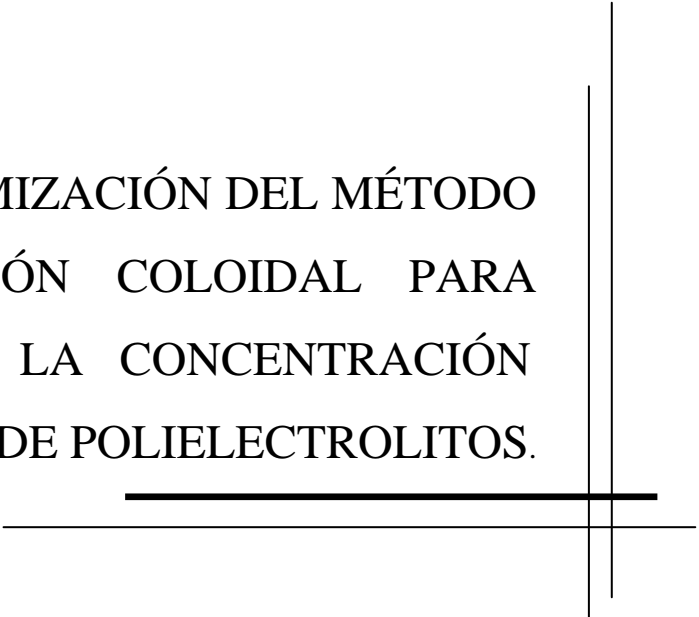


PARTE A

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO
DE TITULACIÓN COLOIDAL PARA
DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN
DE POLIELECTROLITOS.



En esta parte del Capítulo 4 se discuten las condiciones que permiten la adecuada aplicación de la técnica de titulación coloidal y la determinación del punto de equivalencia. Durante la titulación se recircula el líquido por un espectrofotómetro de manera de reemplazar la valoración visual del viraje del indicador por una lectura de absorbancia. Se discute la longitud de onda óptima. Se consideran los efectos de la concentración de los polielectrolitos, la concentración máxima de iones por encima de la cual no se observan cambios de color del indicador, la concentración óptima de indicador que permite observar su viraje sin que existan precipitaciones así como la presencia de un surfactante en la solución de indicador para evitar precipitaciones del complejo OTB-PVSK. Se analizan y optimizan las curvas de titulación obtenidas.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1. Preparación del pDMDAAC

El cloruro de polidimetildialilamonio (pDMDAAC) es un polielectrolito lineal catiónico (**Figura 4.7**) con una alta densidad de carga de 6,19 meq/g (161,5 g/eq - una carga por monómero); (Wågberg y col. 1989) e independiente del pH ya que todos los grupos cargados son grupos amonio cuaternarios (van de Ven 2000).

Para este trabajo se utilizaron dos soluciones distintas de pDMDAAC de diferente masa molar:

Solución A: Se partió de una solución acuosa de pDMDAAC (Mw:200.000-350.000), (DP \approx 1240-2170) provista por Aldrich a una concentración del 20% (p/p). Para separar la fracción de peso molecular menor a 100.000 se utilizaron membranas de ultrafiltración *Centriprep Concentrators* (cut-off: 100.000 de Amicon). En estos dispositivos se colocaron 15 mL de una solución 6,19 meq/L de pDMDAAC y se centrifugaron a 1750 g durante 20 minutos. La fracción que no atravesó la membrana correspondió a la fracción de peso molecular mayor a 100.000.

Para determinar la concentración de la solución así obtenida se utilizó el método propuesto por Rice y Roeraade (2003). Se determinó el porcentaje de material sólido por pesada de seis

muestras de esa solución luego de secarse completamente a 60°C. Finalmente se preparó una solución de pDMDAAC 0,0015N en NaCl 0,01N.

Solución B: Se partió de una solución acuosa de pDMDAAC (Mw: 400.000-500.000), (DP \approx 2480-3100) provista también por Aldrich a una concentración aproximada del 20 % (p/p). Se preparó una solución de 100 meq/L y se determinó el porcentaje de material sólido utilizando el mismo procedimiento descrito para la solución A.

4.2.2. Preparación del indicador azul de o-toluidina (OTB).

Se preparó una solución de azul de o-toluidina (*ICN Biomedical*), (**Figura 4.7**) de concentración 0,03% (980 μ N) en 0,1% de surfactante Tween 20. Rice y Roeraade (2003) sugirieron que este surfactante evita deposiciones del indicador sobre las superficies cuando se acompleja con el PVSK.

4.2.3. Preparación PVSK

El PVSK fue provisto por Nalco Argentina S.R.L. como una solución a concentración 0,0025 N (**Figura 4.7**). A partir de ésta se prepararon soluciones de 200 μ N y 500 μ N de PVSK que se valoraron con la solución de pDMDAAC. Sus soluciones son estables por períodos de pocos meses.

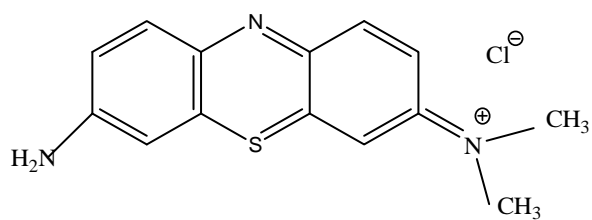
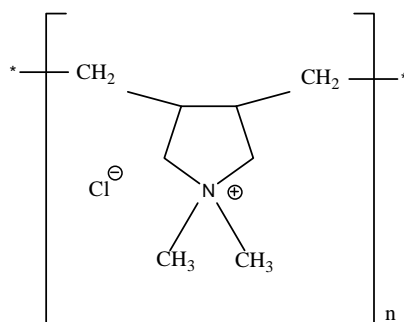
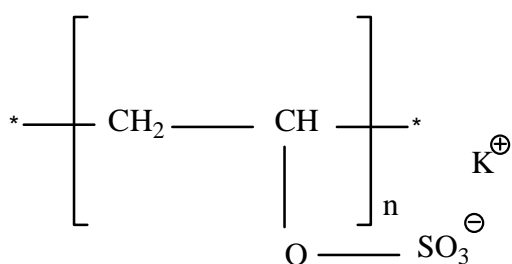
**OTB****PDMAAC****PVSK**

Figura 4.7. Estructuras químicas del indicador OTB (azul de ortotoluidina), del pDADMAC (cloruro de polidimetildialilamonio) y del PVSK (polivinilsulfato de potasio).

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Determinación del punto de equivalencia por espectrofotometría

La titulación coloidal presenta algunos problemas. Uno de ellos es que cuando se utiliza OTB como indicador, su viraje es de azul a violeta, y la detección visual del punto final de titulación puede ser dificultosa (**Figura 4.8**).

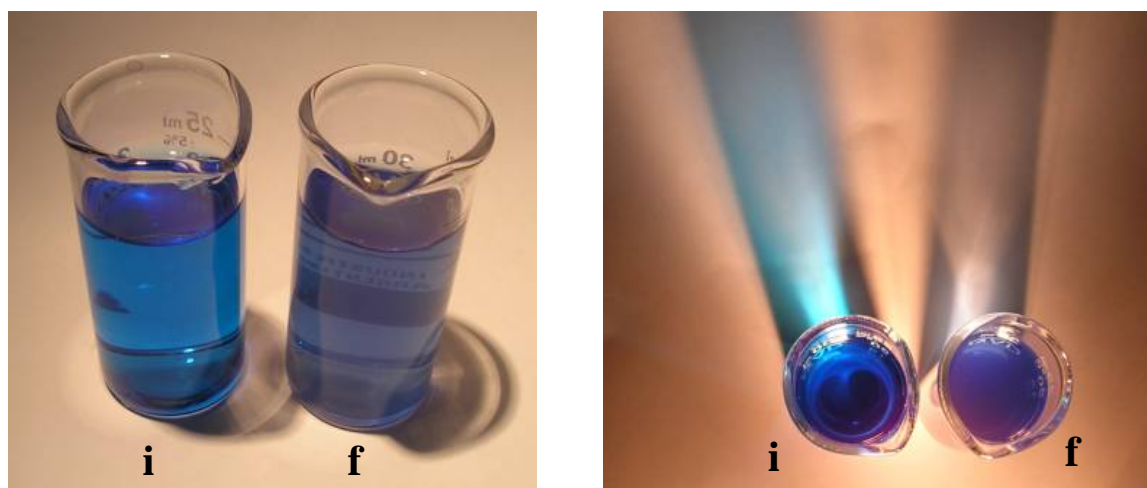


Figura 4.8. Color de la solución inicial, antes del punto de equivalencia (i) y color de la solución final pasado el punto de equivalencia (indicador acomplejado con el PVSK); (f).

Además, si la fuerza iónica del medio es elevada, prácticamente no se observa el viraje del indicador (Sjödín y Ödberg 1996, Kam y Gregory 1999) y si el indicador se encuentra en alta concentración, se producen precipitaciones porque se acompleja con el PVSK.

Wassmer y col. (1991) propusieron como alternativa el uso de negro eriocromo T como indicador. Este admite mayores concentraciones de iones en el medio, pero su viraje es dependiente del pH y requiere por lo tanto del agregado de una solución *buffer*.

Masadome (2003) propuso como indicador catiónico el violeta cristal el cual tiene un máximo de absorbancia a 590 nm. La determinación del punto de equivalencia la realizó utilizando medidas espectrofotométricas.

Sjödín y Ödberg (1996) también utilizaron medidas espectrofotométricas para determinar el punto de equivalencia. Sin embargo, no recircularon la solución, sino que agregaba volúmenes de titulante a la solución y luego la colocaban en la celda del espectrofotómetro, haciendo más lenta la determinación.

En este trabajo, para facilitar la detección del viraje del indicador se utilizaron medidas espectrofotométricas con recirculación de la solución.

El dispositivo diseñado para llevar a cabo la titulación coloidal se observa en la **Figura 4.9**. Se colocó la solución de polielectrolito catiónico (pDMDAAC) cuya concentración se desea determinar y el indicador azul de o-toluidina en concentración conocida en presencia de NaCl 0,01N y se agitó constantemente. Cada 1 min se agregó desde la bureta (o microbureta según el caso) el titulante PVSK valorado. Utilizando un circuito cerrado, la muestra se forzó a pasar a través de la celda de flujo de cuarzo (10 mm de camino óptico) del espectrofotómetro (CECIL 3055) donde se fue registrando la absorbancia a 628nm (longitud de onda seleccionada). En base a estos datos se construyó la curva de titulación y se determinó el punto de equivalencia.

El uso de una celda de cuarzo en reemplazo a una celda de vidrio disminuye las posibilidades de deposición de los polielectrolitos sobre estas superficies (Rice y Roeraade 2003).

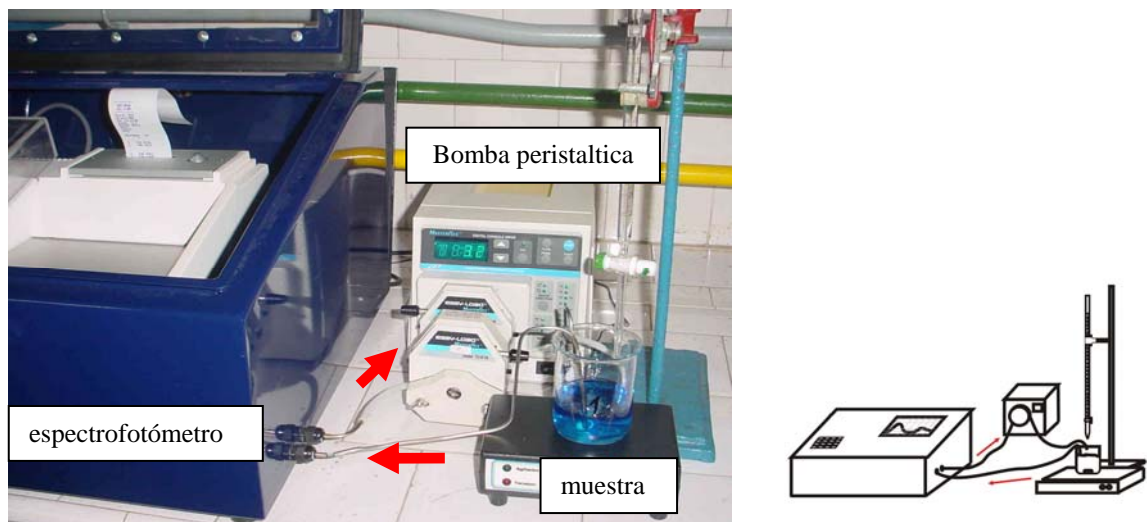


Figura 4.9. Fotografía y esquema del dispositivo utilizada para la titulación polielectrolítica. El líquido recircula por la celda de flujo de cuarzo del espectrofotómetro, donde se va registrando la absorbancia de la solución a medida que se titula con PVSK.

4.3.2. Elección de la longitud de onda óptima

Se obtuvieron los espectros de absorbancia (rango: 400-800 nm) de una solución de 100 mL conteniendo 2,6 μeq de pDMDAAC (solución B) en $\text{NaCl } 10^{-2}\text{N}$ y 2,6 μeq de OTB, la cual fue titulada con cantidades crecientes de PVSK 200 μN (0-6,4 μeq) (**Figura 4.10**). Obsérvese que la concentración inicial de pDMDAAC es similar a la concentración del indicador.

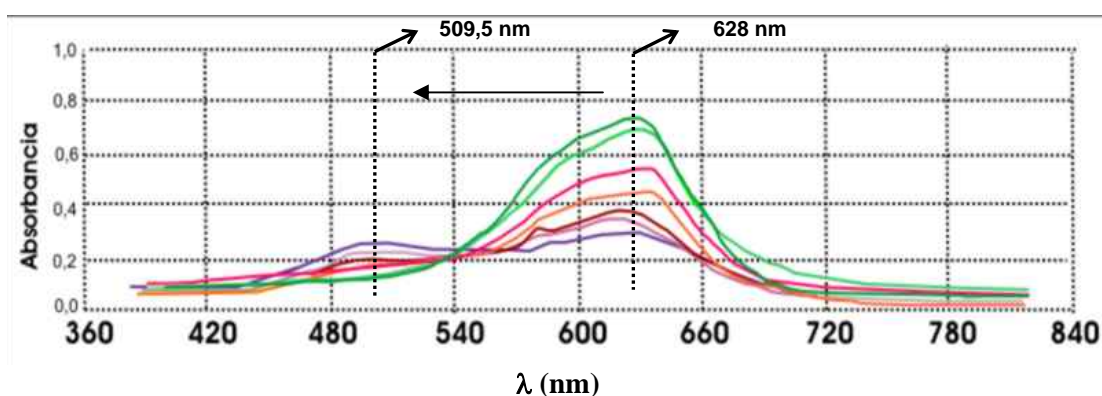


Figura 4.10. Espectros de absorbancia de una muestra de 100 mL conteniendo 2,6 μeq de pDMDAAC en $\text{NaCl } 10^{-2}\text{N}$ y 2,6 μeq de OTB titulada con cantidades crecientes de PVSK 200 μN (curvas desde verde a violeta corresponden a cantidades desde 0 a 6,4 μeq de PVSK agregados).

Los espectros obtenidos muestran que, inicialmente la longitud de onda de máxima absorbancia es 628 nm. A medida que la titulación transcurre, la absorbancia a esa longitud de onda disminuye, primero debido a la dilución de la muestra por el agregado de titulante y luego, cuando el indicador comienza a acomplejarse con el PVSK, debido al corrimiento hipsocrómico de la banda de 628 nm a 509,5 nm.

La disminución del valor de absorbancia a 628 nm durante la titulación es más marcada que el aumento en el valor de absorbancia a 509,5 nm, por lo que se optó por la primera alternativa.

Sjödín y Ödberg (1996) midieron la absorbancia a 628 nm y la consideraron como una medida de la cantidad de indicador adsorbido en el PVSK.

4.3.3. Determinación de la concentración óptima de indicador

Sjödin y Ödberg (1996) y Eklund y Lindström (1991) observaron que existe una concentración crítica de iones en el medio de titulación por encima de la cual no se observa el viraje del indicador. En presencia de cloruro de sodio, la concentración crítica es $2 \cdot 10^{-2}$ N (Eklund y Lindström 1991).

Si la fuerza iónica del medio es debida al ión calcio o magnesio, una forma de reducir este problema puede ser agregar un acomplejante como el EDTA, pero se necesita conocer exactamente la concentración de iones para saber cuanto acomplejante agregar (Sjödin y Ödberg 1996) .

Otra alternativa, si hay presencia de iones calcio, es aumentar la concentración del indicador OTB ya que la interferencia de los iones puede ser descripta como un proceso de intercambio iónico con PVSK como intercambiador (Sjödin y Ödberg 1996) como se muestra a continuación, donde el subíndice “s” representa el ión en solución y el subíndice “r” el ión adsorbido sobre el KPVS:



Sin embargo si se agregan cantidades mayores a 20 μ N de azul de o-toluidina existen tendencias de deposición del complejo OTB/ PVSK.

Rice y Roeraade (2003) utilizaron concentraciones de indicador de 25 μ N de OTB pero para minimizar las deposiciones, a la solución de indicador original le agregaron 0,1% de Tween 20.

Teniendo en cuenta estas limitaciones e intentando que la absorbancia inicial sea de alrededor 0,800 a 628 nm para que luego, durante la titulación ésta disminuya a valores de 0,300, en este trabajo de Tesis se optó por una concentración de OTB de 30 μ N en el medio de titulación a partir de una solución original de 980 μ N en 0,1% de Tween 20 para minimizar las precipitaciones y/o deposiciones.

Una alternativa a explorar podría ser utilizar una celda de flujo de mayor camino óptico en el espectrofotómetro que permita trabajar con menores concentraciones de indicador.

4.3.4. Obtención de las curvas de titulación y determinación del punto de equivalencia

En la **Figura 4.11** se muestran las curvas de absorbancia en función de los mL de PVSK agregados.

Se observa que al inicio de la titulación, el valor de absorbancia a 628 nm sólo disminuye porque el agregado de titulante diluye la solución. El PVSK se acompleja con el pDMDAAC presente en la solución, sin reaccionar con el OTB. Una vez que todo el pDMDAAC reaccionó, el exceso de PVSK se acompleja con el OTB, el valor de absorbancia a 628nm disminuye y comienza a aumenta el valor de absorbancia a 509,5nm.

Teniendo en cuenta los equilibrios planteados en la sección 4.1.7.1 de la introducción de este capítulo, Wassmer y col. (1991) encontraron que es suficiente que la K_1 sea 100 veces mayor que la K_2 para que la reacción (2) sólo tenga lugar cuando todo el polímero positivo esté acomplejado (reacción (1) completa).

Para el caso de estos polielectrolitos se graficó la cantidad de OTB acomplejada con el PVSK (basado en la disminución en el valor de Absorbancia a 628 nm) en función de los mL de PVSK agregados (**Figura 4.12**). Se observa que la relación entre las constantes K_1 y K_2 es mayor a 100 indicando que se forma el complejo PVSK-OTB una vez que todo el pDMDAAC reaccionó con el PVSK.

Con esta información es posible considerar como punto de equivalencia en las curvas de titulación, el punto en el cual la absorbancia a 628 nm comienza a disminuir.

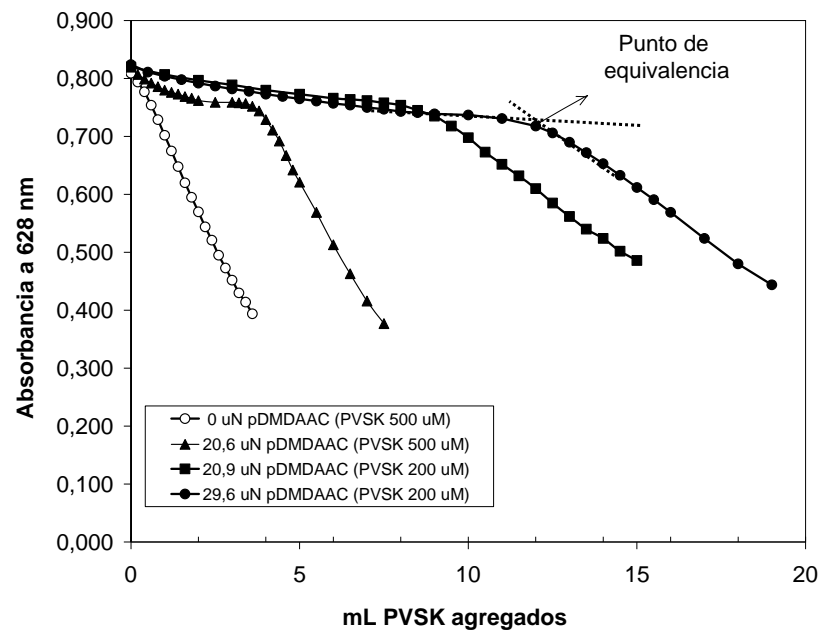


Figura 4.11. Curvas de titulación correspondientes a distintas concentraciones iniciales de pDMAAC (M_w : 400.000-500.000, solución B). Concentración de OTB en la solución a titular: $30\mu\text{N}$ (en presencia de Tween 20); Concentración del titulante PVSK: $200\mu\text{N}$ o $500\mu\text{N}$. El punto de equivalencia se adoptó como la intersección de las asíntotas de las curvas.

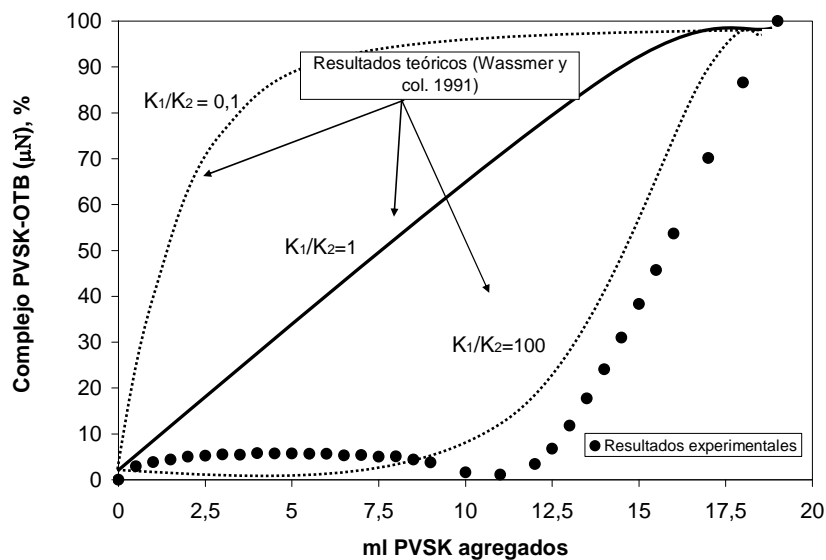


Figura 4.12. Resultados teóricos y experimentales del porcentaje de complejo PVSK/OTB formado de una solución conteniendo $2,6\mu\text{eq}$ de pDMAAC M_w : 400.000-500.000 (solución B) y $2,6\mu\text{eq}$ de indicador OTB en función de los mL de PVSK $200\mu\text{N}$ agregados. Los resultados experimentales indican que la relación K_1/K_2 es mayor a 100.

Masadome (2003) utilizó el mismo criterio para definir el punto de equivalencia del indicador catiónico violeta-cristal.

Por otro lado, como se citó anteriormente, Rice y Roeraade (2003) que utilizaron los mismos polielectrolitos observaron que el viraje del color ocurría cuando una cierta cantidad no precisada de indicador se acomplejaba con el PVSK. Propusieron agregar una concentración conocida de indicador, titular con PVSK hasta que todo el indicador haya reaccionado (cuando el viraje del indicador es más notorio) y luego restar los mL de PVSK en exceso consumidos para reaccionar con el indicador.

En nuestro trabajo experimental, usando concentraciones de indicador mayores a 20 μN , observamos que continuar la titulación muy por exceso del punto de quiebre, produce precipitaciones y/o deposiciones.

Este es otro motivo por el cual se optó por tomar como punto de equivalencia el punto de intersección de las asíntotas de la curva (**Figura 4.11**).

De la **Figura 4.11** también se observa que este método puede aplicarse para concentraciones de pDMDAAC desde 20,6 μN .

4.3.5. Determinación de la variabilidad del método

La **Tabla 4.3** muestra los coeficientes de variación muestral porcentual obtenidos al titular por duplicado soluciones conteniendo cantidades crecientes de pDMDAAC (20-48 μN) en presencia de OTB (30 μN) y NaCl 0,01N. Se encontró que el coeficiente varía entre 1,66-2,08%.

Tabla 4.3. Coeficientes de variación muestral porcentual de la titulación coloidal.					
Concentración pDMDAAC	20 μN	28 μN	38 μN	40 μN	48 μN
mL de PVSK 200 μN	8,97	12,49	19,46	19,45	24,30
gastados en la titulación (*)	8,72	12,20	18,90	19,92	24,94
\bar{x} (mL PVSK 200 μN)	8,85	12,34	19,18	19,68	24,62
Desviación estándar	0,18	0,20	0,40	0,33	0,46
Coeficientes de variación muestral porcentual (s / \bar{x})	2,06	1,66	2,08	1,69	1,85

(*) original y duplicado

La **Figura 4.13** muestra que para este rango de concentraciones utilizado existe una relación lineal entre la concentración de pDMDAAC y la cantidad de titulante necesario para alcanzar el punto de equivalencia.

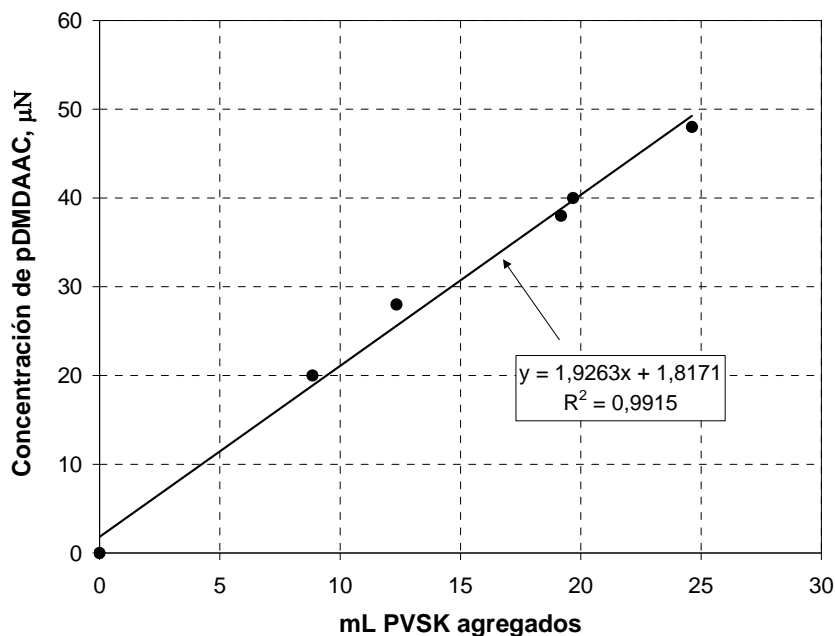


Figura 4.13. Concentración de pDMDAAC en la solución en presencia del indicador OTB en función de los mL de PVSK necesarios para alcanzar el punto de equivalencia. Se muestra el coeficiente de determinación.

4.3.6. Concentración de polielectrolito a titular

La **Figura 4.14** muestra la relación entre el contenido de indicador libre en la solución y el contenido de indicador inicial agregado ($\mu eq_{\text{sin reaccionar}}^{OTB} / \mu eq_{\text{inicial}}^{OTB}$) calculados utilizando la ecuación (4.4), en función de los mL de PVSK agregados a una solución conteniendo 50µN de pDMDAAC. Este tipo de gráfica permite ver el quiebre de la curva de titulación con mayor precisión que cuando se grafica Absorbancia en función de los mL de PVSK agregados (**Figura 4.11**).

Esta figura muestra también que, cuando la concentración de pDMDAAC en la solución a titular es mayor a 50 µN, la concentración del complejo con pDMDAAC/PVSK es mayor en el punto de equivalencia. Como consecuencia se produce un aumento en el valor de absorbancia a 628 nm asignable a la generación de turbidez en el medio y a la deposición de material sobre la celda de cuarzo.

Para evitar este tipo de problemas, las muestras concentradas se diluyeron manteniendo la fuerza iónica del medio (agregado de solución de NaCl $10^{-2}N$) así como la concentración del indicador.

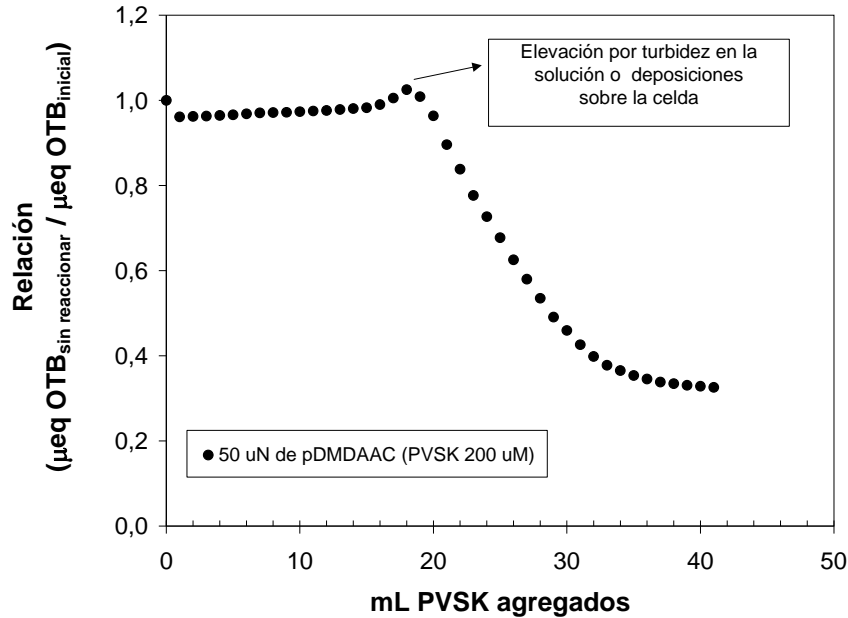


Figura 4.14. Curva de titulación de una muestra conteniendo pDMDAAC $50\mu N$ y concentración de OTB = $30\mu N$ (en presencia de Tween 20). Concentración del titulante PVSK: $200\mu N$.

- Cálculos para obtener la relación ($\mu\text{eq}_{\text{sin reaccionar}}^{\text{OTB}} / \mu\text{eq}_{\text{inicial}}^{\text{OTB}}$):

$$\frac{\mu\text{eq}_{\text{sin reaccionar}}^{\text{OTB}}}{\mu\text{eq}_{\text{inicial}}^{\text{OTB}}} = \frac{A_{\text{sción diluida}} \cdot (V_{\text{inicial}} + V_{\text{PVSK}})}{A_{\text{inicial}} \cdot V_{\text{inicial}}} \quad (4.4)$$

Donde

$\mu\text{eq}_{\text{inicial}}^{\text{OTB}}$ = microequivalentes de OTB iniciales en la solución a titular

$\mu\text{eq}_{\text{sin reaccionar}}^{\text{OTB}}$ = microequivalentes de OTB que aún no reaccionaron con el titulante PVSK

A_{inicial} = absorbancia de la solución a titular inicial a $\lambda = 628\text{nm}$.

$A_{\text{sción diluida}}$ = absorbancia de la solución diluida con PVSK y donde el OTB aún no reaccionó.

$(V_{\text{inicial}} + VPVSK)$ = volumen de la solución diluida con PVSK

V_{inicial} = volumen inicial de la solución a titular.

4.4. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE A

La titulación coloidal sólo es posible para ciertas condiciones de fuerza iónica en el medio; concentración del indicador y concentración del polielectrolito a titular.

Existe una cantidad mínima y máxima de indicador necesarias para poder determinar claramente su viraje. La cantidad mínima está limitada por la fuerza iónica del medio de titulación y por la necesidad de obtener valores de absorbancia medibles en el espectrofotómetro. La cantidad máxima de indicador está determinada por las posibilidades de precipitación por acomplejamiento PVSK/OTB y deposición en las superficies del dispositivo. Una posibilidad para minimizar esto último es agregar un surfactante, como el Tween 20, a la solución de indicador.

La titulación de polielectrolitos positivos a alta concentraciones es posible si previamente se realiza una dilución del mismo, manteniendo la fuerza iónica y la concentración del indicador.

Estas restricciones pueden impedir la aplicación de esta titulación sobre aguas industriales. Excesiva fuerza iónica o la simple presencia de coloración.

La determinación del punto final de titulación utilizando medidas espectrofotométricas permite obtener resultados más reproducibles y precisos.

PARTE B

CONSTRUCCIÓN DE LAS ISOTERMAS
DE ADSORCIÓN Y DETERMINACIÓN
DEL CONTENIDO DE GRUPOS ÁCIDOS
SUPERFICIALES UTILIZANDO UNA
ECUACIÓN DE AJUSTE

En esta Parte B del Capítulo 4 se analizan las isothermas de adsorción de polielectrolitos usadas para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales de una pulpa kraft no blanqueada reciclada y una pulpa industrial blanqueada de fibra larga. Se propone una ecuación de ajuste que permite analizar estas isothermas con un criterio uniforme. Se compara el perfil de estas isothermas con las obtenidas utilizando un material no poroso.

4.5. OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE AJUSTE

4.5.1. Consideraciones para la obtención de una ecuación de ajuste

Para el análisis de la adsorción de solutos no iónicos presentes en soluciones diluidas se utiliza generalmente la ecuación de Langmuir, la cual supone formación de monocapa. Cuando ese soluto es un ácido graso o un alcohol de más de cuatro carbonos se utiliza el modelo de multicapas (Hansen y col. (1949) citado en Adamson 1990).

Para el análisis de la adsorción de polímeros flexibles no iónicos sobre superficies sólidas se ha propuesto que los polímeros adquieren distintas conformaciones cuando están adsorbidos formando *loops* y colas (Adamson 1990) como se mostró en la **Figura 4.5**.

Los polielectrolitos también se adsorben bajo distintas conformaciones.

Diversas teorías se han desarrollado para la adsorción de polielectrolitos sobre adsorbatos iónicos (Hesselink 1977; Blaakmeer y col. 1990; van de Steeg y col. 1992; Fler y col. 1993). Éstas consideran varias propiedades fisicoquímicas del polielectrolito como ser: densidad de carga, masa molecular, solubilidad y flexibilidad. Algunos de estos parámetros son de difícil determinación.

En la sección siguiente se propone una ecuación simple para la adsorción de polielectrolitos sobre fibras celulósicas necesaria para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales.

4.5.2. Desarrollo de la Ecuación Propuesta

Para el análisis de la adsorción de polielectrolitos con alta masa molecular y alta densidad de carga sobre una superficie de carga opuesta en estado de equilibrio consideramos:

- Polielectrolito monodisperso.
- Adsorción estequiométrica sólo cuando el polímero en la solución está diluido. Cuando la concentración en el medio líquido aumenta, la fracción de polímero que se adsorbe estequiométricamente decrece mientras que la fracción de polímero que se adsorbe en forma de *loops* y colas aumenta.

Identificamos las posibles conformaciones del polímero adsorbido como la relación entre la longitud total del polímero y la suma de segmentos que están estequiométricamente adsorbidos.

Además asumimos que las distintas conformaciones del polímero adsorbido pueden ser representadas por niveles discretos ($i = 1, 2, 3, \dots, DP$).

La **Figura 4.15** y la **Tabla 4.4** muestran un ejemplo de las conformaciones que se pueden plantear para un polielectrolito con 8 monómeros.

La masa adsorbida sobre la superficie S_i con conformación i se identifica como M_i .

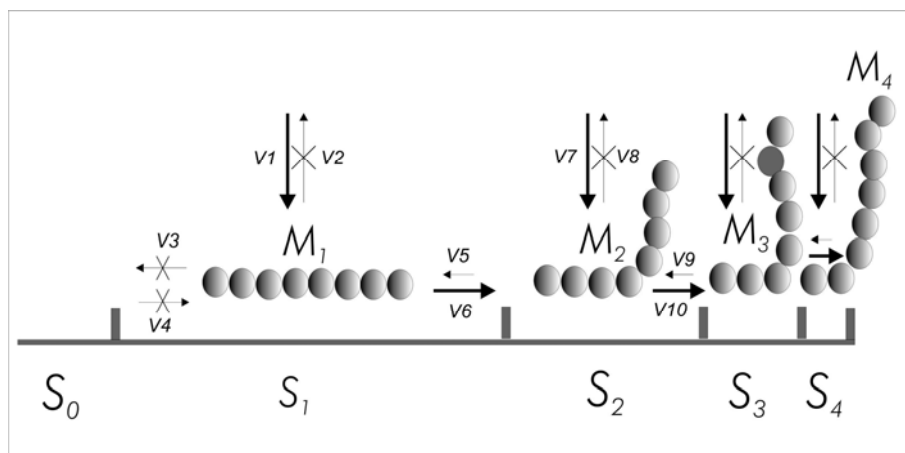


Figura 4.15. Masa de polielectrolito, M_i bajo la conformación i , se adsorbe sobre la superficie S_i . La superficie libre se indica como S_0 . Para cada conformación del polielectrolito se pueden considerar seis velocidades v_i .

Tabla 4.4. Conformaciones que adquiere el polielectrolito cuando se adsorbe sobre una superficie.

Conformación	Relación	
	Longitud total del polímero (L_T) / suma de segmentos (o monómeros) estequiométricamente adsorbidos.	
$i = 1$	$\frac{L_T}{L_T} = \frac{8}{8} = 1$	
$i = 2$	$\frac{L_T}{\left(\frac{L_T}{2}\right)} = \frac{8}{4} = 2$	
$i = 3$	$\frac{L_T}{\left(\frac{L_T}{3}\right)} = \frac{8}{\left(\frac{8}{3}\right)} = 3$	
$i = i$	$\frac{L_T}{\left(\frac{L_T}{i}\right)} = \frac{8}{\left(\frac{8}{i}\right)} = i$	

La superficie externa total de las fibras (A) será la suma de las áreas que están libres (S_0) y aquellas que están cubiertas por polímeros con distintas conformaciones (S_1 para $i=1$, S_2 para $i = 2$, S_3 para $i = 3 \dots\dots$). La ecuación queda:

$$A = \sum_{i=0}^{DP} S_i \tag{4.5}$$

Así, la masa total adsorbida (M) será:

$$M = M_A \sum_{i=0}^{DP} i S_i \tag{4.6}$$

M_A = masa del polímero adsorbido por unidad de área cuando la superficie se cubre con polímero en conformación plana.

Donde

S_0 : Superficie libre de las fibras (no cubierta)

$S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$: superficie de las fibras cubierta con polímero con conformación “ i ”, donde $1 \leq i \leq$ grado de polimerización del polímero (DP).

M_i : Masa de polímero adsorbido con la conformación “ i ” por unidad de área.

Consideramos que las conformaciones intermedias posibles en el rango $i = 1,00 - i = 1,49$, donde no más de $1/3$ del polímero está libre en solución, pueden ser representadas por el nivel discreto $i = 1,00$.

El nivel discreto $i = 2,00$ incluye las conformaciones en el rango $i = 1,50 - i = 2,49$. El mismo comportamiento puede ser considerado para las siguientes conformaciones ($i = 3: 2,50 - 3,49$; $i = 4: 3,5 - 4,49 \dots$).

La **Tabla 4.5** muestra el rango de conformaciones para cada nivel discreto i y sus correspondientes valores M_i .

Tabla 4.5. Rango de conformaciones para cada nivel discreto “ i ” y M_i		
Niveles discretos (i)	Rango	M_i
$i = 1,00 - 1,49$		
$i = 1,00$		$S_1 \cdot 1$
$i = 1,50 - 2,49$		
$i = 2,00$		$S_2 \cdot 2$
$i = 2,50 - 3,49$		
$i = 3,00$		$S_3 \cdot 3$

En general, se puede considerar que en el proceso de adsorción (en el estado de equilibrio) la velocidad de adsorción del polielectrolito sobre la superficie de las fibras con conformación “ i ” depende de la concentración (c) y de la superficie $S_{(i-1)}$ y será igual a la velocidad de desorción parcial de polielectrolitos que contribuyen al estado de conformación ($i + 1$).

A continuación se detalla esta consideración para las conformaciones $i = 1, 2, \dots, i$:

Para cada conformación del polielectrolito, pueden considerarse seis velocidades (v), como se muestra en la **Figura 4.15**.

- Para el polielectrolito adsorbido en forma plana ($i=1$) se puede considerar la siguiente situación:

- a) v_2 se puede eliminar ya que se considera irreversible la adsorción del polímero bajo esta conformación.
- b) v_3 y v_4 no existen.

Por lo tanto, en una situación de equilibrio dinámico, un flujo neto de adsorción (v_1) del polielectrolito desde el medio líquido en forma plana ($i=1$), es igual al flujo neto de desorción ($v_6 - v_5$) que contribuye a la fracción de polímero bajo la conformación $i=2$.

El equilibrio establecido en este caso se puede expresar como:

$$i=1 \quad a_1 c S_o = b_1 S_l \quad (4.7)$$

a_1, b_1 , son constantes y no dependen del nivel de adsorción.

c = concentración de polímero en la solución.

- Para el polímero adsorbido bajo la conformación $i=2$, tenemos:

- a) La velocidad v_8 se descarta porque se considera que la adsorción del polímero es irreversible.
- b) En este caso, un flujo neto de adsorción ($v_6 - v_5 + v_7$) desde el medio líquido en conformación $i=2$ y desde la desorción del polielectrolito en forma plana [desde ($i=1$) a ($i=2$)] es proporcional a la cantidad que existe bajo la conformación $i=1$ y es igual al flujo neto ($v_{10} - v_9$) de desorción que contribuye a la fracción de polímero bajo la conformación $i=3$. La velocidad de desorción parcial del polielectrolito en conformación $i=2$ es proporcional a la cantidad de polielectrolito adsorbido en esa conformación. Para las siguientes conformaciones, el comportamiento es igual al caso $i=2$, y podemos expresar:

$$i=2 \qquad a_2 c S_1 = b_2 S_2 \qquad (4.8)$$

$$\begin{array}{ccc} \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ i=i & a_{(i)} c S_{(i-1)} = b_i S_i & (4.9) \end{array}$$

a_i, b_i (donde $2 \leq i \leq$ grado de polimerización) son constantes y no dependen del nivel de adsorción.

c = concentración del polímero en solución.

Para $i=1$, la relación entre a_1 y b_1 puede ser expresada como “ g_1 ”.

Para $i=2$ y las conformaciones siguientes, donde ocurren adsorciones y desorciones parciales, asumimos que la relación a_i / b_i es constante e igual a “ g_2 ”.

$$g_1 = \frac{b_1}{a_1} \quad ; \quad g_2 = \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} \qquad (4.10)$$

Las ecuaciones (4.5 a 4.10) pueden resolverse de la misma manera que el modelo de B.E.T. (Brunauer y col. 1938) como se detalla a continuación.

De las Ec. (4.5) y la Ec. (4.6):

$$\frac{M}{M_A A} = \frac{\sum_{i=0}^{DP} i S_i}{\sum_{i=0}^{DP} S_i} \qquad (4.11)$$

Expresando S_1, S_2, \dots, S_i en términos de S_0

$$S_1 = y S_0, \text{ donde } y = \frac{1}{g_1} c \qquad (4.12)$$

$$S_2 = x S_1, \text{ donde } x = \frac{1}{g_2} c \qquad (4.13)$$

$$S_3 = x S_2 = x^2 S_1 \qquad (4.14)$$

En general, para $1 \leq i \leq DP$:

$$S_i = xS_{(i-1)} = x^{(i-1)}S_1 = yx^{(i-1)}S_0 = rx^i S_0 \quad (4.15)$$

La relación entre y y x se define como el parámetro r :

$$r = \frac{y}{x} = \frac{g_2}{g_1} \quad (4.16)$$

Sustituyendo en la Ec. (4.11):

$$\frac{M}{M_A A} = r \frac{S_0 \sum_{i=1}^{DP} ix^i}{S_0 \{1 + r \sum_{i=1}^{DP} x^i\}} \quad (4.17)$$

Las sumatorias consideradas hasta infinito pueden ser reemplazadas por su expresión equivalente de la siguiente manera:

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)} \quad (4.18)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (4.19)$$

La expresión final es:

$$\boxed{\frac{M}{Mm} = \frac{M}{M_A A} = \frac{rx}{(1-x)(1-x+rx)}} \quad (4.20)$$

$$x = c / a$$

c = concentración del polielectrolito en solución, $\mu\text{eq/ml}$.

a = concentración de saturación del polímero en solución, $\mu\text{eq/ml}$.

M = masa específica adsorbida sobre las fibras, y expresada como μeq de polielectrolito / g de fibra.

Mm = masa específica correspondiente a una adsorción estequiométrica relacionado con la carga superficial, y expresada como μeq de polielectrolito / g de fibra.

r = relación entre las constantes cinéticas de adsorción estequiométrica a_1 y desorción b_1 y adsorción parcial a_i y desorción b_i . El parámetro r es indicativo de la afinidad entre la superficie y el polímero.

El parámetro “r” depende de la densidad de carga de la superficie de las fibras celulósicas, de la fuerza iónica de medio y de la masa molar del polielectrolito.

El parámetro “a” se puede considerar como el límite de concentración del polímero que rodea la superficie de las fibras. Teóricamente, corresponde a la situación donde el polímero se une a la fibra a través de un sólo monómero y el resto del polímero se encuentra suelto en solución.

Esto sugiere pensar que la isoterma debería alcanzar un valor máximo que tiende a infinito cuando cada grupo ácido superficial se encuentra enlazado a un solo monómero del polielectrolito y el resto del polielectrolito queda libre en solución.

Por ejemplo; para una pulpa que presenta una carga superficial de 20 $\mu\text{eq/g}$ pulpa, si se adsorben polielectrolitos de DP 2.000, la cantidad adsorbida máxima será de 40.000 microequivalentes por gramo.

Desarrollando la ecuación (4.17), para cada conformación del polímero adsorbido (**Figura 4.16**) tenemos:

$$\frac{M_i}{M_m} = \frac{M_i}{M_A A} = \frac{r \cdot i \cdot x^i}{(1 + r \cdot \sum_{i=1}^{DP} x^i)} \quad (4.21)$$

Se encuentra que a medida que la concentración de polielectrolito en el medio aumenta, la masa específica de cada conformación llega a un máximo y luego disminuye, mientras que la masa específica total siempre aumenta.

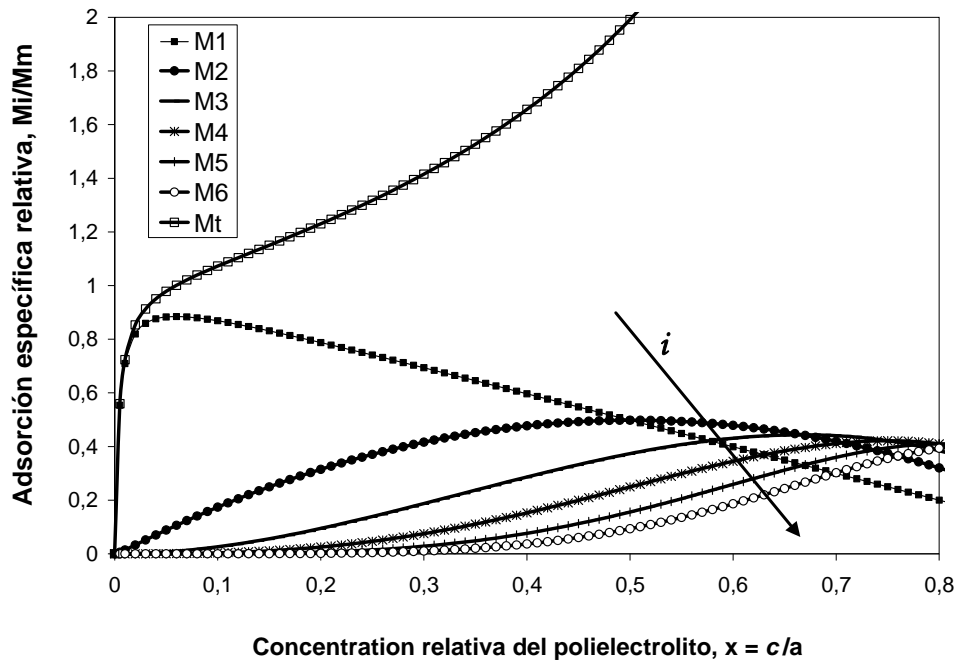


Figura 4.16. Adsorción específica relativa del polielectrolito en cada conformación (i) según la ecuación 4.21 y la total según la ecuación 4.20 considerando $r = 250$.

La **Figura 4.17** muestra distintas isothermas calculadas con la ecuación para distintos niveles de afinidad. La adsorción total del polielectrolito relativa a la adsorción estequiométrica (M_m) se grafica en función de la concentración en solución relativa al parámetro “a”. Se observa que a mayor valor de r , la curva muestra mayor afinidad entre el polielectrolito y la fibra. La figura muestra además que, cuando la afinidad entre la superficie y el polímero es muy alta (ejemplo, $r = 13.000$), la curva se aproxima a una asintota horizontal.

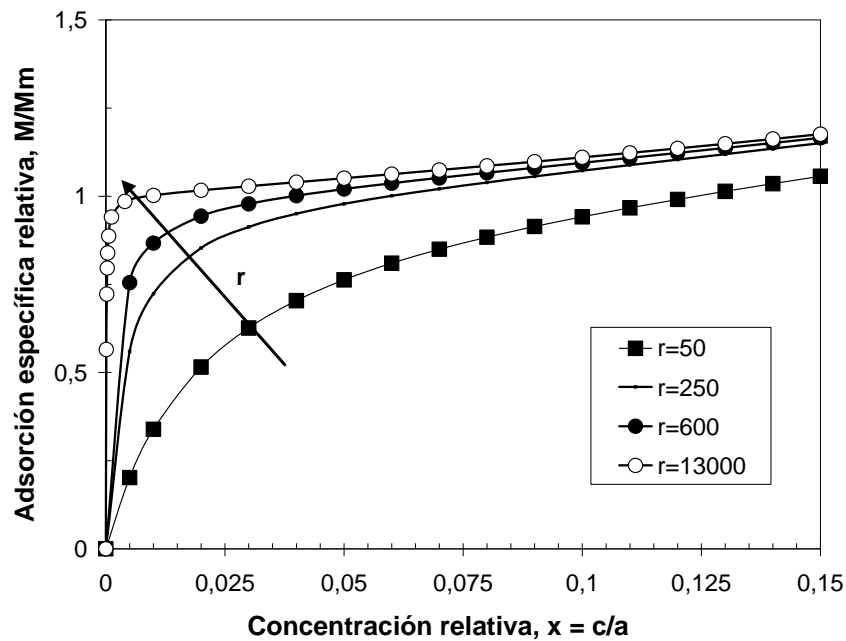


Figura 4.17. Adsorción específica relativa predicha por la ecuación propuesta a cuatro niveles de afinidad ($r = 50; 250; 500; 13.000$).

La **Figura 4.18** muestra un comportamiento que puede compararse con lo predicho por la teoría de Hesselink (1977) donde la fracción de segmentos adsorbidos en forma plana y la cantidad total adsorbida son graficadas en función de la fracción de superficie cubierta. La cantidad adsorbida aumenta drásticamente cuando la superficie está cerca de saturarse. El modelo de Hesselink predice este brusco incremento para una fracción de superficie cubierta cercana a 0,8 y el modelo propuesto por nosotros predice este comportamiento para una fracción que está cercana a la saturación de la superficie. Por otro lado, la teoría de Hesselink predice un valor de 0,8 para la fracción de polímero adsorbido en forma plana para bajas concentraciones en solución, mientras que nuestra ecuación predice una fracción de uno (comportamiento estequiométrico).

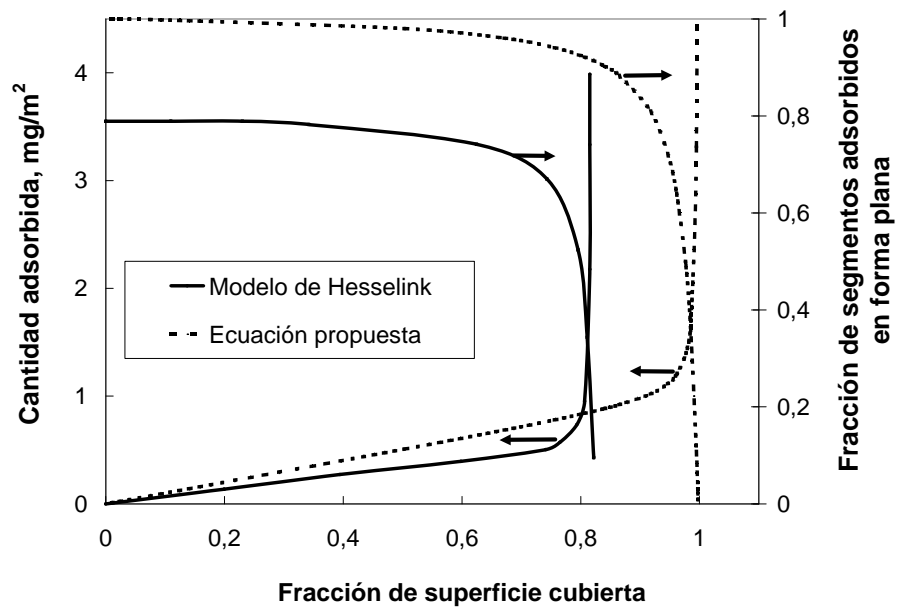


Figura 4.18. Cantidad total de polímero adsorbido y fracción de polímero adsorbido estequiométricamente (en forma plana) en función de la superficie cubierta de acuerdo con la teoría de Hesselink (1977) y la predicha con la ecuación aquí propuesta para un valor de $r = 100$

4.6. AJUSTE DE LA ECUACIÓN A ISOTERMAS EXPERIMENTALES DE LA BIBLIOGRAFÍA

Con el objetivo de obtener la carga superficial “Mm” y también los parámetros “r” y “a”, se ajustó la ecuación propuesta a las isotermas experimentales encontradas en la literatura. Un mínimo de cuatro puntos experimentales se requieren para obtener estos tres parámetros. Se obtuvieron coeficientes de determinación (R^2) aceptables. La ecuación corresponde a un modelo de regresión no lineal simple.

La **Figura 4.19** muestra una isoterma de adsorción de pDMDAAC sobre una pulpa *kraft* de conífera no blanqueada carboximetilada a una fuerza iónica de 0,01N NaCl. El polímero (M_w : $3.80 \cdot 10^5$) fue ultrafiltrado para eliminar la fracción menor a M_w : 10^5 . A pesar de que el error para el parámetro r es considerable, el valor de Mm (y también el valor del parámetro a) se determina en forma precisa.

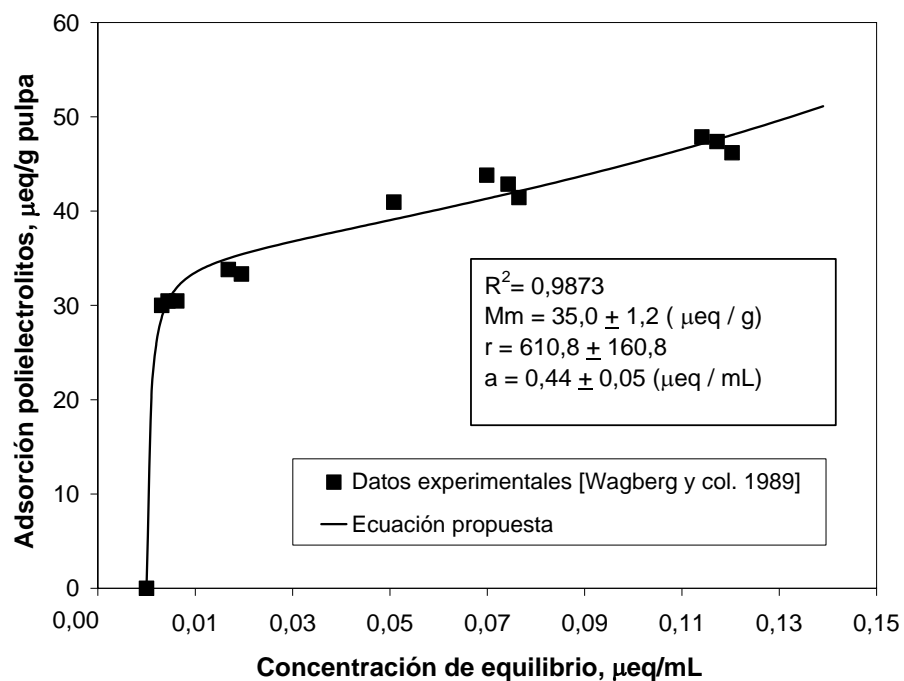


Figura 4.19. Ajuste de la ecuación propuesta sobre datos experimentales obtenidos por Wågberg y col. (1989) de la adsorción de pDMDAAC sobre una pulpa *kraft* blanqueada de fibra larga secada y carboximetilada a fuerza iónica 0,01N (NaCl) y pH 3,8-8,1.

La **Figura 4.20** muestra una isoterma de adsorción de pDMDAAC sobre una pulpa *kraft* de conífera (*Pinus sylvestris*) blanqueada y carboximetilada obtenida por Fors (2000). El polímero fue ultrafiltrado para separar la fracción menor a $5 \cdot 10^5$. El peso molecular promedio fue $9,2 \cdot 10^5$. En este caso, existe una alta afinidad entre el polímero y la superficie. La curva muestra una pendiente inicial muy marcada y luego una pendiente menos pronunciada cuando se comienza a alcanzarse el nivel de saturación. El valor elevado del parámetro “r” de la ecuación ($r = 13.890$), refleja esta alta afinidad.

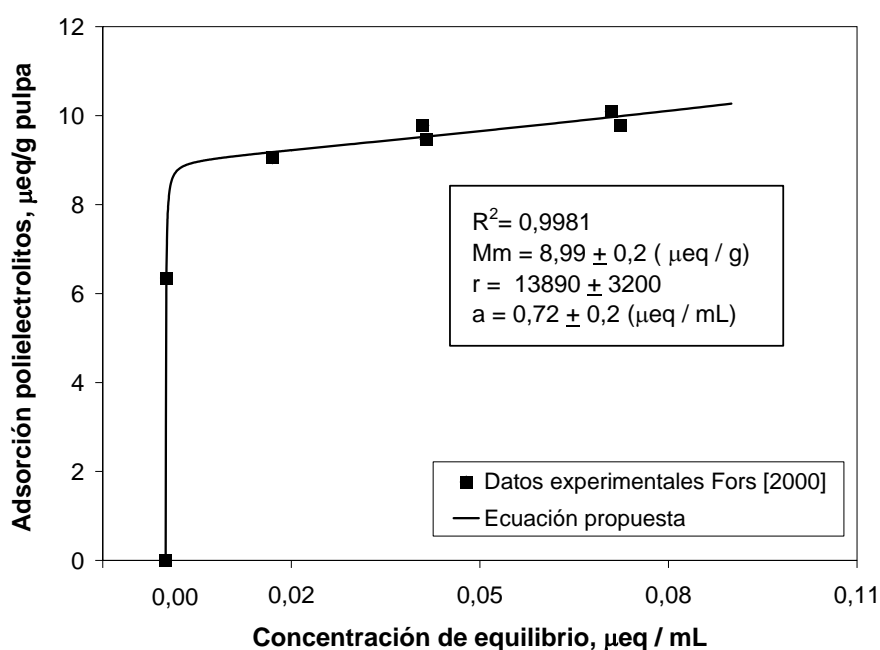


Figura 4.20. Ajuste de la ecuación propuesta sobre datos experimentales obtenidos por Fors (2000) de la adsorción de pDMDAAC a fuerza iónica 0,01N (NaCl) sobre una pulpa *kraft* blanqueada de fibra larga sin finos, secada a 105°C y carboximetilada.

Las diferencias entre las afinidades superficie-polímero mostradas en las **Figuras 4.19** y **4.20** pueden deberse a las diferencias entre las masas moleculares del pDMDAAC usados ($M_w = 3,8 \cdot 10^5$ y $M_w = 9,2 \cdot 10^5$ respectivamente).

4.7. AJUSTE DE LA ECUACIÓN A RESULTADOS PROPIOS

4.7.1. Materiales y Métodos

4.7.1.1. Características de las pulpas evaluadas

Se utilizaron dos tipos de pulpas. Una pulpa *kraft* no blanqueada (número *kappa* 63,1) obtenida a partir de papel *kraft* industrial tratada con dos cargas distintas de ozono (0,8% y 3,2% sobre pulpa a alta consistencia) y una pulpa blanqueada reciclada.

Se determinaron los contenidos de grupos ácidos en distintas fracciones de la clasificación en *Bauer McNett* como se muestra en la **Tabla 4.6**. En esta tabla también se muestra cómo se identificaron las pulpas.

Tabla 4.6. Características de las pulpas a las que se le determinaron los grupos ácidos superficiales

Pulpa <i>kraft</i> reciclada <i>kappa</i> 63	Fracciones de la pulpa	Tratamiento con Ozono (% ozono / pulpa seca)
C	Completa	-
R₃₀	Fracción fibrosa (R30)	-
R_(-30/100)	Fracciones medias (-30/+100)	-
OZ_{0,8}	Fraccion fibrosa (R30)	0,8
OZ_{3,2}	Fraccion fibrosa (R30)	3,2
Pulpa <i>kraft</i> reciclada blanqueada (BL)	Completa	-

4.7.1.2. Acondicionamiento de las pulpas previo a la adsorción de polielectrolitos

Para lograr una buena adsorción de los polielectrolitos positivos sobre los grupos ácidos presentes en las fibras celulósicas es conveniente que éstos se encuentren en su forma sodio.

El pasaje a forma sodio de las pulpas control y tratadas con ozono se realizó en forma similar a la metodología propuesta por Wågberg y col. (1989): inicialmente se colocó la pulpa en 0,01N HCl durante 45 min. Luego se lavó con agua destilada hasta conductividad en el filtrado menor a 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se convirtió a su forma sodio colocando la pulpa en una solución 0,14 N NaH_2PO_4 -0,01N NaCl (pH 8,0). Se mantuvo en esas condiciones durante 40 min, agitando

ocasionalmente y controlando el pH. Luego se filtró en bolsa de tela (excepto para la pulpa completa que se filtró y se recircularon los finos). Finalmente se lavó nuevamente con agua destilada para remover los fosfatos hasta que la conductividad en el filtrado fue menor a 8 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.7.1.3. Construcción de las isotermas de adsorción

Se utilizó la metodología propuesta por Wågberg y col. (1989): se prepararon soluciones de 100 mL conteniendo concentraciones crecientes de pDMDAAC (M_w :200.000-350.000; Solución A preparada como se detalla en la sección 4.2.1 de este capítulo) en NaCl 0,01N. A cada una de estas soluciones se le agregó la pulpa en forma sodio (0,5 g secos) y se agitó durante 30 min en un baño termostatzado a 25°C para alcanzar el equilibrio de adsorción. Sobre los filtrados, se determinó por titulación coloidal la cantidad remanente de pDMDAAC. El cálculo de la cantidad de pDMDAAC adsorbido se obtuvo de la diferencia entre la cantidad de pDMDAAC inicialmente agregada y su cantidad remanente en el equilibrio.

Finalmente se graficaron las isotermas de adsorción (cantidad de polielectrolito adsorbido en función de la concentración de pDMDAAC en equilibrio en el medio líquido).

4.7.1.4. Fuerza iónica y pH de trabajo

Según las referencias bibliográficas citadas en la introducción de este capítulo, se trabajó con fuerza iónica 0,01N y pH 5,0-6,0.

Cuando fue necesario realizar diluciones de los polielectrolitos éstas se hicieron manteniendo la fuerza iónica del medio.

4.7.2. Resultados y Discusión

4.7.2.1. Análisis del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio

Se analizó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción colocando la pulpa, bajo agitación, en soluciones que contenían la misma cantidad de pDMDAAC (32 $\mu\text{eq/g}$ pulpa seca) en NaCl 10^{-2}N durante distintos tiempos. Se determinó la cantidad adsorbida a distintos tiempos (Figura 4.21).

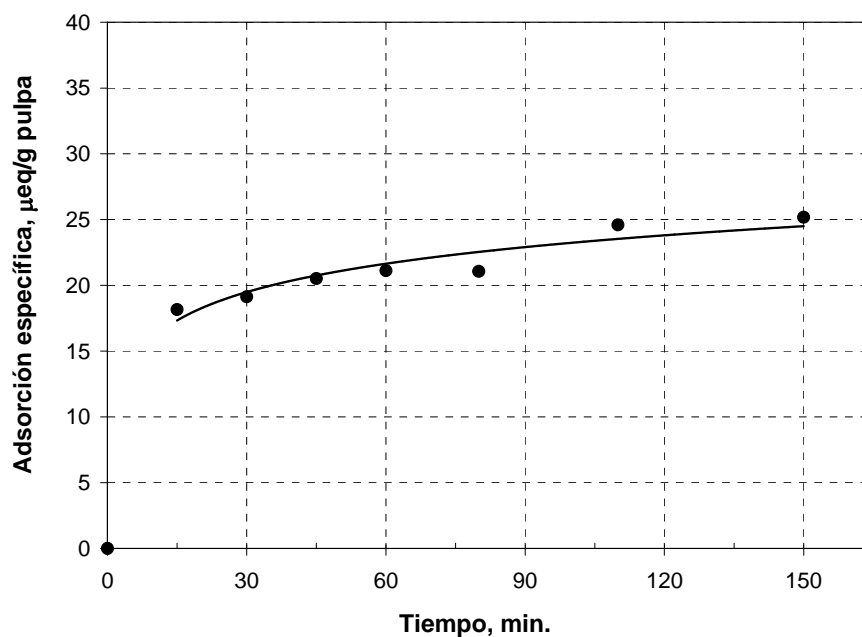


Figura 4.21. Cinética de adsorción del pDMDAAC sobre la Fracción R₃₀ (fracción R30 de la pulpa kraft de fibra larga kappa 63) en NaCl 10^{-2}N . Carga inicial de pDMDAAC: 32 $\mu\text{eq/g}$ pulpa seca (5,2 mg/g pulpa seca). El contenido de grupos ácidos de esta pulpa fue: 16,9 $\mu\text{eq/g}$ pulpa seca.

De la gráfica se observa que a tiempos mayores a los 15 min existe un leve incremento en la cantidad de pDMDAAC adsorbida.

Normalmente se considera que la adsorción es instantánea. El crecimiento mostrado por la figura puede ser asignado a cambios conformacionales que permiten la adsorción de mayores cantidades.

Sería importante conocer el tiempo necesario para la reconformación del polielectrolito, sin embargo esta información aún no se conoce (Wågberg 2000).

Para este trabajo de Tesis se optó por el tiempo de adsorción de 30 min. Si bien esto no implica que se alcance la adsorción máxima, pretendimos no prolongar el tiempo de la determinación. Anteriormente, otros autores utilizaron este mismo tiempo de adsorción (Wågberg y col. 1989; Winter y col. 1986).

4.7.2.2. Isotermas experimentales

La **Tabla 4.7** muestra los resultados obtenidos al ajustar con la ecuación propuesta las isotermas experimentales obtenidas. Se observa que la pulpa completa marrón (Pulpa **(C)**) tiene mayor contenido de grupos ácidos superficiales respecto a la fracción R_{30} y las fracciones medias (-30/100).

Por otro lado, la pulpa entera blanqueada, que pierde gran cantidad de hemicelulosas y lignina oxidada durante el proceso de blanqueo (Pulpa **(BL)**), contiene una cantidad de grupos ácidos superficiales baja.

También se observa que el error del parámetro “r” en algunos casos es elevado. Esto podría minimizarse obteniendo más datos experimentales en la zona de concentraciones bajas del polielectrolito en equilibrio.

Tabla 4.7. Resultados obtenidos del ajuste de los puntos experimentales con la ecuación propuesta. *Mm: carga superficial de las fibras; a: concentración de saturación del polímero en solución a la fuerza iónica del medio; r: afinidad polímero-superficie. También se indican las desviaciones estándares de cada parámetro.

	Pulpa	Tratamiento con Ozono (% sobre pulpa seca)	Mm ($\mu\text{eq/g}$)*	a ($\mu\text{eq/mL}$)*	r*	R²
Marrón	Completa	C	20,73 \pm 1,06	0,625 \pm 0,06	171,0 \pm 97,6	0,9935
		R₃₀	16,99 \pm 1,40	0,54 \pm 0,12	120,8 \pm 37,0	0,9849
	R30	OZ_{0,8}	16,45 \pm 0,16	0,66 \pm 0,03	192,2 \pm 6,8	0,9999
		OZ_{3,2}	11,92 \pm 1,01	0,34 \pm 0,04	43,7 \pm 15,9	0,9956
		R_(-30/+100)	R_(-30/100)	15,54 \pm 0,47	0,45 \pm 0,04	96,0 \pm 8,1
Blanca	Completa	BL	10,29 \pm 0,62	0,36 \pm 0,05	82,5 \pm 11,7	0,9959

Las Figuras 4.22 - 4.27 muestran las isotermas correspondientes a la **Tabla 4.7** obtenidas de la adsorción del pDMDAAC sobre distintas fracciones de pulpas *kraft* recicladas no blanqueadas control y tratadas con ozono a alta consistencia y ajustadas con la ecuación propuesta.

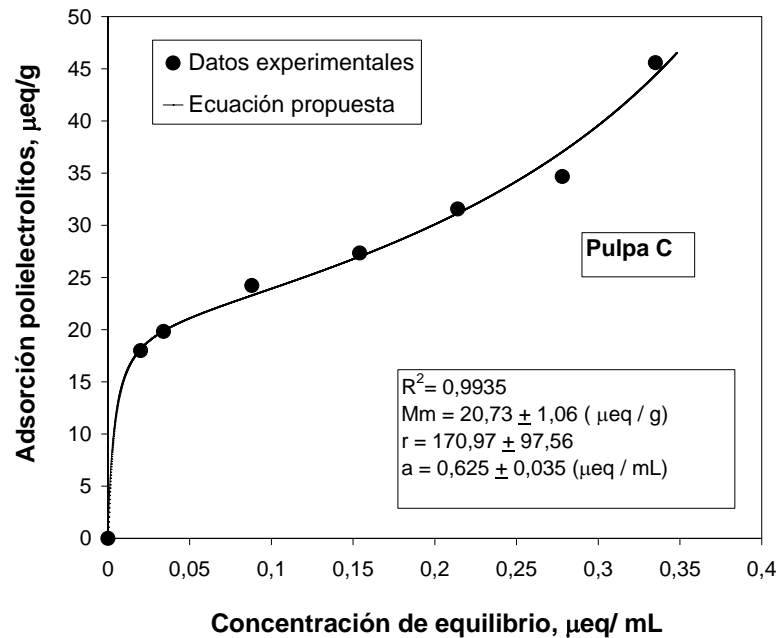


Figura 4.22. Isoterma de adsorción de la pulpa *kraft* completa (C) no blanqueada reciclada. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

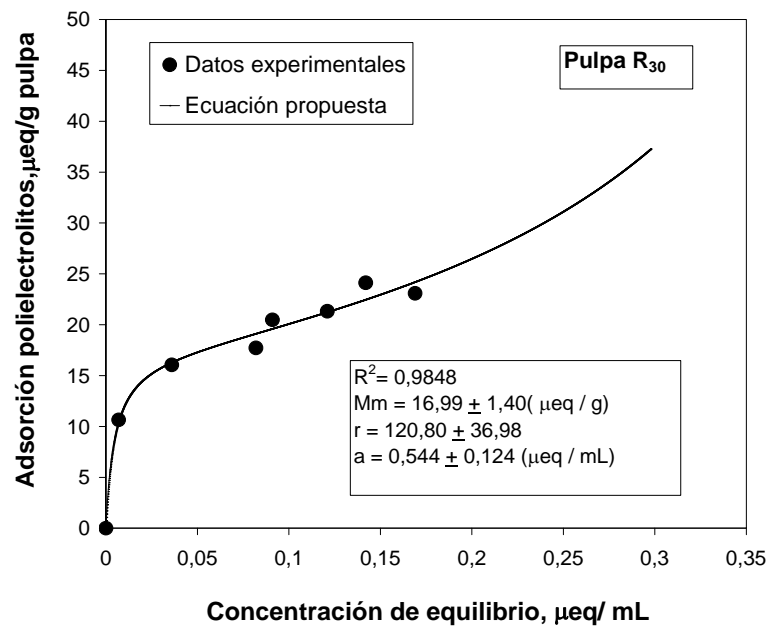


Figura 4.23. Isoterma de adsorción de la Pulpa (R₃₀): Fracción R30 de fibras largas no blanqueadas recicladas. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

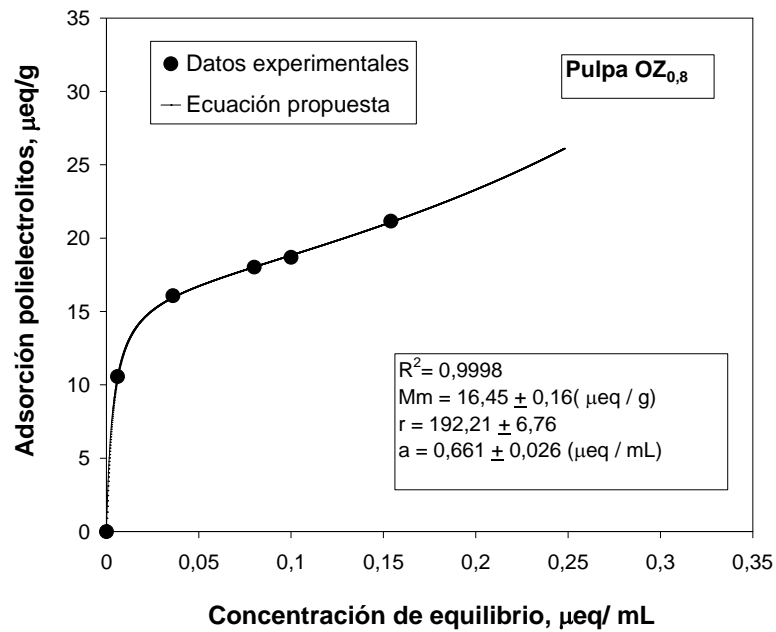


Figura 4.24. Isotherma de adsorción de la Pulpa ($OZ_{0,8}$): Fracción R30 de fibras largas no blanqueadas tratada con 0,8% de ozono a alta consistencia de pulpa. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

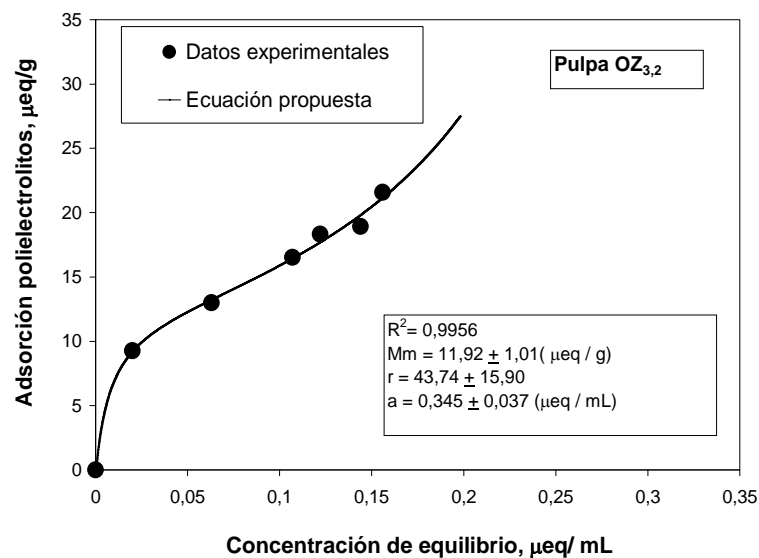


Figura 4.25. Isotherma de adsorción de la Pulpa ($OZ_{3,2}$): Fracción R30 de fibras largas no blanqueadas tratada con 3,2 % de ozono a alta consistencia de pulpa. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

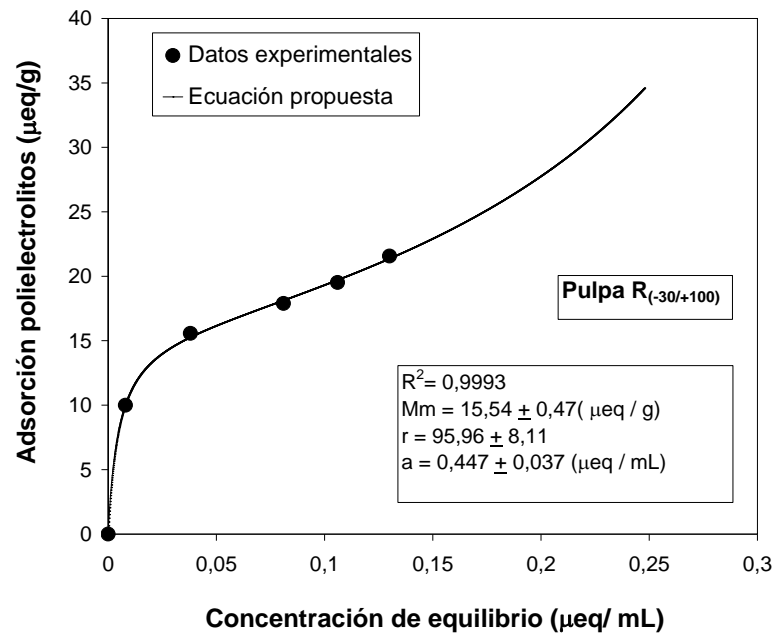


Figura 4.26. Isotherma de adsorción de la Pulpa (**R_(-30/+100)**): Fracción R(-30/+100) de fibras largas no blanqueadas. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

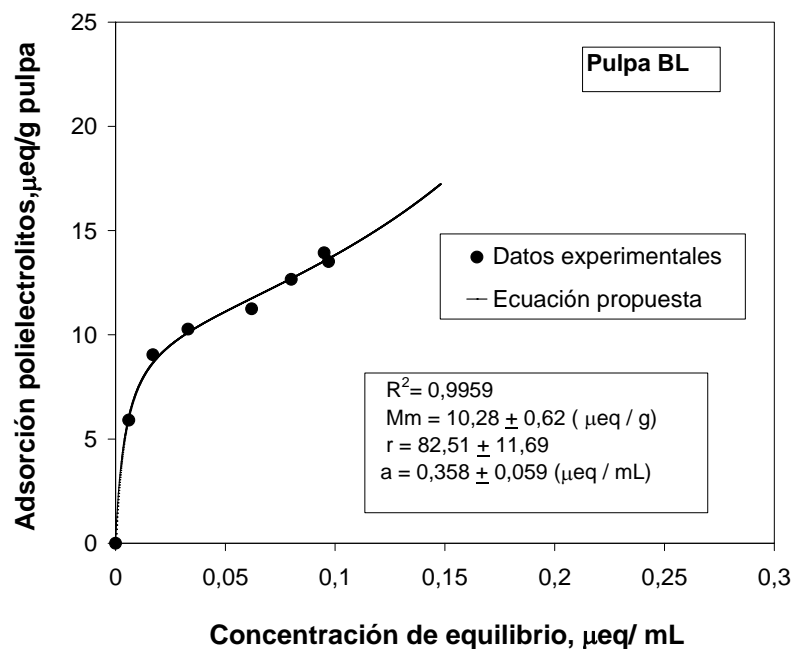


Figura 4.27. Isotherma de adsorción de la Pulpa blanqueada (**BL**): Pulpa completa de fibra larga blanqueada. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

4.8. AJUSTE DE LA ECUACIÓN A ISOTERMAS DE MATERIAL NO POROSO. COMPARACIÓN

Con el objetivo de descartar la posibilidad de que la asíntota no horizontal de las isotermas se deba a que el polielectrolito penetra en los poros de las fibras celulósicas, se analizaron las curvas obtenidas por otros autores y se realizaron nuevas experiencias sobre material no poroso.

Raposo y col. (1998) utilizaron como sustrato vidrio hidrofiliado (donde sólo se modifica la superficie del vidrio (Oliveira 2005) y como polielectrolito *poly(o-methoxyaniline)* (POMA) de $M_w: 3,08 \cdot 10^4$ g/mol a pH 3,0, durante 2 horas y a 25°C. El POMA es un polielectrolito heterodisperso lineal y a pH 3,0 está 50% cargado positivamente.

La **Figura 4.28** muestra la isoterma obtenida por los autores. Se observa un incremento notable cuando la concentración de polímero alcanza niveles mayores a 0,2 g/L. Se ajustó la ecuación propuesta en este capítulo a los valores experimentales. El valor de R^2 indica un buen ajuste.

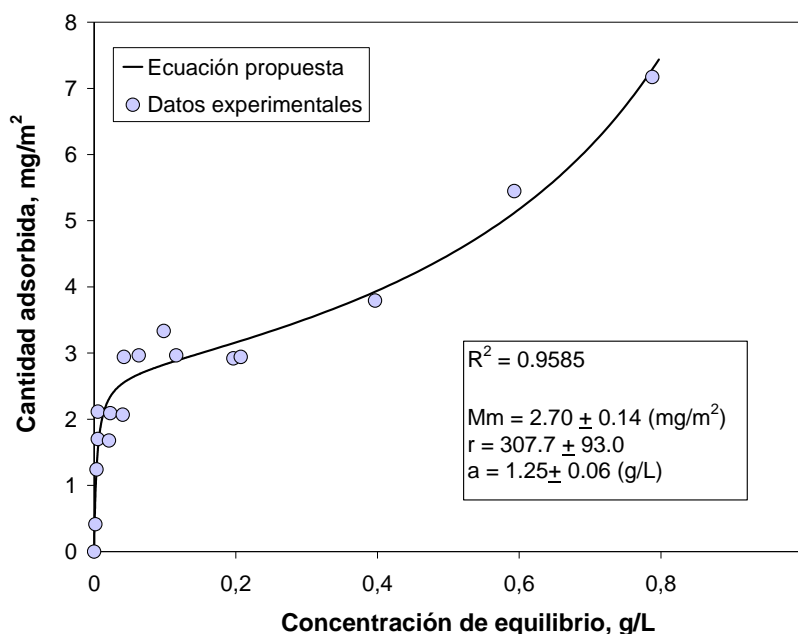


Figura 4.28. Ajuste de la ecuación propuesta (4.20) sobre datos experimentales obtenidos por Raposo y col. (1998) de la adsorción de POMA ($M_w: 3.08 \cdot 10^4$) sobre vidrio hidrofiliado a pH 3,0; 25°C; 2 h.

La **Figura 4.29** muestra las isothermas de adsorción de pDMDAAC sobre fibras de vidrio comercial (diámetro de 10 μm). Las fibras se cortaron para obtener una longitud menor a 4 mm. Se colocaron en una solución de detergente por 6 horas, se lavaron con agua destilada y luego con HCl 1N. Se utilizó el pDMDAAC de $M_w: 4.0 - 5.0 \cdot 10^5$ (solución B de la sección 4.2.1 de este capítulo). Las condiciones de adsorción fueron pH 9,0 por 19 horas en NaCl 0,01N y 25°C. A este pH los grupos Si-OH del vidrio se ionizan en mayor proporción que a pH neutro y sobre ellos se adsorbe el pDMDAAC.

Se agregaron 1,5g de fibras de vidrio a 100 mL de solución del polímero. Fue necesario agregar gotas de NaOH 0,02N para mantener controlado el pH. Se ajustó la isoterma experimental con la ecuación propuesta. Se obtuvo un coeficiente de correlación aceptable. Este resultado refuerza la hipótesis principal de la aproximación: Una vez que se alcanza la adsorción estequiométrica, el aumento en la concentración de polímero produce un incremento en la isoterma hacia una adsorción no estequiométrica que puede ser atribuida a los cambios conformacionales del polímero de forma plana a forma de *loops* y colas.

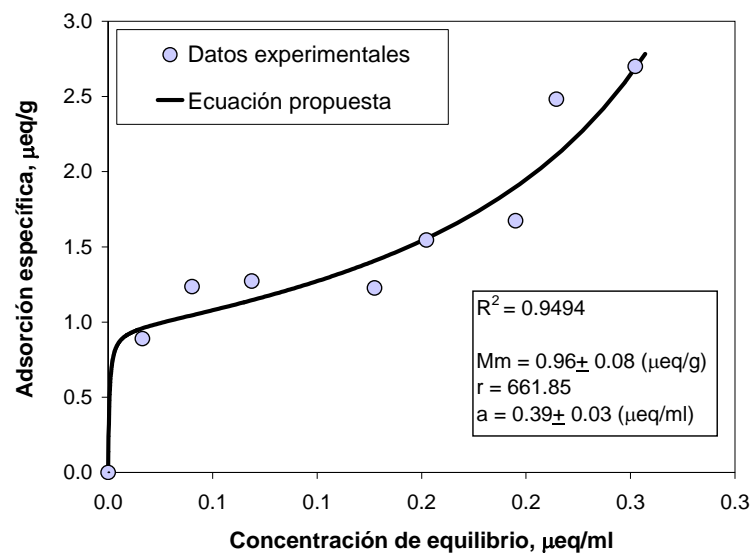


Figura 4.29. Ajuste de la ecuación propuesta sobre datos experimentales obtenidos de la adsorción de pDMDAAC ($M_w: 4,0 - 5,0 \cdot 10^5$) sobre fibra de vidrio comercial a pH 9,0; 25°C; 19 h.

4.9. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE B

El análisis de las isothermas de adsorción desarrollado en esta Parte B considera la adsorción estequiométrica compitiendo con la adsorción parcial que tiene lugar cuando el polímero a altas concentraciones se adsorbe formando *loops* y colas. Sobre la base de diferentes supuestos iniciales, la expresión final es análoga a la ecuación de B.E.T.

La ecuación ofrece un criterio uniforme para analizar las isothermas de adsorción mejorando así el procedimiento utilizado para determinar la carga superficial de las fibras celulósicas.

Su aplicación elimina la necesidad de elegir empíricamente los puntos experimentales de la isoterma porque todos son utilizados por la ecuación de ajuste propuesta.

La ecuación muestra un excelente ajuste para las isothermas obtenidas de la literatura y las obtenidas en este trabajo de Tesis.

El parámetro “Mm” de la ecuación está relacionado con la carga superficial, el parámetro “r” está relacionado con la afinidad y el parámetro “a” está relacionado con el límite de concentración de polímero que rodea la superficie de las fibras.

Las isothermas de adsorción experimentales de un polielectrolito lineal de alta densidad de carga y alta masa molar sobre material de vidrio no poroso muestran un comportamiento similar a las isothermas de adsorción sobre las fibras celulósicas porosas, permitiendo verificar que el polielectrolito no penetra en los poros de las fibras celulósicas y que su adsorción es por lo tanto superficial, es decir, sobre los grupos ácidos accesibles.