iónicas: 0,001N y 0,01N NaCl. La determinación de la densidad de carga no se realizó a 0,1N de NaCl ya que como se menciona en el capítulo 4, la titulación coloidal es válida hasta valores de 0,02-0,05N de iones monovalentes (Tanaka y Hideaki 1999; Kam y Gregory 1999).

Además, se determinó la densidad de carga por titulación conductimétrica: en un vaso cerrado se agregaron 450 mL de una solución de xilano de 0,072 g/L de concentración y 1,5 mL de HCl 0,1 M. Luego se siguió con la titulación como se detalla en la sección 3.1.5.

5.2.2.3. Determinación de la concentración de xilano: método fenol/ ácido sulfúrico

Para determinar la concentración de xilano en solución se utilizó el método fenol/ ácido sulfúrico detallado en la sección 3.2.4. Cada muestra se determinó por triplicado, y se utilizó xilosa como patrón para realizar la curva de calibrado, similar a lo realizado por Salyers y col. (1981).

5.2.3. Determinación del equilibrio de adsorción del xilano

Se realizó la adsorción del xilano sobre las fibras previamente tratadas con PAH siguiendo la metodología detallada en la sección 3.3.2. El dosaje de PAH fue 0,60% sobre pulpa y el tiempo de adsorción de 30 min. El dosaje de xilano fue 2,0% sobre pulpa y los tiempos de adsorción variaron entre 10-90 min. Las adsorciones se realizaron a pH 7,5 y 0,001N NaCl.

5.2.4. Isotermas de adsorción de Xilano y de PAH/Xilano

La **Tabla 5.1** muestra los dosajes de PAH y xilano utilizados. Los dosajes de PAH seleccionados para obtener la primer capa corresponden a: a) (Sat/2) la mitad de la saturación de las fibras, b) (Sat) la saturación, y c) (Doble) doble de la saturación de las fibras. Para construir las isotermas de xilano, se agregaron cantidades crecientes de xilano sobre la capa de PAH adsorbida sobre las fibras o sobre las fibras sin tratar con fuerzas iónicas de 0,001N; 0,01N y 0,1N NaCl, siguiendo la metodología detallada en 3.3.1.

La cantidad de xilano adsorbido sobre las fibras fue determinado indirectamente por medidas de concentración de xilano en la solución original y en el filtrado después de la adsorción, utilizando el método fenol/ ácido sulfúrico.

Tabla 5.1. Tratamientos de la pulpa con PAH/Xil y xilano solo, a pH 7,5 y fuerzas iónicas de: 0,001N; 0,01N y 0,1N NaCl.

Pulpa	Primera capa: Carga de PAH (% sobre pulpa seca)	Segunda capa: Carga de Xilano comercial (% sobre pulpa seca)
Xil	----	1,0-5,0
PAH(Sat/2)/Xil	0,15	1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0
PAH(Sat)/Xil	0,30	1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0
PAH(Doble)/Xil	0,60	1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0

5.2.5. Tratamientos de la pulpa con PAH/Xil y elaboración de las hojas de ensayo

Para formar la doble capa de polielectrolito y formar las hojas de ensayo, se siguió la metodología detallada en la sección 3.5.1.

La **Tabla 5.2** muestra los dosajes de PAH y xilano utilizados para estudiar los efectos de la doble adsorción de polielectrolitos sobre la capacidad de retención de agua (WRV) y la resistencia de hojas formadas a 120 g/m², las cuales se secaron inicialmente en ambiente acondicionado (23°C y 50 %HR) y luego la mitad de las hojas se calentaron en estufa con circulación forzada a 120°C por 10 min, para evaluar el efecto de la temperatura de secado.

Tabla 5.2. Tratamientos de la pulpa con PAH/Xil, a 23°C y 120°C, pH 7,5 y 0,01N NaCl.

Pulpa	Primera capa: Carga de PAH (% sobre pulpa seca)	Segunda capa: Carga de Xilano comercial (% sobre pulpa seca)
CON	----	----
PAH(Sat)	0,30	----
PAH(Sat)/Xil	0,30	1,0
PAH(Doble)/Xil	0,60	1,0

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Porcentaje de azúcares neutros del xilano

La **Figura 5.6** muestra uno de los cromatogramas de una solución de xilano (X-0502) analizado por HPAEC-PAD. La solución se analizó por duplicado, y se compararon con los estándares correspondientes.

Se observa que el tiempo de retención de la xilosa (pico mayoritario) fue de 14,48 y el de la galactosa de 11,75 min. Se observó una relación de áreas xilosa:galactosa promedio de 96,75: 3,25; respectivamente.

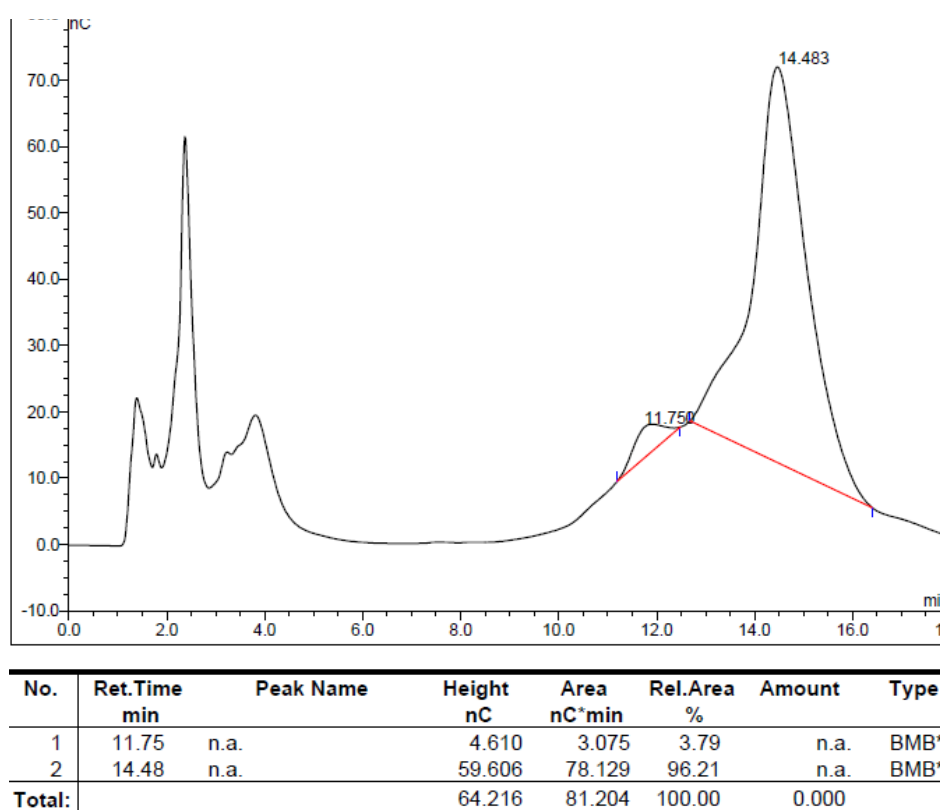


Figura 5.6. Cromatograma de una muestra de xilano analizada por HPAEC-PAD. Se indican los picos de galactosa y xilosa.

5.3.2 Determinación de la masa molecular del xilano

La **Figura 5.7** muestra la distribución de la masa molecular de una solución de xilano analizada por cromatografía de exclusión por tamaño SEC. Se obtuvo un M_w : 21,5

kDa y un M_n : 7,4 kDa. Silva y col. (2011) determinaron la masa molecular del mismo producto comercial xilano (X-0502) y obtuvieron un valor de M_w : 21,8 kDa.

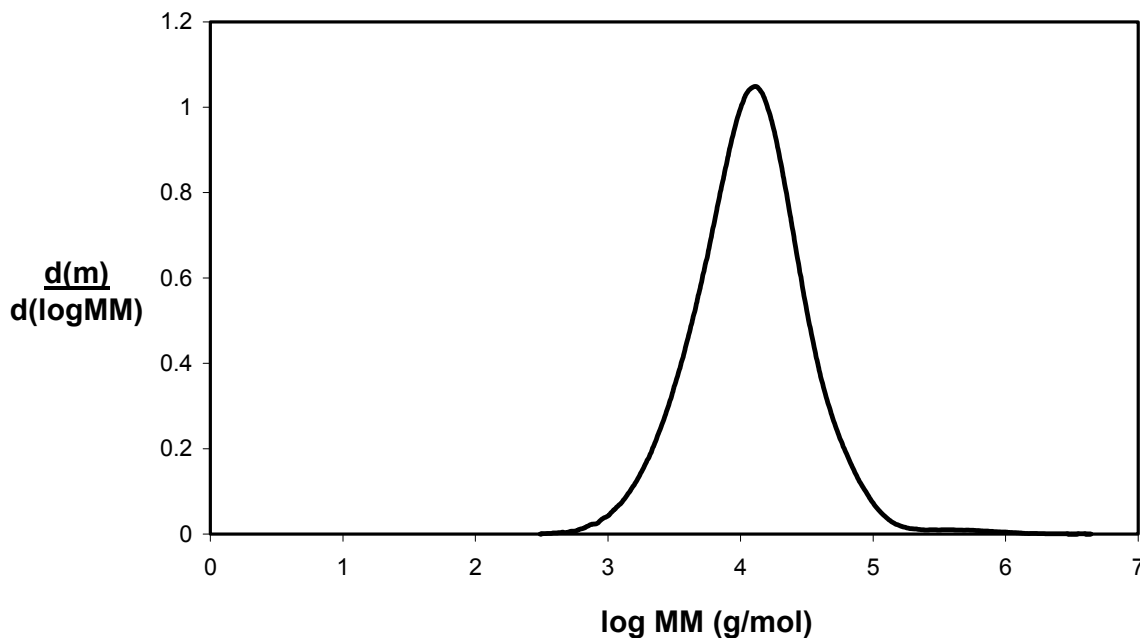


Figura 5.7. Distribución de la masa molecular de xilano por SEC. Donde: m es la masa del xilano y MM es la masa molecular del xilano.

5.3.3. Densidad de carga del xilano

La **Tabla 5.3** muestra la densidad de carga determinada por titulación coloidal indirecta a distintas fuerzas iónicas. De acuerdo con el *Test de Comparación de Pares*, no se observa diferencia significativa entre los valores de densidad de carga a distintas fuerzas iónicas ($p = 0,0583$).

Tabla 5.3. Densidad de carga del xilano por titulación coloidal a pH 7,5 y dos fuerzas iónicas.*

	0,001N NaCl	0,01N NaCl
Densidad de carga (meq/g) Xil	1,11	0,97
STD (meq/g) Xil	0,04	0,03
Coefficiente de variación (%)	3,6	3,1

* Se realizaron dos réplicas para cada condición.

La titulación coloidal ha sido desarrollada para polielectrolitos de alta densidad de carga y algunos autores plantearon un desvío de la estequiometría para polielectrolitos de baja densidad de carga (Kam y Gregory 1999). Por este motivo, además se determinó la densidad de carga del xilano utilizando la titulación conductimétrica.

La **Figura 5.8** muestra la curva de la titulación conductimétrica a partir de una solución ácida de la muestra de xilano. Los primeros 11,7 mL de NaHCO_3 utilizados corresponden al volumen necesario para neutralizar al HCl agregado y los 3,2 mL siguientes corresponden al volumen necesario para neutralizar los grupos ácidos glucurónicos del xilano. El valor de densidad de carga obtenido fue de 0,99 meq/g de Xil.

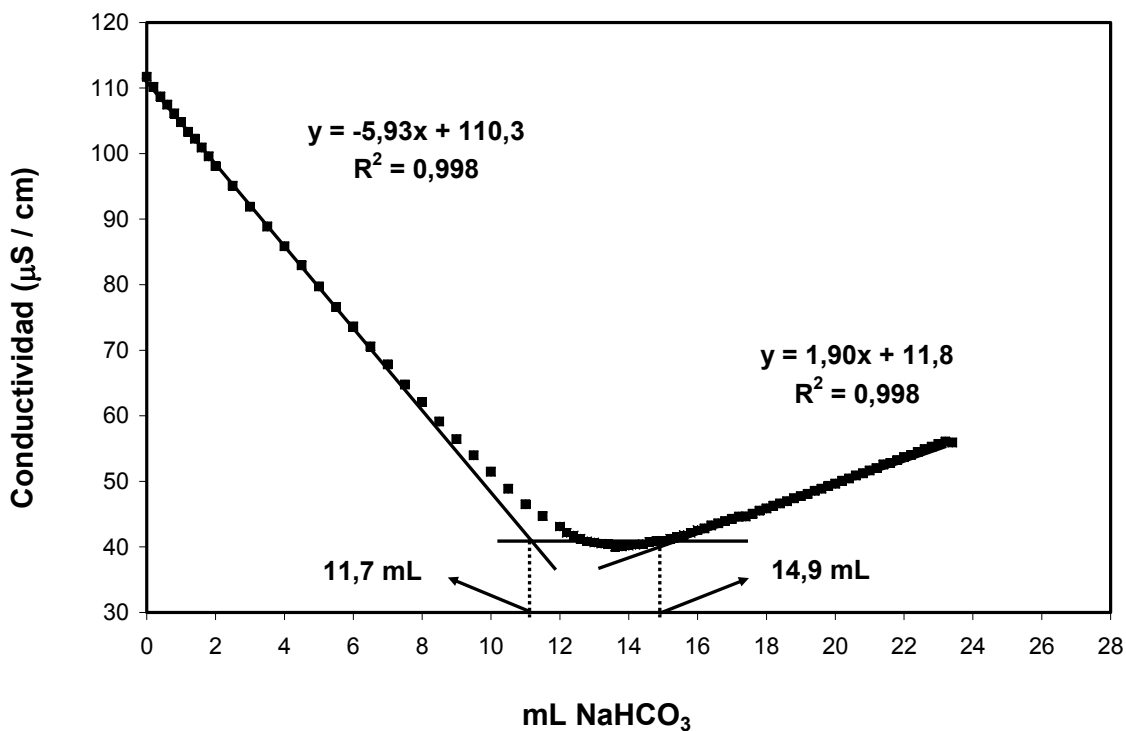


Figura 5.8. Curva de titulación conductimétrica para determinar la densidad de carga del xilano.

Los valores obtenidos por titulación conductimétrica son similares al valor obtenido por titulación coloidal, indicando que esta última técnica puede ser válida para determinar la densidad de carga del xilano.

5.3.4. Curva de calibrado

La **Figura 5.9** muestra la curva de calibrado de xilosa obtenida por el método fenol/ácido sulfúrico. Como se indicó en el capítulo 3, el color desarrollado se cuantifica a 480 nm de absorbancia. Se observa que el método presenta una muy buena linealidad.

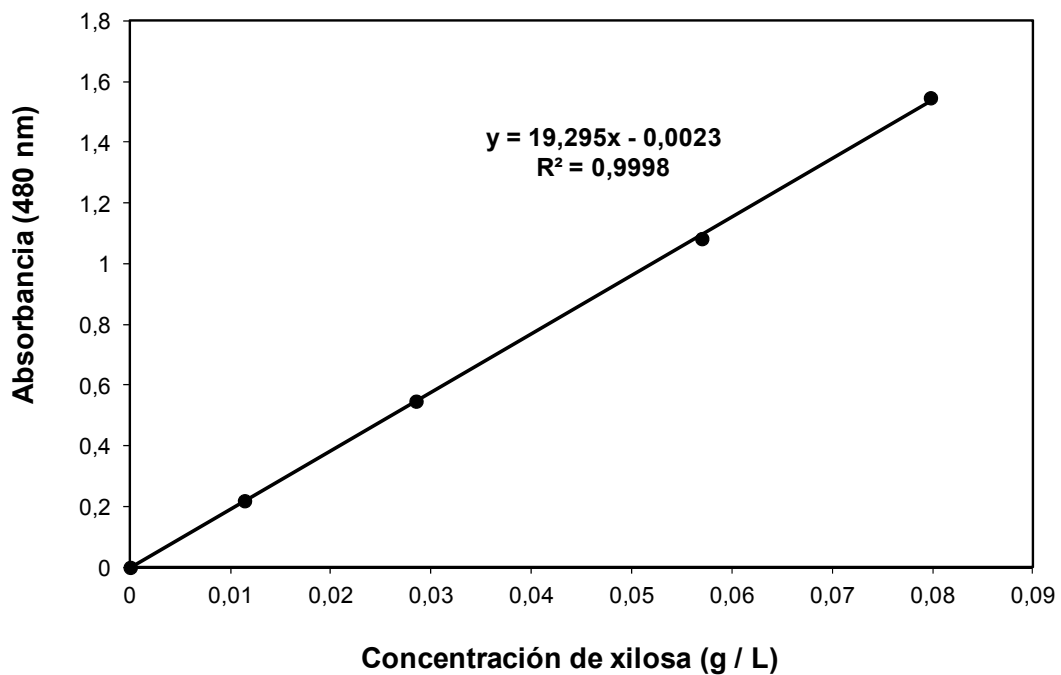


Figura 5.9. Curva de calibrado de xilosa determinada por el método fenol/ ácido sulfúrico. Se indica en la gráfica la línea de regresión y el coeficiente de determinación R^2 .

5.3.5. Determinación del equilibrio de adsorción del xilano

La **Figura 5.10** muestra la cantidad adsorbida de xilano sobre pulpa previamente tratada con PAH en función del tiempo. Se puede observar que entre 10 y 90 min la cantidad de xilano adsorbida fue constante. Si bien, se puede considerar que, para estas condiciones de trabajo, a los 10 min se alcanza el equilibrio de adsorción del xilano, en esta Tesis se adoptó un tiempo de adsorción de 30 min para asegurarse que se alcanza el equilibrio.

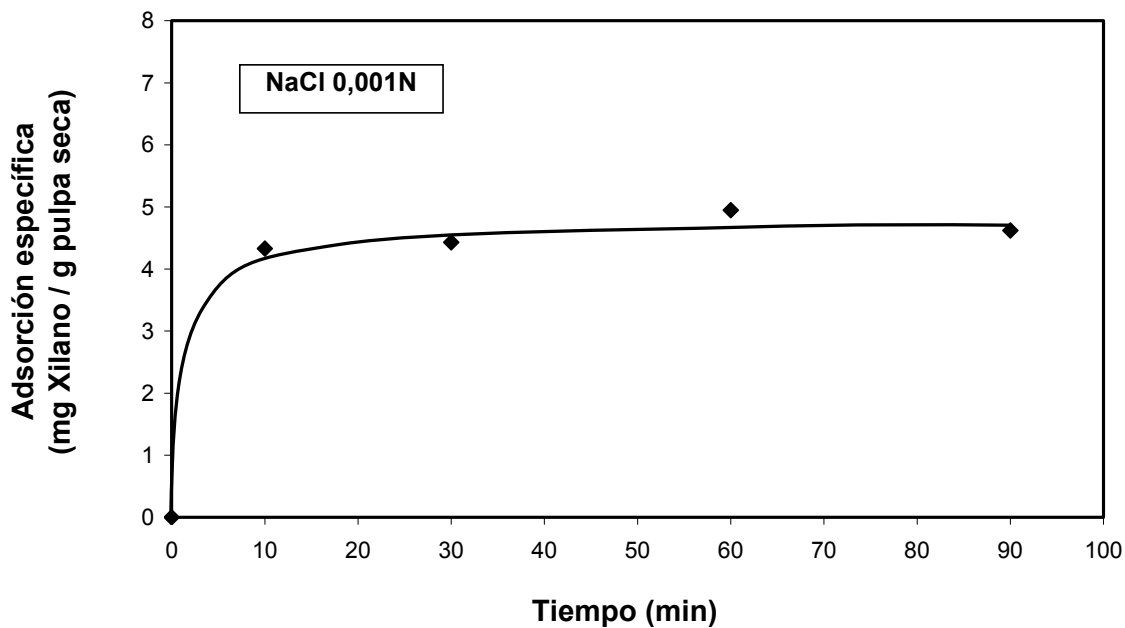


Figura 5.10. Cinética de adsorción del xilano sobre pulpa previamente tratada con un dosaje de 0,60% de PAH y 2,0% de xilano, en 0,001N NaCl y pH 7,5.

5.3.6. Isotermas de adsorción de xilano y de PAH/Xil sobre fibras celulósicas a diferentes fuerzas iónicas

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13, muestran las isotermas de xilano obtenidas a diferentes fuerzas iónicas por el agregado de distintas cantidades de xilano sobre pulpa no tratada y tratadas previamente con distintas cantidades de PAH de acuerdo a la Tabla 5.1.

Las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13 muestran que, la cantidad de xilano adsorbido directamente sobre las fibras es baja. Sin embargo, para alta fuerza iónica (0,1N NaCl) se puede adsorber hasta un 0,30% de xilano sobre la pulpa. Este comportamiento puede deberse a la disminución de la repulsión mutua entre los grupos aniónicos del xilano y las fibras celulósicas, ya que las fuerzas electrostáticas son “apantalladas” por los electrolitos, dando una adsorción de xilano de naturaleza no electrostática, como es discutido por Fleeer y col. (1993) en su Teoría general de adsorción polielectrolítica.

Las figuras además muestran que, la cantidad de xilano adsorbido como una segunda capa depende de la cantidad de PAH previamente adsorbido. Cuando mayor es la

cantidad de PAH adsorbido, mayor es la cantidad de xilano adsorbido en la segunda capa. El nivel de adsorción de xilano es relativamente alto. Particularmente, para un dosaje del 1,0% de xilano sobre pulpa, 65% de xilano fue adsorbido cuando previamente fue tratado con 0,60% de PAH sobre pulpa seca (PAH(Doble)) en 0,01N y 0,1N NaCl.

Las figuras muestran que, en general, el aumento en la fuerza iónica conduce a un aumento en la cantidad de xilano adsorbido en la segunda capa.

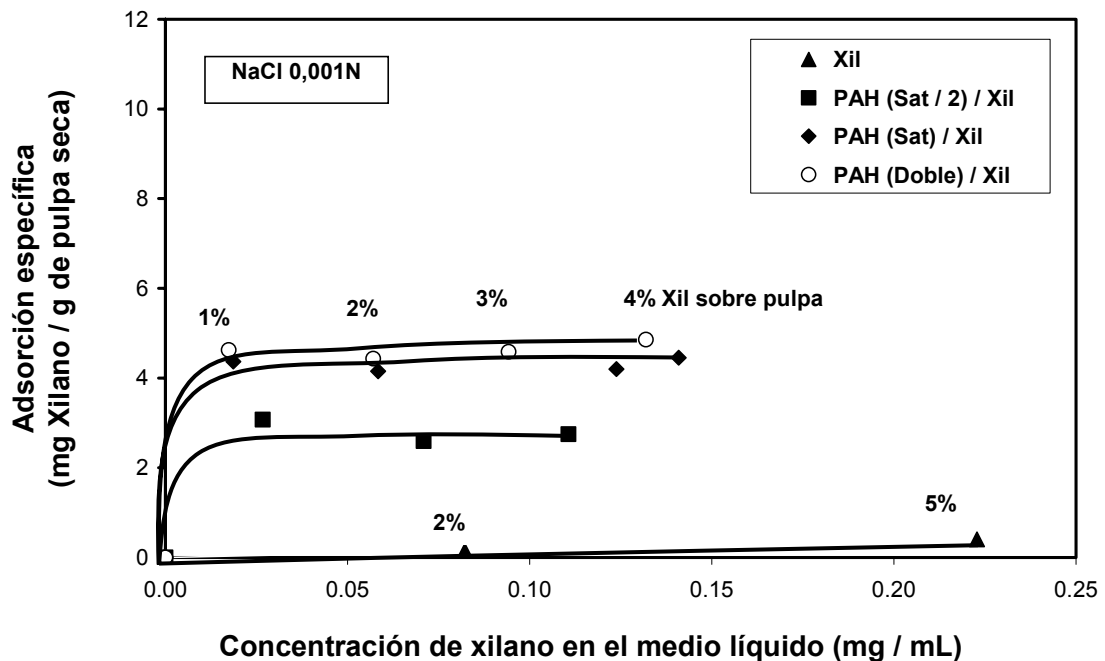


Figura 5.11. Isotermas de adsorción específica de xilano sobre pulpas previamente tratadas con PAH en función de la concentración de equilibrio del xilano a pH 7,5 y 0,001N NaCl. El dosaje de xilano usado es expresado en porcentaje sobre pulpa

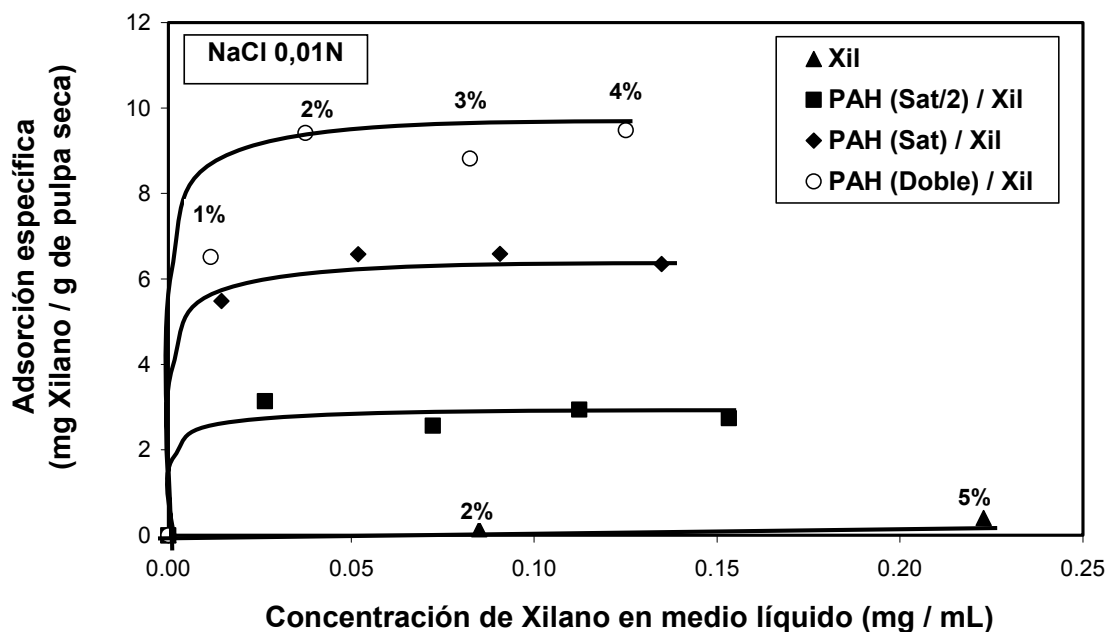


Figura 5.12. Isotermas de adsorción específica de xilano sobre pulpas previamente tratadas con PAH en función de la concentración de equilibrio del xilano a pH 7,5 y 0,01N NaCl. El dosaje de xilano usado es expresado en porcentaje sobre pulpa.

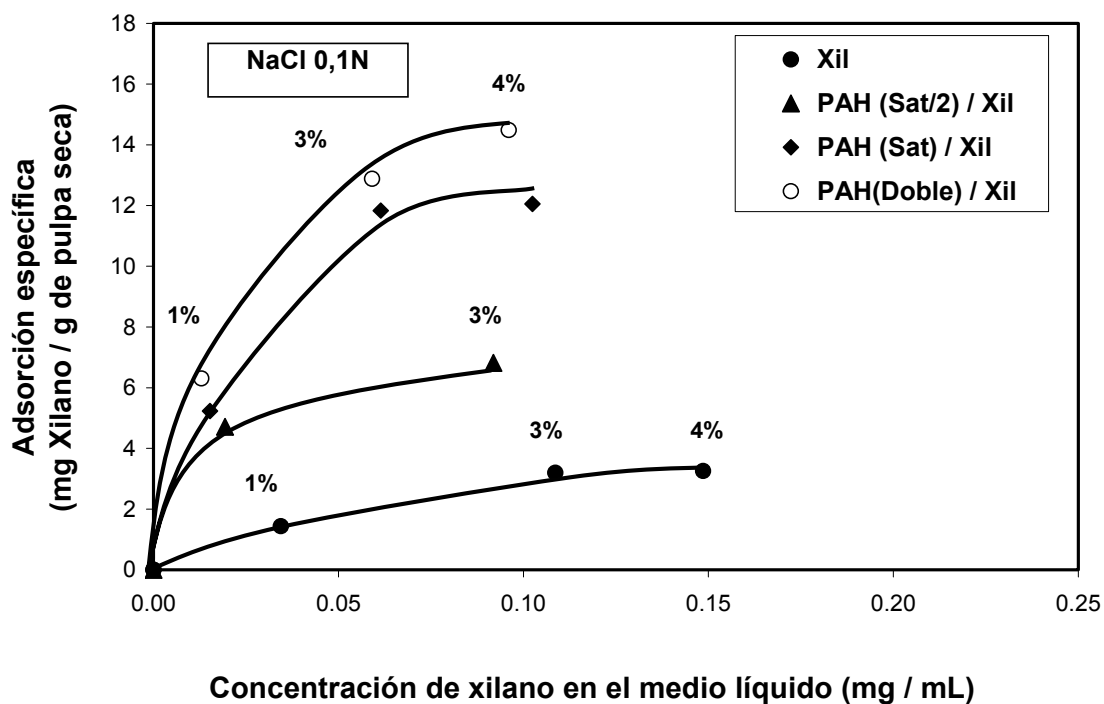


Figura 5.13. Isotermas de adsorción específica de xilano sobre pulpas previamente tratadas con PAH en función de la concentración de equilibrio del xilano a pH 7,5 y 0,1N NaCl. El dosaje de xilano usado es expresado en porcentaje sobre pulpa.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las **Figuras 5.11** y **5.12**, la adsorción del PAH y del xilano a diferentes fuerzas iónicas se idealiza en la **Figura 5.14**: cuando la pulpa se trata con una cantidad de PAH menor al nivel de saturación de las fibras (Caso I y II), las cargas de las superficies de las fibras se bloquean parcialmente, el PAH se adsorbe en forma plana y el xilano se adsorbe sobre la capa de PAH. En este caso, la electroadsorción del xilano compite por los grupos amino ionizados del PAH que se encuentran adsorbidos sobre los grupos aniónicos de las fibras. Por otro lado, la adsorción de xilano directamente sobre la superficie de la fibra no tiene lugar, como se mostró claramente en las isotermas de adsorción.

Cuando la pulpa se trata con una cantidad de PAH correspondiente al doble de la saturación de las fibras (caso III y IV), la cantidad de *loops* y *colas* del PAH en solución aumenta, y por lo tanto aumenta la cantidad de xilano adsorbido, ya que éste puede electroadsorberse sobre los grupos amino ionizados. La contribución de estas cadenas finales libres es aún mayor cuando la fuerza iónica aumenta de 0,001N a 0,01N NaCl, probablemente porque son más largas, tienen mayor flexibilidad, y porque el xilano se adsorbe tanto por electrosorción como por afinidad no electrostática.

Es de esperar que cuando la fuerza iónica sea de 0,1N NaCl, la cantidad de xilano adsorbido aumente aún más debido a la adsorción adicional por afinidad no electrostática. Otro factor que podría influir en la adsorción a alta fuerza iónica es la disminución de la solubilidad del xilano.

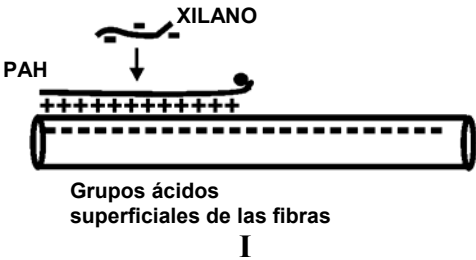
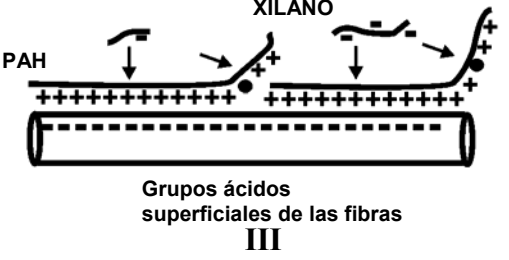
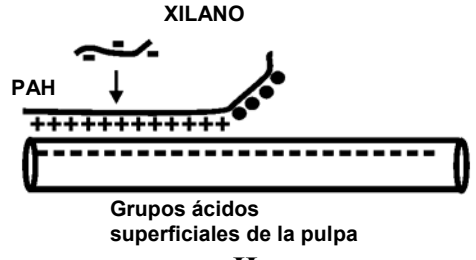

	Dosages: 0,15% PAH sobre pulpa (PAH(Sat/2)) 1% xilano sobre pulpa	Dosages: 0,60% PAH sobre pulpa (PAH(Doble)) 1% xilano sobre pulpa
NaCl 0,001N	<p>PAH adsorbido: 1,1 mg / g pulpa ~ 12 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Xilano adsorbido: 3 mg/g pulpa ~ 3 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Grupos ácidos superficiales de las fibras: 24$\mu\text{eq/g}$ pulpa</p>  <p>Grupos ácidos superficiales de las fibras I</p>	<p>PAH adsorbido: 2,7 mg / pulpa ~ 29 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Xilano adsorbido: 4 mg/g pulpa ~ 4 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Grupos ácidos superficiales de las fibras: 24 $\mu\text{eq/g}$ pulpa</p>  <p>Grupos ácidos superficiales de las fibras III</p>
NaCl 0,01N	<p>PAH adsorbido: 1,5 mg / pulpa ~ 12 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Xilano adsorbido: 3 mg/g pulpa ~ 3 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Grupos ácidos superficiales de la pulpa: 24 $\mu\text{eq/g}$ pulpa</p>  <p>Grupos ácidos superficiales de la pulpa II</p>	<p>PAH adsorbido: 3,6 mg / pulpa ~ 29 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Xilano adsorbido: 6 mg/g pulpa ~ 6 $\mu\text{eq/g}$ pulpa Grupos ácidos superficiales de la pulpa: 24 $\mu\text{eq/g}$ pulpa</p>  <p>Grupos ácidos superficiales de la pulpa IV</p>

Figura 5.14. Modelos idealizados de adsorción de polielectrolitos sobre una superficie de fibra a diferentes fuerzas iónicas y pH 7,5; considerando los resultados obtenidos de las isotermas (**Figura 5.11 y 5.12**). Para el esquema, las siguientes densidades de carga consideradas fueron: 8,0 $\mu\text{eq/mg}$ PAH en 0,01N NaCl; 11,0 $\mu\text{eq/mg}$ de PAH en 0,001N NaCl y 1,0 $\mu\text{eq/mg}$ de xilano. La carga superficial de la pulpa fue de 24,0 $\mu\text{eq/g}$ de pulpa.

5.3.7. Propiedades de la pulpa

Valor de retención de agua porcentual (WRV)

La **Figura 5.15** muestra los resultados de WRV en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.2**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0002$).

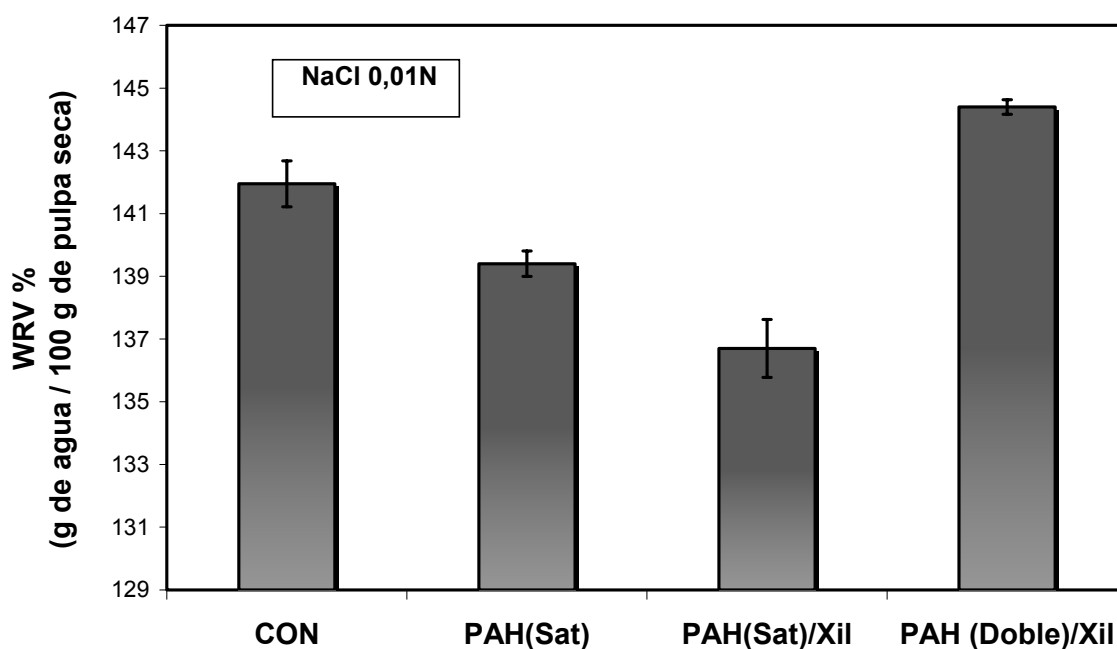


Figura 5.15. Valor de retención de agua porcentual en función de los tratamientos a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 3 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.4** de comparación de medias muestra que, la adición de PAH en un nivel de saturación disminuye el WRV. Sin embargo, cuando el xilano se adicionó como segunda capa, el WRV obtenido dependió del dosaje de PAH usado en la primera capa. Cuando el PAH se agregó en un nivel de saturación seguido por la adsorción del xilano, PAH(Sat)/Xil, el WRV de la pulpa disminuyó. Sin embargo, cuando se agregó PAH en un nivel correspondiente al doble de la saturación, PAH(Doble)/Xil, el WRV mejoró ligeramente, probablemente debido a la cantidad de agua embebida en los *loops* y *colas* del PAH adsorbido.

Tabla 5.4. Test de rangos múltiples de Duncan para el WRV a 0,01N de NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	141,95	X
PAH (Sat)	139,43	X
PAH (Sat)/Xil	136,67	X
PAH (Doble)/Xil	144,37	X

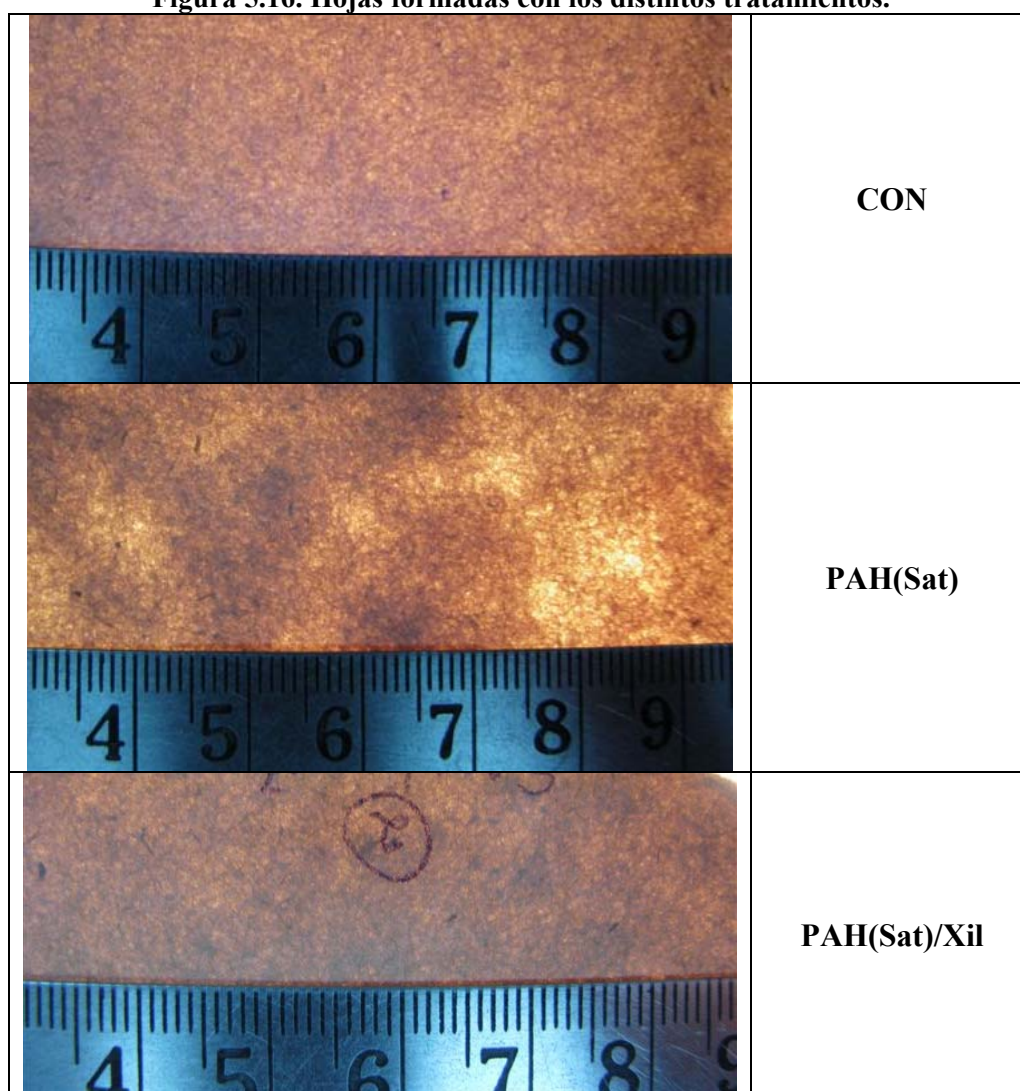
¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

5.3.8. Propiedades papeleras

Formación de las hojas de ensayo

La **Figura 5.16** muestra las fotos de las hojas de ensayo tomadas con iluminación inferior de los distintos tratamientos. Se observa que el agregado de PAH en cantidad de saturación de las fibras produjo floculación y disminuyó la calidad de la formación de las hojas. Sin embargo, cuando se agregó una doble capa de PAH/Xil la formación mejoró notablemente.

Figura 5.16. Hojas formadas con los distintos tratamientos.



Índice de tracción

La **Figura 5.17** muestra los resultados de resistencia a la tracción en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.2**, a dos temperaturas de secado de las hojas (23°C y 120°C). Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos a 23°C ($p = 0,0000$) y 120°C ($p = 0,0000$).

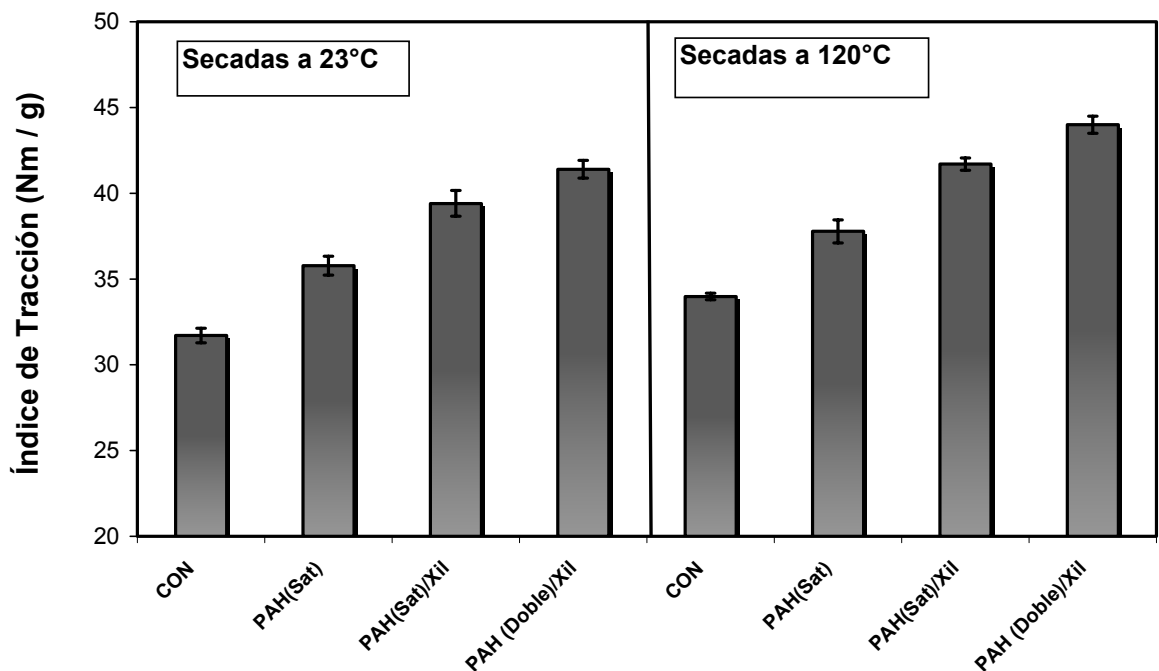


Figura 5.17. Índice de tracción en función de los diferentes tratamientos a 23°C y 120°C, pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 5.5** y **5.6** de comparación de medias muestran que, ambos polielectrolitos, el PAH y el xilano, contribuyen a la mejora de la resistencia del papel. Cuando las hojas fueron secadas a 23°C, se observa un aumento del 13%, 24% y 31% cuando PAH(Sat), PAH(Sat)/Xil y PAH(Doble)/Xil fue adsorbido, respectivamente. Además, se observa una leve mejora en la resistencia a la tracción para todos los casos cuando se secaron adicionalmente a 120°C y se observa una tendencia similar a lo indicado para el secado estándar (23°C).

Tabla 5.5. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	31,71	X
PAH (Sat)	35,78	X
PAH (Sat)/Xil	39,41	X
PAH (Doble)/Xil	41,40	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 5.6. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción a 120°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	33,98	X
PAH (Sat)	37,78	X
PAH (Sat)/Xil	41,70	X
PAH (Doble)/Xil	44,00	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Es probable que, cuando se agregó el doble de la saturación de PAH sobre la pulpa, la cantidad de *loops* y *colas* en solución aumente, mejorando la adhesión entre PAH y xilano, y por lo tanto mejorando la resistencia a la tracción del papel.

Lingström y Wågberg (2008) comparan los efectos de resistencia a la tracción del sistema PAH/PAA con el sistema pDADMAC/sulfonato de poliestireno (PSS), donde éstos últimos polielectrolitos son fuertes y producen *films* de menor espesor. De acuerdo a estos autores, la mayor resistencia fue asignada al mayor número de cadenas libres finales (*tails*) que son importantes para el desarrollo de una fuerte adhesión entre multicapas de polielectrolitos sobre una superficie.

En nuestro caso, el PAH y el xilano son polielectrolitos débiles y el xilano tiene una densidad de carga baja, por lo tanto se podría esperar que se forme una bicapa de mayor espesor, lo cual es favorable para mejorar la resistencia.

Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA)

La **Figura 5.18** muestra los resultados de TEA en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.2**, a dos temperaturas de secado de las hojas (23°C y 120°C). Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos a 23°C ($p = 0,0000$) y 120°C ($p = 0,0000$).

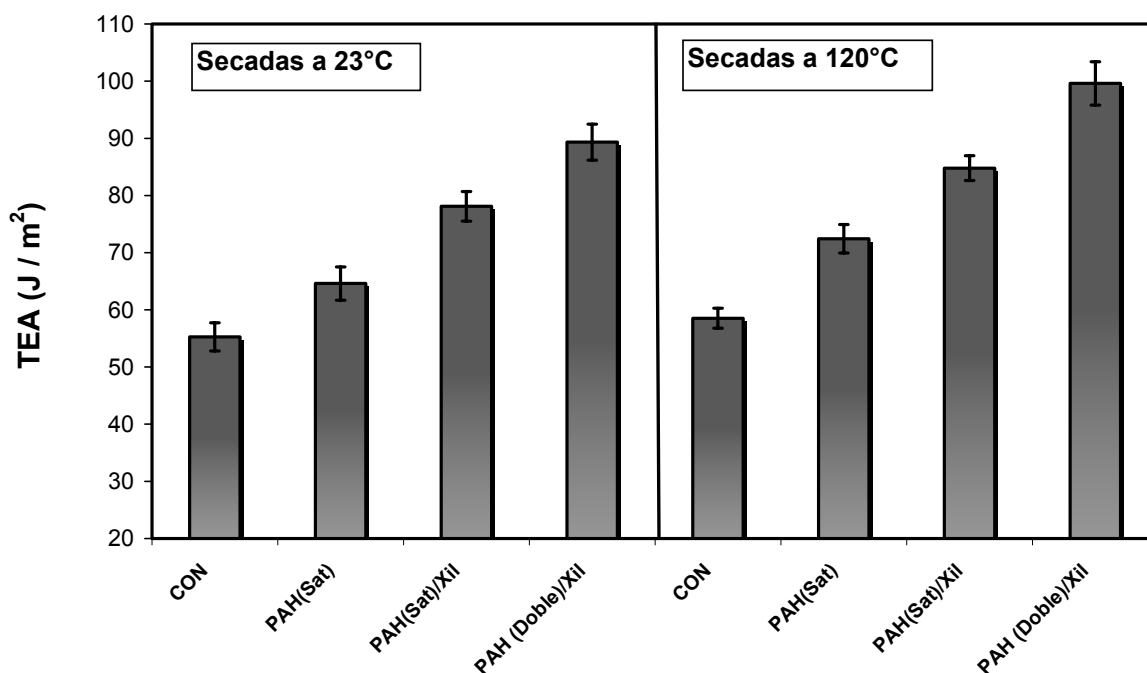


Figura 5.18. Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA) en función de los diferentes tratamientos a 23°C y 120°C, pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 5.7** y **5.8** de comparación de medias muestran que, ambos polielectrolitos, el PAH y el xilano, contribuyen a la mejora en el TEA. Se observa un comportamiento similar a lo encontrado anteriormente en la resistencia a la tracción. Cuando las hojas fueron secadas a 23°C, se observa un aumento del 17%, 41% y 62% cuando PAH(Sat), PAH(Sat)/Xil y PAH(Doble)/Xil fue adsorbido, respectivamente. Además, se observa una leve mejora en la resistencia a la tracción para todos los casos cuando se secaron adicionalmente a 120°C observándose un aumento del 24%, 45% y 70% cuando PAH(Sat), PAH(Sat)/Xil y PAH(Doble)/Xil fue adsorbido, respectivamente.

Tabla 5.7. Test de rangos múltiples de Duncan para el TEA a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	55,27	X
PAH (Sat)	64,60	X
PAH (Sat)/Xil	78,10	X
PAH (Doble)/Xil	89,33	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 5.8. Test de rangos múltiples de Duncan para el TEA a 120°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	58,53	X
PAH (Sat)	72,44	X
PAH (Sat)/Xil	84,79	X
PAH (Doble)/Xil	99,60	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Índice de tracción en húmedo

La **Figura 5.19** muestra los resultados de resistencia a la tracción en húmedo en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.2**, a las dos temperaturas de secado de las hojas (23°C y 120°C). Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos a 23°C ($p = 0,0000$) y 120°C ($p = 0,0000$).

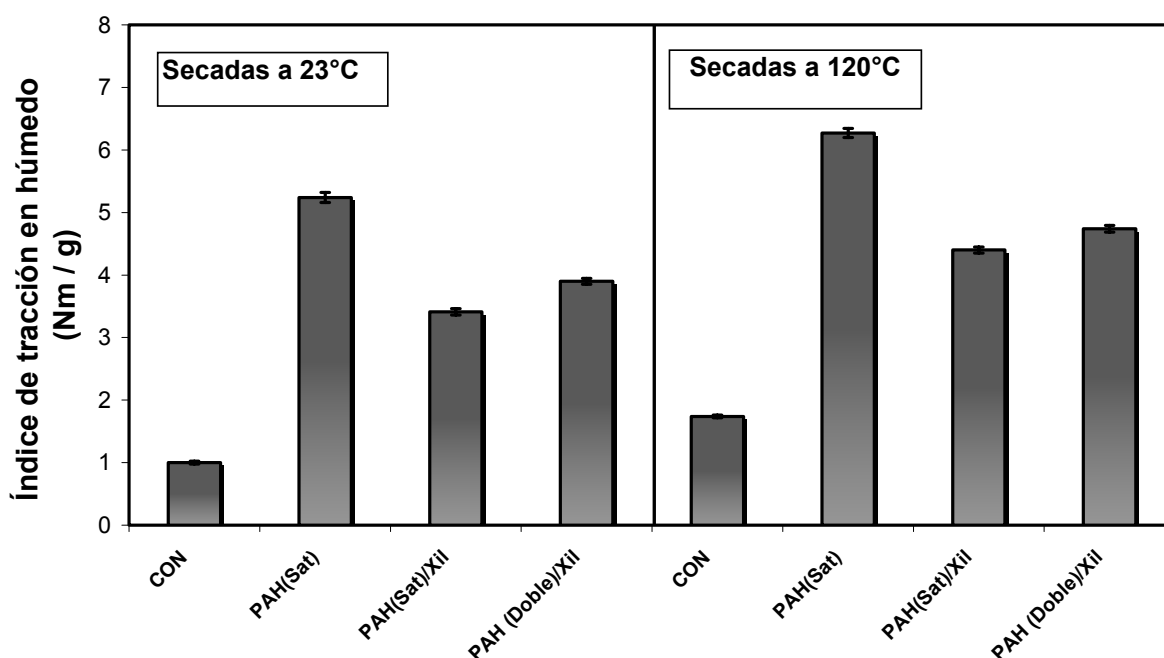


Figura 5.19. Índice de tracción en húmedo en función de diferentes tratamientos a 23°C y 120°C, pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 5.9** y **5.10** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH y xilano presentan una mayor resistencia a la tracción en húmedo, cuando las hojas fueron secadas a 23°C y 120°C. Se observa que la formación de una doble capa de PAH/Xil resulta en una resistencia en húmedo mayor a la pulpa control. Sin embargo, ésta propiedad es menor que el valor logrado por el agregado de PAH solo. El aumento a la tracción en húmedo puede ser atribuido al agregado de PAH en la pulpa.

Tabla 5.9. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción en húmedo a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	1,00	X
PAH (Sat)	5,24	X
PAH (Sat)/Xil	3,41	X
PAH (Doble)/Xil	3,90	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 5.10. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción en húmedo a 120°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	1,74	X
PAH (Sat)	6,27	X
PAH (Sat)/Xil	4,40	X
PAH (Doble)/Xil	4,74	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia a la compresión de columna corta (SCT)

La **Figura 5.20** muestra los resultados de resistencia a la compresión de columna corta (SCT) en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.2**, a dos temperaturas de secado de las hojas (23°C y 120°C). Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos a 23°C ($p = 0,0000$) y 120°C ($p = 0,0001$).

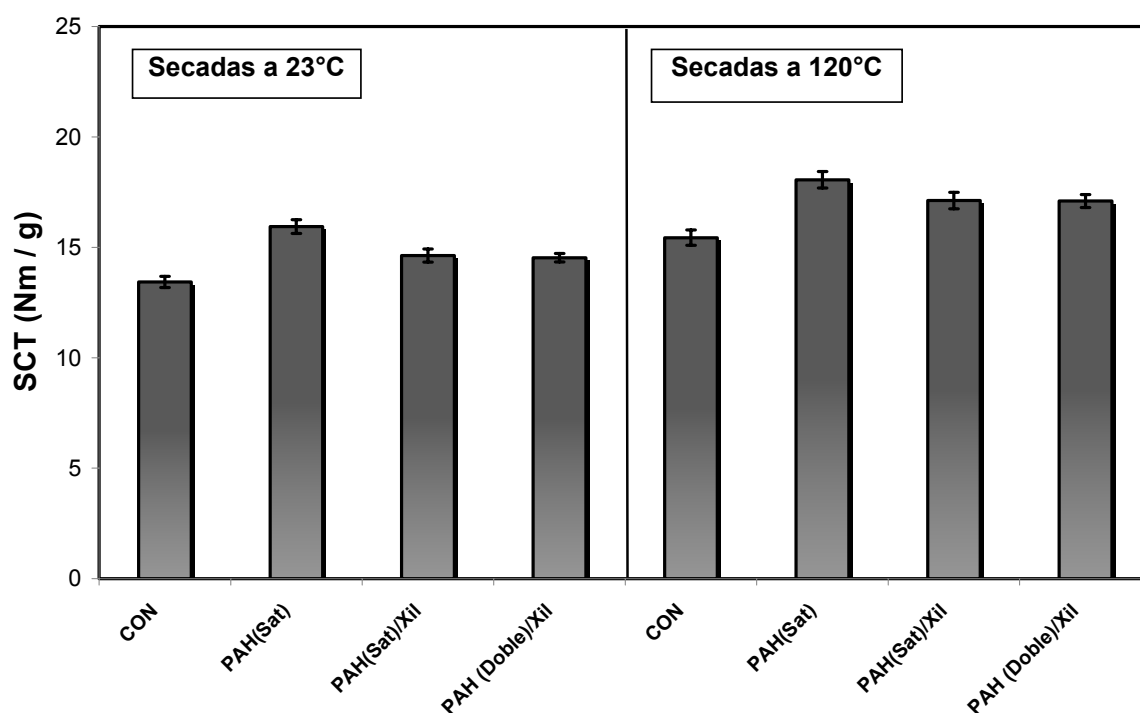


Figura 5.20. Resistencia a la compresión de columna corta (SCT) en función de diferentes tratamientos a 23°C y 120°C, pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 5.11** y **5.12** de comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH y xilano presentan siempre una mayor resistencia SCT a ambas condiciones de secado. Sin embargo el aumento es debido al PAH.

Tabla 5.11. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la compresión SCT, a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	13,44	X
PAH (Sat)	15,94	X
PAH (Sat)/Xil	14,63	X
PAH (Doble)/Xil	14,53	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 5.12. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la compresión SCT, a 120°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	15,44	X
PAH (Sat)	18,06	X
PAH (Sat)/Xil	17,12	X
PAH (Doble)/Xil	17,10	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia al aplastamiento de onda (CMT)

La **Figura 5.21** muestra los resultados de resistencia al aplastamiento de onda (CMT) en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.2**, a dos temperaturas de secado de las hojas (23°C y 120°C). Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos a 23°C ($p = 0,0000$) y 120°C ($p = 0,0000$).

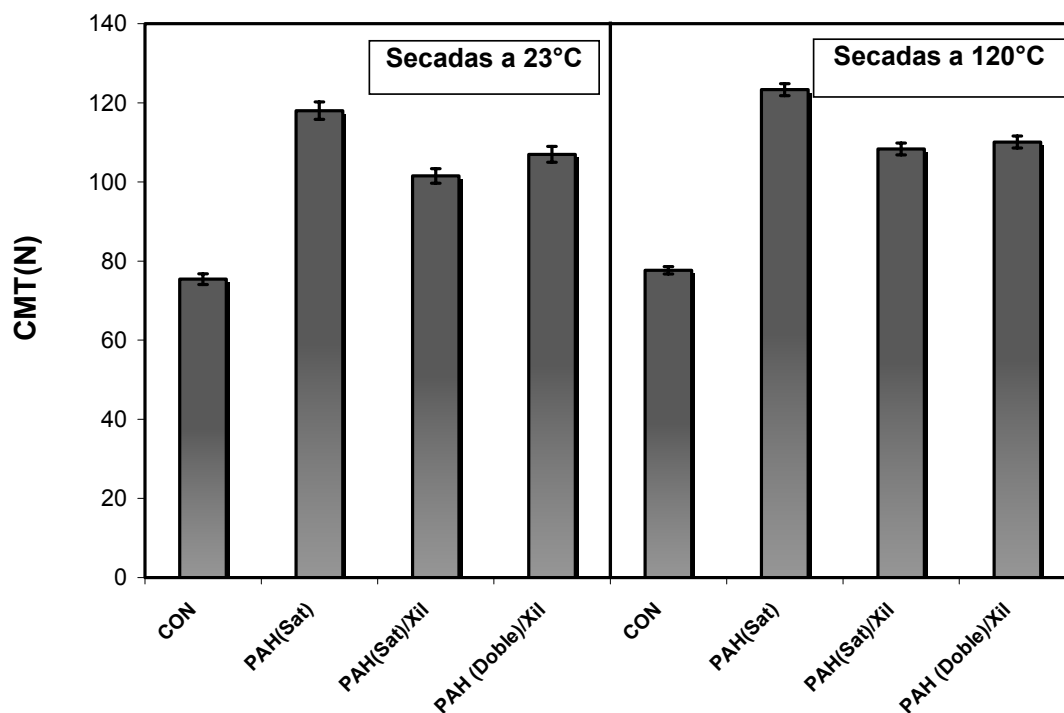


Figura 5.21. Resistencia al aplastamiento de onda (CMT) en función de diferentes tratamientos a 23°C y 120°C, pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

Las **Tablas 5.13** y **5.14** de la comparación de medias muestran que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH y xilano presentan una mayor resistencia CMT, cuando las hojas fueron secadas a 23°C y 120°C. Se observa un aumento del 56% cuando se agrega una cantidad de saturación de PAH sobre las fibras, y un aumento del 35% cuando se agrega una doble capa de PAH (Sat)/Xil, con respecto de la pulpa control, cuando las hojas se trataron a 23°C.

El comportamiento es similar para las dos temperaturas de secado.

Tabla 5.13. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda CMT, a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	75,44	X
PAH (Sat)	118,02	X
PAH (Sat)/Xil	101,54	X
PAH (Doble)/Xil	106,98	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 5.14. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda CMT, a 120°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y Xil	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	77,67	X
PAH (Sat)	123,33	X
PAH (Sat)/Xil	108,33	X
PAH (Doble)/Xil	110,11	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

5.4. CONCLUSIONES PARCIALES DEL CAPÍTULO 5A

La isoterma de adsorción de xilano sobre pulpa sin agregado de PAH muestra que un 0,30% de xilano puede ser adsorbido cuando la fuerza iónica fue de 0,1N NaCl. Sin embargo, a baja fuerza iónica la cantidad adsorbida es significativamente menor.

Las isotermas de adsorción de xilano muestran que el agregado de un polielectrolito catiónico como el PAH como primera capa sobre las fibras, aumenta notablemente la cantidad de xilano adsorbido con respecto al xilano adsorbido directamente sobre las fibras. Además muestran que la cantidad de xilano aumenta gradualmente con el incremento de la cantidad de PAH previamente adsorbida. Un aumento de fuerza iónica también aumenta la cantidad de xilano adsorbido como segunda capa.

Es posible adsorber xilano en cortos tiempos de adsorción y a temperatura ambiente, en contraste con las condiciones extremas utilizadas en la literatura para adsorción directa de xilano sobre fibras.

La uniformidad en la formación de las hojas con el agregado de una doble capa de PAH/Xil mejora con respecto a la situación desfavorable que existe para el agregado de PAH en un nivel de saturación, que implica una neutralidad de las cargas de las fibras.

La construcción de una doble capa de polielectrolitos de PAH y xilano sobre pulpas *kraft* de coníferas no blanqueadas recicladas es una técnica factible para mejorar la resistencia a la tracción en seco y la absorción de energía en la rotura por tracción (TEA). Sin embargo, no se observan mejoras con respecto al agregado de PAH en la condición de saturación de las fibras (PAH(Sat)) en las resistencias a la tracción en húmedo y a la compresión.

C
A
P
Í
T
U
L
O

5

PARTE B

**ADSORCIÓN DE LIGNOSULFONATO SOBRE
FIBRAS *KRAFT* NO BLANQUEADAS
RECICLADAS TRATADAS PREVIAMENTE CON
POLI(HIDROCLORURO DE ALILAMINA)**

En la parte B de este capítulo se analiza la adsorción un subproducto económico de la industria de papel, como es el lignosulfonato, sobre pulpas recicladas con el objetivo de mejorar las propiedades de resistencia del papel. Para ello, se realiza una doble y una triple adsorción de polielectrolitos usando poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH) y lignosulfonato (LS) sobre pulpas no blanqueadas recicladas. Primero se determina la densidad de carga del LS, luego se construyen las isothermas de adsorción determinadas con diferentes técnicas. Por último, se determinan las propiedades físicas de resistencia del papel para una pulpa con y sin finos.

5.5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.5.1. Polímeros y materia prima

El lignosulfonato (LS) de sodio utilizado fue una muestra sólida provista por Tembec, denominada ARBOTMNA, obtenida a partir del licor de proceso al sulfito ácido de sodio de coníferas. Las soluciones fueron preparadas en el día con una concentración de 1 g/L en agua deionizada.

El PAH utilizado fue el mismo que el empleado en el capítulo 4.

La pulpa utilizada se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el detallado en la sección 3.1.1, donde se separaron los finos de la pulpa, se realizó un lavado ácido y por último se llevó a su forma sodio. Para determinar el nivel de saturación de las fibras se construyó una isoterma de adsorción de PAH, la cual se ajustó con la **ecuación 3.1** y se encontró que el valor de Mm , relacionado con la carga superficial de las fibras, fue de 25,7 $\mu\text{eq/g}$ pulpa. Con este valor se determinó la cantidad necesaria para saturar a las fibras que fue de 0,40% de PAH sobre pulpa.

5.5.2. Caracterización del lignosulfonato

5.5.2.1. Clasificación del LS

Para remover las impurezas, azúcares y polímeros de baja masa molecular presentes en el LS, se clasificó una solución de 1g/L LS por ultrafiltración utilizando membranas CENTRIPREP marca MILLIPORE de 10 kDa.

A la fracción mayor a 10kDa se le determinó el contenido de LS por espectroscopia UV a 280 nm y el contenido residual de azúcares por el método fenol-sulfúrico. Luego se liofilizó en un equipo Heto FD 2.5, utilizando a una presión de 0,1 mBar y una temperatura en la cámara de condensación en el rango de [-30 y -40°C]. El LS liofilizado se utilizó para determinar su densidad de carga y construir las curvas de calibrado.

5.5.2.2. Determinación del contenido de grupos ácidos del LS

Los grupos ácidos sulfónicos y carboxílicos del LS se determinaron por titulación conductimétrica como se detalla en la sección 3.1.5.

Se preparó 450 mL de una solución de 0,6 g/L de LS liofilizado, y se paso a través de una resina de intercambio catiónica (TULSION T- 42 Na FF). Esta resina se lavó previamente con HCl 3,7 %(p/p) por 60 min y luego con agua deionizada hasta una conductividad en el filtrado menor a 6 μ S/cm. El pasaje del LS a través de la resina se realizó con el objetivo de que todos los grupos ácidos del LS se encuentren en su forma ácida, similar a lo realizado por Qiu y col. (2010).

5.5.2.3. Determinación de la concentración del LS

Para determinar la concentración del LS en solución se utilizaron dos métodos:

a) Espectroscopía de absorción ultravioleta (UV) a 201 nm y 280 nm, detallado en la sección 3.2.6.

b) Método modificado de Pearl-Benson a 430 nm, detallado en la sección 3.2.5.

5.5.2.4. Determinación de cenizas

Para su determinación se utilizó la Norma Tappi T211 om-02. Una cantidad conocida de lignosulfonato se calcinó en una mufla a 525°C por una hora. Se pesó y luego se calcinó a 900°C por una hora más, se pesó y se determinó nuevamente la cantidad de cenizas.

5.5.3. Isotermas de adsorción de LS, PAH/LS y de PAH/LS/PAH

Se construyeron las isotermas de adsorción del LS sobre pulpa sin tratar o previamente tratada con PAH (doble capa), y las isotermas de PAH sobre pulpas previamente tratadas con LS y PAH (triple capa), según la metodología detallada en 3.3.1.

La **Tabla 5.15** muestra los dosajes de PAH y LS utilizados. Los dosajes de PAH seleccionados para obtener la primer capa fueron: a) (Sat/2) la mitad de la saturación de las fibras, b) (Sat) la saturación, y c) (Doble) doble de la saturación de las fibras. Para construir las isotermas de LS, se agregaron cantidades crecientes de LS sobre las fibras tratadas con PAH. Para construir las isotermas de PAH como tercera adsorción, se agregaron cantidades crecientes de PAH sobre las pulpas previamente tratadas con LS y PAH.

La cantidad de LS adsorbido sobre las fibras fue determinado indirectamente por medidas de concentración de LS en la solución original y en el filtrado después de la adsorción, utilizando el método de absorción UV y el método modificado de Pearl-Benson detallada en la sección 3.2.6 y 3.2.5, respectivamente.

La cantidad de PAH adsorbido fue determinada por titulación polielectrolítica con medidas espectrofotométricas detallada en la sección 3.2.1.a.

Tabla 5.15. Dosajes de PAH y LS utilizados para construir las isotermas de adsorción en 0,01N NaCl y pH 7,5.

Pulpa	Primera capa: Carga de PAH (% sobre pulpa seca)	Segunda capa: Carga de LS comercial (% sobre pulpa seca)	Tercera capa: Carga de PAH (% sobre pulpa seca)
LS	----	1,0 ; 2,0; 4,0	----
PAH(Sat/2)/LS	0,20	0,5; 1,0 ;1,5; 3,0; 4,0	----
PAH(Sat)/LS	0,40	1,0; 2,0 ; 3,0; 4,0	----
PAH(Doble)/LS	0,80	1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0	----
PAH(Sat)/LS/PAH(Sat)	0,40	1,0	0,26; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60

5.5.4. Tratamientos de la pulpa con PAH y LS y elaboración de las hojas de ensayo

a) Pulpa sin finos

La **Tabla 5.16** muestra los dosajes de PAH y LS utilizados para estudiar los efectos de la doble y triple adsorción de polielectrolitos sobre la capacidad de retención de agua (WRV) y la resistencia de las hojas de 120 g/m², secadas a 23°C y 50 %HR.

Los tratamientos y la formación de las hojas se realizaron manteniendo siempre una fuerza iónica de 0,01N NaCl siguiendo la metodología detallada en la sección 3.5.2.

Tabla 5.16. Tratamientos de la pulpa con PAH/LS, con 0,01N NaCl a pH 7,5 y 23°C.

Pulpa	Primera capa: Carga de PAH (% sobre pulpa seca)	Segunda capa: Carga de LS comercial (% sobre pulpa seca)	Tercera capa: Carga de PAH (% sobre pulpa seca)
CON	----	----	----
PAH(Sat)	0,40	----	----
PAH(Sat)/LS	0,40	1,0	----
PAH(Sat)/LS/(Sat)PAH	0,40	1,0	0,20

b) Pulpa con finos

Se realizó un análisis sobre una pulpa completa sin tratamientos previos, es decir, no se realizó la clasificación por longitud de fibra, pasaje a forma ácida y a forma sodio de la pulpa. Además, no se controló el pH ni la fuerza iónica del agua, se utilizó agua de canilla. De esta manera se intentó representar algo más cercano a lo que se podría realizar en una industria. Luego, se formaron 12 hojas de ensayos, se separaron 6 hojas para evaluar las propiedades físicas, y las otras 6 hojas restantes se utilizaron para realizar un segundo ciclo de reciclado.

La **Tabla 5.17** muestra los dosajes de PAH y LS utilizados para estudiar los efectos de la doble adsorción de polielectrolitos sobre la propiedades de resistencia de las hojas de 120 g/m², secadas a 23°C y 50 %HR.

Tabla 5.17. Tratamientos de la pulpa con PAH/LS utilizando pulpa con finos.

Pulpa	Primera capa: Carga de PAH o LS (% sobre pulpa seca)	Segunda capa: Carga de LS comercial (% sobre pulpa seca)
CON	----	----
LS	1,0	----
PAH	0,60	----
PAH/LS	0,60	1,0

5.5.5. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Las hojas húmedas formadas con los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16** se liofilizaron y luego se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca JEOL, modelo JSM-35C equipado con un sistema de adquisición de imágenes digitales marca *SemAfore*. La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. Las fotos se tomaron con una ampliación de 150X y 400X.

5.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.6.1. Clasificación del LS

El contenido de azúcares residuales de la solución de LS fue de 6,7% y 4,2% antes y después de clasificarse por ultrafiltración, respectivamente.

El contenido de LS de la solución clasificada, fue un 23,2% menor que la solución sin clasificar, determinado por el método de absorción UV.

La **Figura 5.22** muestra el espectro de absorción de una solución de 0,016 g/L de LS clasificada. El espectro UV de soluciones de LS muestra máximos de absorbancia característicos a 201 nm y 280 nm, correspondientes a las unidades aromáticas de la lignina.

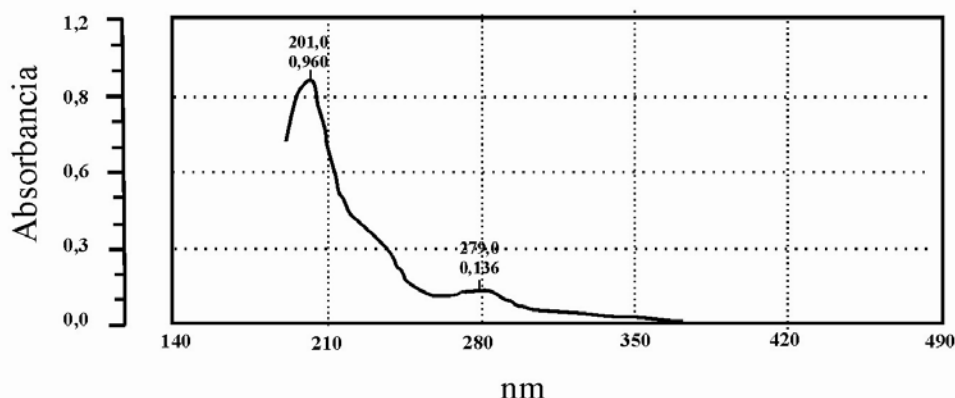


Figura 5.22. Espectro de absorción de lignosulfonato. Se muestran los picos a 201 nm y 280 nm.

5.6.2. Determinación del contenido de grupos ácidos del LS

La **Figura 5.23** muestra la curva de titulación conductimétrica de la solución de LS tratada con resina catiónica. Los primeros 4,1 mL de NaHCO₃ utilizados en la titulación corresponden al volumen necesario para neutralizar los grupos ácidos sulfónicos, los 1,3 mL siguientes corresponden al volumen necesario para neutralizar los grupos ácidos carboxílicos del LS.

Se observa que inicialmente la conductividad es alta, esto es atribuido a que los protones de los grupos ácidos sulfónicos están altamente disociados. A medida que se titula

con NaHCO_3 , la conductividad cae linealmente, ya que los H^+ de los ácidos sulfónicos son reemplazados por los iones Na^+ del titulante de conductividad menor. Luego, la región horizontal de la curva corresponde a la titulación de los grupos ácidos carboxílicos. Como los ácidos carboxílicos están débilmente disociados, proporcionan pocos protones libres a la solución y la conductividad no cae cuando es titulada. El aumento final de la curva corresponde a la acumulación del exceso de NaHCO_3 .

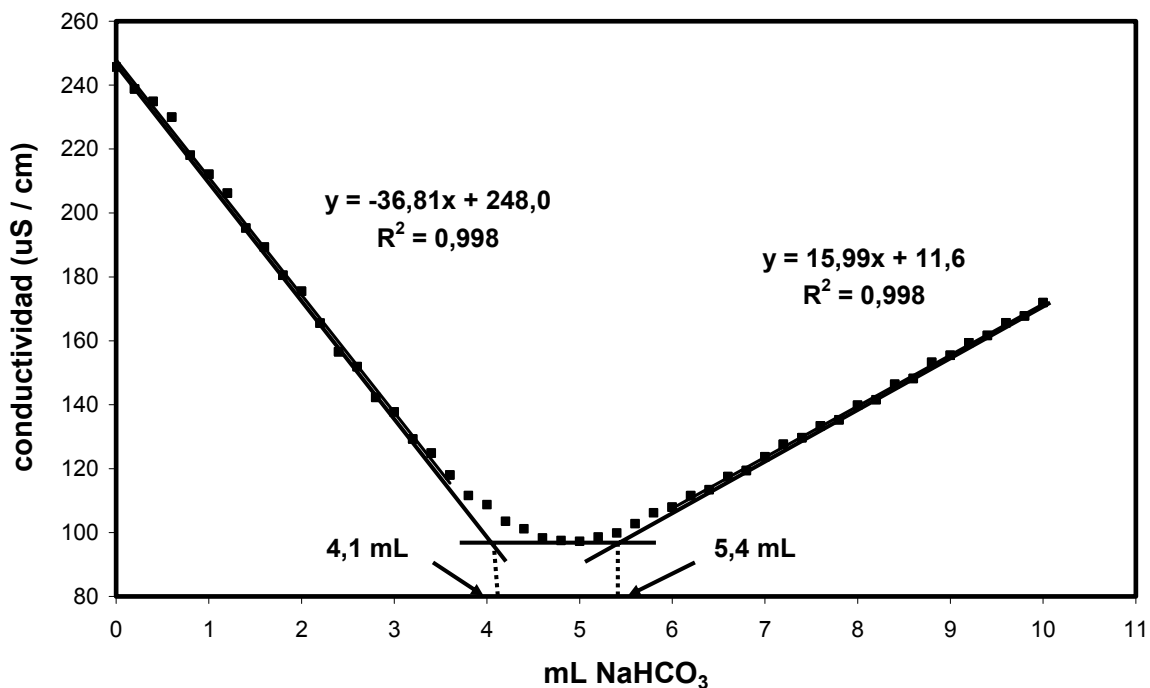


Figura 5.23. Curva de titulación conductimétrica para determinar los grupos ácidos sulfónicos y carboxílicos del LS.

La **Tabla 5.18** muestra los valores de grupos ácidos sulfónicos y carboxílicos obtenidos.

Tabla 5.18. Grupos ácidos del LS determinado por titulación conductimétrica.

	Grupos ácidos sulfónicos	Grupos ácidos carboxílicos	Grupos ácidos totales
(meq/g) LS	1,49	0,484	1,97
%(p/p) LS*	15,3	3,20	----

* Los valores se obtuvieron considerando la masa molecular de los ácidos sulfónicos y carboxílicos en su forma sodio (103 g/mol y 67 g/mol, respectivamente).

5.6.3. Determinación de la concentración de LS por espectroscopia de absorción (UV)

Las Figuras 5.24 y 5.25 muestran las curvas de calibrado del LS obtenidas por el método de espectroscopia de absorción UV a 201 nm y 280 nm, respectivamente; y la Figura 5.26 muestra la curva de calibrado utilizando el método modificado de Pearl-Benson a 430 nm. Se observa que los métodos presentan una muy buena linealidad.

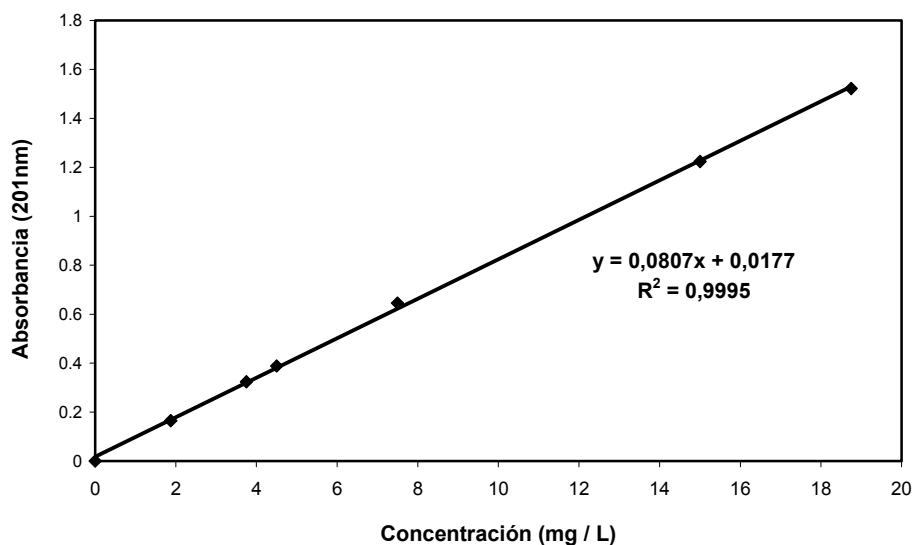


Figura 5.24. Curva de calibrado a 201 nm de LS determinada por el método de espectroscopia de absorción UV. Se indica en la gráfica la línea de regresión y el coeficiente de determinación.

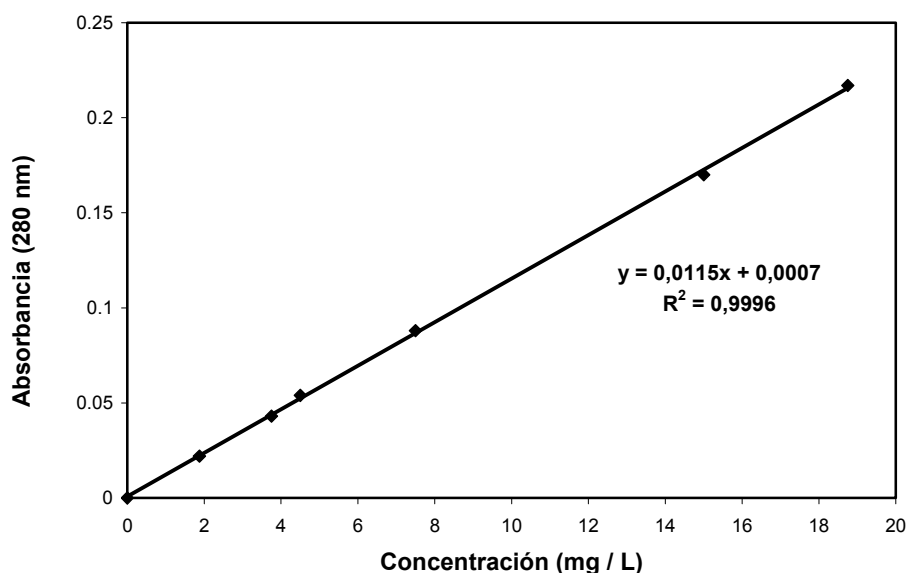


Figura 5.25. Curva de calibrado a 280 nm de LS determinada por el método de espectroscopia de absorción UV. Se indica en la gráfica la línea de regresión y el coeficiente de determinación.

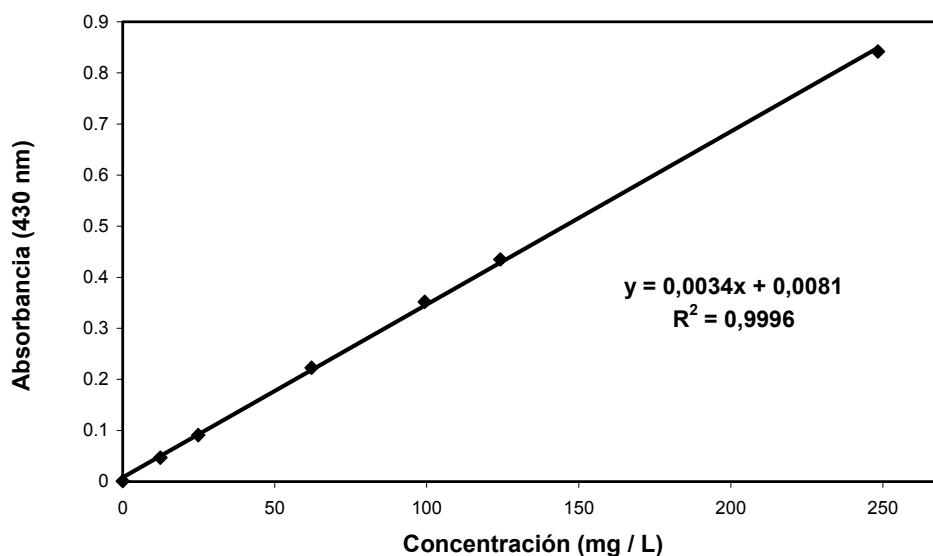


Figura 5.26. Curva de calibrado a 430 nm de LS determinada por el método de Pearl Benson modificado. Se indica en la gráfica la línea de regresión y el coeficiente de determinación.

5.6.4. Determinación de cenizas de lignosulfonato

El porcentaje de cenizas en la muestra de lignosulfonato sólido encontrado fue del 62% a 525°C y del 23% a 900°C.

5.6.5. Isotermas de adsorción de LS y de PAH/LS

a) Evaluación del método UV y el método modificado de Pearl-Benson

Las **Figuras 5.27** y **5.28** muestran las isotermas de LS, utilizando una fuerza iónica de 0,01N NaCl, obtenidas por el agregado de distintas cantidades de LS sobre pulpa no tratada y tratada previamente con PAH de acuerdo a la **Tabla 5.15** utilizando el método de espectroscopia de absorción UV a 201 nm y 280 nm, respectivamente. Se observa que las cantidades de LS adsorbidas a 280 nm fueron ligeramente mayores que a 201 nm. Esto puede deberse a que a 280 nm se esté cuantificando LS y productos de degradación de carbohidratos. Joyce y Kleinert (1957) mostraron que la absorbancia a 201 nm es directamente proporcional a la concentración de lignosulfonato y no es prácticamente influenciada por los productos de degradación de carbohidratos, tales como el furfural y el

hidroximetilfurfural, formados durante el pulpado químico. Sin embargo, estos productos de degradación absorben a alrededor de 280 nm.

Por otro lado, las figuras muestran que la cantidad de LS adsorbida directamente sobre la pulpa no tratada con PAH es baja. Sin embargo, la cantidad de LS adsorbida aumentó significativamente cuando las pulpas fueron previamente tratadas con PAH. A mayor cantidad de PAH, mayor cantidad de LS adsorbida. Para un nivel bajo de dosaje de LS, se logró un alto porcentaje de adsorción con un pretratamiento con PAH. Particularmente, a partir de las medidas obtenidas a 280 nm, cuando se agregó un 1% de LS la cantidad adsorbida aumentó de 0,5 mg LS/g pulpa seca a 8,5 mg LS/g pulpa seca, cuando previamente se trató la pulpa con PAH en un nivel del doble de saturación de las fibras.

La **Figura 5.29** muestra la concentración de LS medida a 280 nm en función de la concentración de LS medida a 430 nm en el medio líquido después de la reacción específica de acuerdo al método de Pearl-Benson. Los valores obtenidos fueron ligeramente menores que los obtenidos a 280 nm. Esto puede deberse a que a 430 nm las medidas son menos afectadas por las impurezas que el método espectrofotométrico de absorción UV, como fue observado por Jurkiewicz (1977). Sin embargo, la regresión lineal muestra una aceptable correlación entre ambos métodos, y el parámetro A indica que la concentración de LS puede ser determinado por algunos de estos métodos. El método UV presenta la ventaja de ser más simple y rápido, por lo tanto se eligió éste último para las demás isothermas.

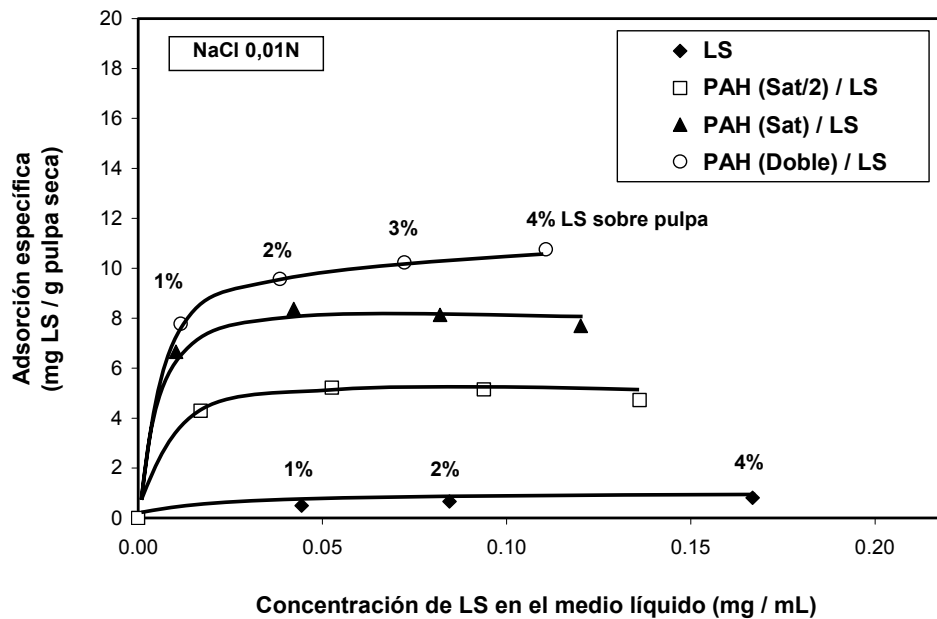


Figura 5.27. Adsorción específica del LS sobre las fibras no tratadas y previamente tratadas con PAH en función de la concentración de LS en la solución, en 0,01N NaCl y pH 7,5. Las concentraciones de lignosulfonato fueron medidas con el método de espectroscopia UV a 201 nm. El dosaje de lignosulfonato usado es expresado en porcentaje sobre pulpa.

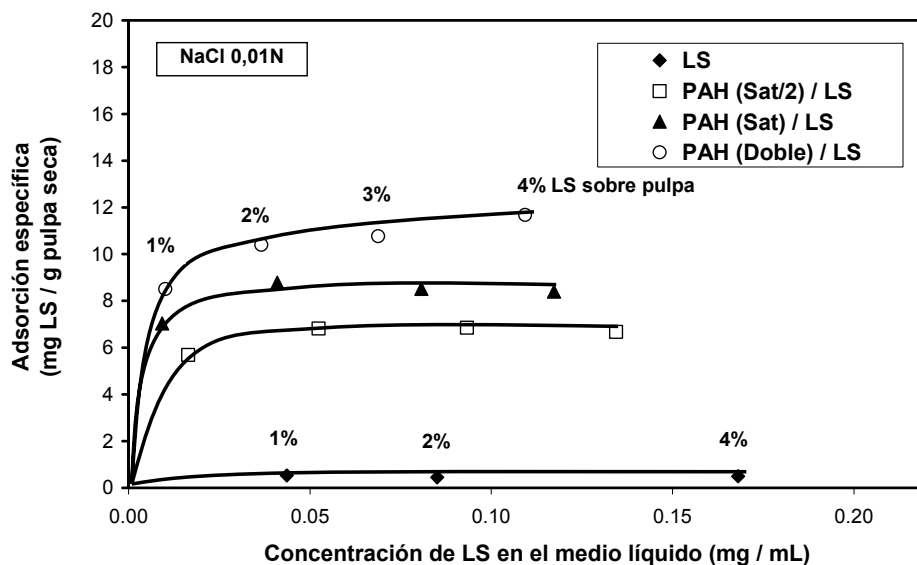


Figura 5.28. Adsorción específica del LS sobre las fibras no tratadas y previamente tratadas con PAH en función de la concentración de LS en la solución, en 0,01N NaCl y pH 7,5. Las concentraciones de lignosulfonato fueron medidas con el método de espectroscopia UV a 280 nm. El dosaje de lignosulfonato usado es expresado en porcentaje sobre pulpa.

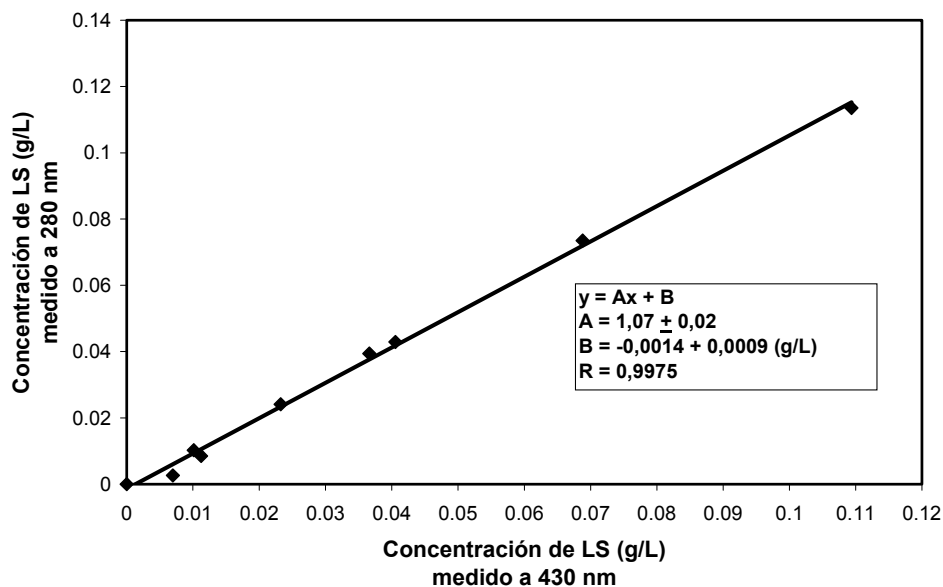


Figura 5.29. Concentración de LS en el medio líquido medido con el método de espectroscopía UV a 280 nm, en función de la concentración de LS en el medio líquido medido con el método de Pearl-Benson a 430 nm, en 0,01N NaCl y pH 7,5.

b) Efecto de la fuerza iónica

Las **Figuras 5.30** y **5.31** muestran las isotermas de LS obtenidas por el agregado de distintas cantidades de LS sobre pulpa no tratada y tratada previamente con PAH de acuerdo a la **Tabla 5.15** utilizando el método de espectroscopía de absorción UV a 280 nm y a distintas fuerzas iónicas. Se observa que al aumentar la fuerza iónica aumenta la cantidad adsorbida de LS.

En base a los resultados, se podría plantear dos mecanismos de adsorción del LS. Un mecanismo de electrosorción, donde los grupos aniónicos del LS podrían competir con los grupos aniónicos de las fibras por los grupos catiónicos del PAH adsorbido; y un mecanismo de afinidad no electrostática entre los grupos hidrofóbicos del LS y la cadena principal del PAH, a la cual se le puede asignar una característica hidrofóbica como se discutió previamente en el capítulo 4.

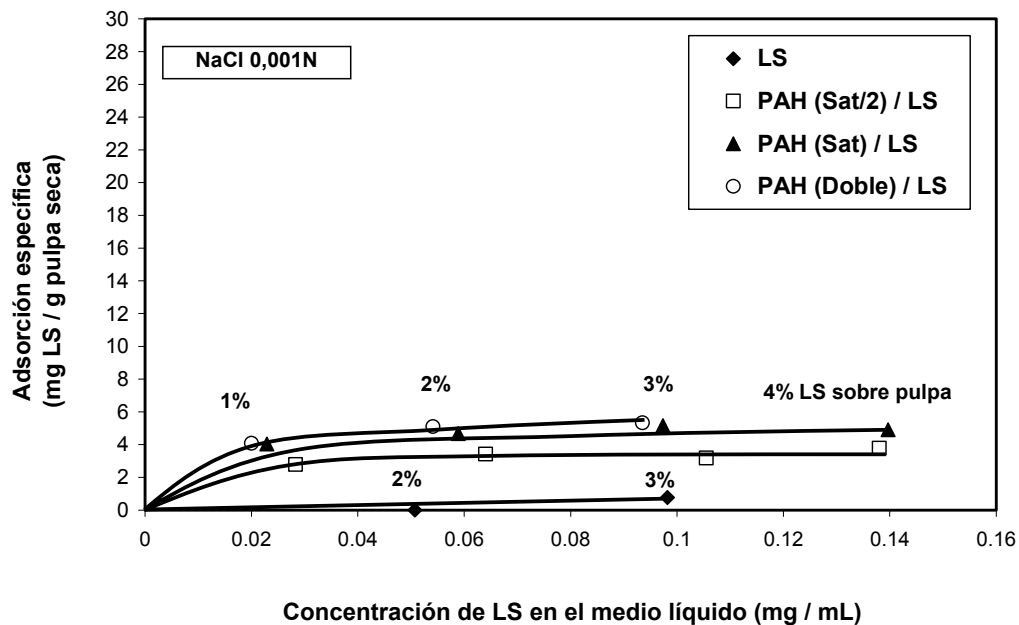


Figura 5.30. Adsorción específica del LS sobre las fibras no tratadas y previamente tratadas con PAH en función de la concentración de LS en la solución, en 0,001N NaCl y pH 7,5. Las concentraciones de lignosulfonato fueron medidas con el método de espectroscopia UV a 280 nm. El dosaje de lignosulfonato usado es expresado en porcentaje sobre pulpa.

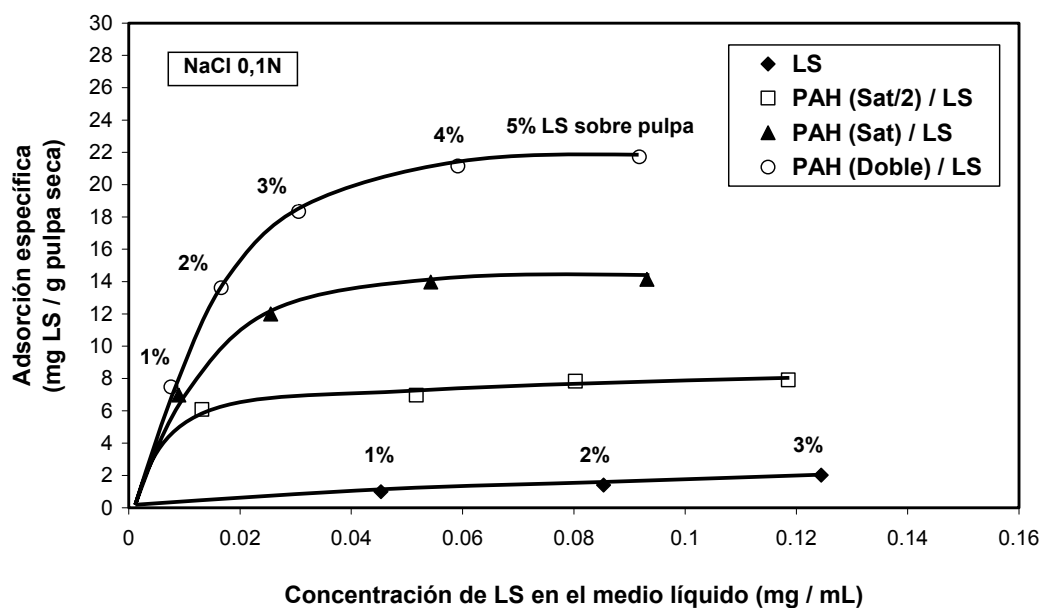


Figura 5.31. Adsorción específica del LS sobre las fibras no tratadas y previamente tratadas con PAH en función de la concentración de LS en la solución, en 0,1N NaCl y pH 7,5. Las concentraciones de lignosulfonato fueron medidas con el método de espectroscopia UV a 280 nm. El dosaje de lignosulfonato usado es expresado en porcentaje sobre pulpa.

5.6.6. Isoterma de adsorción de PAH/LS/PAH

La **Figura 5.32** muestra la isoterma de adsorción de PAH como tercera adsorción de polielectrolitos. El valor de saturación resultó de 19,0 μeq PAH/g pulpa seca obtenido y representa la cantidad de PAH necesaria a agregar para poder saturar al LS agregado como segunda capa.

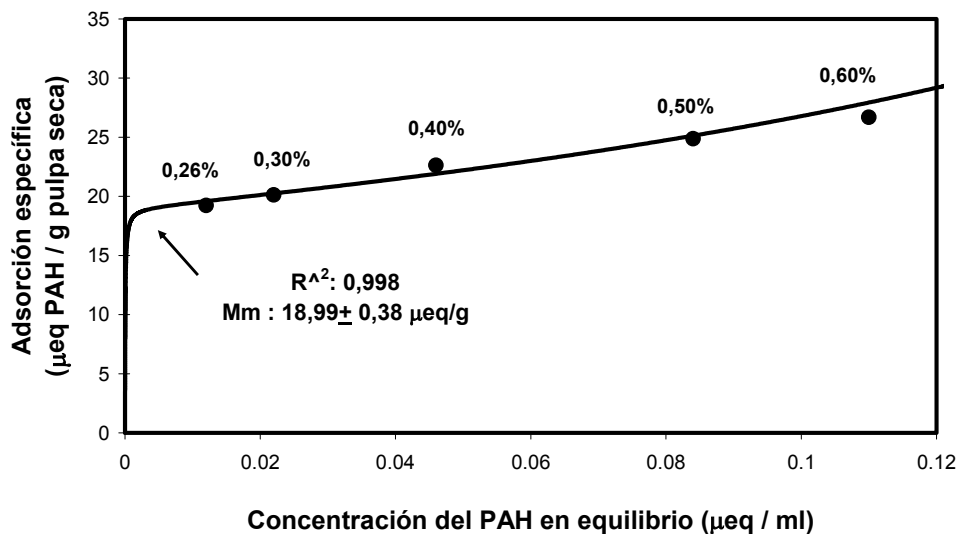


Figura 5.32. Isoterma de adsorción de PAH sobre pulpa previamente tratada con PAH y LS en 0,01N de NaCl y pH 7,5. Se indican los parámetros de la ecuación Mm (microequivalentes de PAH por gramo de pulpa seca correspondientes a una adsorción estequiométrica y relacionado con la carga superficial de las fibras) y el coeficiente de determinación R^2 de la ecuación. El dosaje de PAH usado es expresado en porcentaje sobre pulpa.

5.6.7. Propiedades de la pulpa

Valor de retención de agua porcentual (WRV)

La **Figura 5.33** muestra los resultados de WRV en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0198$).

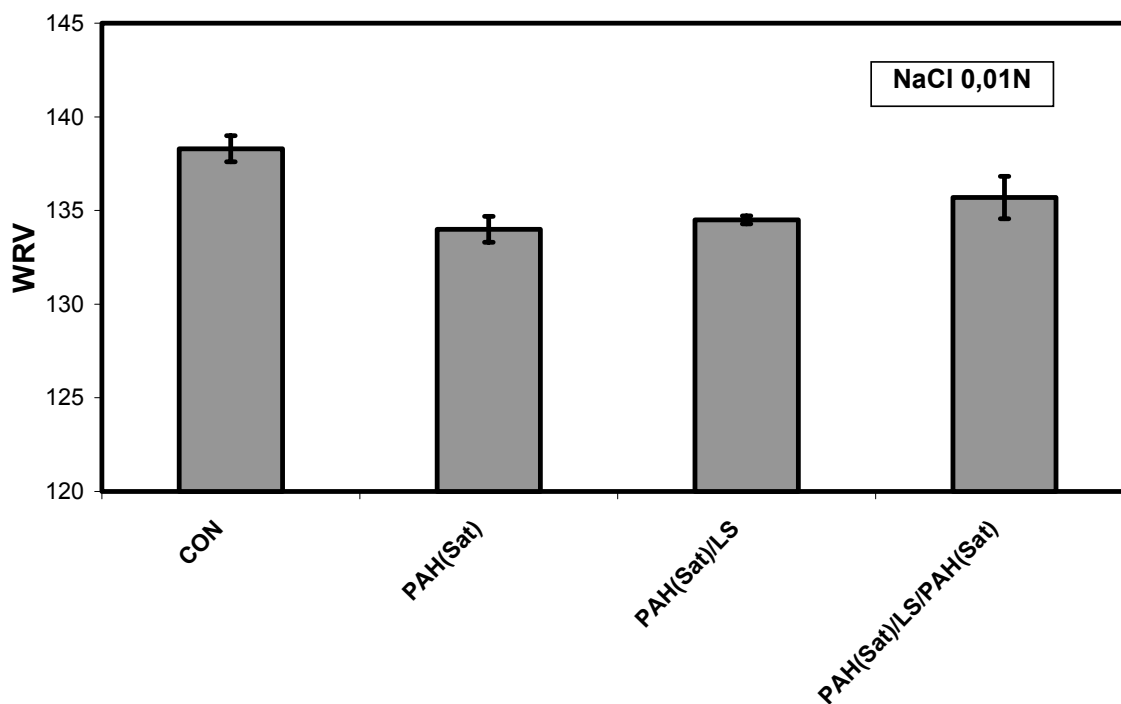


Figura 5.33. Valor de retención de agua porcentual en función de los distintos tratamientos a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.19** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH o PAH/LS presentan una menor capacidad de retención de agua. Sin embargo, cuando se adsorbe una triple capa, el WRV de la pulpa se recupera parcialmente alcanzando valores más cercanos a los valores de la pulpa control.

Tabla 5.19. Test de rangos múltiples de Duncan para WRV y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	138,27	X
PAH(Sat)	134,03	X
PAH(Sat)/LS	134,50	X
PAH(Sat)/LS/PAH(Sat)	135,70	X X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

5.6.8. Propiedades de papeleras

Formación de las hojas de ensayo

La **Figura 5.34** muestra las fotos tomadas de las hojas de ensayo con los distintos tratamientos iluminadas desde atrás. Se observa que el agregado de PAH en cantidad de saturación de las fibras produjo floculación y disminuyó la uniformidad de la formación de las hojas. Esto se podría deber a que se está en la neutralidad de carga eléctrica de las fibras. Sin embargo, cuando se adsorbió LS sobre PAH (PAH(Sat)/LS), la calidad de la formación mejoró notablemente. Se observó nuevamente un efecto de floculación, cuando la última capa adsorbida fue de PAH (PAH(Sat)/LS/PAH).

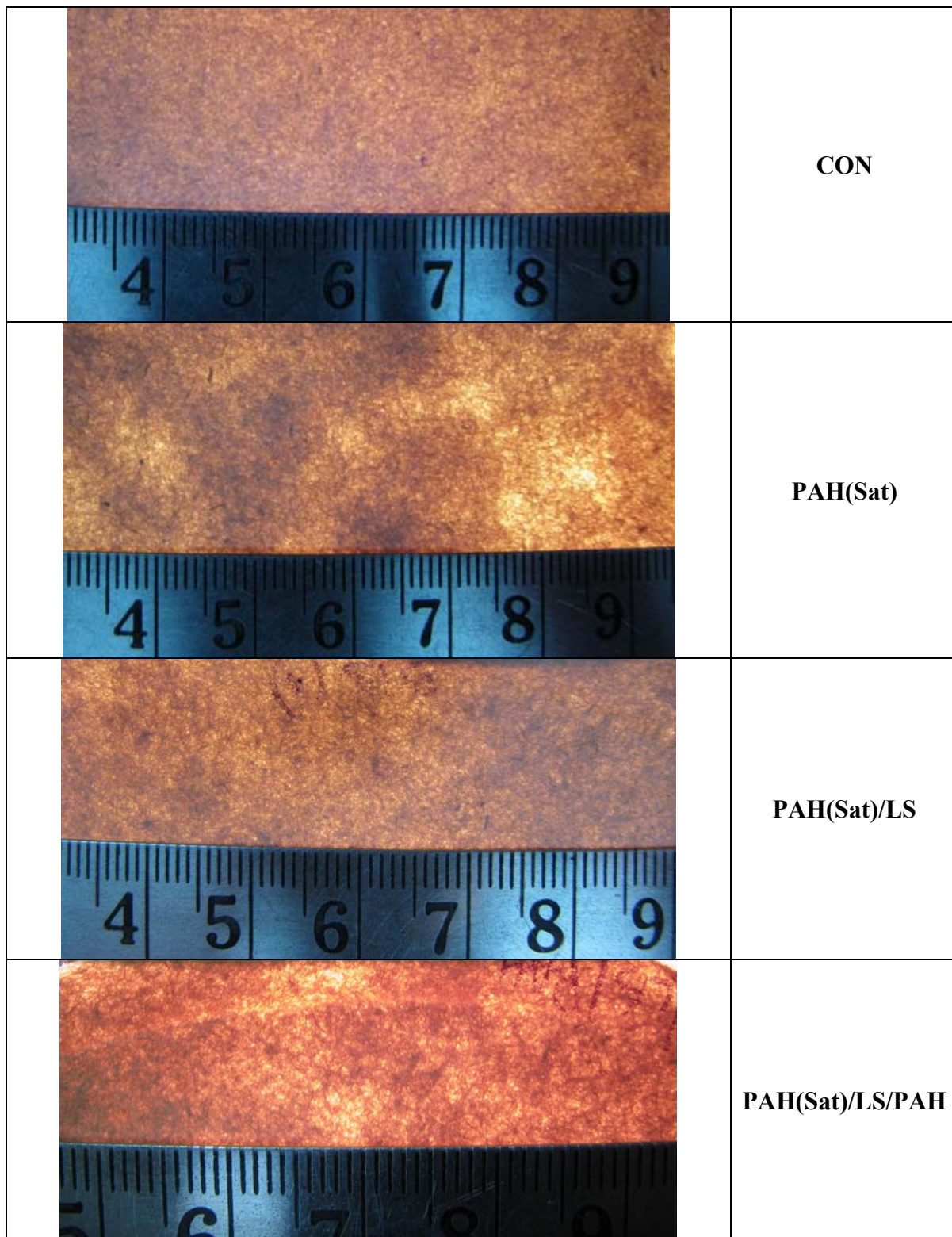


Figura 5.34. Hojas formadas con los distintos tratamientos. Donde: **CON**: representa la hoja control sin agregado de polielectrolitos, **PAH(Sat)**: al agregado de 0,4% PAH; **PAH(Sat)/LS**: 0,4% PAH y un 1% LS y **PAH(Sat)/LS/PAH**: 0,4% PAH, 1% LS y 0,2% PAH.

Índice de tracción

La **Figura 5.35** muestra los resultados de resistencia a la tracción en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0000$).

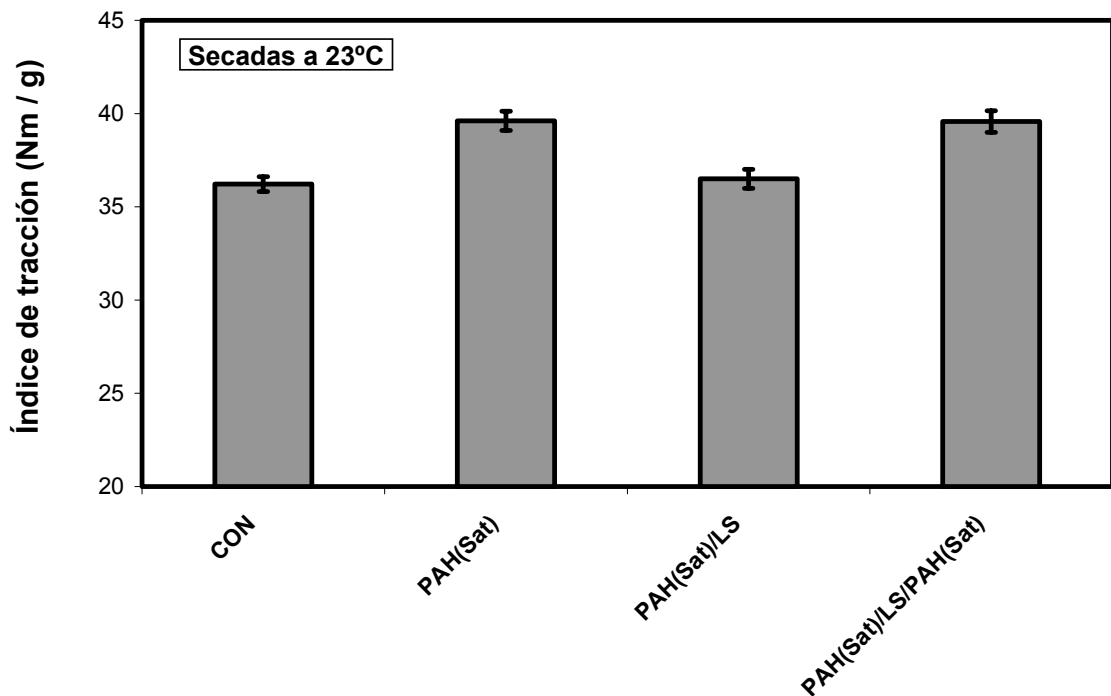


Figura 5.35. Índice de tracción en función de los distintos tratamientos a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.20** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, el agregado de una capa de PAH aumenta un 9% la resistencia a la tracción, luego con el agregado de una segunda capa de LS disminuye. Sin embargo, cuando se agrega una tercera capa de polielectrolito se recupera.

Tabla 5.20. Test de rangos múltiples de Duncan para el índice de tracción a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	36,22	X
PAH(Sat)	39,61	X
PAH(Sat)/LS	36,50	X
PAH(Sat)/LS/PAH(Sat)	39,58	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA)

La **Figura 5.36** muestra los resultados de absorción de energía en la rotura por tracción (TEA) en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0000$).

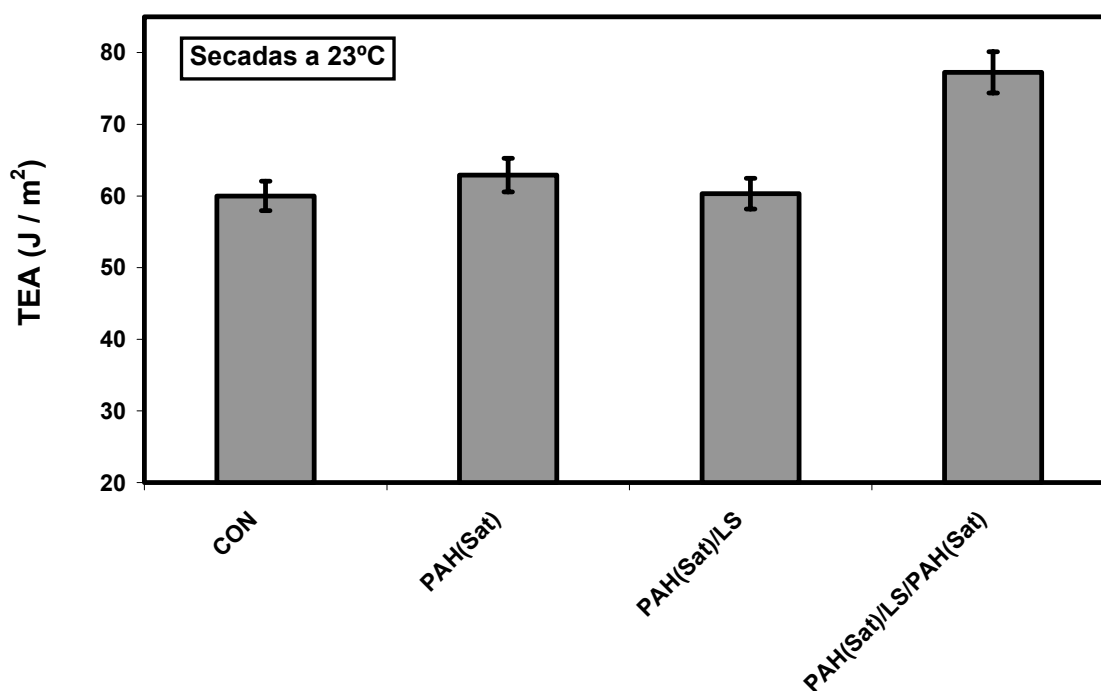


Figura 5.36. Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA) en función de los distintos tratamientos, utilizando pulpa con finos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 6 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.21** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, el agregado de una capa de PAH y una doble capa de PAH/LS no modifica el TEA. Sin

embargo, cuando se agrega una tercera capa de polielectrolito aumenta un 29 % respecto de la pulpa control.

Tabla 5.21. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	60,00	X
PAH(Sat)	62,92	X
PAH(Sat)/LS	60,33	X
PAH(Sat)/LS/PAH(Sat)	77,24	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Índice de tracción en húmedo

La **Figura 5.37** muestra los resultados de resistencia a la tracción en húmedo en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0000$).

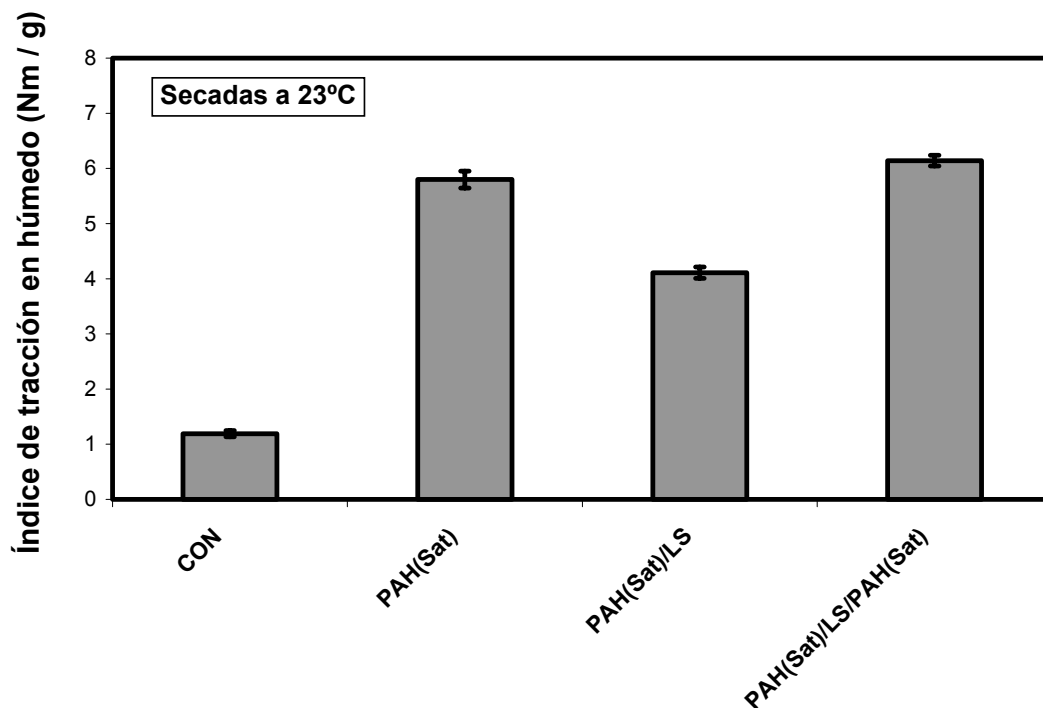


Figura 5.37. Índice de tracción en húmedo en función de los distintos tratamientos a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.22** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH presentan un cierto nivel de resistencia, luego con el agregado de una segunda capa de LS disminuyó. Sin embargo, cuando se agregó una tercera capa de PAH superó el nivel logrado con el PAH solo.

Tabla 5.22. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción en húmedo a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	1,19	X
PAH(Sat)	5,80	X
PAH(Sat)/LS	4,11	X
PAH(Sat)/LS/PAH(Sat)	6,14	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia a la compresión de columna corta (SCT)

La **Figura 5.38** muestra los resultados de resistencia a la compresión de columna corta en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16**. Del análisis de varianza de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0000$).

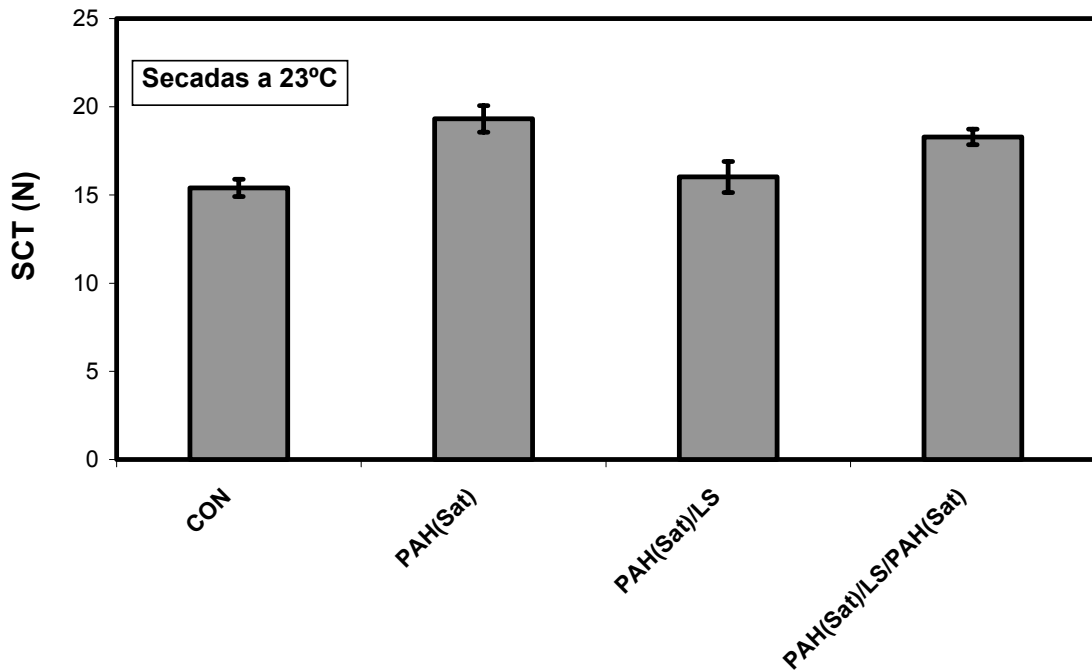


Figura 5.38. Resistencia a la compresión de columna corta (SCT) en función de los distintos tratamientos a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.23** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, el agregado de PAH aumentó un 25% esta propiedad. El agregado de la segunda capa de LS la disminuye. Sin embargo, cuando se agregó una tercera capa de PAH la resistencia se recuperó.

Tabla 5.23. Test de rangos múltiples de Duncan para resistencia a la compresión SCT a 23°C y 0,01N de NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	15,40	X
PAH(Sat)	19,32	X
PAH(Sat)/LS	16,02	X
PAH(Sat)/LS/PAH(Sat)	18,29	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia al aplastamiento de onda (CMT)

La **Figura 5.39** muestra los resultados de resistencia al aplastamiento de onda (CMT) de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16**. Del análisis de varianza de

los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p = 0,0000$).

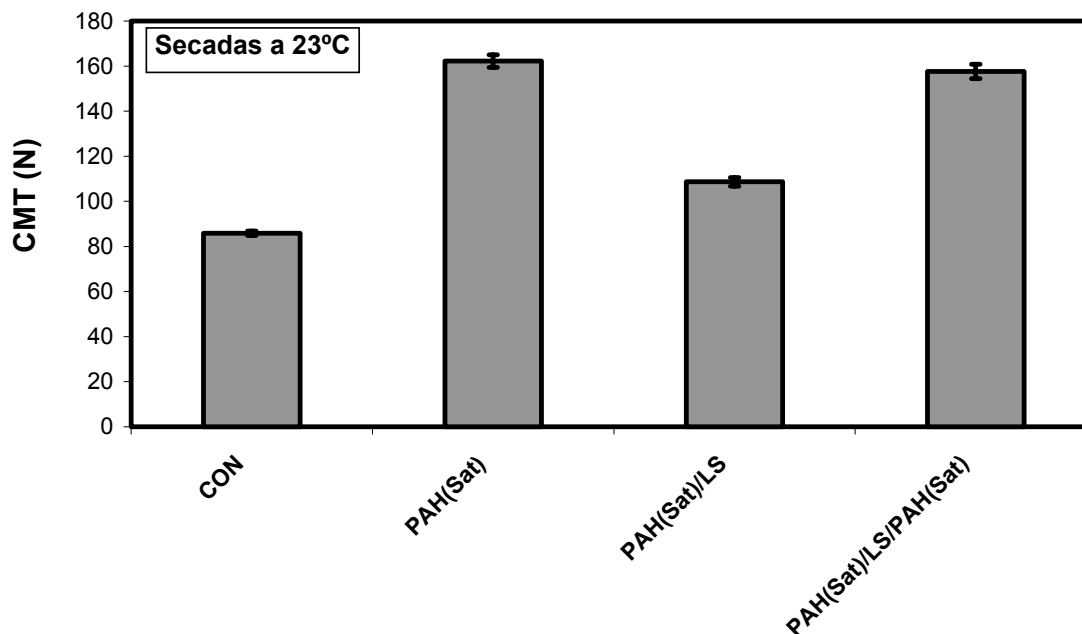


Figura 5.39. Resistencia a la compresión de columna corta (SCT) en función de los distintos tratamientos a pH 7,5 y 0,01N NaCl. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 10 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.24** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, el agregado de PAH aumentó un 89% esta propiedad. El agregado de la segunda capa de LS la disminuyó. Sin embargo, cuando se agregó una tercera capa de PAH se recuperó.

Tabla 5.24. Test de rangos múltiples de Duncan para resistencia a la compresión CMT a 23°C y 0,01N NaCl.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	85,84	X
PAH(Sat)	162,24	X
PAH(Sat)/LS	108,68	X
PAH(Sat)/LS/PAH(Sat)	157,66	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Discusión de los resultados de propiedades

La adsorción de LS como segunda adsorción (PAH(Sat)/LS) no muestra ventajas en las propiedades de resistencia, con las condiciones empleadas.

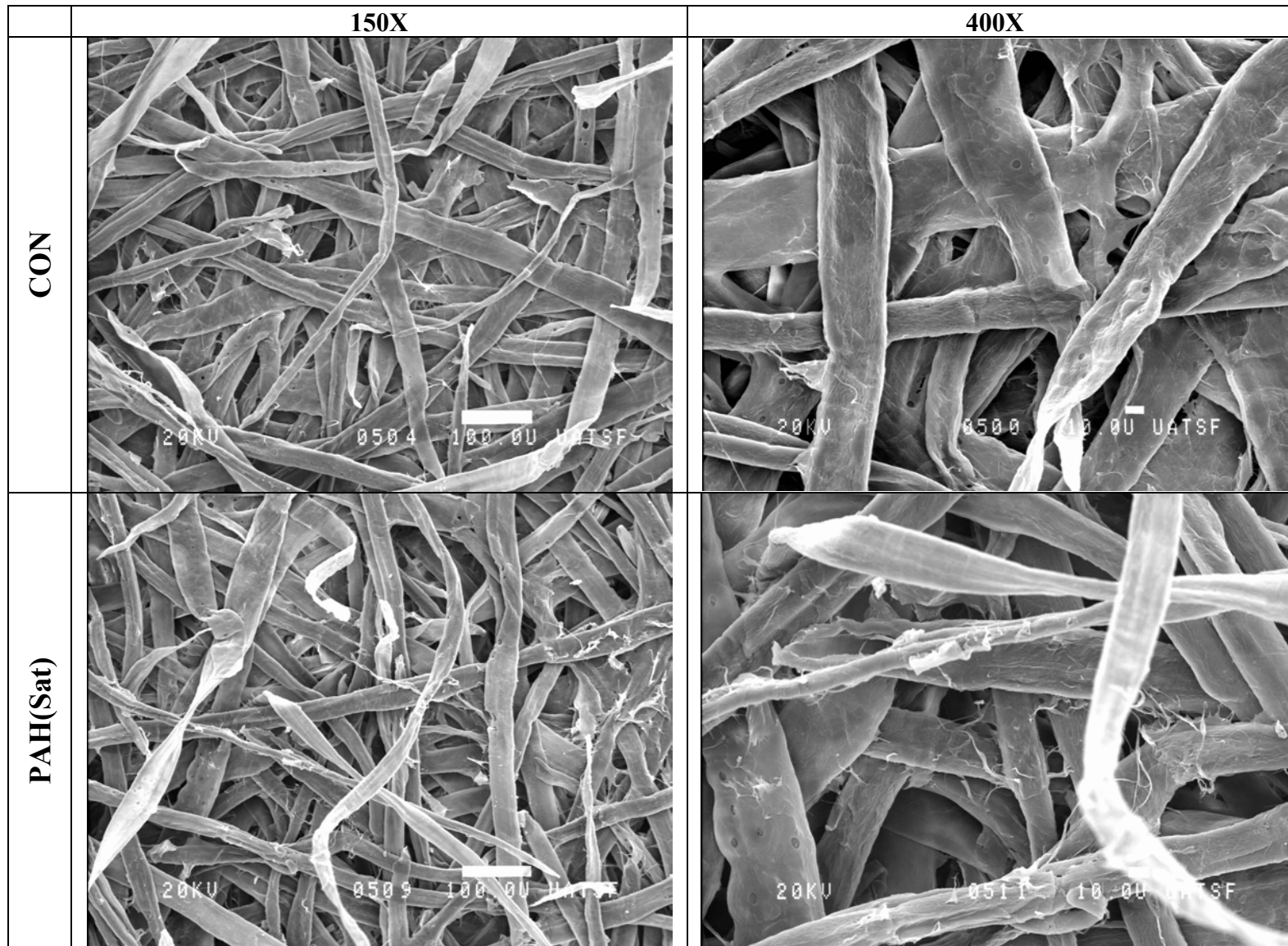
La adsorción de PAH como tercera adsorción mostró mejoras con respecto a la adsorción de la doble capa de PAH(Sat)/LS. Eriksson y col. (2005) evaluaron un sistema de multicapas de polielectrolitos formados por PAH y ácido poli(acrílico), PAA, y encontraron que cuando el PAH se adsorbió en la última capa el aumento en las propiedades de resistencia fue mayor. Notley y col. (2005) utilizaron una microbalanza de cristal de cuarzo con disipación (QCM-D) para evaluar las propiedades visco-elásticas de las multicapas formadas por PAH/PAA, y encontraron que dependían fuertemente del polielectrolito adsorbido en la última capa.

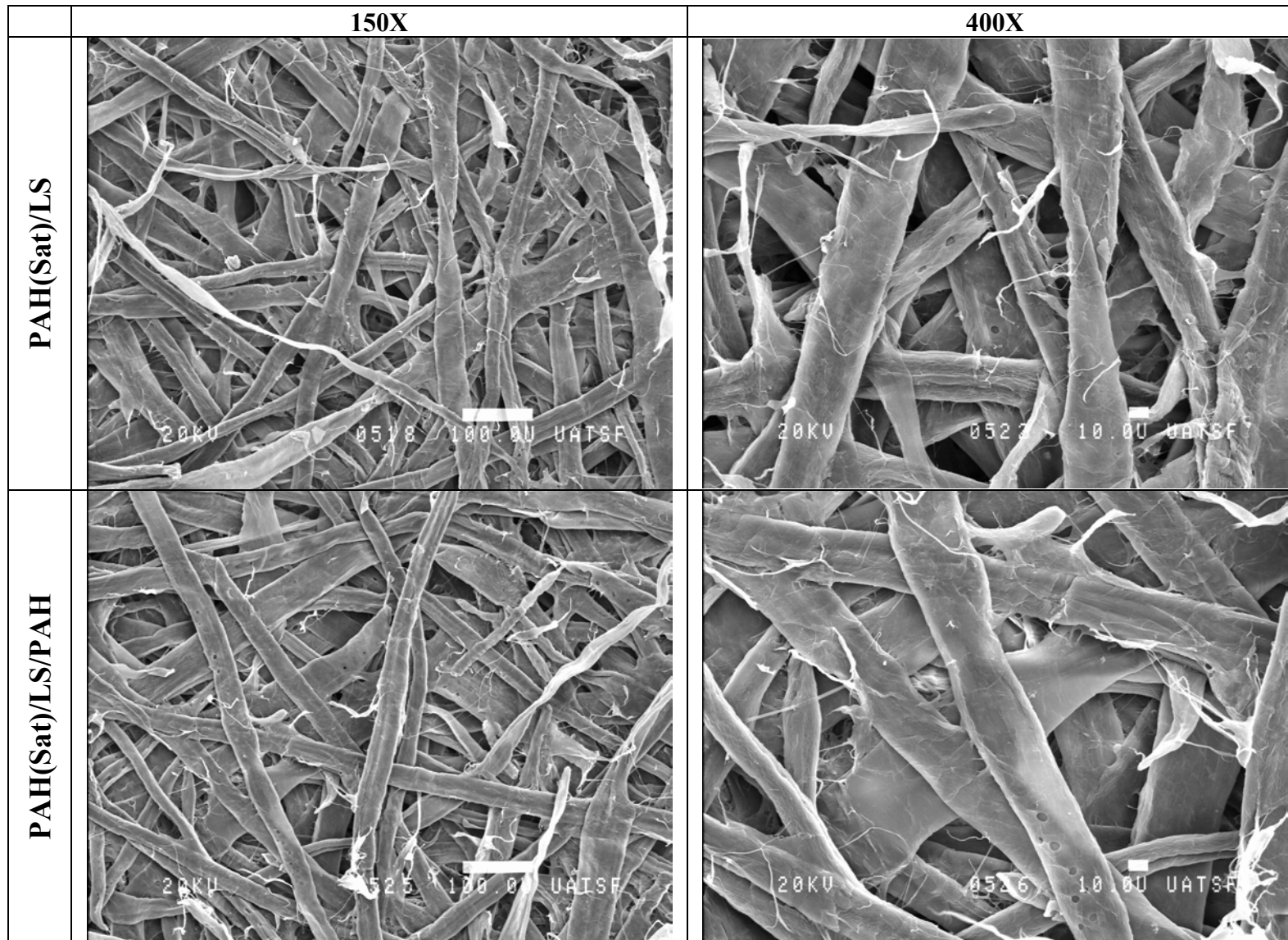
5.6.9. Scanning Electron Microscopy (SEM)

A continuación se muestran las imágenes de las hojas formadas con los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.16**. Una baja magnificación (150X) fue usada para dar una mejor visión general de la red fibrosa. La imagen parece mostrar en esta escala que la hoja formada con PAH(Sat) presenta una mala formación (no uniformidad). Sin embargo, cuando se agregó LS como segunda capa, la hoja se formó más uniforme, reafirmando lo mostrado en la **Figura 5.34**.

Además, se observa que, las hojas formadas con agregado de polielectrolito permiten observar mayor cantidad de fibrilas y éstas se ven más grandes debido a que los polielectrolitos floculan (agrupan) las fibrilas y la hacen más visible al microscopio.

La adsorción de los polielectrolitos sobre la superficie misma de la fibra no produce efectos visibles en estas imágenes.





5.6.10. Pulpa con finos

La **Figura 5.10** muestra los resultados de resistencia a la tracción de los distintos tratamientos realizados con la pulpa completa indicados en la **Tabla 5.17**. Del análisis de variancia de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos para una pulpa con un primer ciclo de reciclado ($p = 0,000$); y no existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos para una pulpa con un segundo ciclo de reciclado ($p = 0,4633$).

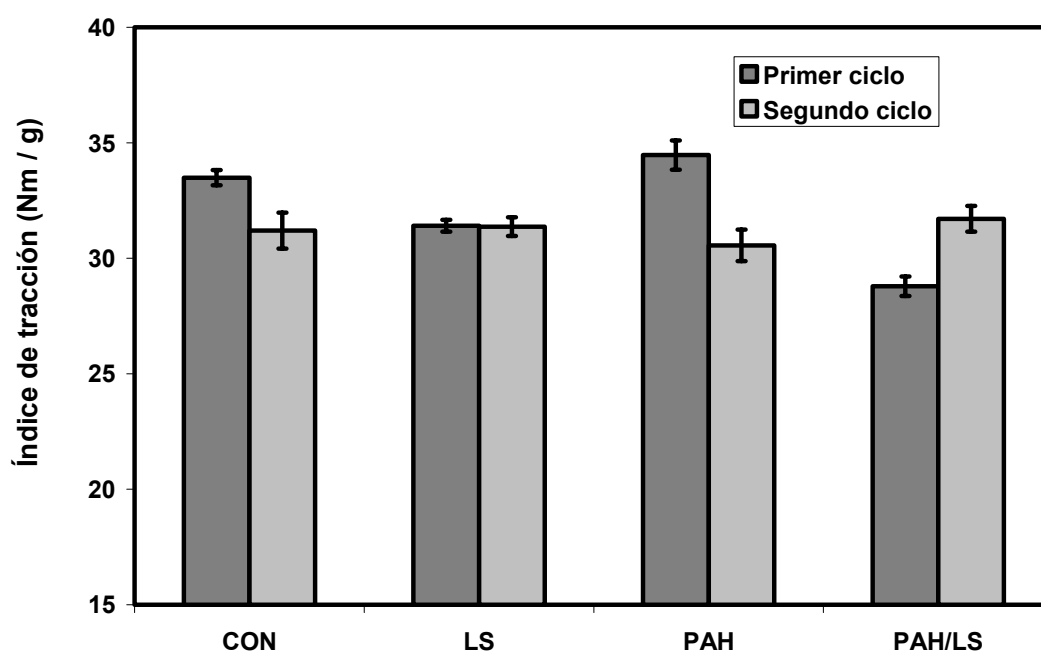


Figura 5.40. Índice de resistencia a la tracción en función de los distintos tratamientos, utilizando pulpa con finos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 6 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.25** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH no presentan una mejora en la resistencia a la tracción y el agregado de LS disminuye esta propiedad en un primer ciclo de reciclado.

Tabla 5.25. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción utilizando pulpa con finos y un primer ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	33,49	X
LS	31,41	X
PAH	34,47	X
PAH/LS	28,79	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

La **Tabla 5.26** de comparación de medias muestra que, con respecto a la pulpa control, el agregado de polielectrolitos luego de un segundo ciclo de reciclado, no modifica la resistencia a la tracción.

Tabla 5.26. Test de rangos múltiples de Duncan para el Índice de tracción utilizando pulpa con finos y un segundo ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	33,49	X
LS	31,41	X
PAH	34,47	X
PAH/LS	28,79	X

¹No existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA)

La **Figura 5.41** muestra los resultados de TEA de los distintos tratamientos realizados con la pulpa completa indicados en la **Tabla 5.17**. Del análisis de variancia de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos para una pulpa con un primer ciclo de reciclado ($p = 0,0016$); y no existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos para una pulpa con un segundo ciclo de reciclado ($p = 0,2193$).

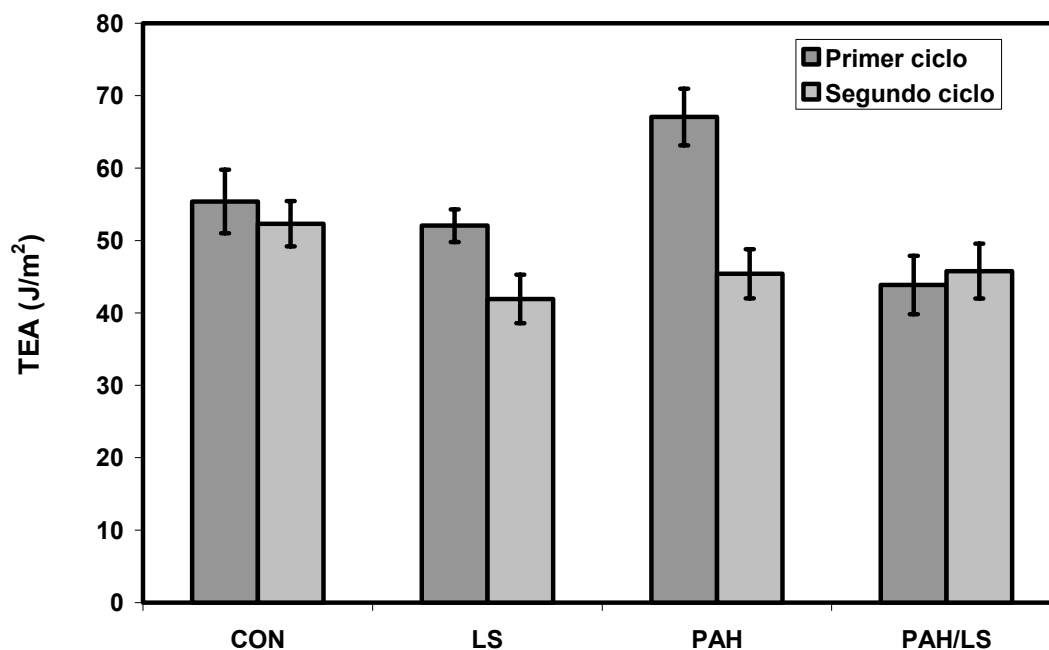


Figura 5.41. Absorción de energía en la rotura por tracción (TEA) en función de los distintos tratamientos, utilizando pulpa con finos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 6 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.27** de comparación de medias muestra que, el agregado de PAH mejora un 21% el TEA, respecto a la pulpa control. Sin embargo el agregado de una segunda capa de LS disminuye esta propiedad, en un primer ciclo de reciclado.

Tabla 5.27. Test de rangos múltiples de Duncan para el TEA utilizando pulpa con finos y un primer ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	55,37	X
LS	52,04	XX
PAH	67,05	X
PAH/LS	43,85	X

¹Existe diferencia significativa al 95 % entre los distintos grupos homogéneos

La **Tabla 5.28** de comparación de medias muestra que, con respecto a la pulpa control, el agregado de polielectrolitos luego de un segundo ciclo de reciclado no modifica el TEA.

Tabla 5.28. Test de rangos múltiples de Duncan para el TEA utilizando pulpa con finos y un segundo ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	52,31	X
LS	41,92	X
PAH	45,39	XX
PAH/LS	45,76	XX

¹No existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Índice de tracción en húmedo

La **Figura 5.42** muestra los resultados de resistencia a la tracción en húmedo en función para los distintos tratamientos. Del análisis de variancia de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos para una pulpa con un primer ciclo de reciclado ($p = 0,000$) y para un segundo ciclo de reciclado ($p = 0,000$).

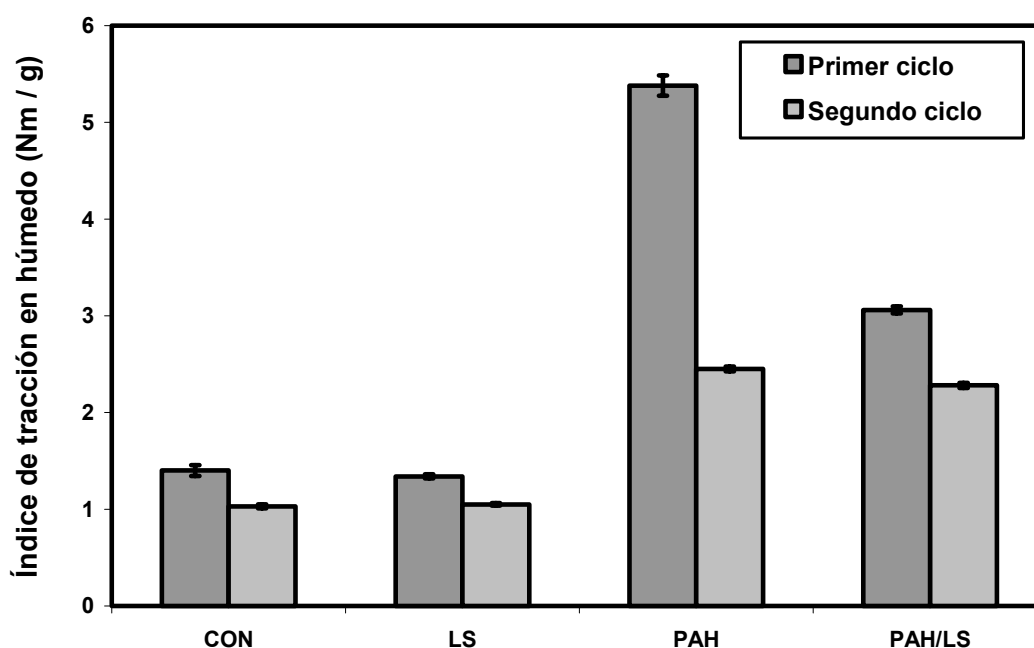


Figura 5.42. Índice de tracción en húmedo en función de los distintos tratamientos utilizando pulpa con finos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 6 réplicas del ensayo.

La **Tablas 5.29** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH presentan una mayor resistencia a la tracción en húmedo. Esta

resistencia se reduce parcialmente cuando la pulpa es tratada con una doble adsorción (PAH/LS). Un comportamiento similar, pero en menor proporción, se observa en la **Tabla 5.30**, cuando se realiza un segundo ciclo de reciclado.

Tabla 5.29. Test de rangos múltiples de Duncan para el índice de tracción en húmedo, utilizando pulpa con finos y un primer ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	1,40	X
LS	1,34	X
PAH	5,38	X
PAH/LS	3,06	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Tabla 5.30. Test de rangos múltiples de Duncan para el índice de tracción en húmedo, utilizando pulpa con finos y un segundo ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	1,03	X
LS	1,05	X
PAH	2,45	X
PAH/LS	2,29	X

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

Resistencia al aplastamiento de onda (CMT)

La **Figura 5.43** muestra los resultados de la resistencia al aplastamiento de onda (CMT) en función de los distintos tratamientos indicados en la **Tabla 5.17**. Del análisis de variancia de los resultados, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos para una pulpa con un primer ciclo de reciclado ($p = 0,000$); y no existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos para una pulpa con un segundo ciclo de reciclado ($p = 0,1436$).

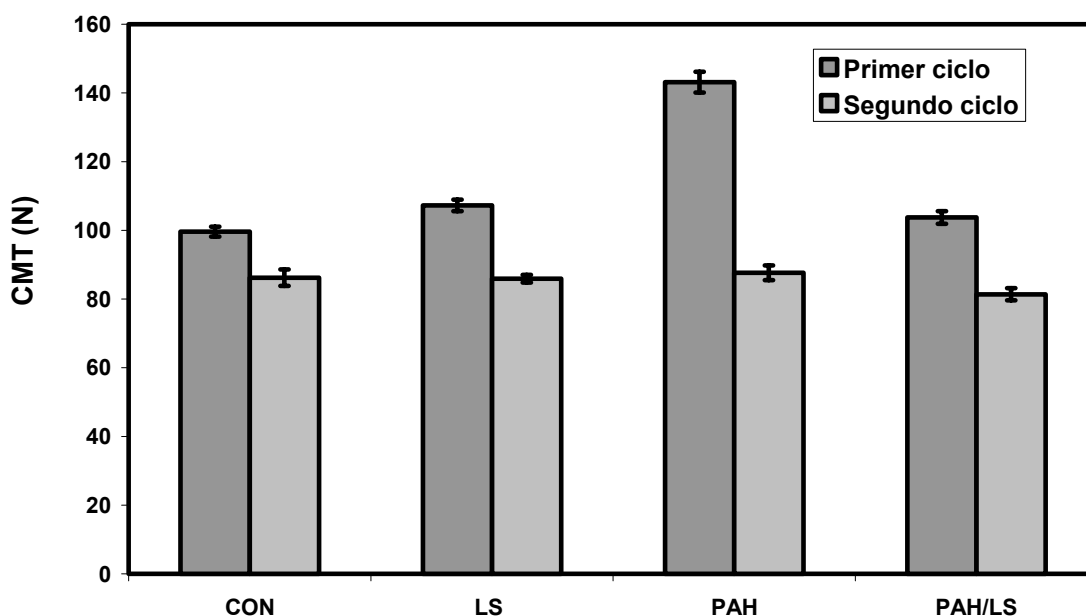


Figura 5.43. Resistencia al aplastamiento de onda (CMT) en función de los distintos tratamientos utilizando pulpa con finos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la media de 6 réplicas del ensayo.

La **Tabla 5.31** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control, las pulpas tratadas con PAH y LS presentan una mayor resistencia CMT. Se observa un aumento del 8% y del 44% cuando la pulpa fue tratada con LS y PAH, respectivamente. La doble capa PAH/LS no muestra diferencia significativa.

Tabla 5.31. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda (CMT) utilizando pulpa con finos y un primer ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos ¹
CON	99,58	X
LS	107,24	X
PAH	143,11	X
PAH/LS	103,72	XX

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos.

La **Tabla 5.32** de comparación de medias muestra que, el agregado de polielectrolitos luego de un segundo ciclo de reciclado, no modifica los valores de CMT con respecto a la pulpa control.

Tabla 5.32. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda (CMT) utilizando pulpa con finos y un segundo ciclo de reciclado.

Factor: tratamiento con PAH y LS	Medias	Grupos homogéneos¹
CON	86,20	XX
LS	85,90	XX
PAH	87,68	X
PAH/LS	81,36	X

¹No existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos

5.7. CONCLUSIONES PARCIALES DEL CAPÍTULO 5B

El método de espectroscopia UV y el método modificado de Pearl-Benson permiten cuantificar el contenido de lignosulfonato adsorbido sobre las fibras.

Las isothermas de adsorción muestran que un pretratamiento de la pulpa con PAH permite obtener una mayor adsorción de LS. Además, muestran que la cantidad adsorbida de LS aumenta claramente con el incremento de la cantidad adsorbida de PAH y el incremento de la fuerza iónica.

La uniformidad en la formación de las hojas con el agregado de una doble capa de PAH/LS mejora con respecto al agregado de PAH en un nivel de saturación de las fibras celulósicas.

En general, se puede concluir que la doble y la triple capa de PAH y LS aumentan las propiedades de resistencia del papel, pero este aumento se debe a la adición del PAH.

Los efectos favorables en las propiedades físicas del papel del PAH se reducen cuando se realiza un segundo ciclo de reciclado, para pulpas con finos.

El agregado de bajos dosajes de PAH sobre fibras, y el bajo costo del LS, hacen que la adsorción de este último sea de interés la posibilidad de mejorar propiedades físicas del papel. No obstante, la potencialidad de mejoras de las resistencias debe probarse y para futuros trabajos, es interesante encontrar la condición óptima en el cual el LS tenga un efecto más favorable.

C

A

P

Í

T

U

L

O

6

CONCLUSIONES FINALES

6.1. CONCLUSIONES FINALES

En esta Tesis se evaluaron los efectos de la adsorción de polielectrolitos conteniendo grupos amino y polímeros naturales aniónicos sobre pulpas *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas.

La determinación de la concentración de polielectrolitos con grupos amino en solución, como el PAH y la PVAm, a pH ácido y utilizando la titulación polielectrolítica con medidas espectrofotométricas, permite obtener resultados precisos y reproducibles, y su determinación requiere un tiempo relativamente corto.

La densidad de carga del PAH cambia por efectos del pH y de la fuerza iónica. A pH ácido, la ionización del PAH es completa, sin embargo, a pH 7,5 la ionización es parcial y depende de la fuerza iónica del medio.

La densidad de carga de la PVAm depende del pH de trabajo. A pH neutro y en un medio con 0,01N NaCl, los grupos amino de la PVAm se encuentran menos ionizado que a pH ácido.

La cinética de adsorción del PAH sobre pulpas *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas a pH 7,5 y 0,01N de NaCl indica que a cortos tiempos de adsorción (menor a 30 min), la adsorción del PAH está restringida a la superficie externa de las fibras. Sin embargo, a largos tiempos de adsorción (180 min) el PAH además difunde y se adsorbe en la pared celular de las fibras recicladas.

La adición de PAH en bajas cantidades sobre fibras *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas, mostró efectos favorables sobre la resistencia a la tracción y a la compresión a las tres fuerzas iónicas estudiadas. En especial, el mayor aumento en las propiedades físicas papeleras se observó cuando se utilizó una fuerza iónica de 0,01N. Resultó notable el aumento en la resistencia al aplastamiento de onda (CMT).

Por su parte, el agregado de PVAm también mejoró la resistencia a la tracción y compresión del papel, pero en menor proporción que con el agregado de PAH. Sin embargo, debido a su menor costo y a su disponibilidad a nivel industrial es una alternativa interesante.

Las notorias mejoras encontradas por adición de polielectrolitos basados en grupos amino justificó el estudio de los mecanismos de enlace de éstos utilizando la Teoría de Page. Esta teoría indicó que el aumento de resistencia del papel por la adsorción del PAH mejora principalmente por el aumento en la resistencia específica de enlace de las fibras (b/k).

Las isothermas de adsorción del xilano o lignosulfonato sobre pulpa no tratada mostraron que sólo se adsorben bajas cantidades, excepto cuando se adsorbieron a alta fuerza iónica del medio (0,1N NaCl) donde la repulsión electrostática de los grupos iónicos de la fibra y los polielectrolitos son apantallados. No obstante, un pretratamiento con un bajo dosaje de PAH conduce a un alto nivel de adsorción tanto de xilano como de lignosulfonato.

La adsorción de la doble capa PAH/xilano sobre las pulpas kraft no blanqueadas recicladas mostró ser una técnica posible para mejorar la resistencia a la tracción del papel.

Por su parte, la adsorción de la doble capa PAH/LS sobre las pulpas, en general, disminuyó las propiedades del papel con respecto al PAH adsorbido solo.

Finalmente, es interesante remarcar que la construcción de una doble capa de polielectrolitos de PAH/xilano o PAH/lignosulfonato mejora la uniformidad de las hojas formadas respecto al agregado de PAH solo, lo cual es una preocupación permanente del fabricante del papel.

CONTRIBUCIONES

Este trabajo de Tesis dio lugar a los siguientes Publicaciones y Congresos:

Publicaciones:

- Mocchiutti P., Galván M.V., Inalbon M.C. y Zanuttini M.A. **“Improvement of paper properties of recycled unbleached softwood kraft pulps by poly(allylamine hydrochloride)”**. *BioResources*. 6(1), 570-583 (2011).
- Galván M.V., Mocchiutti P., Cornaglia L.M. y Zanuttini M.A. **“Dual-Polyelectrolyte adsorption of poly(allylamine hydrochloride) and Xylan onto recycled unbleached kraft pulps”**. *BioResources*. 7(2), 2075-2089 (2012).

Congresos:

- Mocchiutti P., Galván M.V. y Zanuttini M.A. **“Aplicación de polialilamina sobre fibras no blanqueadas kraft de reciclado. Efecto de las condiciones del medio sobre la densidad de carga y las propiedades papeleras”**. International Symposium on Paper Recycling Research and Technology (2009). San Pablo, Brasil.
- Galván M.V., Mocchiutti P. y Zanuttini M.A. **“Adsorción de polielectrolitos débiles sobre fibras no blanqueadas kraft de reciclado. Efecto de las condiciones del medio sobre el grado de ionización y las propiedades papeleras”**. XXI Encuentro internacional de TECNICELPA/IV CIADICYP (2010). Lisboa, Portugal.

-
- Galván M.V., Mocchiutti P. y Zanuttini M.A. **“Construcción de una doble capa de poli(hidrocloruro de alilamina) / xilano sobre fibras celulósicas no blanqueadas”**. XI Congreso binacional de metalurgia y materiales SAM/CONAMET (2011). Rosario, Santa Fe.

 - Galván M.V., Mocchiutti P. y Zanuttini M.A. **“Xylan adsorption onto unbleached kraft pulps previously treated with cationic polyelectrolyte”**. 44º Congresso E Exposição Internacional de Celulose E Papel (2011). San Pablo, Brasil.

 - María V. Galván, Paulina Mocchiutti, Carla N. Schnell, Miguel A. Zanuttini. **“Lignosulfonate adsorption onto recycled unbleached kraft pulps previously treated with poly(allylamine hydrochloride)”**. 45º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel (2012). San Pablo, Brasil.

 - M. Verónica Galván, Paulina Mocchiutti, Carla N. Schnell, Miguel A. Zanuttini. **“Modificación superficial de fibras celulósicas por adsorción dual de polielectrolitos sintéticos y naturales”**. XXIX Congreso Argentino de Química (2012). Mar del Plata, Argentina.

*C
A
P
Í
T
U
L
O

7*

REFERENCIAS

REFERENCIAS**CAPÍTULO 1**

Boletín N° 105 AFCP. Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel de Argentina, 23 de febrero del 2012.

Deng Y., Wu Y., Qian Y., Ouyang X., Yang D. y Qiu X. (2010). Adsorption and desorption behaviors of lignosulfonate during the self-assembly of multilayers. *BioResources*. 5(2), 1178-1196.

Eriksson M., Torgnysdotter A. y Wågberg, L. (2006). Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effects on fiber joint and paper strength properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5279-5286.

Farinha e Silva C.A. (2010). Os Dois Pratos da Balança ou o Equilíbrio Insustentável do mercado-considerações sobre o setor de papel e celulose. *Guia de Compras Celulose e Papel 2010/2011*.

Fors C. (2000). The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate thesis, *Royal Institute of Technology*, Estocolmo, Suecia.

Gimåker M. y Wågberg L. (2009). Adsorption of polyallylamine to lignocellulosic fibers: effect of adsorption conditions on localisation of adsorbed polyelectrolyte and mechanical properties of resulting paper sheets. *Cellulose*. 16(1), 87-101.

Hubbe M.A., Venditti R.A. y Rojas O.J. (2007). What happens to cellulosic fibers when paper is made and recycled? A Review. *BioResources*. 2(4), 739-788.

Hubbe M.A. (2011). <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/CST.htm>

Koljonen K. (2004). Effect of surface properties of fibres on some paper properties of mechanical and chemical pulp. Doctoral Thesis. *Helsinki University of Technology*.

Köhnke T., Brelid H. y Westman G. (2009). Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres: influence of degree of cationization on adsorption characteristics. *Cellulose*. 16, 1109-1121.

Li H., Liu H., Fu S. y Zhan H. (2011). Surface hydrophobicity modification of cellulose fibers by layer-by-layer self assembly of lignosulfonates. *BioResources*. 6(2), 1681-1695.

- Liu H., Fu S., Li H. y Zhan H. (2009).** Layer-by-layer assembly of lignosulfonates for hydrophilic surface modification. *Industrial Crops and Products*. 30, 287-291.
- Ouyang X., Deng Y., Quian Y., Zhang P. y Qiu X. (2011).** Adsorption characteristics of lignosulfonates in salt-free and salt-added aqueous solutions. *Biomacromolecules*. 12(9), 3313-3320.
- Rydholm S.A. (1965).** Chapter 9: Chemical pulping. Parte II: Preparation of unbleached pulp. En: Rydholm S.A. (Ed.), *Pulping Processes*, Interscience Publishers, Londres.
- Silva T.C.F., Colodette J.L., Lucia L.A., Oliveira R.C., Oliveira F.N. y Silva L.H.M. (2011).** Adsorption of chemically modified xylans on eucalyptus pulp and its effect on the pulp physical properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(2), 1138-1145.
- Torgnysdotter A., Kulachenko A. y Gradin P. (2007).** The link between the fiber contact zone and the physical properties of paper: a way to control paper properties. *Journal of Composite Materials*. 41(13), 1619-1633.
- Toutianoush A., Jin W., Deligöz H. y Tieke B. (2005).** Polyelectrolyte multilayer membranes for desalination of aqueous salt solutions and seawater under reverse osmosis conditions. *Applied Surface Science*. 246, 437-443.
- Wågberg L., Forsberg S., Johansson A. y Juntti P. (2002)** Engineering of fibre Surface Properties by Application of the Polyelectrolyte Multilayer Concept. Part I: Modification of Paper Strength. *Journal of Pulp and Paper Science*. 28 (7), 222-228.
- Yamada M. y Shiratori S.S. (2000).** Smoke sensor using mass controlled layer-by-layer self-assembly of polyelectrolytes films. *Sensor and Actuators B: Chemical*. 64(1), 124-127.
- Yan M., Yang D., Deng Y., Chen P., Zhou H. y Qiu X. (2010).** Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 371, 50-58.

CAPÍTULO 2

- Ackermann C., Gottsching L. y Pakarinen H. (2000).** Chapter 10: Papermaking potential of recycled fiber. En: Götsching, L y Pakarinen, H. (Eds.), *Papermaking Science and Technology*, Libro 7. Pág. 359-438.
- Back E.L. y Klinga L.O. (1963).** The effect of heat treatment on internal stresses and permanent dimensional changes of paper. *Tappi*. 46(5), 284-288.
- Bergström L., Stemme S., Dahlfors T., Arwin H. y Ödberg L. (1999).** Spectroscopic ellipsometry characterization and estimation of the Hamaker constant of cellulose. *Cellulose*. 6(1), 1-13.
- Buchert J., Tamminen T. y Viikari L. (1997).** Impact of the Donnan effect on the action of xylanases on fibre substrates. *Journal of Biotechnology*. 57, 217-222.
- Bonner J. y Glaston A.W. (1969).** Principios de fisiología vegetal. 4^{ta} Ed. Aguilar, Madrid, España.
- Cao B., Tschirner U. y Ramaswamy S. (1999).** A study of changes in wet-fiber flexibility and surface condition of recycled fibers. *Paperi Ja Puu –Paper and Timber*. 81(2), 117-122.
- Dautzenberg H., Jaeger W.J., Philipp B., Seidel Ch. y Stscherbina D. (1994).** Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application. Hanser Publisher: Munich, Germany.
- Eklund D. y Lindström T. (1991).** Chapter II. The fibre and its behavior during papermaking. En: Eklund D. y Lindström T. (Eds). *Paper Chemistry. An Introduction*. Dt. Paper Science Publications. Grankulla, Finland.
- Ellis R.L. y Sedlacheck K. (1993).** Recycled vs. Virgin Fiber Characteristics: A Comparison. *Tappi Journal*. 76(2), 143-146.
- Etzler F.M., Buche M., Bobalek J.F. y Weiss M.A. (1995).** Surface free energy of paper and inks: printability issues. Proc. Tappi Papermakers Conf. TAPPI Press, Atlanta, 383-394.
- Fellers C., Hutn M., Kolman M. y de Ruvo A. (1978).** The effect of beating strategy in the manufacture of board from recycled fibers. *Svensk Papperstidning*. 14, 443-446.
- Fernandez Diniz J.M.B., Gil M.H. y Castro J.A.A.M. (2004).** Hornification-Its origin and interpretation in woods pulps. *Wood Sci. Technol*. 37(6), 489-494.

- Fleer G. J., Cohen-Stuart M. A., Scheutjens J. M. H. M., Cosgrove T. y Vicent B. (1993).** Chapter 7. Electrostatic effects: Charged surfaces and polyelectrolyte adsorption. In: *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, London. 343-375.
- Gimåker M. y Wågberg L. (2009).** Adsorption of polyallylamine to lignocellulosic fibres: effect of adsorption conditions on localisation of adsorbed polyelectrolyte and mechanical properties of resulting paper sheets. *Cellulose*. 16(1), 87-101.
- Göttsching L. y Stürmer L. (1978).** The effect of calendaring and supercalendering on the properties of secondary fibers. In *Fiber-Water Interactions in Paper-Making*, Trans. Symp. Oxford, Tech Div. British Paper and Board Ind. Fed., London. 2, 877-897.
- Gurnagul N., Ju S. y Page D.H. (2001).** Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*. 27(3) 88-91.
- Hartler N. (1995).** Aspect on curled and microcompressed fibers. *Nordic Pulp Paper Research Journal*. 10(1), 4-7.
- Horvath A.E., Lindstrom T. y Laine J. (2006).** On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*. 22(2), 824-830.
- Horvath A.T., Horvath A.E., Lindström T. y Wågberg L. (2008).** Diffusion of cationic polyelectrolytes into cellulosic fibers. *Langmuir*. 24(19), 10797-10806.
- Hubbe M.A., Veneditti R.A. y Rojas O. J. (2007).** What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A Review. *BioResources*. 2(4), 739-788.
- Hubbe M.A. (2007).** Flocculation and redispersion of cellulosic fiber suspensions: a review of effects of hydrodynamic shear and polyelectrolytes. *BioResources*. 2(2), 296-331.
- Jayme G. (1944).** Mikro-Quellungsmessungen an zellstoffen. *Wochenbl. Papierfabr.* 72(6), 187-194.
- Kabanov V.A., Zezin A.B. y Rogacheva V.B. (1989).** *Macromol. Chem. Phys.* 190, 2211-2216.
- Kato K.L. y Cameron R.E. (1999).** A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose*. 6(1), 23-40.

- Kiviranta A. (2000).** Chapter 2: Paperboard grades. En: Gullischsen y Paulapuro (Eds.), *Paper & Board Grades - Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 18, 55-72.
- Laine J., Buchert J., Vikari L. Y Stenius P. (1996).** Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung*, 50(3):208-214.
- Mocchiutti P., Zanuttini M., Citroni M. y Inalbon M.C. (2006).** Effects of the drying conditions and the existing cationic starch in liner paper recycling. *Cellulose Chem. Technology*. 40 (1-2), 87-91.
- Nazhad M.M. (2005).** Recycled fiber quality – A Review. *Pulp and Paper Technology, Asian Institute of Technology, Thailand. J. Ind. Eng. Chem.* 11(3), 314-329.
- Nazhad M.M. y Paszner L. (1994).** Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi Journal*. 77(9), 171-179.
- Rydholm S.A. (1965).** Chapter 9: Chemical pulping. Parte II: Preparation of unbleached pulp. En: Rydholm S.A. (Ed.), *Pulping Processes*, Interscience Publishers, Londres.
- Scallan A.M. (1977).** Fibre-Water interactions in papermaking. Transactions of the symposium held at Oxford 1977, Technical Division of British Paper and Board Ind. Fed. London, 1978.
- Siau J.F. (1984).** Chapter 2: Wood Structure and Chemical Composition. Transport Processes in Wood. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Sjöström E. (1993).** Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. Second Edition. Academic Press Inc., San Diego, California.
- Stone J.E. y Scallan A.M. (1968).** The Effect of Component Removal Upon The Porous Structure of the Cell Wall of Wood. Part III. A Comparison between the Sulphite and Kraft Processes. *Pulp and Paper Magazine of Canada*. 69-75.
- Van de Steeg H.G.M., Cohen Stuart M.A., de Keizer A. y Bijsterbosch B. H. (1992).** Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of force. *Langmuir*. 8 (10), 2538-2546.
- van de Ven T.G.M. (2000).** A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties. *Nordic Pulp Paper Research Journal*. 15(5), 494-501.

Wågberg L. (2001). Polyelectrolyte adsorption on cellulose fibres – A Review. Report number: R-00-7. Mid-Sweden University. Fibre Science and Communication Network. SE-851 70 Sundsvall, Sweden.

Zanuttini M. A. (2008). Capítulo 6. Propiedades del papel. Panorama de la Industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008. Red Iberoamericana de docencia e Investigación en Celulosa y papel. (RIADICYP). (Ed.) Area M.A. Pág. 256.

CAPÍTULO 3

Adur J. F., Diaz-Zamboni J. E., Vicente N. B., Izaguirre M. F. y Casco V. H. (2007). Digital deconvolution microscopy: development, evaluation and utilization in 3D quantitative studies of E-cadherin expression in skin of *Bufo arenarum* tadpoles. In: Modern Res. Educational Topics Microsc., mendez-vilas A and Diaz J (eds.). Spain. 906-916.

Barnes C.A., Collias E.E., Felicetta V.F., Goldschimid O., Hrutfiord B.F., Livingston A., McCatthy j.L., Toombs G.L., Waldichuk M. y Westley R. (1963). A standardized Pearl-Benson, or Nitroso, Method Recommended for Estimation of Spent Sulfite Liquor or Sufite Waste Liquor Concentration in Waters. *Tappi Journal*. 46(6), 347-354.

Buchert J., Tamminen T. y Viikari L. (1997). Impact of the Donnan effect on the action of xylanases on fibre substrates. *Journal of Biotechnology*. 57, 217-222.

Citroni M.A., Zanuttini M.A. y Ferreira P. (2010). Energía superficial y su relación con la capacidad de enlace de las fibras no blanqueadas. XXI Encuentro internacional de TECNICELPA/IV CIADICYP 2010. Lisboa, Portugal.

Diaz-Zamboni J.E. (2004). Software para usuarios de microscopios de desconvolución digital. Tesis de grado, Facultad de Bioingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Ruta 11 Km 10.5, Oro Verde, Entre Ríos, Argentina.

Diaz-Zamboni J. E.; Paravani E.V., Adur J. F. y Casco V. H. (2007). Implementation of an iterative deconvolution algorithm and its evaluation on three-dimensional images of fluorescence microscopy. *Acta Microscopica*. 16, 8-15.

- Eklund D. y Lindström T. (1991).** Chapter V: Colloidal Stability. In: Eklund, D. y Lindström, T. (Eds.), *Paper Chemistry. An Introduction*, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finlandia.
- Fardim P., Gustafsson J., von Schoult S., Peltonen J. y Holmbom B. (2005).** Extractives on fiber surfaces investigated by XPS, ToF-SIMS and AFM. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 255(1-3), 91-103.
- Felicetta V.F. y McCarthy J.L. (1963).** Spent sulfite liquor. X. The Peral-Benson, or nitroso, method for estimation of spent sulfite liquor concentration in waters. *Tappi Journal*. 46, 337-347.
- Gårdlund L., Wågberg L. y Norgren, M. (2007).** New insights into the structure of polyelectrolyte complexes. *J. Colloid Interface Sci.* 312(2), 237-246.
- Gimåker M., (2007).** Influence of adsorbed polyelectrolytes and adsorption conditions on creep properties of paper sheets made from unbleached kraft pulp. Licentiate Thesis, KTH, Estocolmo, Suecia.
- Gurnagul N., Ju S. y Page D.H. (2001).** Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*. 27(3), 88-91.
- Haynes K.K. (1998).** Physical properties of laccase-mediator delignified pulps. Doctoral Thesis, Institute of Paper Science & Technology (IPST), Atlanta, Georgia, Estados Unidos.
- Hermanson G.T. (1996).** Bioconjugates techniques. Academic Press, San Diego. 303-305.
- Hodge J.E. y Hofreiter B.T. (1962).** Determination of reducing sugars and carbohydrates. In: Whistler, R.L., Wolfrom, M.L. (Ed.), *Methods in carbohydrate Chemistry*, Academic Press, New York, San Fransisco, and London. 1, 380.
- Horvath A.T., Horvath A.E., Lindström T. y Wågberg L. (2008).** Diffusion of cationic polyelectrolytes into cellulosic fibers. *Langmuir*. 24(19), 10797-10806.
- Jurkiewicz S. (1977).** Problem of the effect of interfering factors in the quantitative determination of lignin compounds in aqueous solutions. *Przełg Papier*. 33(1), 30-35. Abstr Bull Inst Pap Chem. 48, 1245.
- Katz S., Beatson R.P. y Scallan A.M. (1984).** The determination of strong and weak acidic groups in sulphite pulps. *Svensk Papperstidning*. 87(6), 48-53.

- Laine J., Buchert J., Vikari L. y Stenius P. (1996).** Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung*, 50(3), 208-214.
- Li K. y Reeve D.W. (2002).** The origins of kraft pulp fibre surface lignin. *Journal of pulp and paper Science*. 28(11), 369-373.
- Lofton M.C., Moore S.M., Hubbe M.A. y Lee S.Y. (2005).** Deposition of polyelectrolyte complexes as a mechanism for developing paper dry strength. *Tappi Journal*. 4(9), 3 –7.
- Lloyd J.A. y Horne C.W. (1993).** The determination of fibre charge and acidic groups of *Radiata pine* pulps. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 8(1), 48-57.
- Mocchiutti P. y Zanuttini M.A. (2005).** A useful equation for estimating the surface charge of pulp fibers. *Tappi Journal*. 4(5),18-22.
- Mocchiutti P. y Zanuttini M.A. (2007).** Key considerations in the determination of polyelectrolyte concentration by the colloidal titration method. *BioResources*. 2(3), 399-407.
- Montplaisir D., Daneault C. y Chabot B. (2008).** Surface composition of grafted thermomechanical pulp through XPS measurement. *BioResources*. 3(4), 1118-1129.
- Mortimer J. C., Miles G. P., Brown D. M., Zhang Z., Segura M. P., Weimar, T., Yu X., Page D.H. (1969).** A theory for the tensile strength of paper. *Tappi Journal*. 52(4), 674-681.
- Pearl I.A. y Benson H.K. (1940).** The determination of lignin in sulfite pulping liquors. *Pap Trade J.* 111(18), 35-36.
- Peng F. y Johansson L. (1996).** Characterization of mechanical pulp fibres. *Journal of pulp and paper science*. 22(7), J252-J257.
- Rice M. y Roeraade, J. (2003).** Continuous filtration and titration apparatus for real time monitoring of polyelectrolyte concentration and cationic demand of a paper furnish. *Nordic Pulp Paper Research J.* 18(1), 90-94.
- Stenius P. y Laine J. (1994).** *Applied Surface Science*, 75, 213-219.
- Terayama H. (1952).** Method of colloid titration (a new titration between polymer ions). *J. Polym. Sci.* 8, 243-53.

Winter L., Wågberg L., Ödberg L. y Lindström T. (1986). Polyelectrolytes adsorbed on the surface of cellulosic materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 111(2), 537- 543.

Zanuttini M.A. (2008). Capítulo 6. Propiedades del papel. Panorama de la Industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008. Red Iberoamericana de docencia e Investigación en Celulosa y papel. (RIADICYP). Area M.A. (Ed.). pp. 256.

CAPÍTULO 4

Badesso, R.J., Nordquist A.F., Pinschmidt R. K. y Sagl D. J. (1996). In *Hydrophilic Polymers*. 248, 489-504.

Chen J., Heitmann J.A. y Hubbe M.A. (2003). Dependency of polyelectrolyte complex stoichiometry on the order of addition.1. Effect of salt concentration during streaming current titrations with strong poly-acid and poly-base. *Colloids and surfaces A. Phys. Eng. Aspects*. 223, 215-230.

Choi J. y Rubner M. F. (2005). Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly. *Macromolecules*. 38(1), 116-124.

Fardim P. (2010). Comunicación personal.

Fors C. (2000). The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate Thesis, *Royal Institute of Technology*, Estocolmo, Suecia.

Gimåker M. y Wågberg L. (2009). Adsorption of polyallylamine to lignocellulosic fibers: effect of adsorption conditions on localisation of adsorbed polyelectrolyte and mechanical properties of resulting paper sheets. *Cellulose*. 16(1), 87-101.

Gurnagul N., Ju S. y Page D.H. (2001). Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*. 27(3) 88-91.

Horvath A.E., Lindstrom T. y Laine J. (2006). On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*. 22(2), 824-830.

Horvath A.T., Horvath A.E., Lindström T. y Wågberg L. (2008 a). Adsorption of highly charged polyelectrolytes onto an oppositely charged porous substrate. *Langmuir*. 24(15), 7875-7866.

- Horvath A.T., Horvath A.E., Lindström T. y Wågberg L. (2008 b).** Diffusion of cationic polyelectrolytes into cellulosic fibers. *Langmuir*. 24(19), 10797-10806.
- Kam S. y Gregory J. (1999).** Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloidal titration. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 159, 165-179.
- Lee S., Youn H.J., Sim K. y Lee H.L. (2010).** Hydrophobisation of pulp fiber with multilayering of saponified rosin and PAH. International Conf on nanotechnology for the Forest Products Industry, September 2010, Espoo, Finland.
- Lindström T. y Carlsson G. (1982).** The effect of chemical environment on fiber swelling. *Svensk Papperstidning*. 14-20.
- Lingström R., Notley S.M. y Wågberg L. (2007).** Wettability changes in the formation of polimeriyc multilayers on cellulose fibers and their influence on wet adhesion. *Journal of Colloid and Interface Science*. 314(1), 1-9.
- Lingström R., Wågberg L. y Larsson T. (2006).** Formation of polyelectrolyte multilayers on fibers: Influence on wettability and fibre/fibre interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*. 296, 396-408.
- Lingström R. y Wågberg L. (2008).** Polyelectrolyte multilayers on wood fibers: Influence of molecular weight on layer properties and mechanical properties of papers from treated fibers. *Journal of Colloid Interface Science*. 328(2), 233-242.
- Mocchiutti P. y Zanuttini M.A. (2005).** A useful equation for estimating the surface charge of pulp fibers. *Tappi Journal*. 4(5),18-22.
- Ojala T. (1999).** Chemical bonds in papermaking. Chapter 2. En: *Papermaking Chemistry*. Ed. Gullischsen J., Paulapuro H. y Neimo L. Jyväskylä, Finland.
- Page D.H. (1969).** A theory for the tensile strength of paper. *Tappi Journal*. 52(4), 674-681.
- Rice M. y Roeraade, J. (2003).** Continuous filtration and titration apparatus for real time monitoring of polyelectrolyte concentration and cationic demand of a paper furnish. *Nordic Pulp Paper Research Journal*. 18(1), 90-94.

Shiratori S.S. y Rubner M.F. (2000). pH-Dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*. 33, 4213-4219.

Swerin A., Ödberg L. Y Lindström T. (1990). Deswelling of hardwood kraft pulp fibers by cationic polymers. The effect on wet pressing and sheet properties. *Nordic Pulp Paper Res Journal*. 5, 188-196.

Tanaka H. y Hideaki I. (1999). A novel and simple method for determining the cationic demand of suspension using chromophoric labeled cationic polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemicals and Engineering Aspects*. 159, 103-107.

van de Ven T.G.M. (2000). A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties. *Nordic Pulp Paper Research. Journal*. 15(5): 494-501.

Zhao H., Wu X., Weiwei T. y Ren S. (2011). Synthesis and thermal property of poly(allylamine hydrochloride). *Advanced Materials Research*. 150-151, 1480-1483.

CAPÍTULO 5

Adler, E. (1977). "Lignin chemistry-past, present and future," *J. Wood Chem. Technol.* 11(3), 169-218.

Deng Y., Wu Y., Qian Y., Ouyang X., Yang D. y Qiu X. (2010). Adsorption and desorption behaviors of lignosulfonate during the self-assembly of multilayers. *BioResources*. 5(2), 1178-1196.

Eriksson M., Notley S.M. y Wågberg L. (2005). The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres. *Journal of Colloid and Interface Science*. 292, 38-45.

Fleer G. J., Cohen-Stuart M. A., Scheutjens J. M. H. M., Cosgrove T. y Vicent B. (1993). Chapter 7. Electrostatic effects: Charged surfaces and polyelectrolyte adsorption. In: *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, London. 343-375.

- Gabrielli I., Gatenholm P., Glasser W.G., Jain R.K. y Kenne L. (2000).** Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydrate Polymers*. 43, 367–374.
- Hansen N.M.L. y Plackett D. (2008).** Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review. *Biomacromolecules*. 9(6), 1493-1505.
- Joyce C.S. y Kleinert T.N. (1957).** Short Wavelength Ultraviolet Absorption of Various Lignins and Related Substances. II. Lignin Determination in Sulphite Pulping Liquors. *Pulp and Paper Research Magazine of Canada*. 131-134.
- Jurkiewicz S. (1977).** Problem of the effect of interfering factors in the quantitative determination of lignin compounds in aqueous solutions. *Przeegl Papier* 33(1), 30-35.
- Kam S. y Gregory J. (1999).** Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloidal titration. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 159, 165-179.
- Li Z. L., Pang Y.X., Lou H.M. y Qiu X.Q. (2009).** Influence of lignosulfonates on the properties of dimethomorph water-dispersible granules. *BioResources*. 4(2), 589-601.
- Linder A., Bergman R., Bodin A. y Gatenholm P. (2003).** Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surface. *Langmuir*. 19(2), 5072-5077.
- Lingström R. y Wågberg L. (2008).** Polyelectrolyte multilayers on wood fibers: Influence of molecular weight on layer properties and mechanical properties of papers from treated fibers. *J. Colloid Interface Sci*. 328, 233-242.
- Magaton A.S. y Piló-Veloso D. (2008).** Caracterização das O-acetil-(4-O-metilglicurono) xilanas isoladas de madeira de *Eucalyptus urograndis*. *Quim. Nova*. 31(5), 1085-188.
- Magaton A S., Colodette J.L., Piló-Veloso D., Fantuzzi Neto H. y Reis Milagres F. (2011 a).** Characterization of 4-O-methylglucuronoxylans Isolated from *Eucalyptus grandis* Wood and Kraft Black Liquors. *5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*. May 9-12, Porto Seguro, Bahia, Brazil.
- Magaton A.S., Colodette J.L. y Piló-Veloso D. (2011 b).** Behavior of eucalyptus woods xylans across kraft cooking. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 31(1), 58-72.

- Maximova N. (2004).** Adsorption of lignin and lignin/cationic polymer complex on cellulose fibers and their effect on sheet properties. Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology, Finland.
- Notley S. M., Eriksson M. y Wågberg L. (2005).** Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements. *Journal of Colloid and Interface Science.* 292, 29–37.
- Ouyang, X.P., Ke. L.X., Qui, X.Q., Guo. Y. X. y Pang, Y.X. (2009).** Sulfonation of alkali lignin and its potential use in dispersant for cement. *Journal of Dispersion Science and Technology.* 30(1), 1-6.
- Ouyang X., Deng Y., Quian Y., Zhang P. y Qiu X. (2011).** Adsorption characteristics of lignosulfonates in salt-free and salt-added aqueous solutions. *Biomacromolecules.* 12(9), 3313–3320.
- Pinto P.C., Evtuguin D.V. y Pascoal Neto C. (2005).** Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. *Carbohydrate Polymers.* 60, 489–497.
- Qian Y., Deng Y., Yi C., Yu H. y Qiu X. (2011).** Solution behaviors and adsorption characteristics of sodium lignosulfonate under different pH conditions. *BioResources.* 6(4), 4686-4695.
- Qiu X., Kong Q., Zhou M. y Yang D. (2010).** Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution. *J. Phys. Chem. B.* 114, 15857-15861.
- Ringena O., Saake B. y Lehnen R. (2005).** Isolation and fractionation of lignosulfonates by amine extraction and ultrafiltration: A comparative study. *Holzforsschung.* 59, 405-412.
- Salyers A.A., Gherardini F. y O'Brien M. (1981).** Utilization of xylan by two species of human colonic *Bacteroides*. *Applied and Environmental Microbiology.* 41(4), 1065-1068.
- Silva T.C.F., Colodette J.L., Lucia L.A., Oliveira R.C., Oliveira F.N. y Silva L.H.M. (2011).** Adsorption of chemically modified xylans on eucalyptus pulp and its effect on the pulp physical properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(2), 1138-1145

Sixta H., Guetsch J. Nousianinen T. y Wollboldt P. (2011). Progress and challenges in the isolation of xylan from Eucalyptus wood,” 5th *International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, May 9-12. Porto Seguro, Bahia, Brazil.

Sjöström E. (1993). Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. Second Edition. Academic Press Inc., San Diego, California.

Tanaka H. y Hideaki I. (1999). A novel and simple method for determining the cationic demand of suspension using chromophoric labeled cationic polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemicals and Engineering Aspects*. 159, 103-107.

Yan M., Yang D., Deng Y., Chen P., Zhou H. y Qiu X. (2010). Influence of Ph on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 371, 50-58.