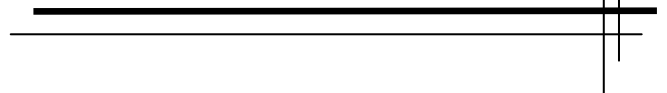


CAPÍTULO 4

DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS



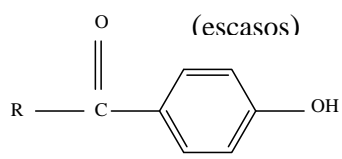
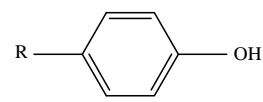
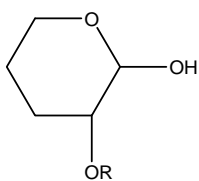
En la Parte A de este Capítulo se discuten y optimizan las condiciones necesarias para determinar la concentración de polielectrolitos utilizando la técnica de titulación coloidal. En la Parte B, empleando esta técnica, se construyen las isothermas de adsorción de polielectrolitos necesarias para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales de las fibras celulósicas. Se propone una ecuación de ajuste que permite analizar las isothermas con un criterio uniforme. En la Parte C se aplica este método optimizado sobre una pulpa conteniendo grupos ácidos superficiales marcadamente diferentes. Esto se logra con el agregado de cantidades crecientes de almidón catiónico y con el secado bajo distintas condiciones de temperatura y de tensión de las fibras.

4.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

4.1.1. Grupos ácidos en la madera

Existen distintos tipos de grupos ionizables en los constituyentes poliméricos de la madera nativa (hemicelulosas, lignina y celulosa) como se muestra en la **Tabla 4.1**. Sin embargo, los grupos carboxílicos y/o sulfónicos son los que se encuentran principalmente ionizados en las pulpas bajo las condiciones de trabajo en la industria papelera y son los que contribuyen a la carga negativa de las fibras (Fors 2000). Los grupos alcohólicos y hemiacetálicos sólo están activos bajo las condiciones de pulpados altamente alcalinos.

Tabla 4.1. Tipo de grupos ácidos presentes en la madera (*extraído de Sjöström 1993*).

| Grupos ácidos | Estructura | pKa (25°C) | Grado de ionización a pH=7 (%) |
|----------------|--|------------|--------------------------------------|
| Carboxílicos | R-CO ₂ H | 4-5 | 99-99,9 |
| | R-CH(OR')CO ₂ H | 3-4 | 99,9-99,99 |
| Fenólicos |  (escasos) | 7-8 | 10-50 |
| |  | 9,5-10,5 | 0,03-0,3 |
| Alcohólicos | R-CH(OH)-R' | 15-17 | 10 ⁻⁸ -10 ⁻⁶ |
| | R-CH(OR')CH(OH)R'' | 13,5-15 | 10 ⁻⁶ -3.10 ⁻⁵ |
| Hemiacetalicos |  | 12-12,5 | 10 ⁻³ -3.10 ⁻⁴ |

R;R';R''= H; grupo alquilo o aril. Ar: aril

La mayoría de los grupos carboxílicos presentes en la madera proviene de los ácidos 4-O-metilglucurónicos de los xilanos. También pueden provenir de las pectinas; de la lignina y de los ácidos grasos y resínicos, pero estas últimas contribuciones son muy bajas.

Como se citó en el Capítulo 2, las maderas de coníferas están constituidas entre un 5-10 % de xilanos (arabinoglucuronoxilanos) los cuales poseen dos grupos ácidos glucurónicos cada diez unidades de xilosas (**Figura 2.4 - Capítulo 2**).

Por otro lado, las maderas de latifoliadas están constituidas entre un 10-15% de xilanos (glucuronoxilanos) los cuales sólo poseen un grupo ácido glucurónico cada diez unidades de xilosas. Sin embargo, el resultado global es que las fibras de latifoliadas presentan mayor cantidad de grupos ácidos glucurónicos respecto a las coníferas.

Sjöström (1989) y Buchert y col. (1995) mostraron que en la madera, estos grupos ácidos están localizados principalmente en regiones inaccesibles de la pared celular o están bloqueados en forma de ésteres o lactonas. Durante el pulpado y blanqueo éstos se hidrolizan y además se forman nuevos grupos ácidos. Sin embargo, la cantidad total de carga decrece a medida que transcurre la digestión a consecuencia de la pérdida de hemicelulosas y de la parcial remoción de los ácidos glucurónicos.

Sjöström (1989) determinó el contenido de grupos ácidos en el *Pinus sylvestris* y encontró que, de los 150 μeq presentes en un gramo de madera, 80 μeq provienen de los grupos ácidos metilglucurónicos y sólo 50 μeq son accesibles al intercambio iónico. Luego del pulpado, (contenido de lignina residual 3%), el contenido total de grupos ácidos se reduce a 85 $\mu\text{eq/g}$ pulpa, y todos son accesibles al intercambio iónico.

4.1.2. Grupos ácidos totales en pulpas

Durante el pulpado *kraft* una parte importante de los ácidos 4-O-metilglucurónicos (AMeGlc) presente en los xilanos se transforma a ácidos hexenurónicos (AHex) según la reacción indicada en la **Figura 4.1**; y otra fracción se elimina por hidrólisis alcalina de los enlaces glicosídicos que los mantienen unidos a las xilosas.

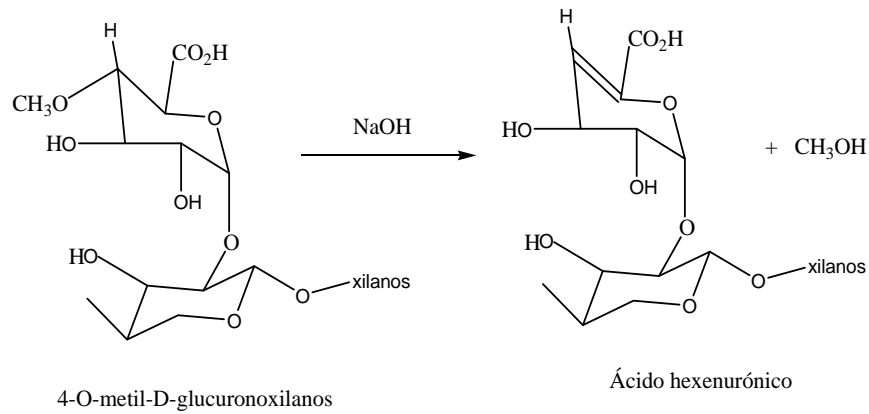


Figura 4.1. Formación de ácidos hexenurónicos y metanol a partir del ácido glucurónico.

La **Figura 4.2** muestra la evolución del contenido de grupos ácidos y arabinosa presentes en los xilanos. Se observa que al final del pulpado *kraft*, los principales ácidos remanentes en los xilanos son los ácidos hexenurónicos.

Como nuevos grupos ácidos carboxílicos deben considerarse también los provenientes de la reacción de *peeling* que se detiene al formarse principalmente ácido glucoisosacarínico en el extremo de la cadena de carbohidratos (Laine y col. 1996).

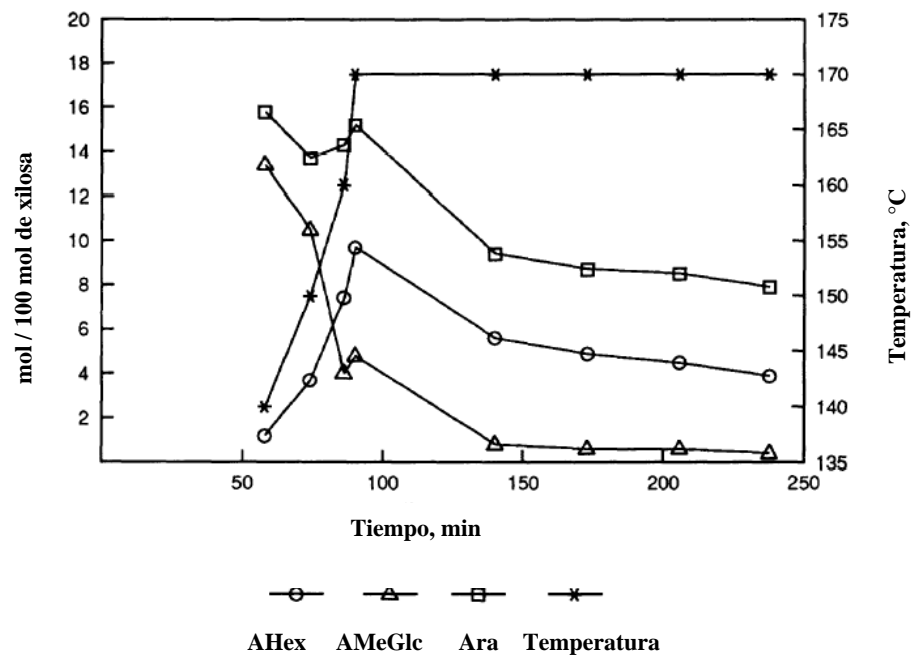


Figura 4.2. Modificación del contenido de ácidos 4-O-metilglucurónicos (AMeGlc); ácidos hexenurónicos (AHex) y arabinosa (Ara) presentes en los xilanos accesibles a la degradación enzimática, y medidos también por $^1\text{H-NMR}$ en función del tiempo de digestión *kraft* (extraído de Fors 2000).

La lignina también aporta grupos ácidos que pueden diferenciarse de los provenientes de carbohidratos.

Laine y col. (1996) a través de titulaciones potenciométricas, encontraron que en las pulpas *kraft* no blanqueadas de coníferas (número *kappa* 18-57) se pueden identificar dos tipos de grupos ácidos: los grupos ácidos carboxílicos de los carbohidratos que contienen una constante de disociación de $pK_1 \approx 3,4$ y los grupos carboxílicos provenientes de la lignina con una constante de disociación de $pK_2 \approx 5,5$. La cantidad relativa de los ácidos más débiles en pulpas de coníferas es de 10% respecto a un contenido total de 85 $\mu\text{eq/g}$ de pulpa.

En conclusión, en una pulpa *kraft* no blanqueada habrá grupos ácidos provenientes de: ácidos urónicos; ácidos glucoisosacarínicos y ácidos de la lignina.

4.1.3. Grupos ácidos superficiales en pulpas

Stenius y Laine (1994) a través de titulación polielectrolítica y por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS o ESCA *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) encontraron que, al igual que el contenido total de grupos ácidos en la pared celular, en la superficie de las fibras no blanqueadas se pueden identificar dos tipos de grupos ácidos con $pK=3,6$ y $pK=5,7$. La cantidad de grupos ácidos del segundo tipo se correlacionó bien con la cantidad de lignina residual en la superficie de las fibras.

Laine y col. (1996) utilizando una pulpa *kraft* no blanqueada de conífera (número *kappa* 25,9) determinaron la cantidad de grupos ácidos totales a través de titulación polielectrolítica y potenciométrica y la cantidad de grupos ácidos superficiales utilizando enzimas xilanasas. Encontraron que el contenido promedio de grupos ácidos de los xilanos en la pared de las fibras de coníferas es mayor que el contenido de estos grupos en la superficie. Para las fibras de latifoliadas encontraron lo contrario.

4.1.4. Función favorable de los grupos ácidos

Los grupos ácidos carboxílicos presentan un importante rol en el proceso de hinchamiento (*swelling*) de las fibras, el cual es favorable para aumentar la flexibilidad de las fibras, el área del enlace entre ellas y consecuentemente las propiedades físicas del papel, principalmente su resistencia (Scallan 1983).

Los grupos ácidos también tienen efecto favorable para la adsorción de los aditivos poliméricos catiónicos utilizados en la industria del papel.

Los grupos aniónicos que están localizados sobre la superficie de las fibras contribuyen a la resistencia específica de enlace interfibrilar. A través de la carboximetilación selectiva de la superficie de fibras largas *kraft* blanqueadas, Barzyk y col. (1997) y Fors (2000) mostraron que se puede mejorar la resistencia específica de enlace de las fibras.

Sin embargo, Fors (2000) en su trabajo cita a varios autores (Busker y Cronin 1982) quienes señalaron efectos desfavorables de altas cantidades de grupos ácidos totales para la eliminación de agua durante la formación de la hoja y prensado.

4.1.5. Fenómeno de hinchamiento (*swelling*) de las fibras por presencia de grupos ácidos

Los grupos ácidos que se encuentran fijados en la pared celular y los contraiones, participan en el hinchamiento de las fibras celulósicas.

Scallan y Tigerstrom (1992), utilizando la Teoría del Equilibrio de Donnan, explican este fenómeno considerando a la pared celular como si fuera una “membrana semipermeable” donde se encuentran fijados los grupos ácidos en equilibrio con su contraión. Si la concentración de cationes dentro de la pared celular es mayor que la concentración de cationes en el seno de la solución se induce una presión osmótica.

La pared absorberá agua hasta que la presión osmótica se iguale a la presión dada por la restricción mecánica de la pared.

Así, la capacidad de absorción de agua de las fibras se favorece por el número de sitios aniónicos y se desfavorece por la concentración de cationes en la solución.

Lindström y Carlsson (1982) mostraron claramente el efecto negativo de la fuerza iónica en el medio externo sobre el hinchamiento.

Scallan y Grignon (1979) encontraron que a mayor carga del catión (contraión), menor es la capacidad de absorción de agua y por lo tanto, son menores las propiedades de resistencia del papel.

Por lo tanto, para la determinación de las propiedades de la pulpa y el papel se debe tener especial cuidado en la forma iónica en que se encuentran los grupos ácidos de la pulpa y la fuerza iónica del medio.

4.1.6 Método de adsorción polielectrolítica para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales

Para determinar el contenido de grupos ácidos de las fibras celulósicas se puede utilizar el método de la adsorción de polielectrolitos (Wågberg y col. 1989; Fors 2000). Éste consiste en poner en contacto muestras de la pulpa a evaluar con soluciones de un polielectrolito catiónico lineal como el pDMDAAC (cloruro de polidimetildialilamonio) a concentraciones crecientes. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, se separan las fibras por filtración. Conociendo la cantidad de pDMDAAC inicial agregada y la cantidad remanente en la solución (determinada mediante titulación coloidal como se detalla en la sección 4.1.8), se puede determinar la cantidad de pDMDAAC adsorbida.

La concentración de este polielectrolito también se puede determinar a través de análisis ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) como lo hizo Fors (2000). De todas maneras, se debe construir la isoterma de adsorción para poder determinar la carga superficial de las fibras.

Una vez determinada la cantidad de pDMDAAC adsorbido se construye una isoterma (adsorción específica vs. concentración del polielectrolito en equilibrio) que permite estimar la carga superficial de las fibras mediante la extrapolación hacia el cero de concentración de la fracción lineal de la isoterma de adsorción (**Figura 4.3**). El valor donde cruza al eje de las ordenadas se toma como una estimación de la carga superficial.

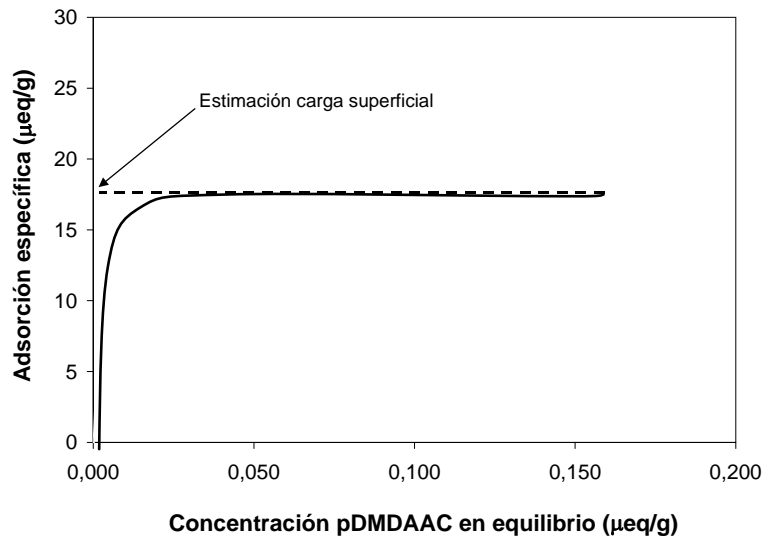


Figura 4.3. Isotherma de adsorción teórica. Estimación de la carga superficial por extrapolación de la asíntota horizontal hacia el cero de concentración de pDMAAC en equilibrio en el medio líquido.

En las isothermas experimentales típicas (**Figura 4.4**) se observa que no siempre existe alta afinidad del polielectrolito hacia las fibras y que la curva se aproxima a una asíntota no horizontal, haciéndose más difícil la extrapolación a cero de concentración en el medio líquido y la determinación de la carga superficial. Más difícil aún es trazar una recta cuando se encuentra una inflexión a altas concentraciones del polímero en el medio líquido.

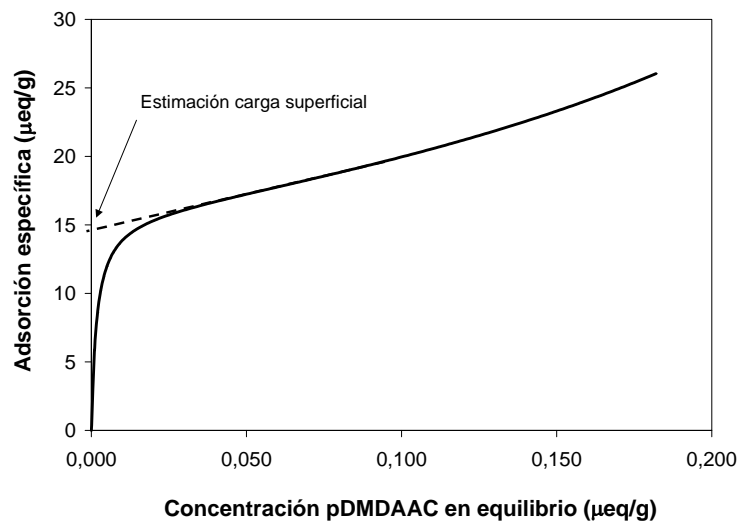


Figura 4.4. Comportamiento experimental típico de las isothermas de adsorción. Estimación de la carga superficial por extrapolación de la asíntota hacia el cero de concentración de pDMAAC en equilibrio en el medio líquido.

Hesselink (1977) adjudica este comportamiento de la isoterma a que al incrementar la concentración del polielectrolito en el medio, la cantidad que se adsorbe en forma plana (estequiométrica) comienza a disminuir y a aumentar la cantidad adsorbida en forma de *loops* y colas (**Figura 4.5**). Este autor hace referencia a que por elipsometría se puede determinar el aumento de espesor de la capa de polímero adsorbido. Identificó esta situación como “*swelling of the loop layer*” (hinchamiento de la capa de *loops*).

Así, este aumento de espesor implica una adsorción no estequiométrica.

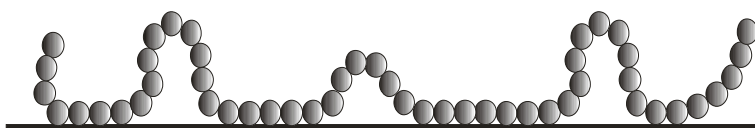


Figura 4.5. Conformación hipotética de un polímero adsorbido sobre una superficie sólida.

Laine y col. (1997) asignaron al aumento en las isotermas se debe a cambios conformacionales del polielectrolito.

Fors (2000) adoptó el concepto de la capa de *loops* para justificar la extrapolación de la fracción no horizontal de la isoterma hacia el cero de concentración para determinar la carga superficial.

Esta forma de adsorción de los polielectrolitos también fue observada por Wågberg (2000). A través de medidas indirectas, basadas en la unión de partículas aniónicas sobre las fibras celulósicas que inicialmente fueron saturadas con diferentes grados de polielectrolitos catiónicos encontraron que cuando las fibras se saturan, las partículas comienzan a adsorberse, indicado que una gran fracción de estos polielectrolitos se adsorben en forma de *loops* y colas.

De lo expuesto, entendemos que es fundamental contar con un método de análisis de las isotermas de adsorción experimentales que permita: a) determinar el contenido de grupos ácidos superficiales de una manera simple y precisa a partir de estas isotermas de adsorción y b) que permita analizar las distintas isotermas con un criterio uniforme.

En este Capítulo de la Tesis se desarrolla una ecuación simple de utilidad para determinar los grupos ácidos superficiales presentes en las fibras celulósicas a partir de las isotermas de adsorción. Se propone una ecuación que se resuelve matemáticamente como la clásica Teoría de la

isoterma de BET (Brunauer y col. 1938). La ecuación considera la posibilidad de la adsorción estequiométrica así como la adsorción parcial con formación de *loops* y colas.

4.1.6.1. Consideraciones teóricas de la adsorción polielectrolítica.

El método de adsorción de polielectrolitos además de informar el contenido de grupos ácidos superficiales, determina la accesibilidad de éstos que en cierta manera es lo que más interesa en relación a su participación del enlace entre las fibras (Stenius y Vuorinen, 1999).

Wågberg y col. (1989) sugirieron que la carga superficial determinada de este modo no se debe interpretar directamente como la carga en la superficie externa de las fibras. Sin embargo, considerando las diferencias entre la carga total en la pared de las fibras y la carga a partir de la adsorción de un polielectrolito de alta masa molecular, la última puede ser tomada como una medida de las cargas que están expuestas externamente hacia la solución. Además, estos autores expresan que modificando la masa molecular del polímero se puede determinar la carga de las fibras celulósicas a distintos niveles estructurales.

Un polielectrolito muy utilizado es el pDMDAAC (cloruro de polidimetildialilamonio) de masa molecular alta (mayor a $M_w: 3 \cdot 10^6$) y alta densidad de carga (6,19 meq/g). Este polielectrolito se adsorbe principalmente en la superficie externa y en los macroporos de las fibras celulósicas sin penetrar a los microporos (4 nm) (van de Ven 2000).

Este tipo de polielectrolito a bajas concentraciones se adsorbe estequiométricamente.

A través de medidas de conductividad, Wågberg y col. (1987) cuantificaron los iones bromuro liberados luego de la adsorción de un polímero catiónico lineal de alta densidad de carga y baja masa molecular. Encontraron que a bajas concentraciones del polímero en el medio la adsorción, ésta es estequiométrica (1:1), sin embargo, cuando las superficies de las fibras comienzan a saturarse, la adsorción resulta mayor que la estequiométrica.

Wågberg y Hägglund (2001) compararon el radio de giro de tres pDMDAAC de distintas masas molares (determinados en 1,0 N NaCl) con el tamaño de poro máximo que puede tener una fibra blanqueada según Stone y Scallan (1968) que es de 30 nm. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.2**. Concluyeron que el pDMDAAC de masa molecular alta no entra en los poros mientras

que los otros dos sí. Sin embargo resaltaron que es posible que bajo las condiciones de trabajo más usuales (NaCl 0,01N) el pDMDAAC de masa molecular media tampoco ingrese a los poros de las fibras ya que a esa fuerza iónica se encuentran más extendidos y por lo tanto su radio de giro es mayor.

Tabla 4.2. Radio de giro del pDMDAAC en función de su masa molecular determinado en NaCl 1 M (*extraído de Wågberg y Hägglund 2001*)

| Masa molecular del polímero | Masa Molecular (Mw) | Radio de giro (nm) (1N) |
|-----------------------------|---------------------|-------------------------|
| Baja | $8,75 \cdot 10^3$ | 8,6 |
| Media | $4,8 \cdot 10^4$ | 16,6 |
| Alta | $1,2 \cdot 10^6$ | 72,2 |

Por lo expuesto se observa que para determinar los grupos ácidos superficiales, o más expuestos, es necesario el uso de un polielectrolito lineal de alta masa molar y de alta densidad de carga para que no ingrese a los microporos de las fibras. Su adsorción será estequiométrica al menos a bajas concentraciones.

4.1.6.2. Análisis de la fuerza iónica y el pH

Las condiciones del medio líquido donde se lleva a cabo la adsorción: fuerza iónica y pH son de gran importancia debido a que influyen sobre las características del polielectrolito y de la superficie, y por lo tanto sobre el nivel de adsorción.

Debido a que las cargas del mismo signo del polielectrolito se repelen, una alta densidad de carga y alta masa molecular hacen que el polímero se encuentre totalmente extendido cuando está disuelto en agua destilada. Cuando aumenta la fuerza iónica del medio, el polielectrolito se torna más flexible y puede acceder más fácilmente a los grupos ácidos localizados sobre las fibras celulósicas y así adsorberse estequiométricamente a bajas concentraciones.

La **Figura 4.6** muestra una representación de los casos extremos de las conformaciones que adquiere un polielectrolito de baja densidad de carga y en un medio con alta fuerza iónica (I) y un polielectrolito de alta densidad de carga y en un medio de baja fuerza iónica (II).

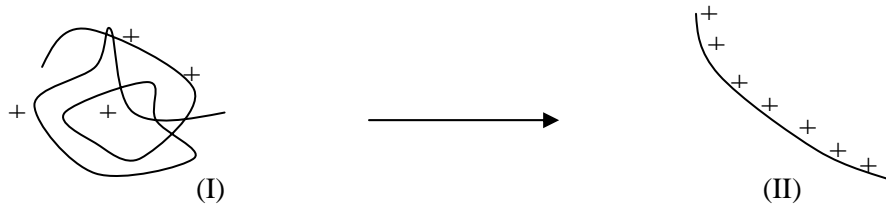


Figura 4.6. Conformación enrollada (I) para un polielectrolito de baja densidad de carga y en un medio con alta fuerza iónica, y conformación extendida (II) para un polielectrolito de alta densidad de carga y baja fuerza iónica.

Este cambio de conformación con la fuerza iónica explica los resultados de Wågberg y Hägglund (2001) quienes utilizando pDMDAAC de $M_w: 4,8 \cdot 10^4$ y de $M_w: 1,2 \cdot 10^6$ sobre pulpas *kraft* blanqueadas encontraron que cuando la fuerza iónica del medio crece de 0 a 10^{-3} N la cantidad de polielectrolito adsorbido aumenta porque disminuye el tamaño de la molécula del polímero o porque la interacción entre las moléculas del polielectrolito ya adsorbidas disminuye.

Por otro lado, si la fuerza iónica es muy alta ($\text{NaCl} > 0,1\text{N}$ o el $\text{pH} > 13,0$) la cantidad adsorbida comienza a disminuir debido a que los contraiones rodean las cargas de pDMDAAC o “apantallan” (*screening*) tanto las cargas del pDMDAAC como las cargas de la superficie reduciendo su adsorción (van de Ven 2000).

De lo anterior surge que existe un rango óptimo de trabajo ($\text{NaCl } 10^{-3} - 10^{-1}\text{N}$) para los polielectrolitos de alta densidad de carga y alta masa molar.

En relación al pH, van de Ven (2000) encontró que en el rango entre 4,0-8,0 sólo hay un pequeño aumento en la cantidad de pDMDAAC adsorbido sobre fibras *kraft* blanqueadas debido al aumento en la carga superficial de las fibras celulósicas. Por encima de pH 10,0 hasta pH 13,0 este aumento es más marcado debido a que las cargas del pDMDAAC se apantallan sólo parcialmente disminuyendo la repulsión entre ellas (en el rango de pH 4,0-13,0 la fuerza iónica aumenta de 10^{-4}N a 10^{-1}N). A pH mayor a 13, la cantidad de pDMDAAC adsorbido disminuye.

4.1.6.3. Análisis del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio

La cinética de adsorción se ha estudiado profundamente debido a que es de interés para la aplicación industrial de los polielectrolitos en la sección húmeda de la máquina papelera.

Generalmente se busca que la velocidad de adsorción de los polielectrolitos a las fibras celulósicas sea lo más rápida posible.

Cuando se trabaja con polímeros de alta masa molecular, para explicar la cinética de adsorción se deben tener en cuenta dos procesos: el de adsorción y el de reconformación.

Falk y col (1989) mostraron que los polielectrolitos se adsorben sobre las fibras como se encuentran en solución, y con el tiempo se reconforman para alcanzar la configuración de equilibrio. Estos autores encontraron que para una poliacrilamida catiónica de alta masa molecular el tiempo de adsorción es menor a 1 seg y el de reconformación puede durar 60 seg.

Sin embargo, para otros polielectrolitos de alta masa molecular, como la polietilenimina el tiempo de reconformación puede ser mucho mayor Wågberg y Hägglund (2001).

De lo expuesto se observa que es importante para lograr una buena adsorción de los polielectrolitos y para que el método sea repetitivo, trabajar siempre a la misma fuerza iónica y al mismo pH.

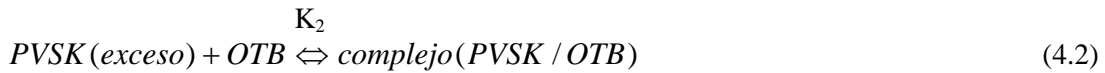
Como condiciones de trabajo, para llevar a cabo la adsorción, se optó por utilizar una concentración de NaCl de 10^{-2} N y pH 5,0-6,0 y se determinó la cinética de adsorción de los polielectrolitos utilizados.

4.1.7. Método de titulación coloidal

4.1.7.1. Consideraciones teóricas de la titulación coloidal

La titulación coloidal directa consiste en determinar la concentración de un polielectrolito catiónico en presencia de un indicador positivo con un titulante de carga opuesta. El método se basa en que la reacción de formación del complejo entre dos polielectrolitos de alta densidad de carga y opuesta es generalmente estequiométrica (1:1). Cuando existe exceso de titulante negativo, éste se acompleja con el indicador (+), el cual vira de color. Los polielectrolitos positivos pueden ser determinados directamente y los polielectrolitos negativos (como las fibras celulósicas) por titulación indirecta, luego de agregar un exceso de una cantidad conocida de un polielectrolito positivo.

Los equilibrios que tienen lugar durante la titulación polielectrolítica se muestran a continuación:



Donde $K_1 \gg \gg K_2$

En el punto final de titulación, el color del indicador azul de o-toluidina vira de azul a violeta en presencia de un mínimo exceso de PVSK (Winter y col. 1986). Sin embargo, Rice y Roeraade (2003) encontraron que el viraje del color ocurría cuando una cierta cantidad no precisada de indicador se acomplejaba con el PVSK y no con la primer gota del titulante en exceso, haciendo menos exacta la determinación del punto de equivalencia.

Otros autores mostraron también que el viraje del indicador dependía de la densidad de carga del polielectrolito catiónico (Kam y Gregory, 1999) así como de la fuerza iónica del medio (Kam y Gregory 1999, Sjödin y Ödberg 1996).

Algunos aspectos experimentales como la detección del punto final de titulación no están suficientemente esclarecidos y también se estudian en la Parte A de este Capítulo con más detalles.

Dado que las fibras celulósicas son polielectrolitos negativos, esta técnica se aplica con éxito para la caracterización de aguas residuales y para determinar la cantidad de agentes poliméricos catiónicos que se debe agregar a la pulpa antes de la formación del papel (agentes de retención, agentes de resistencia en húmedo o en seco, etc).

4.1.8. Grupos ácidos superficiales en fibras con almidón catiónico adsorbido.

El almidón catiónico es uno de los agentes de resistencia en seco más utilizados en la industria papelera. Además, puede actuar mejorando la retención de finos y como agente de drenaje. Se utiliza tanto en pulpas blancas como no blanqueadas, y también en la producción de papel tapa y onda a partir de fibras recicladas.

La adsorción de almidón catiónico sobre las pulpas se produce debido a fuerzas electrostáticas entre los grupos carboxilos de las fibras celulósicas y los iones catiónicos del almidón (proceso que gobierna la adsorción) y también debido a fuerzas del tipo puente de hidrógeno y van der Waals (Hedborg 1992).

El método de adsorción de polielectrolitos se puede utilizar para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales de las fibras con distinta cantidad de almidón catiónico adsorbido.

En la Parte C de este capítulo se construyen las isothermas de adsorción de pulpas conteniendo cantidades crecientes de almidón catiónico adsorbido y se ajustan con la ecuación propuesta en la Parte B de este mismo capítulo.

Se estudian algunas consecuencias de la presencia de almidón catiónico adsorbido sobre las fibras celulósicas en lo que respecta al contenido de grupos ácidos superficiales y la capacidad de enlace.

4.1.8.1. Condiciones óptimas para la adsorción de almidón catiónico

Para lograr un buen desarrollo de propiedades paperas y evitar un aumento en la carga orgánica de los efluentes, el almidón catiónico se debe adsorber apropiadamente. Bajo un ambiente químico adecuado y utilizando cargas de almidón catiónico del 1 % o 2 % (que son las que se emplean generalmente en la industria papelera) las fibras retienen prácticamente un 100% del almidón catiónico adicionado (Marton y Marton 1976).

Hedborg (1992) al evaluar los efectos del pH y la concentración de electrolitos en la adsorción de almidón catiónico sobre pulpas *kraft* de pino blanqueadas, mostraron que a mayores valores de pH y de concentración de electrolitos, se adsorbían mayores cantidades de almidón

catiónico. Sin embargo, encontraron también que si la fuerza iónica del medio era muy alta (mayor a 0,01N NaCl) la cantidad adsorbida disminuía. Esto coincide con lo mencionado para polielectrolitos catiónicos de alta densidad de carga (sección 4.1.6.2).

Por otro lado, Nedelcheva y Stoilkov (1978) determinaron cómo influye la temperatura en la adsorción de almidón catiónico sobre pulpas *kraft* no blanqueadas, encontrando que la cantidad de almidón catiónico adsorbida se incrementaba a altas temperaturas debido a cambios estructurales del almidón en solución y a la menor hidratación de estas estructuras.

Otra variable en la operación de adición de almidón es el tiempo necesario para alcanzar su adsorción completa. Moeller (1966) encontró que la máxima retención de almidón catiónico se produce luego de 15 min de mezclado, y que el 90% de la retención ocurre casi instantáneamente. Este período de tiempo fue posteriormente adoptado por otros autores (Hedborg y Lindström 1993).

En base a las referencias bibliográficas citadas, y teniendo en cuenta que el almidón catiónico utilizado tiene un grado de sustitución bajo, se seleccionaron como condiciones de trabajo pH 8,0 y concentración de NaCl 10^{-3} N (una mayor fuerza iónica reduciría el efecto de los grupos ácidos del almidón); Temperatura 60°C y 15 min de adsorción bajo continua agitación.