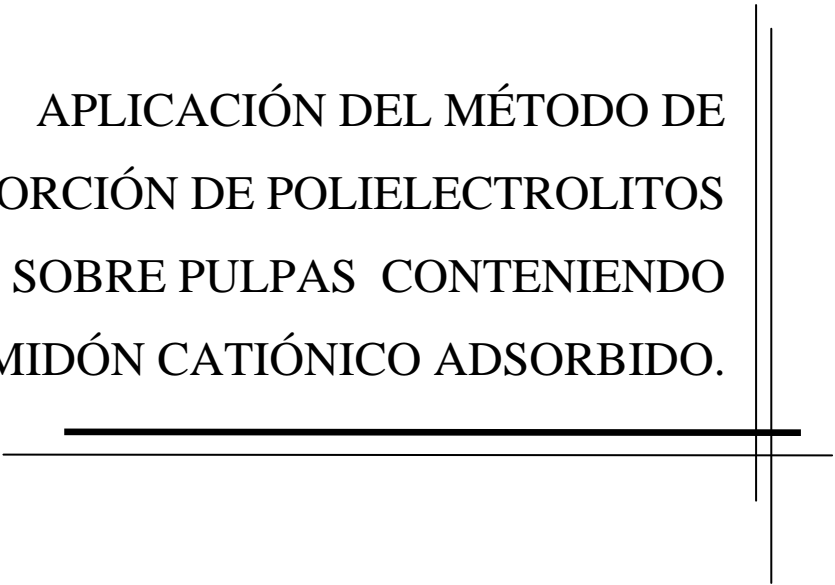


PARTE C

APLICACIÓN DEL MÉTODO DE
ADSORCIÓN DE POLIELECTROLITOS
SOBRE PULPAS CONTENIENDO
ALMIDÓN CATIONICO ADSORBIDO.



En esta Parte C del Capítulo 4 se determina el contenido de grupos ácidos superficiales a la fracción fibrosa de una pulpa kraft no blanqueada reciclada que contiene cantidades crecientes de almidón catiónico adsorbido y secada bajo distintas condiciones de temperatura y tensión de fibras. Se utiliza el método de adsorción de polielectrolitos y se aplica la ecuación de ajuste propuesta en la Parte B de este capítulo. Debido a que el almidón catiónico bloquea los grupos ácidos de las fibras celulósicas, es posible que el método encuentre claras diferencias en el contenido de grupos ácidos superficiales de estas pulpas. Se evalúan también las propiedades papeleras.

4.10. MATERIALES Y MÉTODOS

4.10.1. Preparación de la pulpa de partida

Se partió del mismo papel tapa que el utilizado en el Capítulo 5 (Parte B) de esta Tesis (sección 5.8.1).

El papel se humectó durante 24 h, se desintegró en equipo estándar y se refinó en molino PFI a 4000 vueltas y usando una carga de refino de 1,8 N/mm hasta drenabilidad 650 mL CSF. Se formaron hojas de 470 g/m² y se secaron bajo condiciones estándares de temperatura y humedad (23°C y 50% humedad).

Según necesidad se rehumectaron, desintegraron (2° ciclo) y clasificaron en equipo *Bauer McNett* tomando exclusivamente la fracción fibrosa (R30). Esta fracción constituyó la pulpa de partida a la cual se le realizó un intercambio a su forma ácida como se detalla en la sección 3.1.1. del Capítulo 3.

4.10.2. Acondicionamiento de la pulpa antes de los tratamientos con almidón catiónico

Debido a que la adsorción del almidón catiónico se realizó a pH 8,0, antes de cada tratamiento se llevó la pulpa a ese pH colocándola en NaCl 10^{-3} N y agregando NaOH 1g/L. Se dejó en esas condiciones durante 10 min para permitir el intercambio de los protones por los iones sodio, y cuando fue necesario, se volvió a agregar NaOH para alcanzar nuevamente ese pH. Se espesó, dispersó y se llevó a cabo el tratamiento con almidón catiónico.

4.10.3. Preparación almidón catiónico

Se utilizó almidón de maíz modificado, tipo catiónico, DS: 0,039-0,043, marca FOXHEAD 059600 (*CornProducts International*, Argentina).

Se disolvieron 3 g de almidón en 600 mL de NaCl 10^{-3} N y se gelatinizó térmicamente colocando esta solución en un baño de agua en ebullición durante 30 min y luego se enfrió rápidamente (Hedborg y Lindström, 1993). El almidón se utilizó dentro de las seis horas de preparado.

Para cuantificar el almidón catiónico se recurrió al método fenol/sulfúrico descrito en la sección 3.3.12. del Capítulo 3.

4.10.4. Tratamientos con almidón catiónico

Se colocó la solución de NaCl 10^{-3} N en un baño a $60 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Alcanzada la temperatura se agregó la solución de almidón catiónico (0; 0,8 y 2,0 % almidón / pulpa seca) y se llevó a pH 8,0 con NaOH 1g/L. Se tomó una muestra para determinar por el método fenol/sulfúrico, el contenido de almidón inicial (corregido por la dilución que produce la pulpa húmeda). Luego se agregó la pulpa y se ajustó nuevamente el pH.

La adsorción se realizó con agitación durante 15 min. Finalizada ésta, se enfrió rápidamente, se dejó decantar la pulpa y se tomó un volumen de sobrenadante, el cual se centrifugó por 15 min a 1750 g. Se tomó una muestra para determinar por el método fenol/sulfúrico la cantidad de almidón no adsorbida.

Por otro lado, la pulpa se espesó por centrifugación en bolsa de tela y se colocó nuevamente en el reactor con NaCl 10^{-3} N a pH 8,0 y a temperatura ambiente. La suspensión se agitó durante 5 min para eliminar el posible almidón no adsorbido el cual se determinó también por el método fenol/sulfúrico.

4.10.5. Diseño experimental

El diseño utilizado se muestra en la **Figura 4.30** Las pulpas tratadas con cantidades crecientes de almidón catiónico (0; 0,8 y 2,0% almidón /pulpa seca) se secaron bajo condiciones estándares (con tensión - en forma de hoja; 23°C y 50% humedad) o bajo condiciones más drásticas: sin tensión (secado directo de la pulpa desintegrada), a 60°C y durante 48 h. Una fracción de esta última se secó adicionalmente a 105°C durante 7 h.

Para evaluar el efecto del tratamiento con almidón y el secado, se rehumectaron las distintas pulpas durante 12 h y sobre las pulpas obtenidas se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales, totales, WRV y propiedades papeleras (en hojas estándares de 60 g/m²).

Se determinó por el método fenol/sulfúrico el almidón liberado durante la rehumectación.

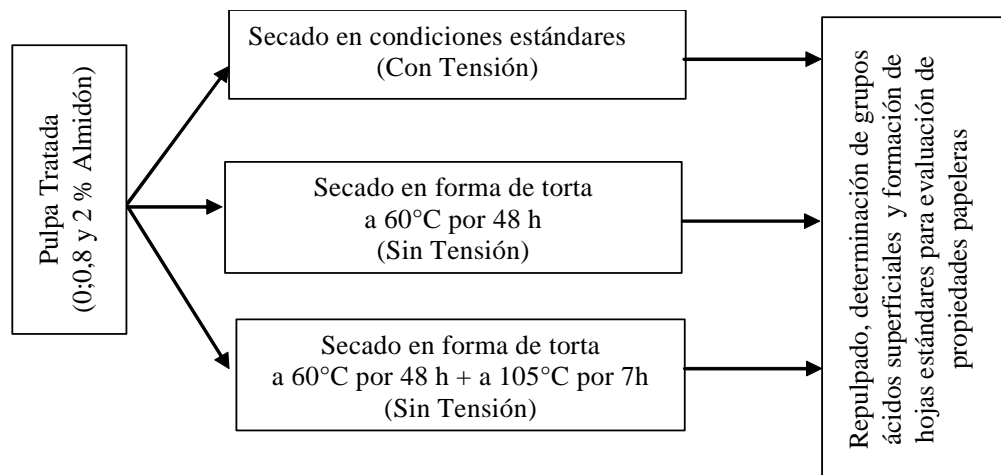


Figura 4.30. Esquema de secado utilizado para las pulpas conteniendo 0; 0,8 y 2,5 % de almidón adsorbido / pulpa seca.

La **Tabla 4.8** muestra cómo se identificaron los distintos tratamientos.

Tabla 4.8. Identificación de los tratamientos.

IDENTIFICACIÓN	Carga de almidón catiónico (%/pulpa seca)	Temperatura y Tiempo de secado	Condiciones de secado
Sin tratar-23-CT	0	23°C-12h	Con Tensión
A ₀ -23-CT	0	23°C-12h	Con Tensión
A _{0,8} -23-CT	0,8		
A _{2,0} -23-CT	2		
A ₀ -60-ST	0	60°C-48h	Sin Tensión
A _{0,8} -60-ST	0,8		
A _{2,0} -60-ST	2		
A ₀ -105-ST	0	60°C-48h + 105-7h	Sin Tensión
A _{0,8} -105-ST	0,8		
A _{2,0} -105-ST	2		

Un esquema del secado bajo tensión (método estándar, es decir, formación de la hoja y secado sin permitir la contracción) y el secado sin tensión (secado directo de la pulpa desintegrada) se muestra en la **Figura 4.31**.

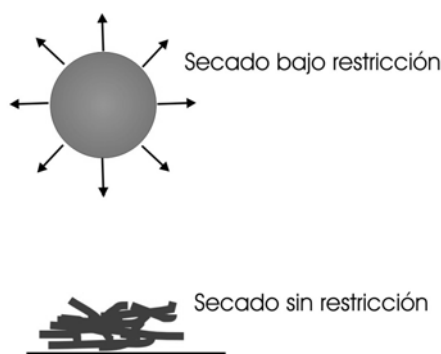


Figura 4.31. Esquema del secado bajo tensión y sin tensión de las fibras celulósicas

Las pulpas tratadas con almidón y luego secadas sin tensión o con tensión fueron rehúmedadas 12 h en una solución a pH 8,0, y desintegradas en desintegrador estándar por 10 min.

Sobre estas pulpas se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales; grupos ácidos totales; WRV y propiedades físico-mecánicas. Se cuantificó la cantidad de almidón desorbido en la preparación de las pulpas para estos ensayos y durante la adsorción del pDMDAAC.

Las metodologías empleadas se detallan en el Capítulo 3.

4.11. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.11.1. Cantidad de almidón catiónico residual luego de su adsorción

La **Tabla 4.9** muestra la cantidad de almidón catiónico adsorbido residual sobre la pulpa teniendo en cuenta los resultados obtenidos de cuantificar por el método fenol/sulfúrico la cantidad de almidón catiónico inicial, final (incluida la etapa de lavado a T ambiente en NaCl 10^{-3} N y pH 8,0) y luego de secarla y rehumectarla durante 12 h a pH 7,0 y en NaCl 10^{-3} N.

Debido a que para acondicionar la pulpa antes de la determinación de grupos ácidos totales, superficiales y WRV se requiere una etapa de lavado ácido a pH=2,0 con HCl, también se determinó el contenido de almidón desorbido en esta etapa.

Para los cálculos siempre se tomó como blanco la pulpa tratada de la misma manera pero sin el agregado de almidón.

Se observa que de la cantidad de almidón inicial agregada: 0,67 % y 2,05 % quedó retenido en la pulpa 0,51 % y 1,02 % respectivamente cuando la pulpa fue secada a 60°C. Se espera que el secado a 105°C y rehumectación así como el lavado ácido sobre la pulpa secada a 105°C eliminen similares cantidades de almidón catiónico adsorbido.

Tabla 4.9. Cantidad de almidón adsorbido final teniendo en cuenta las pérdidas durante el tratamiento con almidón, durante la rehumectación y durante el lavado ácido.

Identificación	Almidón agregado (%/ pulpa seca)	Almidón adsorbido (%/ pulpa seca)	Almidón desorbido por rehumectación (%/ pulpa seca)	Almidón desorbido por lavado ácido (% /pulpa seca)	CANTIDAD ADSORBIDA FINAL (%/ pulpa seca)
A_{0,8}-60-ST	0,67 (s=0,11)	0,63 (s=0,09)	0,045 (s=0,011)	0,076 (s=0,012)	0,51 (s=0,09)
A₂-60-ST	2,05 (s=0,10)	1,22 (s=0,03)	0,041(s=0,001)	0,164 (s=0,003)	1,02 (s=0,03)

(s): desviación estándar del ensayo realizado por triplicado utilizando el método fenol/sulfúrico.

4.11.2. Grupos ácidos superficiales

La **Figura 4.32** muestra las isotermas de adsorción de pDMDAAC sobre las fibras que fueron tratadas con almidón catiónico 0; 0,8 % y 2,0 % (sobre pulpa seca) y secadas a 60°C por 48 h sin tensión. La **Figura 4.33** muestra las isotermas de adsorción de pDMDAAC sobre las fibras tratadas con almidón pero secadas adicionalmente a 105 °C por 7 h. Los resultados muestran

claramente que el almidón catiónico bloqueó y/o redujo la accesibilidad a los grupos ácidos superficiales de las fibras celulósicas.

La **Tabla 4.10** muestra los parámetros de la ecuación de ajuste (4.20). El parámetro M_m relacionado con el contenido de grupos ácidos superficiales disminuyó desde 14,9 $\mu\text{eq/g}$ a 12,8 $\mu\text{eq/g}$ y 9,9 $\mu\text{eq/g}$ cuando se agregaron 0,8 % y 2,0 % de almidón catiónico respectivamente.

También se observa que el secado bajo condiciones más drásticas (105 °C por 7 h) disminuye significativamente el contenido de grupos superficiales indicando que se redujo la accesibilidad de éstos al pDMDAAC.

Laine (1996) determinó que debido al secado, fibras vírgenes *kraft* de coníferas no blanqueadas pierden accesibilidad de su área superficial determinado según su habilidad para adsorber pDMDAAC. Encontró además que estos efectos fueron mayores si la temperatura de secado de las fibras vírgenes es mayor a 105°C.

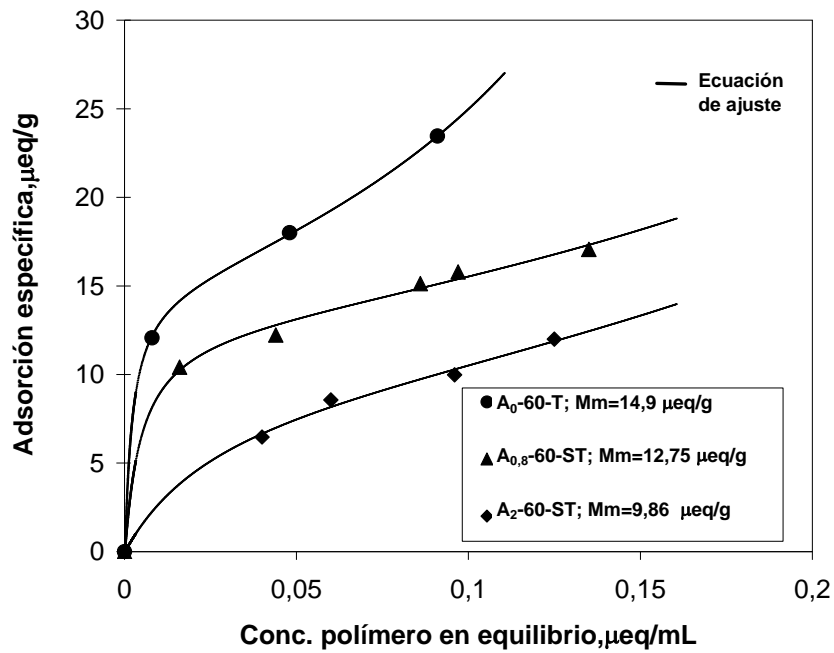


Figura 4.32. Isotermas de adsorción de la pulpa *kraft* no blanqueada a la que se le agregaron 0; 0,8 y 2% de almidón catiónico, se secaron a 60°C por 48 h sin tensión, se humectaron, desintegraron y evaluaron. Ajuste de los puntos experimentales con la ecuación (4.20). Se muestran los valores de Mm: contenido de grupos ácidos superficiales. Se utilizó la solución B de pDMDAAC (sección 4.2.1).

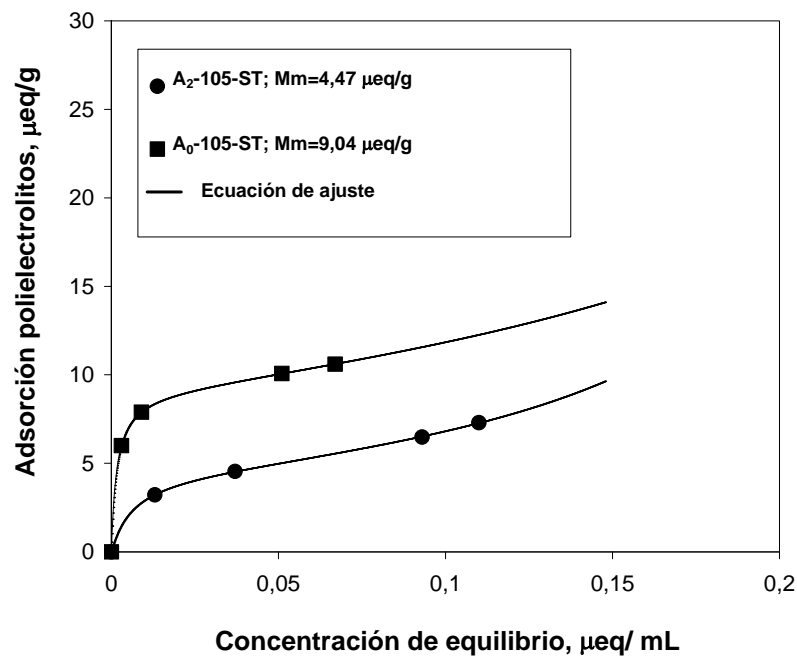


Figura 4.33. Isotermas de adsorción de la pulpa *kraft* no blanqueada a la que se le agregaron 0 y 2% de almidón catiónico, se secaron a 105°C por 7 h sin tensión, se humectaron, desintegraron y evaluaron. Ajuste de los puntos experimentales con la ecuación (4.20). Se muestran los valores de Mm: contenido de grupos ácidos superficiales. Se utilizó la solución B de pDMDAAC (sección 4.2.1).

Tabla 4.10. Parámetros de la ecuación de ajuste de las isotermas de adsorción. Mm: relacionado con la carga superficial de las fibras.

Identificación	Mm ($\mu\text{eq/g}$)	r	a ($\mu\text{eq/mL}$)	R ²
A ₀ -60-ST	14,91 \pm 0,23	112,45 \pm 5,18	0,243 \pm 0,007	0,9998
A _{0,8} -60-ST	12,75 \pm 0,96	101,36 \pm 28,84	0,478 \pm 0,098	0,9968
A ₂ -60-ST	9,86 \pm 0,49	15,97 \pm 5,11	0,441 \pm 0,392	0,9964
A ₀ -105-ST	9,04 \pm 0,02	259,62 \pm 2,10	0,407 \pm 0,027	1,0000
A ₂ -105-ST	4,47 \pm 0,08	43,66 \pm 2,23	0,272 \pm 0,007	0,9999

Se muestran las desviaciones estándares de cada parámetro.

4.11.3. Desorción de almidón catiónico por presencia de pDMDAAC

La **Tabla 4.11** muestra la cantidad de almidón catiónico desorbido durante la adsorción del pDMDAAC tomando como blanco los filtrados luego de la adsorción del pDMDAAC sobre la pulpa A₀-60-ST.

Se encontró que el pDADMAC, a pesar de ser un polielectrolito de alta densidad de carga, sólo desplazó parcialmente al almidón, indicando un fuerte efecto de la inserción no iónica del almidón.

Esto indica que el método de adsorción de polielectrolitos para determinar las cargas superficiales puede ser aplicado incluso para fibras conteniendo almidón. Las **Figuras 4.32 y 4.33** muestran que a pesar de que el almidón catiónico fue desplazado parcialmente a mayor cantidad de almidón presente, menor accesibilidad del pDMDAAC a los grupos ácidos superficiales.

Tabla 4.11. Cantidad de almidón desorbido por la presencia de cantidades crecientes de pDMDAAC en el medio líquido.

Identificación	pDMDAAC agregado (% / pulpa seca)	Almidón catiónico desorbido por el pDMDAAC (% / pulpa seca)
A _{0,8} -60-ST	0,25	0,02
	0,30	0,06
	0,50	0,07
	0,70	0,07
A _{2,0} -60-ST	0,25	0,04
	0,30	0,08
	0,50	0,06
	0,60	0,05

4.12. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE C

El método de adsorción de polielectrolitos permite valorar claramente los efectos del secado con y sin la presencia de almidón catiónico, aspectos que son muy importantes en el análisis de propiedades de fibras recicladas.

La adsorción de almidón catiónico sobre las pulpas reduce la carga superficial de las fibras recicladas.

A pesar de ser un polielectrolito de alta densidad de carga y alta masa molecular, el pDMDAAC sólo desplaza cantidades bajas de almidón adsorbido, indicando un fuerte efecto de la adsorción no iónica del almidón. Esto permite utilizar el método de adsorción de polielectrolitos para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales en este tipo de pulpas.

Sin embargo se debe tener en cuenta que el acondicionamiento de las pulpas para la aplicación del método de adsorción de polielectrolitos, el cual involucra una etapa de lavado ácido, desplaza parte del almidón catiónico adsorbido.

El secado a 60°C y la adsorción de almidón no reducen la actividad iónica total, sin embargo reducen la accesibilidad de los grupos ácidos al polielectrolito, lo cual indica una potencial inactivación de estos grupos en el enlace interfibrilar.

4.13. CONCLUSIONES CAPÍTULO 4

Con respecto a la técnica de titulación coloidal necesaria para construir las isothermas de adsorción se encontró que para obtener resultados más precisos se debe utilizar un espectrofotómetro para detectar el viraje del indicador; trabajar siempre con la misma fuerza iónica; utilizar una alta concentración de indicador, principalmente si hay iones calcio presentes en el medio de titulación; utilizar un surfactante para minimizar las deposiciones del complejo indicador-titulante y diluir las soluciones concentradas del polielectrolito a titular para evitar precipitaciones manteniendo la fuerza iónica del medio.

Con respecto al método de adsorción de polielectrolitos de alta densidad de carga y alta masa molar, se encontró que permite evaluar claramente el efecto del secado con y sin la presencia de almidón catiónico adsorbido; aspectos muy importantes en el reciclado de papeles.

El uso de una ecuación que ajuste estas isothermas experimentales permite obtener resultados más precisos y evaluar las distintas isothermas con un criterio uniforme.