



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

**MEJORA DE PROPIEDADES PAPELERAS DE PULPAS
CELULÓSICAS LIGNIFICADAS DE RECICLO. APLICACIÓN
DE TRATAMIENTOS OXIDATIVOS ENZIMÁTICOS Y
QUÍMICOS.**

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

Paulina MOCCHIUTTI

Licenciada en Química

2007

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

Co-Director: Dr. Luiz Pereira Ramos – UFPR – Curitiba-Brasil.

Miembros del Jurado:

Dra. M. Cristina Area – UNaM – Misiones.

Dra. Mirtha Maximino – FIQ – Santa Fe.

M.Sc. M. Marta Reboledo – UNMdP – Mar del Plata.

*A mi madre y
A mi padre*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mi director Dr. Miguel Zanuttini y a mi co-director Dr. Luiz Pereira Ramos por darme la posibilidad de realizar este trabajo de investigación en el área de celulosa y papel.

Además, agradezco al Instituto de Tecnología Celulósica de la Facultad de Ingeniería Química por haberme permitido disponer del equipamiento necesario para realizar mis experiencias.

A la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por permitir enriquecer mi formación profesional.

A las siguientes Instituciones por su apoyo económico: ANPCyT a través de los siguientes proyectos: PICT 1999 N°14-06962 y PICTO 2003 N° 13231; CONICET a través del proyecto PIP 5787 y Beca de Doctorado; Fundación Antorchas a través del Subsidio para Completar Doctorado, UNL a través del Proyecto CAI+D 2002 N° 162; SECYT y CAPES (Brasil) por el proyecto de Cooperación Internacional 2004 BR/PA 04-EXIV/034049/04.

Quiero agradecer también a Papel Misionero S.A. por brindarme la materia prima, al Instituto VTT - Finlandia por los envíos de las lacasas y su asistencia, a NALCO Argentina S.R.L. por suministrar las soluciones de PVSK y a CornProduct International (Argentina) por suministrar el almidón catiónico.

Al Dr. Mario Saparrat por brindarme su experiencia y conocimiento en el uso de enzimas lacasas y por su continuo aliento.

A la Dra. Ana María Gennaro, INTEC-Santa Fe, por haberme permitido utilizar el equipo EPR.

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

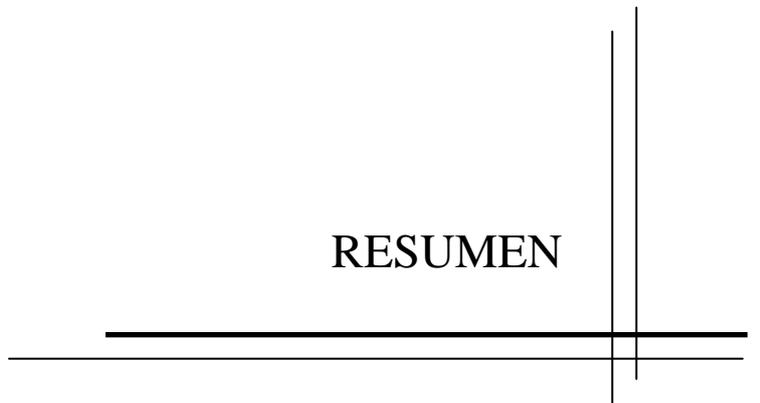
Además agradezco a M. Cristina Inalbon, Belén Invinkelried, Victorio Marzocchi, Miguel Citroni, Emilio Fernandez y a Thiago Da Silva quienes de una manera u otra, colaboraron con mis experiencias en el laboratorio.

Al Personal del ITC, especialmente a M. Claudia Taleb y Ana María Adel.

A mis amigas.

Por último, agradezco a quienes le dan color a mi vida: mi familia, los “Spadillero”, y por supuesto, mi amor, Bruno.

RESUMEN



RESUMEN

En esta Tesis se analiza la aplicación de tratamientos oxidativos enzimáticos y químicos sobre pulpas kraft no blanqueadas recicladas con el objetivo de mejorar sus propiedades papeleras y ampliar sus posibilidades de aplicación.

*Para los tratamientos oxidativos enzimáticos, las pulpas se trataron con el sistema lacasa-mediador (SLM) utilizando lacasas aisladas del hongo *Trametes hirsuta* y 1-hidroxibenzotriazol como mediador. Para los tratamientos oxidativos químicos se utilizó ozono.*

Se encontró que el tratamiento con el SLM sobre la pulpa completa produjo una leve reducción del número kappa en paralelo a un aumento notorio en el coeficiente de absorción de luz que refleja el efecto oxidativo de las enzimas sobre este tipo de pulpas. La drenabilidad aumentó, lo cual es favorable para las pulpas de reciclaje, pero las propiedades de resistencia del papel no se modificaron o disminuyeron, posiblemente debido a que la enzima y el mediador adsorbidos afectaron la capacidad de enlace de las fibras. Se propuso el uso de un surfactante (Tween 20) para la desorción de la enzima y el mediador.

Para el estudio del tratamiento con el SLM sobre la fracción fibrosa exclusivamente se evaluó además el efecto del lavado con Tween 20 y el efecto de un tratamiento alcalino posterior al tratamiento enzimático. En este caso se analizaron detalladamente los efectos químicos de la acción enzimática oxidativa.

Se encontró que hubo una clara reducción del número kappa en paralelo al incremento del coeficiente de absorción de luz y del contenido de grupos carbonilos y ácidos carboxílicos en la lignina. El contenido de lignina insoluble en medio ácido no disminuyó, indicando que la lignina oxidada quedó retenida en las fibras celulósicas.

Así, el aumento en la resistencia a la tracción por acción del SLM sobre la fracción fibrosa exclusivamente puede adjudicarse a que la lignina oxidada favorece el enlace interfibrilar.

El lavado con el surfactante Tween 20 afectó negativamente la resistencia a la tracción de la pulpa tratada con el SLM minimizando la utilidad de este tipo de tensoactivo para recuperar la

enzima. Este efecto negativo se eliminó cuando se aplicó un tratamiento alcalino posterior al tratamiento con Tween 20, indicando que sólo en este caso puede ser conveniente su uso.

Para el estudio del tratamiento con ozono sobre la pulpa completa y sobre la fracción fibrosa exclusivamente se aplicó el Modelo de Page el cual permitió cuantificar la mejora en la capacidad de enlace por la acción del ozono.

El ozono redujo el número kappa y el contenido de lignina insoluble en medio ácido, indicando en este caso que la lignina oxidada es solubilizada.

El tratamiento con bajas cargas de ozono mejoró las propiedades mecánicas de este tipo de pulpas. Sin embargo, la drenabilidad disminuyó; efecto contrario al observado por acción del SLM.

Así, el aumento en la resistencia a la tracción por acción del ozono sobre la pulpa completa o sobre la fracción fibrosa puede adjudicarse a que la delignificación deja más expuestos a los carbohidratos para participar del enlace interfibrilar.

En esta Tesis también se avanzó en el conocimiento de la caracterización superficial de las fibras celulósicas. Se optimizó el método de adsorción de polielectrolitos necesario para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales. Se propuso una ecuación que ajusta las isothermas experimentales y que permitió obtener resultados más precisos.

Este método se aplicó sobre determinadas pulpas tratadas enzimáticamente o con ozono. Se encontró que el método no pudo detectar diferencias en el contenido de grupos ácidos superficiales. Sin embargo, efectos más marcados como los producidos por el secado con y sin la presencia de almidón catiónico adsorbido, donde las diferencias en el contenido de grupos ácidos superficiales son mayores al 4,5 %, se pudieron evaluar claramente.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN GENERAL

| | | |
|------|-----------------------------|---|
| 1. | Introducción General | 2 |
| 1.1. | Objetivos Generales..... | 8 |
| 1.2. | Objetivos Específicos | 8 |

CAPÍTULO 2 - ASPECTOS GENERALES

| | | |
|----------|--|----|
| 2.1. | Aspectos Generales..... | 11 |
| 2.2. | Composición química de las fibras celulósicas de coníferas | 11 |
| 2.2.1. | Celulosa | 11 |
| 2.2.2. | Hemicelulosas..... | 12 |
| 2.2.3. | Lignina..... | 14 |
| 2.2.4. | Extractivos | 16 |
| 2.2.5. | Compuestos inorgánicos..... | 17 |
| 2.3. | Elementos estructurales de las coníferas | 18 |
| 2.4. | Estructura macroscópica de las fibras celulósicas | 19 |
| 2.5. | Pulpado <i>kraft</i> | 21 |
| 2.6. | Composición química y características de las pulpas <i>kraft</i> no blanqueadas..... | 22 |
| 2.7. | Reciclado de papeles..... | 23 |
| 2.7.1. | Rigidización transversal y longitudinal de las fibras por el secado..... | 23 |
| 2.7.2. | Cambios en la morfología de las fibras por secado..... | 26 |
| 2.7.2.1. | Cambios en la superficie de las fibras por secado..... | 28 |
| 2.7.2.2. | Resumen de efectos del secado | 29 |
| 2.8. | Requerimientos del cartón corrugado..... | 30 |
| 2.8.1. | Papel tapa..... | 30 |
| 2.8.2. | Papel onda..... | 30 |
| 2.9. | Validación de la simulación del reciclado real del papel..... | 32 |

CAPÍTULO 3 - MÉTODOS GENERALES

| | | |
|----------|---|----|
| 3.1. | Determinaciones sobre la pulpa..... | 34 |
| 3.1.1. | Lavado de las pulpas..... | 34 |
| 3.1.1.1. | Intercambio de la pulpa a su forma ácida..... | 34 |
| 3.1.1.2. | Intercambio de la pulpa a su forma sodio | 34 |
| 3.1.1.3. | Intercambio de la pulpa a su forma calcio..... | 34 |
| 3.1.2. | Grupos ácidos totales por titulación conductimétrica..... | 35 |
| 3.1.3. | Grupos ácidos superficiales por adsorción polielectrolítica | 37 |
| 3.1.4. | Extractivos | 38 |
| 3.1.5. | Holocelulosa | 38 |
| 3.1.6. | Lignina Klason y lignina soluble..... | 39 |
| 3.1.7. | Aislación y caracterización de la lignina | 39 |
| 3.1.7.1. | Grupos hidroxilos fenólicos | 40 |
| 3.1.7.2. | Grupos ácidos en la lignina..... | 42 |
| 3.1.7.3. | Grupos carbonilos | 43 |
| 3.1.8. | Cenizas..... | 43 |
| 3.1.9. | Valor de retención de agua porcentual. Forma calcio | 44 |
| 3.1.9.1. | WRV de la fracción fibrosa..... | 44 |
| 3.1.9.2. | WRV de la pulpa completa | 45 |
| 3.1.10. | Clasificación por longitud de fibra | 45 |
| 3.1.11. | Drenabilidad | 45 |
| 3.2. | Formación de las hojas de laboratorio en forma calcio | 46 |
| 3.3. | Determinaciones sobre las hojas de ensayo..... | 48 |
| 3.3.1. | Número <i>kappa</i> | 48 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 3.3.2. | Densidad Aparente | 48 |
| 3.3.3. | Resistencia a la tracción..... | 49 |
| 3.3.3.1. | Resistencia a la tracción zero-span..... | 49 |
| 3.3.4. | Resistencia al aplastamiento de onda (CMT) | 50 |
| 3.3.5. | Resistencia a la compresión de columna corta (SCT) | 50 |
| 3.3.6. | Coefficiente específico de dispersión de luz (s)..... | 50 |
| 3.3.7. | Coefficiente específico de absorción de luz (k) | 51 |
| 3.3.8. | Teoría de la resistencia del papel. Ecuación de Page..... | 51 |
| 3.3.9. | Análisis de la fracción fibrosa considerando la ecuación de Page..... | 53 |
| 3.3.10. | Demanda química de oxígeno | 56 |
| 3.3.11. | Valoración de la actividad lacasa de un extracto crudo del hongo <i>T. hirsuta</i> | 56 |
| 3.3.11.1. | Determinación de las condiciones estándares para valorar la actividad lacasa..... | 57 |
| 3.3.11.2. | Determinación de la actividad enzimática específica..... | 61 |
| 3.3.12. | Método fenol/sulfúrico para la cuantificación del almidón catiónico | 61 |

CAPÍTULO 4 - DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS.

| | | |
|----------|---|----|
| 4.1. | Introducción General | 65 |
| 4.1.1. | Grupos ácidos en la madera..... | 65 |
| 4.1.2. | Grupos ácidos totales en pulpas..... | 66 |
| 4.1.3. | Grupos ácidos superficiales en pulpas..... | 68 |
| 4.1.4. | Función favorable de los grupos ácidos..... | 69 |
| 4.1.5. | Fenómeno de hinchamiento de las fibras por presencia de grupos ácidos | 69 |
| 4.1.6. | Método de adsorción polielectrolítica para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales | 70 |
| 4.1.6.1. | Consideraciones teóricas de la adsorción polielectrolítica..... | 73 |
| 4.1.6.2. | Análisis de la fuerza iónica y el pH..... | 74 |
| 4.1.6.3. | Análisis del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio | 75 |
| 4.1.7. | Método de titulación coloidal | 76 |
| 4.1.7.1. | Consideraciones teóricas de la titulación coloidal | 76 |
| 4.1.8. | Grupos ácidos superficiales en fibras con almidón catiónico adsorbido | 78 |
| 4.1.8.1. | Condiciones óptimas para la adsorción de almidón catiónico | 78 |

PARTE A. Optimización del método de titulación coloidal para determinar la concentración de polielectrolitos.

| | | |
|--------|--|----|
| 4.2. | Materiales y Métodos | 81 |
| 4.2.1. | Preparación del pDMDAAC..... | 81 |
| 4.2.2. | Preparación del indicador azul de o-toluidina (OTB)..... | 82 |
| 4.2.3. | Preparación del PVSK | 82 |
| 4.3. | Resultados y Discusión..... | 84 |
| 4.3.1. | Determinación del punto de equivalencia por espectrofotometría | 84 |
| 4.3.2. | Elección de la longitud de onda óptima..... | 86 |
| 4.3.3. | Determinación de la concentración óptima de indicador..... | 87 |
| 4.3.4. | Obtención de las curvas de titulación y determinación del punto de equivalencia..... | 88 |
| 4.3.5. | Determinación de la variabilidad del método..... | 90 |
| 4.3.6. | Concentración del polielectrolito a titular | 91 |
| 4.4. | Conclusiones parciales Parte A | 93 |

PARTE B. Construcción de las isothermas de adsorción y determinación del contenido de grupos ácidos superficiales utilizando una ecuación de ajuste.

| | | |
|--------|--|----|
| 4.5. | Obtención de la ecuación de ajuste..... | 95 |
| 4.5.1. | Consideraciones para la obtención de una ecuación de ajuste..... | 95 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 4.5.2. | Desarrollo de la ecuación propuesta | 96 |
| 4.6. | Ajuste de la ecuación a isotermas experimentales de la bibliografía..... | 106 |
| 4.7. | Ajuste de la ecuación a resultados propios | 108 |
| 4.7.1. | Materiales y Métodos | 108 |
| 4.7.1.1. | Características de las pulpas evaluadas..... | 108 |
| 4.7.1.2. | Acondicionamiento de las pulpas previo a la adsorción de polielectrolitos..... | 108 |
| 4.7.1.3. | Construcción de las isotermas de adsorción..... | 109 |
| 4.7.1.4. | Fuerza iónica y pH de trabajo | 109 |
| 4.7.2. | Resultados y Discusión..... | 110 |
| 4.7.2.1. | Análisis del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio | 110 |
| 4.7.2.2. | Isotermas experimentales | 111 |
| 4.8. | Ajuste de la ecuación a isotermas de material no poroso. Comparación..... | 116 |
| 4.9. | Conclusiones parciales Parte B..... | 118 |

PARTE C. Aplicación del método de adsorción de polielectrolitos sobre pulpas conteniendo almidón catiónico adsorbido.

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.10. | Materiales y Métodos | 120 |
| 4.10.1. | Preparación de la pulpa de partida..... | 120 |
| 4.10.2. | Acondicionamiento de pulpa antes de los tratamientos con almidón catiónico. | 121 |
| 4.10.3. | Preparación almidón catiónico | 121 |
| 4.10.4. | Tratamiento con almidón catiónico | 121 |
| 4.10.5. | Diseño experimental | 122 |
| 4.11. | Resultados y Discusión..... | 125 |
| 4.11.1. | Cantidad de almidón catiónico residual luego de su adsorción | 125 |
| 4.11.2. | Grupos ácidos superficiales | 125 |
| 4.11.3. | Desorción de almidón catiónico por presencia del pDMDAAC | 128 |
| 4.12. | Conclusiones parciales Parte C..... | 129 |
| 4.13. | Conclusiones Capítulo 4..... | 130 |

CAPÍTULO 5 – TRATAMIENTOS OXIDATIVOS ENZIMÁTICOS.

| | | |
|------|----------------------------|-----|
| 5.1. | Introducción General | 133 |
|------|----------------------------|-----|

PARTE A. Tratamiento de pulpa completa.

| | | |
|----------|---|-----|
| 5.2. | Materiales y Métodos | 143 |
| 5.2.1. | Preparación de la pulpa. Pulpa completa (Pulpa A-300)..... | 143 |
| 5.2.1.1. | Acondicionamiento de la pulpa antes de los tratamientos enzimáticos | 144 |
| 5.2.2. | Actividad lacasa..... | 144 |
| 5.2.3. | Preparación del HBT | 144 |
| 5.2.4. | Selección de la carga de enzima y mediador | 145 |
| 5.2.5. | Diseño experimental | 146 |
| 5.2.6. | Tratamientos enzimáticos | 147 |
| 5.2.7. | Obtención de la fracción de finos | 148 |
| 5.2.8. | Grupos ácidos totales en finos por titulación conductimétrica | 149 |
| 5.2.9. | Nº <i>kappa</i> en los finos..... | 150 |
| 5.3. | Resultados y Discusión..... | 151 |
| 5.3.1. | Número <i>kappa</i> y grupos ácidos totales | 151 |
| 5.3.1.1. | Pulpa completa..... | 151 |
| 5.3.1.2. | Finos..... | 151 |
| 5.3.2. | Capacidad de absorción de agua (WRV)..... | 153 |
| 5.3.3. | Drenabilidad | 153 |
| 5.3.4. | Coefficiente de absorción de luz (k) | 154 |
| 5.3.5. | Nitrógeno Total..... | 156 |
| 5.3.6. | Propiedades físico-mecánicas | 157 |
| 5.3.6.1. | Índice de tracción | 157 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 5.3.6.2. | CMT | 158 |
| 5.3.6.3. | Densidad..... | 159 |
| 5.4. | Ensayos sobre otras pulpas <i>kraft</i> de alto <i>kappa</i> . Comparación | 161 |
| 5.4.1. | Preparación de las pulpas..... | 161 |
| 5.4.1.1. | Pulpa A-370 y Pulpa A-600 | 161 |
| 5.5. | Resultados y Discusión..... | 162 |
| 5.5.1. | Pulpa A-600. Grupos ácidos superficiales..... | 162 |
| 5.5.2. | Resumen de propiedades. Comparación..... | 163 |
| 5.6. | Conclusiones parciales Parte A | 166 |
| 5.7. | Consideraciones para la Parte B de este Capítulo..... | 167 |

PARTE B. Tratamiento de pulpa sin finos

| | | |
|----------|--|-----|
| 5.8. | Materiales y Métodos | 169 |
| 5.8.1. | Preparación de la pulpa de partida. Pulpa sin finos (Pulpa U) | 169 |
| 5.8.1.1. | Acondicionamiento de la pulpa previo al tratamiento enzimático | 173 |
| 5.8.2. | Tratamientos alcalinos (A). Optimización de la carga de álcali | 174 |
| 5.8.3. | Actividad Lacasa | 177 |
| 5.8.4. | Preparación del HBT | 177 |
| 5.8.5. | Preparación del Tween 20 | 177 |
| 5.8.6. | Selección de la carga de enzima y mediador | 178 |
| 5.8.7. | Diseño experimental | 178 |
| 5.8.7.1. | Identificación de los tratamientos | 180 |
| 5.8.8. | Tratamiento con el Sistema Lacasa-HBT (LH) | 181 |
| 5.8.9. | Lavado con Tween 20 (T)..... | 182 |
| 5.8.10. | Tratamiento alcalino (A)..... | 182 |
| 5.8.11. | Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica | 183 |
| 5.8.12. | Análisis estadístico | 185 |
| 5.9. | Resultados y Discusión..... | 186 |
| 5.9.1. | Seguimiento de la actividad enzimática..... | 186 |
| 5.9.2. | Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica..... | 187 |
| 5.9.3. | Caracterización química de las pulpas..... | 188 |
| 5.9.4. | Caracterización de la lignina aislada | 193 |
| 5.9.5. | Número <i>kappa</i> | 195 |
| 5.9.6. | Capacidad de absorción de agua..... | 197 |
| 5.9.7. | Demanda Química de Oxígeno..... | 198 |
| 5.9.8. | Nitrógeno Kjeldahl | 199 |
| 5.9.9. | Propiedades físico-mecánicas del papel | 200 |
| 5.9.9.1. | Coefficiente de absorción de luz (k)..... | 200 |
| 5.9.9.2. | Densidad aparente | 202 |
| 5.9.9.3. | Coefficiente de dispersión de luz (s) | 204 |
| 5.9.9.4. | Índice de tracción | 207 |
| 5.9.9.5. | Resistencia a la compresión de columna corta..... | 211 |
| 5.9.9.6. | Resistencia zero-span | 213 |
| 5.10. | Conclusiones parciales Parte B..... | 214 |
| 5.11. | Conclusiones del Capítulo 5 | 215 |

CAPÍTULO 6 – TRATAMIENTOS OXIDATIVOS QUÍMICOS.

| | | |
|--------|----------------------------|-----|
| 6.1. | Introducción General | 218 |
| 6.1.1. | Reactividad del ozono..... | 219 |

PARTE A. Tratamiento de pulpa completa.

| | | |
|--------|--|-----|
| 6.2. | Materiales y Métodos | 225 |
| 6.2.1. | Diseño experimental | 225 |
| 6.2.2. | Preparación de la pulpa de partida y tratamiento con ozono | 226 |
| 6.2.3. | Preparación de hojas de laboratorio para aplicar la ecuación de Page | 226 |

| | | |
|---|--|-----|
| 6.3. | Resultados y Discusión..... | 228 |
| 6.3.1. | Número <i>kappa</i> | 228 |
| 6.3.2. | Lignina Klason y lignina soluble en ácido..... | 228 |
| 6.3.3. | Grupos ácidos superficiales | 229 |
| 6.3.4. | Valor de retención de agua porcentual | 232 |
| 6.3.5. | Drenabilidad | 232 |
| 6.3.6. | Propiedades físico-mecánicas del papel | 233 |
| 6.3.6.1. | Índice de tracción y CMT | 233 |
| 6.3.6.2. | Resistencia SCT y CMT en función de la densidad aparente | 234 |
| 6.3.7. | Determinación de la capacidad de enlace de las fibras..... | 235 |
| 6.4. | Conclusiones parciales Parte A | 241 |
| PARTE B. Tratamiento de pulpa sin finos. | | |
| 6.5. | Materiales y Métodos | 243 |
| 6.5.1. | Preparación de la pulpa de partida..... | 243 |
| 6.5.1.1. | Acondicionamiento de la pulpa..... | 243 |
| 6.5.2. | Producción de ozono..... | 244 |
| 6.5.2.1. | Equipo de producción de ozono | 244 |
| 6.5.2.2. | Determinación de la concentración de ozono | 245 |
| 6.5.3. | Diseño experimental | 246 |
| 6.5.4. | Tratamiento con ozono a baja consistencia | 247 |
| 6.5.5. | Análisis estadístico | 249 |
| 6.6. | Resultados y Discusión..... | 250 |
| 6.6.1. | Consumo de ozono | 250 |
| 6.6.2. | Propiedades fisicoquímicas | 252 |
| 6.6.3. | Propiedades físico-mecánicas del papel | 253 |
| 6.6.4. | Determinación de la capacidad de enlace de las fibras..... | 253 |
| 6.7. | Conclusiones parciales Parte B..... | 257 |
| 6.8. | Conclusiones del Capítulo 6..... | 258 |
| CAPÍTULO 7 – CONCLUSIONES FINALES. | | |
| 7. | Conclusiones Finales | 260 |
| TRABAJOS FUTUROS | | |
| | | 262 |
| CONTRIBUCIONES..... | | |
| | | 264 |
| REFERENCIAS POR CAPÍTULO..... | | |
| | | 267 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

La producción industrial de pulpa para papel ha crecido mundialmente desde casi 10 millones de toneladas en el año 1900 a 380 millones en la actualidad. Se estima que para el 2010 se producirán 425 millones de toneladas de pulpa (Diesen 1998a).

El continuo aumento de la demanda mundial de pulpa, en conjunto con las presiones sociales de mínimo impacto ambiental exigen a estas industrias invertir continuamente en tecnología moderna y buscar fuentes de materia prima alternativas.

El crecimiento de la tasa de reciclado en parte se debe a que en numerosos países, legislaciones o programas regionales y municipales incentivan o fuerzan al uso de material reciclado como materia prima para la producción de papel.

El uso de fibras recicladas en reemplazo a las fibras vírgenes surgió en la segunda mitad del siglo XX, especialmente para la producción de papel de embalaje y cartones (Götttsching 2000). A partir de 1970 se comenzó a utilizar el papel recuperado para papeles gráficos e higiénicos que requieren un proceso de destintado.

El desarrollo de nuevas tecnologías en el área de destintado, separación de las impurezas, fraccionamiento, blanqueo y fabricación del papel incentivó a las industrias papeleras a aumentar el consumo de papel recuperado.

De los 425 millones de toneladas de pulpa que se consumirán mundialmente en el 2010, se estima que las fibras recicladas alcanzarán aproximadamente el 48 % del total (Diesen 1998b).

Específicamente, del total de pulpa producida en Europa occidental, 21% se destina a la producción de papeles tapa y onda para corrugado; y éstos están constituidos en un 80% por fibras recicladas (Diesen 1998c).

La reutilización masiva de papeles y cartones implica la preservación de recursos forestales (una tonelada de pulpa virgen seca equivale a más de cuatro toneladas de árbol vivo).

Además representa una disminución en el volumen de desechos destinados al relleno de terrenos y una reducción en la quema de los mismos.

La inversión global necesaria para producir papel a partir de recortes, es sensiblemente menor a la necesaria para producir papel a partir de madera, aún teniendo en cuenta el requerimiento de energía de las plantas de papel reciclado. El proceso es más simple, principalmente mecánico, sin presión, sin temperaturas elevadas y con bajo consumo de productos químicos.

Las emisiones ambientales de dióxido de carbono, óxidos de azufre, óxido de nitrógeno y partículas son muy inferiores a las emitidas por una planta *kraft*. Actualmente una planta *kraft* emite 2,6 - 3,1 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de pulpa producida (IPPC 2001).

El principal problema del papel reciclado es que presenta menor resistencia que el papel virgen. Las fibras tienen menor capacidad de absorber agua, de conformarse y pierden esbeltez como consecuencia del secado. En el Capítulo 2 se detallan los efectos, las causas, y las consecuencias del secado sobre las características de las fibras y las propiedades papeleras.

Además, las fibras recicladas generalmente presentan menor drenabilidad que las fibras vírgenes, y en consecuencia, durante la producción del papel la velocidad de máquina puede limitarse, reduciéndose así la capacidad de producción.

Otro problema que presentan los papeles hechos con fibras recicladas es que pueden contener manchas e impurezas otorgándole menor calidad al papel.

La norma del MERCOSUR establece limitaciones en el contenido de metales pesados, PCB y pentaclorofenol en este tipo de papeles cuando se ponen en contacto con alimentos secos o pelados para su consumo (GMC 52/99) y además prohíbe su uso para alimentos húmedos.

En la actualidad, numerosas investigaciones plantean como objetivo principal disminuir o eliminar estas falencias del papel reciclado y reemplazar la fibra virgen por fibras recicladas.

Se han propuesto distintas alternativas para mejorar las propiedades de resistencia de las fibras recicladas.

El refino mecánico es un recurso tradicionalmente aplicado para la recuperación de sus propiedades papeleras. No obstante, la baja drenabilidad de la pulpa reciclada es adicionalmente reducida por la nueva generación de finos. Si bien existen importantes variables de refino que pueden disminuir la pérdida de drenabilidad, como es la operación a alta consistencia de pulpa o,

en el ámbito del laboratorio, acciones mecánicas selectivas, como por ejemplo la acción de compresión pura sobre las fibras (Formento y col. 2003), el hecho es que dicha pérdida de drenabilidad limita la intensidad de refino que puede aplicarse.

Una alternativa habitualmente utilizada es el agregado de agentes de resistencia en seco como el almidón catiónico, poliacrilamidas o goma guar para mejorar la resistencia específica de enlace de las fibras adyacentes.

Otra alternativa es el tratamiento alcalino de las pulpas recicladas. Freeland y Hrutfiord (1994) encontraron que el hidróxido de sodio mejora la resistencia a la tracción de este tipo de fibras marrones de reciclado. Se ha asignado este efecto a la recuperación del hinchamiento de las fibras recicladas (Scott y Abubakr 1994, Gurnagul 1995). Sin embargo, esta alternativa no encontró aún su aplicación industrial, posiblemente debido a las complicaciones que aparecen en el proceso por la necesidad de lavado o neutralización de la pasta tratada, y por el aumento en carga de compuestos orgánicos e inorgánicos en los efluentes líquidos.

Zhang (2003) en su Tesis cita a McKee (1971) quien ha mostrado que la densificación del papel por aumento de la presión de prensado en húmedo puede mejorar notoriamente las propiedades de interés en un papel de embalaje. Tecnologías modernas de prensado logran aplicar mayores presiones, sin embargo, la presión no puede recuperar completamente la pérdida de resistencia que han sufrido las fibras por el reciclado.

La aplicación de enzimas para mejorar determinadas propiedades puede también ser otra alternativa.

Sarkar y col. (1995) utilizaron celulasa comercial en conjunto con un polímero sintético para mejorar la drenabilidad de pulpas recicladas con una insignificante disminución en la resistencia a la tracción y al reventamiento.

Las lipasas y esterasas son capaces de atacar las tintas presentes en las fibras recicladas y se agregan al principio del proceso para reemplazar parte de los químicos tradicionalmente usados en el destintado (Lassus 2000).

Si bien existe abundante bibliografía que trata sobre las causas de la menor resistencia de las pulpas recicladas, así como sobre las diferentes alternativas destinadas a mejorar y/o recuperar

sus propiedades, existen relativamente menos antecedentes de trabajos sobre pulpas marrones, a pesar de que éstas representan la fracción mayoritaria del total de las fibras recicladas.

Las pulpas *kraft* no blanqueadas provenientes de papel tapa constituyen el componente que está siempre presente en las pulpas marrones de reciclado. Éstas tienen un alto contenido de lignina (12 –15%; número *kappa* de 80 –100), y además resulta particular su mayor contenido de hemicelulosas (aproximadamente 18%).

Si bien el componente mayoritario global es la celulosa, particularmente en la superficie de las fibras no blanqueadas puede existir hasta un 30% de lignina (Stenius y Laine 1994). Esta lignina puede potencialmente afectar negativamente la capacidad de enlace interfibrilar, y su modificación o remoción pueden ser opciones para mejorar las propiedades de resistencia.

Buscando alternativas para mejorar las propiedades papeleras, en esta Tesis se plantean dos hipótesis:

- 1) La generación de grupos carbonilos y ácidos carboxílicos en la lignina mejora las propiedades de resistencia del papel.

Esto puede deberse a dos causas:

1.a) la lignina se hace más hidrófila favoreciendo el hinchamiento de las fibras, la flexibilidad de las mismas y consecuentemente las propiedades de resistencia.

1.b) los grupos polares de la lignina intervienen directamente en el enlace interfibrilar y por lo tanto, mejoran las propiedades de resistencia.

Esta lignina más hidrófila presenta una masa molar lo suficientemente elevada para que no se solubilice en el medio líquido.

- 2) La delignificación de las fibras recicladas permite un mejor enlace entre los carbohidratos y por lo tanto una mejor resistencia del papel reciclado.

Scallan (1983) mostró que los grupos ácidos carboxílicos presentes en la pared de las fibras celulósicas cumplen un importante rol en el proceso de hinchamiento de las fibras. Por otro lado, se ha mostrado que los grupos ácidos superficiales contribuyen al aumento de la resistencia específica de enlace interfibrilar (Barzyk y col. 1997; Fors 2000).

Puede esperarse entonces que toda acción oxidativa enzimática o química que aumente la cantidad de grupos ácidos o aumente la accesibilidad a los mismos contribuirá a la mejora de la resistencia del papel.

En esta Tesis se plantea en el Capítulo 5 como tratamiento oxidativo enzimático la aplicación del Sistema Lacasa-Mediador (SLM), y en el Capítulo 6, como tratamiento oxidativo químico la aplicación de ozono.

Las enzimas oxidativas lacasas, en presencia de compuestos de bajo peso molecular conocidos como mediadores, oxidan las estructuras fenólicas y no fenólicas de la lignina generando aldehídos, quinonas y grupos ácidos carboxílicos (Haynes 1998, Chakar y Ragauskas 2000). Estos compuestos más hidrófilos pueden favorecer el hinchamiento de las fibras y/o intervenir directamente en el enlace interfibrilar.

Si, a continuación de la acción del SLM, se lleva a cabo una extracción alcalina, los compuestos oxidados pueden ser más susceptibles de degradación y, consecuentemente, conducir a una mayor delignificación respecto de una extracción alcalina simple (Chakar y Ragauskas 2000, Bourbonnais y col. 1996) dejando a los carbohidratos más expuestos para formar enlaces.

A pesar de las complicaciones que aparecen a escala industrial por el uso de álcali, es de esperar que el tratamiento enzimático previo a la extracción alcalina, pueda permitir la reducción de la carga de álcali necesaria para lograr mejoras en las propiedades papeleras y así se minimicen los inconvenientes técnicos de un tratamiento alcalino.

Hasta hoy, la implementación del proceso SLM ha estado restringida debido al alto costo de los mediadores como el *hydroxybenzotriazole* (HBT) o el *2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate)* (ABTS). Se espera que estos costos puedan reducirse o que los mediadores puedan ser reemplazados en un futuro cercano, por otros compuestos. Investigaciones como las de Scheneider (1995), Bourbonnais y col. (1997) y Chakar y Ragauskas (2000) se enmarcan en la búsqueda de mediadores alternativos de menor costo.

Actualmente la aplicación principal del SLM está orientada a las operaciones de blanqueo en casos donde el número *kappa* puede ser cercano a 10 (o incluso menor).

Existen pocas referencias en donde se apliquen estas enzimas sobre pulpas de alto contenido de lignina (Haynes 1998, Wong y col. 1999, Chakar y Ragauskas 2000). Algunos de estos antecedentes apuntan a la posibilidad de aumentar el rendimiento de los pulpos *kraft* deteniendo el proceso a elevados contenidos de lignina, y luego por aplicación del sistema lacasa-mediador continuar la delignificación pero más selectivamente.

En esta Tesis se busca con la acción del SLM modificar la lignina para mejorar principalmente las propiedades papeleras.

Por otro lado, un método oxidativo químico de referencia y de mínimo impacto ambiental, es el que emplea ozono. Inicialmente, Whitsitt y col. (1978) y Abadie-Maumert y Sotelad (1985) utilizaron altas cargas de ozono para mejorar las propiedades de pulpas marrones de reciclaje. Sin embargo, las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los tratamientos no contemplaban la posibilidad de minimizar la pérdida de carbohidratos. Luego, Long y Hsieh (1998) consideraron la remoción de los iones metálicos y el control del pH cuando aplicaron ozono a pulpas recicladas de papel de diario, encontrando mejoras en las propiedades papeleras.

Existen actualmente tecnologías modernas de producción de ozono. Un sistema optimizado requiere 12 kwh/kg de ozono e implica una demanda de energía tal que resulta comparable con la necesaria en el refinado mecánico de pulpas.

En el Capítulo 6 se estudia el efecto del ozono teniendo en cuenta las condiciones químicas que minimicen la pérdida de carbohidratos.

A pesar de que la aplicación de enzimas u ozono en principio parecen procesos costosos, la creciente demanda de mejora de las propiedades de fibras recicladas podría hacer que surjan como de aplicación factible.

El aumento en las propiedades papeleras por efecto de estos tratamientos permitirá ampliar las posibilidades de aplicación de las pulpas marrones de reciclaje. El incremento del porcentaje de material reciclado en la producción de ciertos papeles (como el *testliner*) y la producción de papeles onda y tapa con fibras recicladas exclusivamente de mayor calidad, permitirán minimizar la utilización de fibra virgen en la fabricación de cartón corrugado.

Debido a que estos tratamientos oxidativos pueden modificar el contenido de grupos ácidos superficiales, un método utilizado para cuantificarlos es el método de la adsorción de polielectrolitos el cual entendemos, no ha sido desarrollado en su potencialidad.

En el Capítulo 4 de esta Tesis se analiza y optimiza dicho método. Se propone una ecuación simple que permite analizar con un criterio uniforme las isothermas de adsorción de estos polielectrolitos. El método se aplica sobre pulpas conteniendo cantidades marcadamente diferentes de grupos ácidos superficiales logrado por el bloqueo de los mismos con cantidades crecientes de almidón catiónico adsorbido.

Por lo antes expuesto, este trabajo de Tesis tendrá los siguientes objetivos:

1.1. Objetivos Generales

- ✓ Avanzar en el conocimiento de la caracterización superficial de fibras celulósicas utilizando el método de adsorción de polielectrolitos.
- ✓ Establecer las condiciones óptimas para mejorar la capacidad de enlace de estas fibras celulósicas *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas utilizando tratamientos con enzimas oxidativas lacasas en presencia de HBT y tratamientos oxidativos con ozono. Se busca así ampliar las posibilidades de aplicación de este tipo de pulpas.

1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Optimizar el método de adsorción de polielectrolitos y el método de titulación coloidal necesarios para determinar la carga superficial de las fibras celulósicas. Obtener una ecuación de ajuste que permita analizar los distintos resultados con un criterio uniforme.
- ✓ Verificar la utilidad de este método para casos en los que los grupos ácidos son fuertemente modificados adsorbiendo previamente almidón catiónico.

- ✓ Cuantificar los cambios químicos producidos por los efectos oxidativos de las lacasas y del ozono en la superficie y en la pared de las fibras celulósicas y relacionarlo con el desarrollo de capacidad de enlace de las fibras celulósicas.
- ✓ Comparar el efecto global de la acción de la enzima oxidativa y del ozono.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GENERALES



2.1. ASPECTOS GENERALES

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

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

A continuación se detalla la composición química y los elementos estructurales de las fibras de coníferas que son las utilizadas en este trabajo de Tesis.

2.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS DE CONÍFERAS

Las maderas de coníferas contienen en general 24-33% lignina; 40-44% de celulosa; 25-30% de hemicelulosas y pequeñas cantidades de resinas y extractivos (Eklund y Lindström 1991).

2.2.1 Celulosa

La celulosa es el principal componente de la madera, forma la estructura básica o “esqueleto” de la pared celular. Es un homopolisacárido lineal constituido por unidades β -D-glucopiranosicas unidas entre sí por enlaces $(1 \rightarrow 4)$ glucosídicos (**Figura 2.1.**) (Eklund y Lindström 1991). El grado de polimerización de la celulosa nativa de maderas es en promedio de 10.000 (Sjöström 1993) y disminuye durante el pulpado y blanqueo.

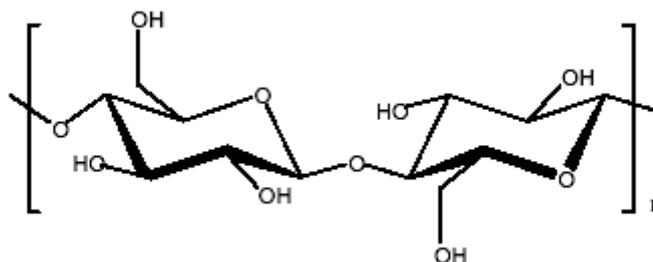


Figura 2.1. Estructura de celulosa

Las cadenas de celulosa forman enlaces puente de hidrógeno intramolecular e intermolecular (Sjöström 1993). Aproximadamente 40 moléculas de celulosa apareadas lateralmente forman las fibrilas elementales de 35-40 Å de diámetro las cuales a su vez se unen para formar las microfibrillas de 100-300 Å (Figura 2.2). Las microfibrillas se orientan de distinta manera en las distintas capas de la pared celular.

La organización de las microfibrillas no es la de un cristal puro, las moléculas de celulosa forman regiones completamente ordenadas (regiones cristalinas) y zonas desordenadas (regiones amorfas). El cambio de la región cristalina a la amorfa no es claramente definido.

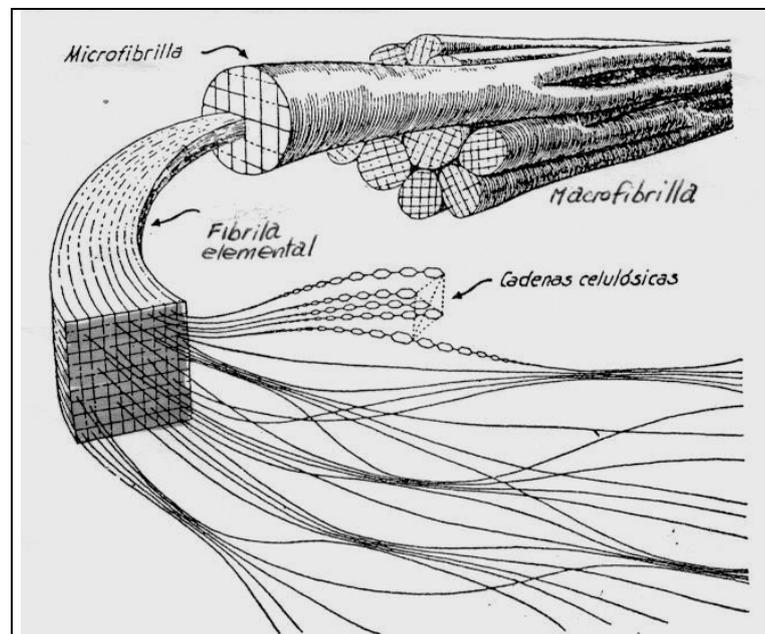


Figura 2.2. Esquema de organización física de la celulosa (Bonner y Galston 1969)

2.2.2. Hemicelulosas

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos. Son fácilmente hidrolizadas por ácidos a sus monómeros: D-glucosa, D-manosa, D-galactosa, D-xilosa, L-arabinosa y cantidades pequeñas de L-ramosa además de los ácidos D-glucurónico, 4-O-metil-D-glucurónico, y D-galacturónico (Sjöström 1993). La mayoría de las hemicelulosas tienen un grado de polimerización de sólo 200 (Sjöström 1993).

Las hemicelulosas son parcialmente degradadas y removidas en el pulpado químico. En el Capítulo 4 se discute la remoción relativa de los componentes principales de una conífera en el pulpado *kraft*.

La composición y la estructura química de las hemicelulosas de coníferas difiere de las de latifoliadas. El contenido de las hemicelulosas en las coníferas es de 16-20% de galactoglucomananos; 5-10% de arabinoglucuronoxilanos y de 1-5% de arabinogalactanos.

Galactoglucomananos (mananos): La cadena principal está constituida por unidades β -D-glucopiranosas y β -D-manopiranosas unidas entre sí por enlaces (1 \rightarrow 4). Como grupo lateral pueden tener bajo contenido de galactosa (relación galactosa:glucosa:manosa 0,1:1:4) o alto contenido de galactosa (relación 1:1:3). El residuo α -D-galactopiranososa está unido a la cadena principal por enlace (1 \rightarrow 6), (**Figura 2.3**). Además, originalmente está sustituida por grupos O-acetilos en un promedio de un grupo cada 3-4 unidades de hexosas (Sjöström 1993), pero estos grupos acetilos son removidos en la primera etapa de pulpado.

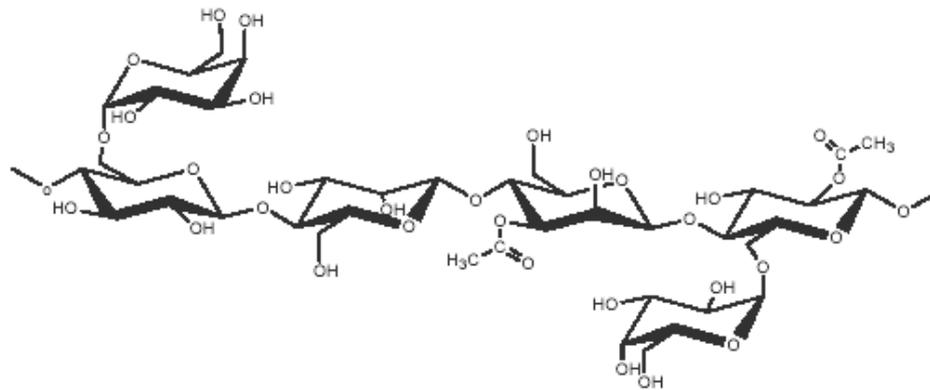


Figura 2.3. Estructura de galactoglucomananos

Arabinoglucuronoxilanos (xilanos): La cadena principal contiene unidades β -D-xilopiranosas unidas entre sí por enlaces (1 \rightarrow 4) (**Figura 2.4**). Están parcialmente sustituidas en el C-2 por grupos ácidos 4-O-metil- α -D-glucurónicos en un promedio de dos residuos cada 10 unidades de xilosa. Estos grupos ácidos son transformados a ácidos hexenúricos durante el pulpado *kraft*. La cadena principal contiene unidades α -L-arabinofuranosa en un promedio de 1,3 cada 10 unidades de xilosa (Sjöström 1993).

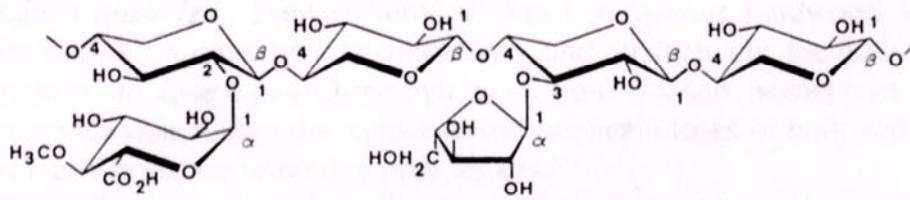


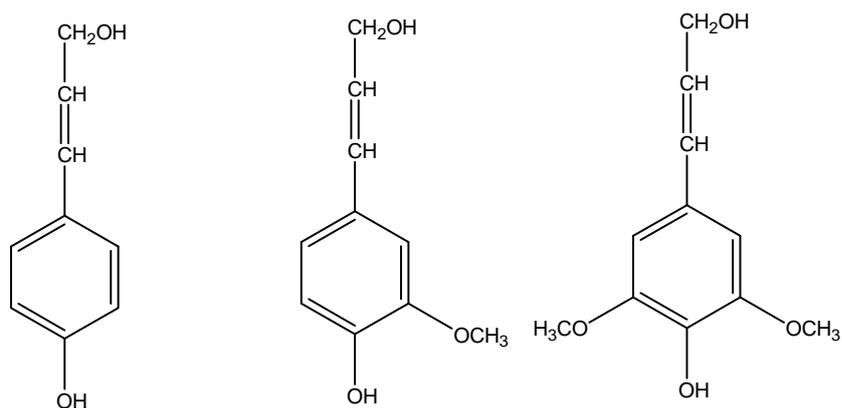
Figura 2.4. Estructura de arabinoglucuronoxilanos

Arabinogalactanos: La cadena principal está constituida por unidades β -D-galactopiranosas unidas entre sí por enlaces (1 \rightarrow 3). Cada una de estas unidades, en su mayoría, presenta sustituyentes en la posición 6, principalmente unidades β -D-galactopiranosas unidas por enlaces (1 \rightarrow 6) pero también unidades L-arabinosa. Se han identificado también algunos ácidos glucurónicos (Sjöström 1993).

2.2.3. Lignina

La lignina es un polímero de estructura completamente irregular, tridimensional, y de carácter hidrófobo. Consiste en un sistema aromático compuesto de unidades fenilpropano (estructuras C₉). Su función es la de mantener unidas a las fibras, darle rigidez y protegerlas del ataque químico y físico.

La lignina está depositada en la pared celular y en la lámina media y se forma como resultado de reacciones radicalarias entre los precursores primarios: alcohol coniferílico, sinapílico y p-cumárilico (**Figura 2.5.**) (Eklund y Lindström 1991).



Precusores: alcohol p-cumarílico alcohol coniferílico alcohol sinapílico
 Unidades aromáticas: p-hidroxifenilpropano guayacilpropano (G) siringilpropano (S)

Figura 2.5. Precusores primarios de la lignina y nombre de las unidades aromáticas (Sjöström 1993).

El alcohol coniferílico es el principal precursor primario de la lignina de coníferas (Sjöström 1993). La **Figura 2.6** muestra que la lignina está constituida principalmente por unidades guayacilpropano (G), que se unen entre sí mayoritariamente por enlaces éteres (2/3 partes) y el resto a través de enlaces del tipo C-C (Sjöström 1993). Como en todas las ligninas, el tipo de enlace más frecuente es el β -aril éter. Debido a que no es posible aislar la lignina cuantitativamente desde la madera sin degradación química o física, no se conoce su peso molecular verdadero.

En el Capítulo 5 de esta Tesis se cuantifica la cantidad remanente de lignina en las pulpas de coníferas, y se cuantifica el contenido de grupos hidroxilos fenólicos libres, de grupos carbonilos y carboxilos.

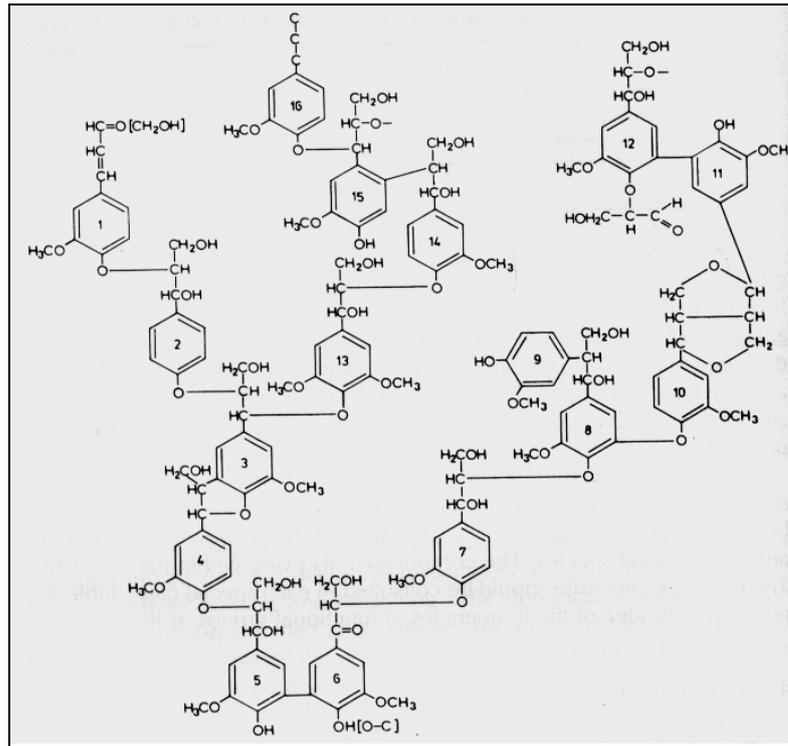


Figura 2.6. Esquema simplificado (16 estructuras C₉) de la lignina de coníferas propuesta por Adler (1977) (extraído de Sjöström 1993)

2.2.4. Extractivos

El material lignocelulósico contiene pequeñas cantidades de extractivos (material lipofílico e hidrofílico) y compuestos inorgánicos (Feng 2001). Los extractivos lipofílicos están constituidos por ácidos grasos libres o esterificados; monoterpenoides, y diterpenoides llamados ácidos resínicos. Los extractivos hidrofílicos están constituidos en su mayoría por sustancias fenólicas que incluyen lignanos, taninos y flavonoides (Widsten 2002).

Distintas partes de un mismo árbol contienen distinta cantidad y composición química de extractivos. Los extractivos le dan a la madera color, olor, sabor y en algunos casos resistencia a la putrefacción. En general, se encuentran en una cantidad menor al 10% (Sjöström 1993).

Las oleoresinas, compuestas por monoterpenoides y principalmente ácidos resínicos están ubicadas en los canales de resina, mientras que las grasas y ceras (ácidos grasos esterificados con glicerol y con alcoholes superiores respectivamente) se encuentran en las células parenquimáticas que forman los rayos (Sjöström 1993).

Los extractivos fenólicos están principalmente en la corteza. La mayoría de ellos son compuestos fenólicos que derivan de la estructura fenilpropanoide. Los grupos más importantes son: los estilbenos; lignanos y flavonoides.

En un pulpado *kraft* éstos son removidos parcialmente de las fibras.

En el Capítulo 5 de esta Tesis se discuten los contenidos de extractivos en la pulpa *kraft* de alto *kappa* no blanqueada utilizada.

2.2.5. Compuestos inorgánicos

La madera sólo contiene pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos (1% del peso de la madera seca) determinados como cenizas (Sjöström 1993). Estas cenizas provienen de depósitos de sales como carbonatos, silicatos, oxalatos y fosfatos presentes en la pared celular y en los lúmenes. Los iones metálicos más abundantes son el calcio, seguido de potasio y magnesio. También presentan iones hierro, cobalto y manganeso que pueden afectar negativamente los procesos de blanqueo y la blancura de las pulpas.

En las pulpas, los constituyentes inorgánicos principales son los que provienen de los químicos del pulpado y blanqueo así como del agua de proceso. También puede haber hierro, cobalto y manganeso que provienen de la madera y del equipamiento utilizado para llevar a cabo el pulpado. (Sjöstrom y col. 1999).

Luego de un buen lavado, en la pulpa quedan los contraiones de los grupos ácidos de las fibras. Éstos pueden eliminarse utilizando soluciones ácidas o agentes acomplejantes (Sjöström 1993).

En esta Tesis se estandarizan las pulpas en su forma sódica para los tratamientos enzimáticos, en su forma ácida para los tratamientos con ozono y en su forma calcio para la formación de las hojas de ensayo.

2.3. ELEMENTOS ESTRUCTURALES DE LAS CONÍFERAS

En las coníferas, más del 90% del volumen de la madera está compuesta por un sólo tipo de células; las traqueidas longitudinales (**Figura 2.7**). Sus dimensiones son de 2-5 mm de longitud y 15-80 μm de diámetro. Estas células actúan de soporte mecánico y transportan el agua y los nutrientes tomados de las raíces.

Existe una marcada diferencia entre las traqueidas de primavera y las de verano originadas en un ciclo anual de crecimiento. Las traqueidas de primavera presentan un diámetro mayor pero su principal diferencia es su menor espesor de pared.

También están presentes las células parenquimáticas de 0,1-0,2 mm de longitud y 10-15 μm de diámetro que almacenan almidones, taninos, etc. y se ubican en forma horizontal o longitudinal (**Figura 2.8**). Las células parenquimáticas que están en forma horizontal forman cintas llamadas rayos. Dentro de los rayos, en algunas especies, también están presentes los rayo traqueidas (Parham y Gray 1990) como sucede en el *Pinus elliotti* y *Pinus taeda*. En las coníferas más del 95% de las células parenquimáticas están localizadas en los rayos (Sjöström 1993).

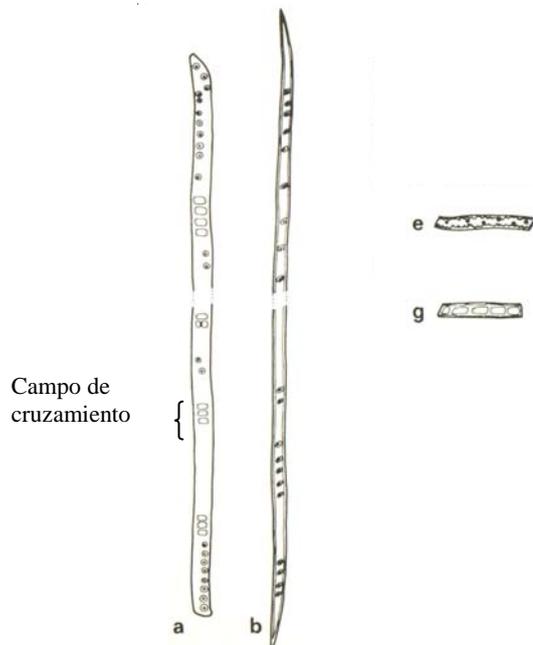


Figura 2.7. Células de pino (coníferas): traqueida de a) primavera y b) verano; e) rayo traqueida y g) célula parenquimática del rayo. Se indica un campo de cruzamiento que es característico de cada especie (*extraído* de Sjöström 1993).

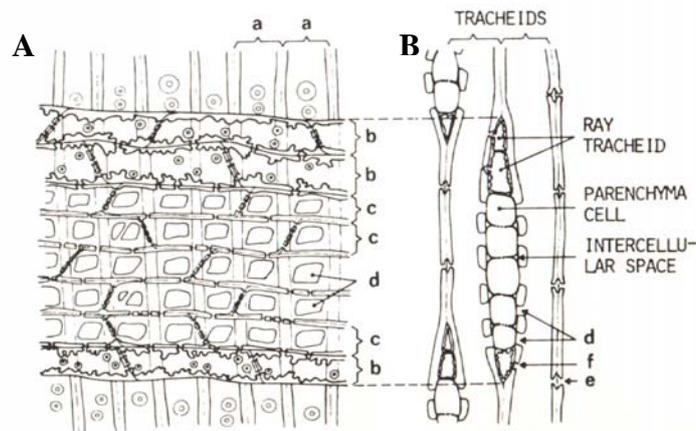


Figura 2.8. Sección radial (A) y tangencial (B) de un rayo de pino (eje: *Pinus elliotti*). a) traqueidas longitudinales (*tracheids*); b) filas de rayo traqueidas (*ray tracheid*); c) filas de células parenquimáticas (*parenchyma cell*); d) perforaciones en el campo de cruzamiento que conducen desde las células parenquimáticas a las traqueidas longitudinales; e) par de perforaciones entre dos traqueidas y f) par de perforaciones entre una traqueida longitudinal y una rayo traqueida (*extraído* de Sjöstrom 1993).

2.4. ESTRUCTURA MACROSCÓPICA DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS

La pared de las fibras está constituida por varias capas: la lámina media (LM), la pared primaria (P), y la pared secundaria dividida a su vez en tres capas: la capa de transición S_1 ; la región central S_2 y la capa S_3 que da al lumen (**Figura 2.9**).

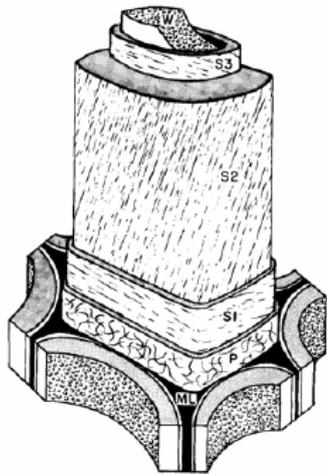
La pared primaria tiene un espesor de 0,1-0,2 μm . Las microfibrillas de celulosa forman una malla desordenada altamente incrustada con lignina en la zona externa de la misma y en el interior están ordenadas perpendiculares al eje de las fibras.

La capa S_1 tiene un espesor de 0,2-0,3 μm . Las microfibrillas forman un espiral alrededor del eje de las fibras con un ángulo de 50-70° respecto al eje.

La capa S_2 es la de mayor espesor (1-5 μm) y representa el 80% de la fibra de madera. Las microfibrillas se orientan prácticamente paralelas al eje de las fibras (ángulo de 5-30°) confiriéndole a las mismas un comportamiento anisotrópico (son más resistentes en la dirección longitudinal).

La capa S_3 tiene un espesor de 0,1 μm . Las microfibrillas se orientan casi perpendicularmente (50-90°) al eje de las fibras (Sjöström 1993).

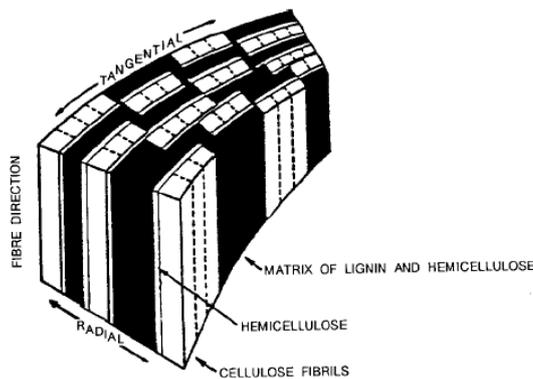
La lámina media está ubicada entre las fibras y su espesor es de 0,2-1,0 μm .



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

Figura 2.9. Estructura de una traqueida de conífera. P: pared primaria; LM: lámina media; S₁: capa de transición; S₂: región central y S₃: capa que da al lumen (extraído de Sjöstrom 1993)

La **Figura 2.10** muestra cómo la celulosa, las hemicelulosas y la lignina están distribuidas en la pared secundaria de las fibras de acuerdo con el modelo de Kerr y Goring.



Fibre direction: dirección de la fibra
Tangential: tangencial
Cellulose fibrils: fibrilas de celulosa
Hemicellulose: hemicelulosas
Matrix of lignin and hemiceluloses: matriz de lignina y hemicelulosas

Figura 2.10. Modelo propuesto de Kerr y Goring para la pared secundaria (extraído de Zhang 2003).

2.5. PULPADO KRAFT

El objetivo principal del pulpado *kraft* es separar químicamente las fibras de la madera disolviendo la lignina presente en la lámina media. Sin embargo, también se disuelven otros materiales de la pared celular. En general, se remueve el 80% de la lignina, el 50% de las hemicelulosas, el 10% de la celulosa y el 90% de los extractivos de la madera original (Smook 1990).

Los reactivos principales del licor de cocción son el hidróxido de sodio y el sulfuro de sodio. Los iones hidroxilo e hidrosulfuro presentes en este licor producen ruptura de los enlaces éter de las estructuras fenólicas y no fenólicas de la lignina generando fragmentos más hidrófilos, solubles en el licor de cocción (fenolatos de sodio). Los enlaces C-C de la lignina también se fragmentan aunque son más estables.

La delignificación comienza principalmente en la lignina presente en la pared secundaria debido a que ésta presenta una estructura más fácil de degradar químicamente (mayor contenido de grupos fenólicos libres) en relación a la lignina de la lámina media. Además, la pérdida de hemicelulosas al inicio del pulpado provoca un aumento en el tamaño de los poros de la pared celular facilitando la entrada de los reactivos por esa zona (Koljonen cita a Salmén y Ljunggren 1996).

Stone y Scallan (1968), a través de la técnica de exclusión de soluto determinaron que el tamaño máximo que pueden tener los poros de las fibras celulósicas es de 30 nm. Si bien el tamaño medio de los poros de fibras *kraft* no blanqueadas y blanqueadas es de 5-20 nm.

Sin embargo, van de Ven (2000) a través de la adsorción de un polímero globular como la polietilénimina determinó que las pulpas químicas blanqueadas poseen macroporos de 75 nm y microporos de 4 nm.

2.6. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PULPAS KRAFT NO BLANQUEADAS

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

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

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

Se indica entre paréntesis el porcentaje en pulpa.

Fors (2000) en su Tesis informa que el contenido de extractivos en un pulpa *kraft* de *Pinus sylvestris* no blanqueada (3% de lignina en madera) es de 0,5% en madera. Como el rendimiento de esta pulpa fue 47 %, el contenido de extractivos en pulpa es entonces de aproximadamente 1 %. Para pulpas de mayor N° *kappa* pueden esperarse valores mayores.

La superficie de las fibras *kraft* no blanqueadas está enriquecida con la lignina residual (30 %), la cual puede ser remanente de la lámina media o puede provenir de la reprecipitación durante el pulpado (Stenius y Laine 1994). Esta lignina contiene menor cantidad de grupos hidroxilos fenólicos y es menos reactiva que la original debido a que está condensada y/o acomplejada con los carbohidratos (Laine y col. 1997).

Los extractivos también son reprecipitados durante el pulpado y lavado. Así, en pulpas *kraft* de alto rendimiento la concentración de extractivos superficiales es mayor que la concentración total de extractivos en las fibras. Para fibras no blanqueadas (*kappa* 52), el contenido

total de material extraíble en diclorometano está entre 0,09 % y 0,17 %, mientras que el contenido superficial de extractivos determinado por la técnica de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS o ESCA) está entre 11 % y 17 % (Laine y col. 1997).

Resultados de Kibblewhite (1998) muestran que la drenabilidad de pulpas *kraft* de coníferas de alto rendimiento (56-67%) disminuye muy poco con el refino, contrariamente al comportamiento conocido de pérdida de drenabilidad de las pulpas de bajo rendimiento (49-50%). Esto puede ser asignado a su particular alto contenido de hemicelulosas y lignina.

2.7. RECICLADO DE PAPELES

En general, el proceso de reciclado consiste en desintegrar en agua papel o cartón, acondicionar las fibras obtenidas y luego reagruparlas formando un nuevo papel.

Dependiendo de las condiciones de formación; de secado y de cómo fue usado ese papel, sus fibras presentan una reducción de la calidad papelera en relación a las fibras vírgenes.

A nivel industrial se aplica refino y se agregan aditivos que hacen más complejo el proceso.

2.7.1. Rigidización transversal y longitudinal de las fibras por el secado

Jayme en 1944 introdujo el término “*hornification*” (rigidización o cornificación) y cuantificó el fenómeno como el porcentaje de reducción del valor de retención de agua (WRV) en pulpas determinado por centrifugación (Ackermann y col. 2000):

$$\text{Hornification: } (WRV_0 - WRV_1) / WRV_0$$

WRV₀= valor de la pulpa virgen

WRV₁= valor de la pulpa reciclada luego de secada y rehumectada

La cornificación se produce como consecuencia de una restricción mecánica al hinchamiento y comienza a ocurrir en la sección de prensado en húmedo de la máquina papelera donde el nivel de sólidos típicos es de 30 - 40 % (Ackermann y col. 2000).

El proceso de cornificación se puede describir teniendo en cuenta los efectos del secado sobre una fibra de pulpa *kraft* (**Figura 2.11**). Ackermann y col. (2000) identificó cuatro etapas:

Etapa A: Las fibras se encuentran húmedas. La pared de la fibra está separada en capas de microfibrillas; situación indicada como fibrilación interna.

Etapa B: Comienza la eliminación de agua y cuando se alcanza un contenido de sólidos de un 30% ocurren cambios morfológicos. Debido a fuerzas capilares las microfibrillas comienzan a acercarse unas con otras. Simultáneamente los lúmenes de la fibra colapsan. Si se continúa el secado, los espacios entre las microfibrillas continúan disminuyendo hasta alcanzar la Etapa C donde la mayoría de los huecos en la estructura laminar de la pared celular están cerrados. Las fibras se encogen transversalmente y el espesor de las paredes disminuye. Continúa el secado y en la Etapa D, comienza a removerse el agua de la estructura fina de la pared celular, es decir, de las secciones amorfas de las fibras, las cuales se encogen. Este encogimiento final es reversible cuando se rehumectan las fibras. Sin embargo, el paso de C a B sólo se produce parcialmente. Los espacios entre las microfibrillas no se reabren completamente en la rehumectación. El refino mecánico nunca recupera el estado A de máxima fibrilación interna de la pared fibrosa.

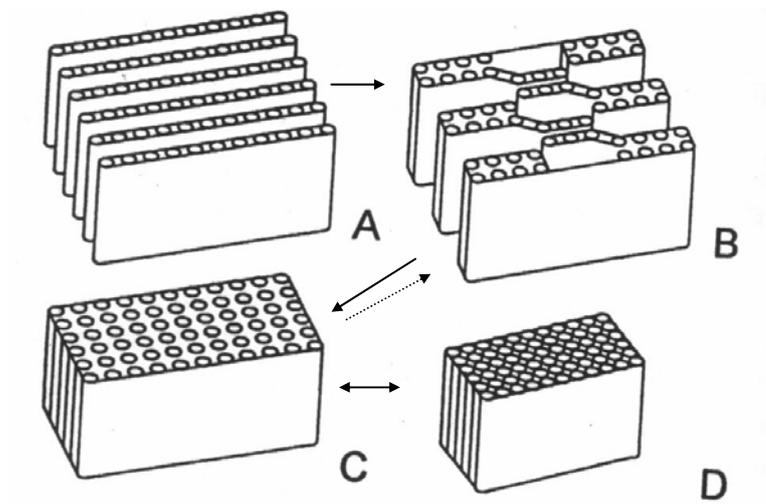


Figura 2.11. Representación esquemática del proceso de secado (cornificación) y rehumectación. Los pasos de A a B y de B a C son irreversibles. El paso de C a D es reversible por rehumectación (esquema básico *extraído* de Ackerman y col. 2000).

La rigidización de las fibras de pulpas químicas aumenta con los sucesivos ciclos de secado aunque es más marcado en los ciclos iniciales. Es también más marcado si la fibra se seca a temperaturas superiores a 100°C (Lundberg y de Ruvo 1978) o si el papel alcanza un mayor nivel de secado (Weise 1998).

Por otro lado, el secado normal bajo tensión también aumenta el efecto de rigidización (Lundberg y de Ruvo 1978). Esto es asignado a la reorientación de las microfibrillas y a la alineación de las cadenas de carbohidratos que generan mayores enlaces tipo puente de hidrógeno, dificultando la posterior rehidratación en el repulpado.

Scallan y Tigerstrom (1992) encontraron que el módulo elástico de las fibras húmedas de pulpas *kraft* blanqueadas se duplica por el secado-repulpado, es decir, la fibra se vuelve más tenaz. Puede pensarse que las acciones de tracción y compresión que siempre existen en un refino, induzcan a mayor rotura de fibras y generación de finos.

La cornificación, es un proceso característico de las pulpas de bajo rendimiento. Las fibras celulósicas provenientes de pulpados mecánicos presentan menores efectos del secado. Esto puede ser asignado a la presencia de lignina y hemicelulosas entre las microfibrillas que previenen el mencionado efecto de cornificación (Laivins y Scallan 1993).

Scallan y Tigerston (1992) afirman que el gel de hemicelulosas y lignina previene la formación de enlaces entre microfibrillas.

El efecto de la lignina y las hemicelulosas en la pérdida de determinadas propiedades del papel reciclado fue estudiado por Cao y col. (1998). Estos últimos autores, empleando la delignificación selectiva con clorito de sodio sobre pulpas químicas de bajo rendimiento y pulpas quimimecánicas de alto rendimiento encontraron que una mayor presencia de hemicelulosas preserva las propiedades de las pulpas durante el reciclado, mientras que el contenido de lignina juega un rol menos importante.

Por su parte, Ackerman y col. (2000) cita a Bouchard y Douek (1993) quienes no encontraron relación entre la remoción de hemicelulosas y lignina con la pérdida o ganancia de propiedades durante el reciclado de pulpas químicas con y sin la presencia de los agentes alcalinos de destintado. Tampoco encontraron diferencias químicas según el análisis de los espectros de FTIR.

El refino mecánico, utilizado para desarrollar capacidad de enlace, resulta relativamente selectivo para el aumento de fibrilación interna y fibrilación externa sobre fibras vírgenes (*never dried*), pero es notoriamente menos selectivo cuando se aplica a fibras recicladas. El refino de

pulpas de reciclado genera finos rápidamente y reduce la drenabilidad (Fellers y col. 1978). Este parámetro es generalmente limitante de la velocidad de máquina en la producción industrial de papel en base a fibra reciclada.

Nazhad (1994) adjudica la pérdida de propiedades de los papeles reciclados al proceso de rigidización (*hornification process*) de las fibras como consecuencia del secado en los sucesivos ciclos de producción del papel, sin embargo no explica la irreversibilidad de la rigidización.

Si bien la rigidización de las fibras es la principal causa de las pérdidas de propiedades papeleras, otras modificaciones afectan a las fibras recicladas.

2.7.2. Cambios en la morfología de las fibras por secado

No puede esperarse en principio que, el secado modifique la longitud de fibras químicas refinadas ni su peso por unidad de longitud (*coarseness* mg/m), aunque sí se esperan fuertes cambios en la sección transversal.

Ackerman y col. (2000) citan a Jang y col. (1995) quienes a través de *confocal laser scanning microscope* (CLSM) cuantificaron los cambios producidos en la sección transversal de las fibras luego de un ciclo y de cinco ciclos consecutivos de secado-rehidratación (**Tabla 2.2.**). Encontraron que el área transversal de las fibras y el espesor de la pared disminuyen por el secado. Sin embargo, el área del lumen no cambia debido a que casi todas las fibras *kraft* ya colapsan en el primer secado.

Tabla 2.2. Reducción relativa en las dimensión transversal entre un ciclo y cinco ciclos de secado y rehidratación. Basado en las medidas hechas sobre 500 fibras.

| Parámetros | Pulpa kraft (% reducción) |
|----------------------------------|----------------------------------|
| Área transversal | 7,7 |
| Espesor de pared | 3,0 |
| Área del lumen | 0 |
| Diámetro interno/Diámetro máximo | 3,9 |

Por otro lado, Alanko (1993) a través del método hidrodinámico de Kerekes, observó un aumento en la flexibilidad de las fibras *kraft* luego del reciclado. Este comportamiento puede

conducir a conclusiones erróneas ya que el método hidrodinámico es muy sensible a la morfología de las fibras, y éstas luego del secado quedan retorcidas, comprimidas y presentan quiebres (Ackerman y col. 2000).

El secado produce una pérdida de esbeltez de las fibras debido al efecto de curvado o enrollado y/o las microcompresiones producidas a lo largo de las mismas. Page y col. (1985) a través de métodos ópticos mostraron claramente que por el secado se produce enrollado de las fibras y no tan claramente que se producen microcompresiones.

La microcompresión (**Figura 2.12**) es la compresión longitudinal que ocurre en la zona de cruzamiento entre fibras. En el área de enlace entre dos fibras, el encogimiento transversal de una de ellas fuerza a la otra, que se encuentra unida a su superficie, a encogerse longitudinalmente.

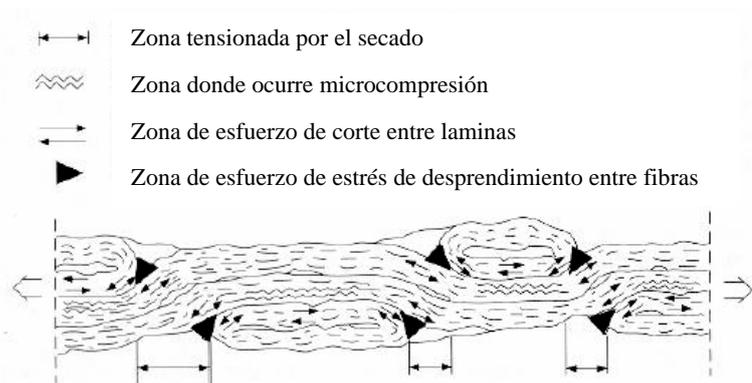


Figura 2.12. Deformación de las fibras y el correspondiente estrés interno causado durante el secado (*extraído* de Ackerman y col. 2000)

Horn (1975) mostró que el reciclado de una pulpa kraft no blanqueada de coníferas produce una reducción del peso de la fracción fibrosa separadas por longitud en un clasificador *Bauer McNett*, sugiriendo esto una reducción de la longitud de fibra efectiva.

Fors (2000) a través de análisis de imágenes de fibras en suspensión y según el método de Mohlin y col. (1996) midió el grado de enrollado de la fracción fibrosa de una pulpa blanqueada secada sin restricción a la contracción a diferentes temperaturas y encontró que a mayor temperatura de secado, mayor es el nivel de enrollado permanente.

Page y col. (1985) afirmaron que el enrollado y las microcompresiones que sufren las fibras reducen la resistencia a la tracción debido a la reducción de la longitud efectiva y además debido al reparto no uniforme de la carga entre las fibras normales y las más contraídas.

2.7.2.1. Cambios en la superficie de las fibras por secado

Klofta y col (1993) a través de análisis de imágenes por microscopía electrónica encontraron que la fibrilación externa puede disminuir un 20-25% en cuatro ciclos de secado y rehidratación.

Empleando los conceptos de la Teoría de Page de la resistencia a la tracción, Gurnagul y col. (2001) mostraron que el secado reduce la resistencia específica de enlace de pulpas *kraft* de fibra larga no blanqueadas (Nº *kappa* 30) más que la conformabilidad (RBA). Esto puede ser asignado a la pérdida de fibrilación externa que no se recupera por una simple hidratación. No obstante otros efectos también han sido sugeridos.

Otra causa de inactivación de la superficie externa de las fibras celulósicas podría ser la redistribución y/o migración hacia la superficie de compuestos químicos durante el secado en la producción original del papel (Nazhad 1994). Compuestos como los ácidos resínicos y/o grasos reducen la hidrofilia superficial e inhiben el nuevo enlace interfibrilar para la nueva formación del papel.

Como hemos mencionado, en el caso de pulpas *kraft* no blanqueadas, existe un alto contenido de extractivos superficiales (estimado entre 11 y 17% por Laine y col. 1997).

2.7.2.2. Resumen de efectos del secado

En la **Tabla 2.3.** se resume el efecto del secado sobre las propiedades químicas y físicas de pulpas químicas que han sido señaladas por diferentes autores. Se agregan las causas y consecuencias que se resumen a partir de estos antecedentes.

Tabla 2.3. Resumen de efectos del secado sobre las propiedades de pulpas químicas

| Propiedad química o física | Efecto | Bibliografía | Causas | Consecuencias* |
|---|---------------|---|--|-----------------------|
| - Química global | - | Bouchard y Douek (1993) | - | - |
| - WRV | ↓ | Nazhad (1994) Jayme (1944) Lundberg y col. (1978) | Enlace entre microfibrillas | 1 y 2 |
| - Flexibilidad de fibra según el método de Kerekes | ↑ | Alanko(1993) | Retorcimientos y quiebres | |
| - Modulo elástico de fibras húmedas (tenacidad) | ↑ | Scallan y Tigerston (1992) | Enlace entre microfibrillas. | 1 y 2 |
| - Longitud de Fibra | - | Akerman (2000) | - | - |
| - Longitud de Fibra efectiva según la clasificación en húmedo | ↓ | Horn (1975) | Retorcimientos y quiebres | 1 |
| - Longitud de Fibra efectiva según método óptico. | ↓ | Page y col. (1985) | Retorcimientos y quiebres | 1 |
| - Longitud de Fibra efectiva según método óptico. | ↓ | Page y col. (1985) | Microcompresiones | 1 |
| -Longitud de Fibra efectiva secada sin restricción a la contracción | ↓ | Fors (2000) | Retorcimientos y quiebres | 1 |
| - Espesor de pared y área transversal | ↓ | Jang y col (1995) | Enlace entre microfibrillas | |
| - Fibrilación Externa | ↓ | Akerman (2000) | Enlace entre microfibrillas y en la superficie | 1 |
| - Resistencia específica de enlace | ↓ | Gurnagul y col. (2001) | | |
| - Resistencia específica de enlace | ↓ | Nazhad (1994) | Migración de compuestos hidrófobos a la superficie | 1 |

*1: menor calidad papelera; 2: menor aptitud al refino

2.8. REQUERIMIENTOS DEL CARTÓN CORRUGADO.

Una importante cantidad de fibras recicladas se utiliza para la producción de cartón corrugado. Éste está constituido por:

2.8.1. Papel Tapa

El papel tapa o “liner” (**Figura 2.13.**) tiene un rango de gramaje entre 125-350 g/m² y puede estar constituido por varias capas: una externa de mejor apariencia y de mejores propiedades papeleras y una o más capas internas de menor calidad. Estos papeles pueden producirse principalmente a partir de fibras vírgenes (papel *kraftliner*) o fibras recicladas (papel *testliner*). En un *kraftliner* se admite hasta un 10% de fibras recicladas.

Las pulpas vírgenes utilizadas para producir papel tapa, generalmente tienen un 13-15 % de lignina en pulpa (rendimiento de pulpado aprox. 65 %). Según la **Tabla 2.1.** esto correspondería a un contenido de hemicelulosas entre 17-18 % en pulpa. Como se mencionó anteriormente, el alto contenido de lignina y de hemicelulosas conduce a un comportamiento particular de estas pulpas.

Las propiedades de resistencia más importantes del papel tapa son la resistencia al reventamiento y la resistencia a la compresión en dirección transversal del papel medidas como resistencia a la compresión de canto del anillo (*Ring Crush Test, RCT*) y resistencia a la compresión de columna corta (*Short Compression Test, SCT*) (Kiviranta 2000).

2.8.2. Papel onda

El papel onda (**Figura 2.13**) en la formación del cartón corrugado, se ubica entre los dos papeles tapa y tiene como objetivos mantener la separación entre estos papeles y darle así rigidez a la estructura formada y, por otro lado, soportar parte de la carga a la compresión. El rango de gramaje del papel onda es 112-180 g/m². Se utiliza tanto pulpa semiquímica o pulpa reciclada (*fluting*). La resistencia a la compresión de la onda, medida a través del *Concora Medium Test (CMT)*, es la propiedad más importante, la cual está asociada a la capacidad de mantener separados los papeles

tapa. La capacidad de soportar la carga en la futura caja se determina a través del ensayo de compresión de canto de la onda (*Corrugating Compression Test, CCT*).

Finalmente, las propiedades de resistencia del cartón corrugado propiamente dicho son muy importantes de evaluar ya que las cajas producidas con este material deben proteger bien su contenido. La resistencia a la compresión de canto (*edge crush test, ECT*); la resistencia a la compresión de la onda del cartón corrugado (*flat crush test, FCT*) y la resistencia al reventamiento son las principales propiedades a evaluar de un cartón corrugado (Kiviranta 2000).

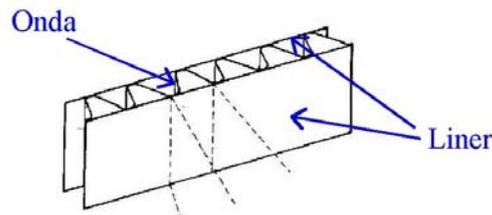


Figura 2.13. Composición del cartón corrugado. (*Liner*: papel tapa)

Las cajas de cartón corrugado usadas (*old corrugated containers, OCC*) constituyen el principal material utilizado como materia prima para la producción de nuevamente el papel tapa y el papel onda (*corrugating medium*) necesarios para la producción de nuevas cajas de cartón corrugado (Kiviranta 2000).

También se puede utilizar papel bolsero (bolsas de harina, azúcar y similares). Este puede aportar una proporción importante de fibra larga no blanqueada que ha sufrido un solo secado. No obstante, esta clase de reciclado es de relativo alto costo y limitada disponibilidad.

Otra clase de recorte que puede incorporarse al proceso pero en menor cantidad es el tipo “archivo” (papeles de oficina o imprenta). El aporte de pulpa química o semiquímica de este tipo de papeles está compensado con el aporte no tan favorable de las fibras de pulpa mecánica y el efecto negativo de las cargas minerales.

Considerando entonces que el OCC es el componente principal alimentado al proceso de reciclo, y dado los pesos relativos entre el papel onda y los papeles tapa en un cartón corrugado puede decirse que el aporte más importante a la mezcla proviene de los papeles tapa.

2.9. VALIDACIÓN DE LA SIMULACIÓN DEL RECICLADO REAL DEL PAPEL

El papel reciclado a escala industrial puede contener mezcla de fibras de distintas especies, de distintos procesos de pulpado y blanqueo, con distintos niveles de refinado y secado y además contener otros materiales como encolantes, tintas, adhesivos, etc. A nivel de laboratorio o a escala piloto es difícil simular una pulpa con estas características para evaluar el efecto del reciclado, y por lo tanto en esta Tesis se recurre a pulpas vírgenes (*never dried*) las cuales se someten a procesos de secado-rehidratación simulando el proceso de reciclado, o a partir de papeles tapa de coníferas producidos a partir de una especie definida de materia prima y con la menor contaminación posible.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS GENERALES



En este capítulo se detallan sólo aquellos métodos utilizados en común en los distintos capítulos de la Tesis.

3.1. DETERMINACIONES SOBRE LA PULPA

3.1.1. Lavado de las pulpas

3.1.1.1. Intercambio de la pulpa a su forma ácida

Para remover los iones metálicos y para que todos los grupos ácidos se encuentren de la misma manera (en su forma ácida), la pulpa se lavó dos veces consecutivas con HCl pH=2,0 durante 45 min al 4% de consistencia y luego con agua destilada hasta pH 4,5-5,0 (similar a la metodología empleada por Fors 2000: duración de los lavados de 30 min). Finalmente la pulpa se espesó por centrifugación, se dispersó y se almacenó a 4°C hasta su uso.

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

3.1.1.2. Intercambio de la pulpa a su forma sodio

Partiendo de la pulpa en su forma ácida, se colocó en agua destilada al 2 % de consistencia, se neutralizó la suspensión con solución diluida de NaOH (1 g/L) y se dejó bajo esas condiciones durante 10 min. En ese tiempo el pH disminuye debido a que se produce el intercambio de iones Na^+ por iones H^+ de los grupos ácidos carboxílicos presentes en la pulpa. Se ajustó nuevamente el pH con NaOH y se dejó otros 10 min. Se filtró la pulpa en bolsa de tela y luego se espesó por centrifugación.

Cuando se trabajó con pulpa con finos, se recirculó el filtrado por la mata de fibras para retener los finos.

3.1.1.3. Intercambio de la pulpa a su forma calcio

Partiendo de la pulpa en su forma sodio sin filtrar y estimando que la cantidad de grupos ácidos presentes en la pulpa es aproximadamente 80 $\mu\text{eq/g}$ pulpa seca, se agregó CaCl_2 5 g/L en un 50% en exceso respecto a la cantidad estequiométrica y se dejó bajo esas condiciones durante

10 min. Finalmente se ajustó el pH a 7,0 con una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1,8 g/L filtrada en papel de filtro y se dejó en esas condiciones durante 15 min. Las condiciones finales de la suspensión fueron: Conductividad 250-270 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH 7,0. Finalmente se centrifugó en bolsa de tela.

Cuando se trabajó con pulpa con finos, se recirculó el filtrado por la mata de fibras para retener los finos.

3.1.2. Grupos ácidos totales por titulación conductimétrica

Los grupos ácidos totales se determinaron a través de la titulación conductimétrica propuesta por Lloyd y Horne (1993). Sobre la base de la técnica desarrollada inicialmente por Katz y col. (1984), estos autores propusieron la sustitución del titulante NaOH por NaHCO_3 .

Se pesaron aproximadamente 3g de pulpa seca y se le realizó un lavado ácido de acuerdo a la metodología explicada en la sección 3.1.1 de este capítulo. De esta manera los grupos ácidos pasan a su forma ácida. Luego se lavó la pulpa con agua destilada hasta que la conductividad en la solución fue menor a 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Se colocó la pulpa en un vaso cerrado (**Figura 3.1**) conteniendo 450 mL de $\text{NaCl } 10^{-3}\text{N}$. La conductividad inicial de 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aumentó en ese momento debido a que se produce un intercambio entre los iones sodio de la solución y una fracción de los protones presentes en los ácidos carboxílicos de la pulpa (**Figura 3.2**). Como la conductividad de los protones es mayor que la de los iones sodio, la conductividad de la suspensión aumenta. Luego, bajo continuo mezclado por agitación magnética y paso de nitrógeno, se tituló con NaHCO_3 0,1N. Cada 5 min, se agregaron desde la microbureta 0,2 mL de titulante. Se detuvo la agitación antes de agregar los siguientes 0,2 mL de titulante y se midió la conductividad (ajustada automáticamente por temperatura) utilizando un termo/conductímetro ALTRONIX CTX-1.

Finalizada la titulación, se filtró la pulpa en filtro de vidrio poroso N°2 y se lavó dentro del mismo filtro con agua destilada hasta conductividad en el filtrado menor a 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se determinó finalmente el peso seco de la pulpa.

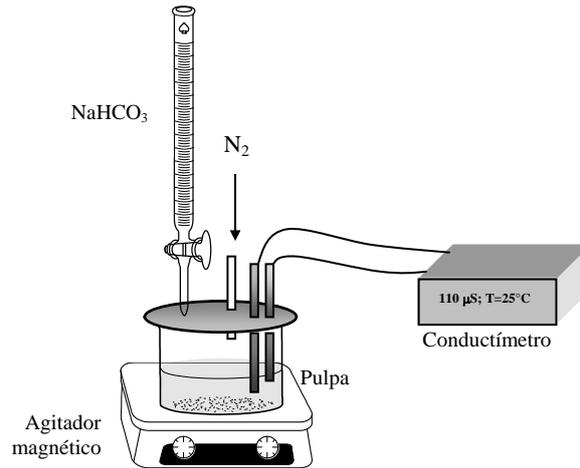


Figura 3.1. Dispositivo utilizado para llevar a cabo la titulación conductimétrica. La pulpa se agita continuamente y se agrega cada 5 min 0,2 mL del titulante previa lectura de la conductividad.

La **Figura 3.2** muestra una curva de titulación típica. El punto de intersección entre las líneas A y B corresponde a los mL de titulante utilizados para neutralizar los grupos carboxílicos de la pulpa.

El uso de NaHCO_3 en reemplazo del NaOH evita la cuantificación errónea de los grupos fenólicos de la lignina como grupos ácidos (Lloyd y Horne 1993). Cuando se utiliza NaOH como titulante, cerca del punto de equivalencia la solución alcanza un pH cercano a 11,0. A ese pH los grupos fenólicos de la lignina se ionizan parcialmente y por lo tanto son cuantificados erróneamente como grupos ácidos.

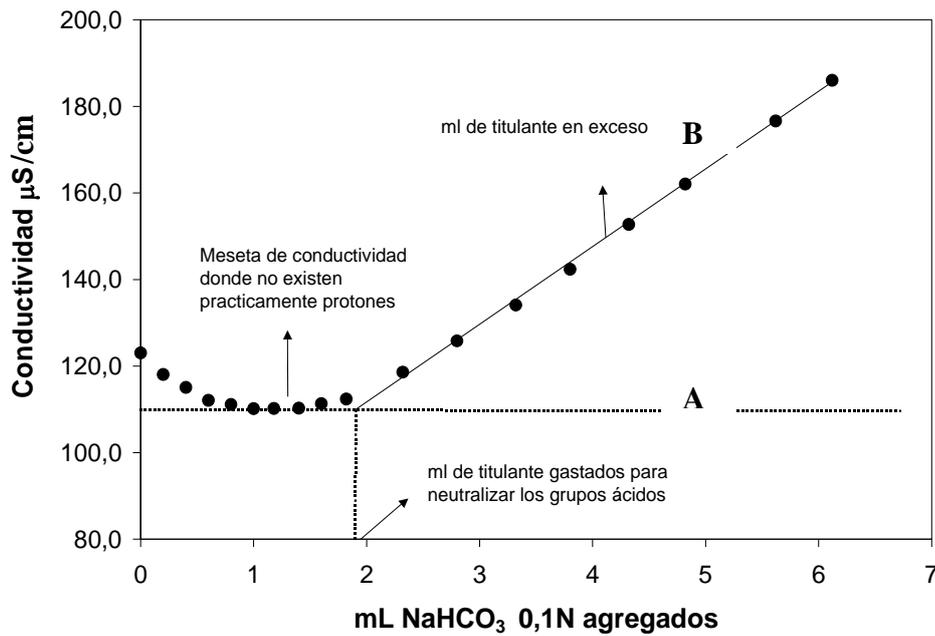


Figura 3.2. Curva de titulación conductimétrica típica de pulpas *kraft*. La intersección de las líneas A y B corresponde a los mL de titulante utilizados para neutralizar los grupos ácidos carboxílicos

3.1.3. Grupos ácidos superficiales por adsorción polielectrolítica

Para esta determinación se utilizó el método de adsorción de polielectrolitos puesto a punto en el Capítulo 4. En forma breve: Muestras de 0,5 g de pulpa, llevadas previamente a su forma sodio se agregaron a soluciones del polielectrolito catiónico (cloruro de polidimetildialilamonio, pDMDAAC de masa molecular mayor de $M_w: 10^5$) a distintas concentraciones, en NaCl 0,01 N. Las mezclas fueron agitadas magnéticamente durante 30 min a 25 °C para alcanzar el equilibrio de adsorción. Luego se determinó en el filtrado la concentración del polielectrolito no adsorbido mediante la titulación coloidal usando polivinil sulfato de potasio (PVSK) y o-toluidina como indicador. El contenido de grupos ácidos superficiales se determinó a partir de gráficas de isotermas de adsorción (cantidad adsorbida *versus* cantidad de pDMDAAC en equilibrio en la solución) ajustadas con la ecuación 4.20 propuesta en el Capítulo 4.

3.1.4. Extractivos

De acuerdo a las Normas Tappi T204 cm-97 y Tappi 264 cm-97, se determinó la cantidad de material no volátil soluble presente en la siguiente secuencia de solventes: 1) éter, 2) diclorometano, 3) etanol 95%: tolueno (1:2 v/v), 4) etanol 95% y 5) agua destilada en ebullición.

Se ha probado que la mezcla etanol/tolueno extrae el mismo tipo de material que la mezcla etanol/benceno (Tappi T264 cm-97).

Las extracciones se realizaron en extractor Soxhlet sobre 2,0 g de pulpa y durante 4h, excepto con el agua destilada que se dejó en reflujo durante una hora solamente para evitar degradación de carbohidratos. Finalizadas las extracciones se evaporó el solvente en un rotavapor bajo vacío a 45°C, se secó en estufa a 100-105°C y se pesó el residuo seco. Se calculó el porcentaje de cada fracción en relación a la masa original de pulpa seca. La suma de todas estas fracciones corresponde al contenido de extractivos totales.

Para la determinación de holocelulosa, lignina Klason; lignina soluble y para la aislación de la lignina se utilizó esta pulpa libre de extractivos.

3.1.5. Holocelulosa

Se determinó el contenido de holocelulosa utilizando el método propuesto por Guerra (2002). Se colocó en un baño termostatzado a 75°C y bajo continua agitación, un Erlenmeyer conteniendo 2 g de pulpa libre de extractivos y 64 mL de agua destilada. Cada media hora se agregaron 0,2 mL ácido acético glacial y 0,6 mL de clorito de sodio 40% (p/v). Esta operación se repitió cuatro veces (total: 2 h). A pesar de que el clorito de sodio es poco reactivo, *in situ* se forman compuestos más agresivos como ácido hipocloroso y dióxido de cloro (Vuorinen y Alén 1999).

Luego la holocelulosa resultante se filtró, se lavó con agua, luego con acetona y finalmente se secó en estufa a 50°C. Se determinó el peso seco de la holocelulosa y se determinó su contenido en relación a la masa de pulpa original. Una fracción de esta holocelulosa se utilizó para determinar el contenido de lignina residual utilizando el método de lignina Klason.

El contenido de holocelulosa se corrigió por extractivos y por lignina residual para expresar el contenido de holocelulosa como porcentaje de holocelulosa en la pulpa original.

3.1.6. Lignina Klason y lignina soluble.

Se aplicó el método de lignina Klason propuesto por Gomide y Demuner (1986), el cual es más sencillo y más rápido que el método Klason tradicional (Norma Tappi 222-om 02). A 300 mg de pulpa libre de extractivos se le agregó 3 mL de ácido sulfúrico al 72% (p/p) para hidrolizar los carbohidratos. Para ello, se colocó en un baño termostático a 20°C durante 1h y se agitó continuamente. Luego se diluyó, reduciendo la concentración de ácido sulfúrico hasta 3 % (p/p). Esta solución se colocó en autoclave a 118°C durante 1h en un recipiente cerrado no herméticamente. El residuo sólido se filtró en filtro de vidrio N° 2 de peso conocido y se secó en estufa hasta pesada constante. En el filtrado quedó la lignina soluble y los azúcares.

Para determinar el contenido de lignina soluble, se utilizó la técnica TAPPI Useful Method UM-250 (1985) citada y descrita por Dence (1992). El filtrado anterior, conteniendo la lignina soluble en medio ácido, se pasó por un filtro de nylon de 0,45 µm de tamaño de poro y se midió la absorbancia de la solución a 205 nm, tomando como blanco una solución de 3% (p/p) de H₂SO₄. Luego, considerando la absorptividad de la lignina de 110 L g⁻¹ cm⁻¹ se determinó el contenido de lignina soluble.

En el filtrado como productos de degradación de los carbohidratos se encuentra presente furfural y el hidroximetilfurfural que absorben fuertemente a 280 nm. Sin embargo, a 205 nm esta interferencia es despreciable (Dence 1992).

La lignina insoluble y soluble se corrigieron por extractivos para expresar estos contenidos como porcentajes de lignina en la pulpa original.

3.1.7. Aislación y caracterización de la lignina.

La aislación de lignina se realizó sobre la pulpa libre de extractivos. Las muestras de pulpa se colocaron en un extractor Soxhlet y la lignina se extrajo durante 6 h utilizando una solución 9:1

de dioxano:HCl 2 M. Luego se removió el solvente en un rotavapor, se suspendió la lignina en agua y se neutralizó la solución con bicarbonato de sodio. La lignina aislada fue filtrada, nuevamente suspendida en agua y liofilizada. Se determinó el rendimiento de este proceso de aislación.

3.1.7.1. Grupos hidroxilos fenólicos

El porcentaje de hidroxilos fenólicos se determinó utilizando dos métodos: 1) el método de Wexler (1964) (utilizado recientemente por Guerra 2002), 2) el método de Goldschmid (1954). En ambos métodos, la determinación de los hidroxilos fenólicos se realizó sobre la base de las absorptividades medias de compuestos modelos de lignina.

Método Wexler

El espectro UV diferencial se obtuvo de sustraer el espectro de la lignina en medio alcalino respecto de su espectro en medio ácido. Para la obtención del espectro en medio básico se preparó una solución de lignina (0,5 mg /mL de dioxano 96%) y se ajustó el pH a 13 con NaOH 1,0 N. Para la obtención del espectro en medio ácido se preparó una solución de lignina a la misma concentración pero a pH 1,0 utilizando HCl 1,0 N.

El $\Delta 250$ se obtuvo de trazar una línea recta desde el máximo de absorbancia a 250 nm hasta la línea de base. La línea de base se obtuvo de trazar una recta entre los valles a 229 nm y a 278 nm aproximadamente como se muestra en la **Figura 3.3**.

El porcentaje de hidroxilos fenólicos se obtuvo utilizando la ecuación (3.1):

$$\% [OH_{\text{fenólicos}}] = \frac{\Delta 250 \cdot 0,192}{C} \quad (3.1)$$

donde,

$\Delta 250$ = Absorbancia de la solución alcalina luego de sustraer la absorbancia de la solución ácida tomando como línea de base la línea recta entre los valles a 229 y a 278 nm.

C = concentración de la lignina en g/L.

0,192 = relación entre el porcentaje de hidroxilos fenólicos y las absorptividades de compuestos modelos a alrededor de 250 nm (Wexler 1964).

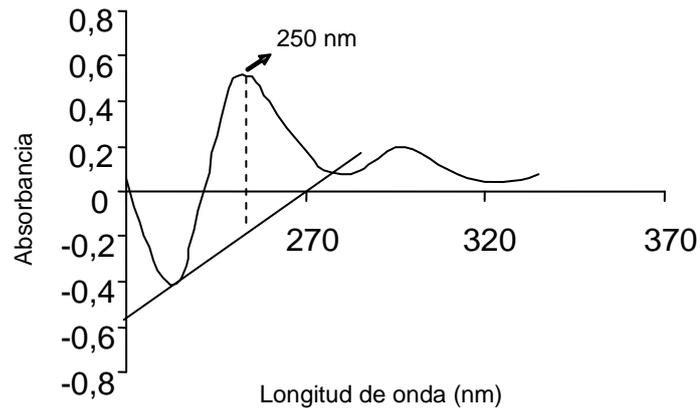


Figura 3.3. Ejemplo de un espectro UV diferencial de ligninas aisladas de *P. taeda* (extraído de Guerra 2002)

Método Goldschmid

El contenido de hidroxilos fenólicos se determinó a partir del mismo espectro UV diferencial obtenido utilizando el método Wexler, excepto que se midió la absorbancia a 300 nm (**Figura 3.4**) y se utilizó la ecuación 3.2.

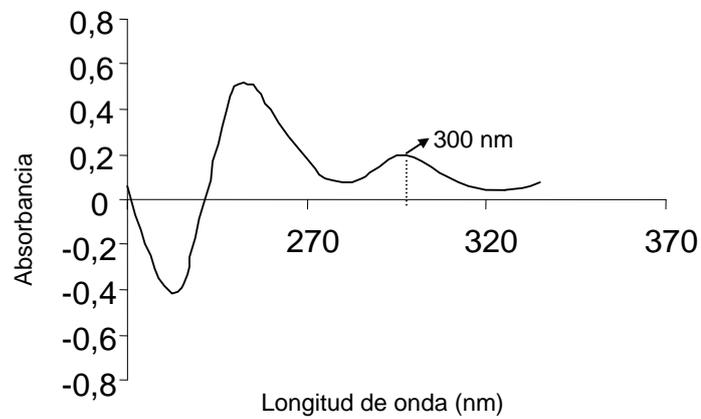


Figura 3.4. Ejemplo de un espectro UV diferencial de ligninas aisladas de *P. taeda* (extraído de Guerra 2002) donde se muestra cómo se determinó el contenido de hidroxilos fenólicos midiendo a 300 nm

La ecuación (3.2) es la siguiente:

$$\% [OH_{\text{fenólicos}}] = \frac{\Delta 300 \cdot 0,414}{C} \quad (3.2)$$

donde,

$\Delta 300$ = Absorbancia de la solución alcalina luego de sustraer la absorbancia de la solución ácida a 300 nm.

C = concentración de la lignina en g/L.

0,414 = relación entre el porcentaje de hidroxilos fenólicos y la absorbancias de compuestos modelos a alrededor de 300 nm (Goldshmid 1954)

3.1.7.2. Grupos ácidos en la lignina

El contenido de grupos ácidos en la lignina aislada se determinó utilizando el método propuesto por Zakis (1994).

A 40-60 mg de la lignina aislada se le agregaron 5 mL de LiOH 0,1 N valorado y en exceso y 2 mL de etanol 96 %, ambos medidos con micropipeta. Se agitó y se colocó en un baño a 85°C durante 3 min.

Luego se agregó 1 mL de BaCl₂ 10% y se dejó enfriar 15 min (se produce un intercambio de los iones litio por los iones bario). Las sales de Ba-lignina precipitan.

La disminución de la concentración de iones hidroxilos del LiOH es equivalente al número de grupos ácidos que se determinan por titulación. La suspensión obtenida se diluye con agua destilada a un volumen total de 25 mL, se agita y centrifuga 2-3 min.

Con volpipeta se toman 20 mL del sobrenadante y se agregan 5 mL de HCl 0,1 N y gotas de indicador rojo de metilo. El exceso de ácido se titula con LiOH 0,1 N y el porcentaje de grupos ácidos se determina usando la ecuación (3.3) propuesta por Zakis, 1994.

$$COOH \% = \frac{(b - a) \times N \times 212.5}{W} \quad (3.3)$$

donde,

a : mL de LiOH utilizados para titular la muestra

b : mL de LiOH utilizados para titular el blanco

N : la normalidad de la solución de LiOH

W : peso de la muestra seca de lignina, mg

3.1.7.3. Grupos carbonilos

Se determinaron según Zakis (1994). En un tubo se colocan 80 mg de lignina aislada, 2 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) y 5 mL de una mezcla de 0,2 M de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y 0,08 M de trietanolamina para producir una reacción de oximación (**Figura 3.5**). Cuando reacciona la $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ con los grupos carbonilos, se libera una cantidad de HCl equivalente a los grupos carbonilos que reacciona con la trietanolamina.

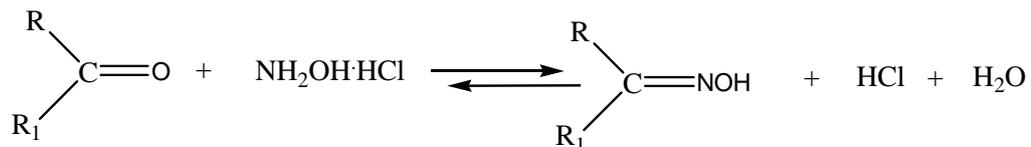


Figura 3.5. Reacción de oximación.

Los tubos se colocaron en un baño a 80°C por 2 h, y luego se trasvasó cuantitativamente a un Erlenmeyer con ayuda de un mínimo de agua destilada. Luego, el exceso de trietanolamina se tituló con HCl 0,1M hasta pH 3,3 y la cantidad de grupos carbonilos se determinó utilizando la ecuación (3.4).

$$\% = \frac{(b - a) \times N \times 280.1}{W} \quad (3.4)$$

donde,

a = mL de HCl utilizados para titular la muestra

b = mL de HCl utilizados para titular el blanco

N = Normalidad del HCl

W = masa seca de lignina, en mg

3.1.8. Cenizas

Para esta determinación se utilizó la Norma Tappi T211 om-02. Una cantidad conocida de pulpa se colocó en un crisol previamente tarado y se calcinó en mufla a 525°C por un período de una hora. Con otra fracción de la pulpa se determinó el contenido de humedad.

3.1.9. Valor de retención de agua porcentual. Forma calcio

El hinchamiento de las fibras se determinó por el WRV (*water retention value*) porcentual. Esta propiedad es la capacidad de retención de agua de la pulpa luego de ser sometida a centrifugación durante un período de tiempo establecido.

Según la ecuación (3.5) se define como:

$$\text{WRV \%} = \frac{(\text{g pulpa centrifugada} - \text{g pulpa seca})}{\text{g pulpa seca}} \cdot 100 = \frac{\text{g agua retenida}}{100 \text{ g pulpa seca}} \quad (3.5)$$

Debido a que el hinchamiento de la pulpa es dependiente de su forma iónica y de la fuerza iónica del medio, la determinación del WRV se realizó con los grupos ácidos siempre en su forma calcio, es decir, con el ion calcio como contraión, y en un medio neutro de CaCl_2 10^{-3} N.

3.1.9.1. WRV de la fracción fibrosa

Se partió de la pulpa (fracción R₃₀ de la clasificación *Bauer McNett*) en su forma ácida y se realizó el pasaje a la forma calcio como se explica en la sección 3.1.1. de este capítulo.

Una vez obtenida la suspensión en su forma calcio a pH 7,0 y 2% de consistencia de pulpa se dividió en tres fracciones iguales por pesada de la suspensión en balanza de 0,01 g.

Cada una de estas fracciones se filtró por los dispositivos de WRV (**Figura 3.6**) diseñados según Zanuttini y col. (1996). Éstos contienen un disco de filtro de vidrio N°2 (frita).

Luego, se centrifugaron durante 30 min a 1750 g. Finalmente se pesó la pulpa centrifugada (peso húmedo) y la pulpa luego de secada en estufa a $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 12 h.

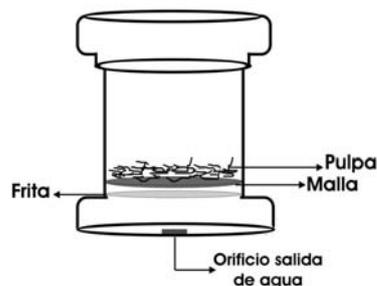


Figura 3.6. Dispositivo utilizado para determinar WRV. El agua libre presente en la pulpa se desplaza por centrifugación a través del orificio de salida inferior.

3.1.9.2. WRV de la pulpa completa

Para la determinación del valor de retención de agua de una pulpa con finos, se procedió de la misma manera, excepto que se recirculó el filtrado para que los finos queden retenidos en la mata de fibras formada sobre el filtro.

3.1.10. Clasificación por longitud de fibra

Se aplicó la Técnica SCAN M6:69 utilizando el equipo *Bauer McNett*. El tiempo de clasificación fue de 15 min. Se utilizaron las mallas estándares americanas 30; 50; 100 y 200.

3.1.11. Drenabilidad.

La drenabilidad se determinó utilizando la Técnica SCAN C21:65. Este ensayo da una medida de la velocidad con que drena una suspensión diluida de pulpa al 0,3% de consistencia. Se informa como mL CSF (*Canadian Standard Freeness*).

3.2. FORMACIÓN DE LAS HOJAS DE LABORATORIO EN FORMA CALCIO.

Para la formación de las hojas de laboratorio, se aseguró que la pulpa se encuentre en su forma calcio. Esto se debe a que en el Instituto de Tecnología Celulósica el agua utilizada para la formación de las hojas de laboratorio es agua de canilla filtrada en filtro de 25 μm , la cual contiene principalmente iones calcio y sodio. Se determinaron las características en promedio de esta agua y se muestran en la **Tabla 3.1**.

Si la pulpa se acondicionara a su forma sodio, los iones calcio presentes en el agua podrían desplazar los iones sodio, modificando las condiciones en que se encuentra la pulpa y consecuentemente las propiedades finales del papel.

Scallan y Grignon (1979) encontraron que los iones que más prevalecen en las pulpas químicas son los iones calcio y magnesio y concluyeron que es posible que los iones monovalentes sean desplazados durante el lavado de las pulpas por los iones divalentes presentes en el agua de canilla.

Tabla 3.1. Características generales del agua utilizada para la formación de las hojas de ensayo.

| | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Conductividad | 165 - 225 $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
| Valor de pH | 8,0 – 8,5 |
| Contenido de Na^{a} | 15-17 ppm |
| Contenido de Ca^{a} | 13-15 ppm |
| Contenido de Fe | Menor a 0,1 ppm |

^a Determinado por absorción atómica.

La técnica estándar Tappi para formación de hojas especifica el uso de agua deionizada la cual no garantiza la permanencia de la pulpa en su forma calcio ya que esta agua presenta normalmente un pH 5,5-6,0. La técnica SCAN no especifica el tipo de agua a utilizar.

Haynes (1998) para la formación de las hojas de laboratorio utilizó agua deionizada a pH 6,0. Propuso que a ese pH algunos grupos carboxílicos de la lignina de $\text{pK}_{\text{a}} = 5,5$ se protonan e intervienen de forma diferente en el enlace entre fibras. Propuso utilizar agua a mayor pH.

Es así que antes de la formación de las hojas de laboratorio se intercambié la pulpa a su forma calcio según técnica descripta en sección 3.1.1. Las hojas se realizaron de acuerdo a la

Técnica SCAN-C 26:79 y se acondicionaron según Técnica SCAN P2 ($50 \pm 2\%$ de Humedad y $23 \pm 1^\circ\text{C}$).

Cuando se trabajó con pulpa con finos, se utilizó una malla 200 en la formadora (en lugar de la malla 100 estándar) y una restricción a la velocidad de drenaje durante la formación de la hoja para minimizar la pérdida de finos. La restricción al drenaje elevó el tiempo de drenaje del agua sola desde 4 a 15 segundos. Para una pulpa de drenabilidad 625 mL CSF se logra así una retención del 97%.

Se formaron hojas de ensayo de 60 g/m^2 o de 130 g/m^2 según las propiedades que se deseaban estudiar.

Ventajas de las hojas de ensayo de 60 g/m^2

- Posibilita la determinación del coeficiente de dispersión de luz “s”.

Ventajas de las hojas de ensayo de 130 g/m^2

- Mejor formación
- Mejor retención de los finos
- Posibilidades de determinación de la resistencia CMT.

Una vez formadas las hojas de ensayo en forma calcio, se determinó por absorción atómica el contenido de iones Ca y iones Na. Se encontró que el papel contenía 70 % de iones Ca y 30 % de iones Na y que el contenido total de iones era mayor al contenido de grupos ácidos totales de la pulpa. Así, de estos resultados no se puede concluir que el pasaje a forma calcio haya sido total, sin embargo la relación cantidad de iones Ca / cantidad de iones Na se mantuvo en las distintas hojas analizadas.

3.3. DETERMINACIONES SOBRE LAS HOJAS DE ENSAYO

3.3.1 Número kappa

El número *kappa* se determinó según Norma Tappi 236 om-99. Es el volumen (en mililitros) de una solución 0,1N de permanganato de potasio en medio ácido consumido por un gramo de pulpa seca bajo condiciones establecidas: 25°C; 10 min.

A la pulpa se le agrega KMnO_4 de tal manera que quede un exceso entre 30%-70%, el cual se titula con tiosulfato de sodio 0,2N.

Cálculos:

El número kappa se calcula de la siguiente manera:

$$K = \frac{p \cdot f}{w} \quad (3.5) \quad \text{y} \quad p = \frac{(b - a) \cdot N}{0,1} \quad (3.6)$$

donde:

K = Número kappa

f = factor de corrección al 50 % de consumo de permanganato, de tablas según el valor de p

w = peso de muestra seca, g

p = cantidad de permanganato 0,1N consumidos por la pulpa, mL

b = cantidad de tiosulfato consumido en la determinación del blanco, mL

a = cantidad de tiosulfato consumido por la pulpa, mL

N = normalidad del tiosulfato

Ragnar (2000) cita a Li (1999) quien mostró que el número *kappa* es una medida no sólo de la cantidad de lignina, sino que también es una medida de la cantidad total de estructuras oxidables presentes en la pulpa. Es importante tener en cuenta que los dobles enlaces de los ácidos hexenurónicos de las hemicelulosas generados durante el pulpado *kraft* también son reactivos hacia el permanganato de sodio utilizado para la determinación del número *kappa*.

3.3.2. Densidad Aparente

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

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

Espesor (Norma Tappi T411 om-97): se mide el espesor de la hoja utilizando un micrómetro automático, el cual aplica a una velocidad específica una presión mecánica de 0,1 MPa sobre la hoja. El valor es afectado por la rugosidad por lo que, para minimizarlo, se determina el espesor de cinco hojas medidas simultáneamente.

Luego se calcula la densidad aparente:

$$Densidad_{aparente} (g / cm^3) = \frac{5 \cdot Gramaje(g / m^2)}{1000 \cdot Espesor(mm)} \quad (3.7)$$

3.3.3. Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción es la carga de rotura sobre una probeta de papel.

Para esta determinación se utilizó un equipo del tipo péndulo (Norma Tappi T404 cm-92) el cual aplica una carga creciente. Probetas de papel de 15 mm de ancho se sujetaron en el equipo entre mordazas separadas 100 mm.

Se estableció una velocidad constante de 150-200 mm/seg (para las hojas de gramaje 60 g/m²) para que la ruptura de la probeta ocurra entre los 10 – 15 seg.

Luego, se expresa la resistencia a la tracción como índice:

$$Índice_{de\ tracción} (Nm / g) = \frac{Carga(N)}{0,015m \cdot Gramaje(g / m^2)} \quad (3.8)$$

3.3.3.1. Resistencia a la tracción zero-span

Esta propiedad determina la resistencia a la tracción en el momento en que ocurre la falla a la tracción de las fibras orientadas aleatoriamente en una hoja. Es una medida de la máxima resistencia de la pulpa y relacionada con la resistencia de las fibras propiamente dichas. Para realizar este ensayo se utilizó la Norma Tappi 231 cm-96.

3.3.4. Resistencia al aplastamiento de onda (CMT)

Se aplicó la Norma Tappi T809 om-99 por la cual una vez ondulada la tira de papel, se fija con una cinta adhesiva y se somete a un ensayo de compresión en el plano mediante una prensa. El ensayo determina el esfuerzo máximo (N) de aplastamiento de 10 ondas. En esta Tesis se ensayó sin tiempo de espera entre ondulación y compresión (CMT₀).

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

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

3.3.6. Coeficiente específico de dispersión de luz (s)

El coeficiente de dispersión de luz (s) se determinó según Norma SCAN C 27:76 pero a partir de medidas de reflectancia a 681 nm (Filtro 1) del equipo Carl Zeiss Elrepho.

Sobre la base de que este coeficiente es relativamente independiente de la longitud de onda, se eligió 681 nm en lugar de la longitud de onda 557 nm propuesta en la Norma Tappi para incrementar la diferencia entre los valores de R_{∞} y R_0 necesarios para el cálculo de s.

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

Para este ensayo se utilizaron hojas de laboratorio de 60 g/m² bajo condiciones estándares de temperatura y humedad. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$s(m^2 / kg) = \frac{10^3 \cdot R_{\infty}}{(1 - R_{\infty}^2) \cdot W} \cdot \ln \left[\frac{(R_{\infty} - R_{\infty}^2 \cdot R_0)}{(R_{\infty} - R_0)} \right] \quad (3.9)$$

s = coeficiente de dispersión de luz (m^2/kg)

R_{∞} = factor de reflectancia intrínseco; siendo el factor de reflectancia la relación de radiación reflejada por un cuerpo a la reflejada por un difusor reflectante perfecto, el factor de reflectancia intrínseco es la reflectancia medida de modo que no haya transmisión de luz a través del objeto. Referido a papel significa cantidad de hojas suficientes de modo que el agregado de una más no modifica la reflectancia.

R_0 = Reflectancia de una hoja simple contra un cuerpo negro.

W = gramaje (g/m^2)

3.3.7. Coeficiente específico de absorción de luz (k)

Este coeficiente depende fuertemente de la longitud de onda de iluminación y de la composición química del material. Es proporcional a la presencia de cromóforos en el papel.

Excepto cuando se indique, este coeficiente se midió a 681 nm. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación (Giertz 1986):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (3.10)$$

donde:

k = coeficiente específico de absorción de luz (m^2/kg)

s y R_{∞} están definidos en la sección 3.3.6.

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

La resistencia del papel deriva tanto de la resistencia de las fibras individuales como de la resistencia de los enlaces que mantienen unidas a las fibras.

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

La teoría presenta ciertas consideraciones:

- 1) Analiza solamente el estado de las fibras que cruzan la línea de ruptura.
- 2) Establece una relación entre la cantidad de fibras que se rompen y la cantidad de fibras que se desprenden sin romperse durante el esfuerzo de tensión.

La ecuación es:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{12A\rho g}{bPL(RBA)}} \quad (3.11)$$

T = Índice de tracción, Nm/g

Z = Índice de tracción de mordazas juntas (zero-span), Nm/g

A = sección transversal de las fibras promedio

ρ = densidad del material fibroso

g = aceleración debido a la gravedad

L = longitud de las fibras

b = resistencia específica de enlace al cizallamiento

P = perímetro de la sección transversal de una fibra

RBA = Área de enlace relativa

Para una determinada pulpa los valores de A ; ρ ; L pueden considerarse constantes y la ecuación puede escribirse como sigue:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{1}{(b/k)(RBA)} \quad (3.12)$$

Donde: $k = \frac{12c}{PL}$ (3.13)

c : *Coarseness* de la fibra (peso por unidad de longitud).

b/k : proporcional a la resistencia específica de enlace

Por otro lado, el RBA puede estimarse a partir de:

$$RBA = \frac{s_0 - S}{s_0} \quad (3.14)$$

donde S y S_0 : Coeficientes de dispersión de luz de la hoja y de la hoja no unida, respectivamente

Finalmente la ecuación (3.15) muestra que la resistencia a la tracción depende de un término relacionado con la resistencia de la fibra propiamente dicha y un término relacionado con la resistencia del enlace:

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{1}{B}} \quad (3.15)$$

F= relacionado con la resistencia de las fibras a la rotura

B= Índice de resistencia de enlace de Page. Relacionado con la resistencia del enlace a la rotura en el cual interviene tanto el RBA como el b.

Gurnagul y col. (2001) enfatizaron que el modelo sólo puede ser aplicado sobre la fracción fibrosa de la pulpa y cuando el índice de curvado es constante. Destacaron además que si la resistencia a la tracción zero-span es constante, cambios en resistencia a la tracción son adjudicables exclusivamente a cambios en resistencia de enlace.

3.3.9. Análisis de la fracción fibrosa considerando la ecuación de Page

El uso de la fracción fibrosa respecto a la pulpa completa presenta algunas ventajas:

- 1) Permite una mejor identificación de efectos. En principio es favorable su mayor homogeneidad dado que, desde el punto de vista químico, fibras y finos presentan diferencias como, por ejemplo, distinto contenido de lignina y extractivos.
- 2) Se evita la pérdida de material (finos) durante los tratamientos, los lavados de la pulpa y en la formación de las hojas.
- 3) Permite aplicar la Teoría de Page de la resistencia a la tracción.
- 4) La menor capacidad de enlace de la pulpa sin fracciones medias y finos hace que su falla en el papel ante una sollicitación mecánica, sea en gran parte dependiente de la capacidad de enlace de las mismas. A continuación se fundamenta esta afirmación.

Teniendo en cuenta la ecuación (3.15) y considerando que la resistencia zero-span es 133 Nm/g (como es el caso de la pulpa utilizada en esta Tesis) se puede graficar el índice de resistencia a la tracción (T) en función del índice de resistencia del enlace de Page (B) (**Figura 3.7.**).

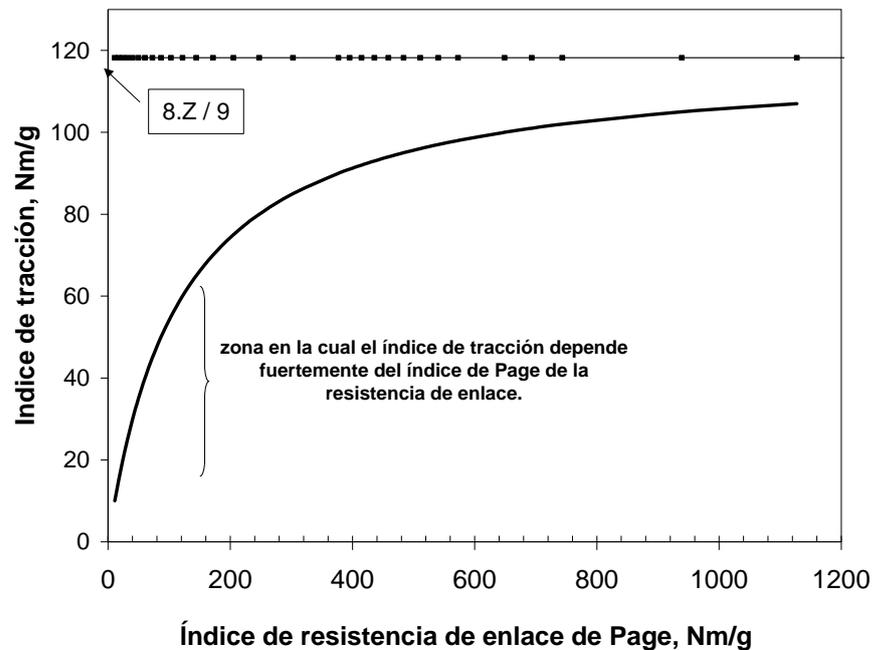


Figura 3.7. Índice de tracción en función del índice de resistencia de enlace de Page para un valor de $Z = 133 \text{ Nm/g}$

De esta gráfica se observa que cuando los niveles de resistencia a la tracción son bajos (caso en que las hojas se realizaron a partir de pulpa sin finos), ésta depende fuertemente de la resistencia del enlace, y cuando la resistencia a la tracción es elevada depende más de la resistencia de las fibras individuales.

La ecuación de Page nos permite incluso estimar la proporción de fibras que cruzan la zona de rotura del papel y que absorben la carga hasta que se rompen (n_r) en relación a la proporción de fibras que se desprenden intactas (n_p):

$$\frac{n_f}{(n_f + n_p)} = \frac{9T}{8Z} \quad (3.16)$$

n_f = número de fibras que cruzan la zona de ruptura y toman la carga hasta la ruptura y luego se rompen.

n_p = número de fibras que cruzan la zona de ruptura que salen intactas debido a que primero se rompe el enlace entre ellas.

Z = Resistencia a la tracción zero-span.

T = Resistencia a la tracción de la probeta.

Para las fibras usadas en esta Tesis (índice de resistencia a la tracción zero-span 133 Nm/g e índice de resistencia a la tracción entre 20 y 40 Nm/g), entre el 66% y el 83% de las fibras se desprenderán en la zona de ruptura durante el esfuerzo de tracción.

La **Figura 3.8** muestra que en la zona de ruptura del papel existe gran cantidad de fibras intactas que son desprendidas durante la ruptura (**I**), comportamiento contrario a cuando se realiza el ensayo de tracción zero-span donde todas las fibras se rompen (**II**).

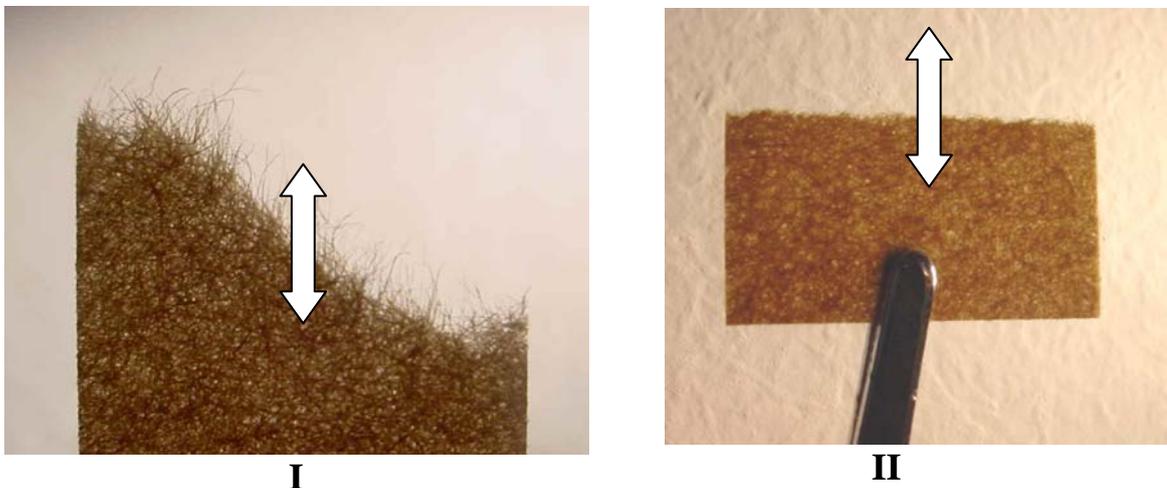


Figura 3.8. Fotografías de probetas ensayadas a la tracción de un papel realizado a partir de la fracción fibrosa de pulpa kraft de conífera no blanqueada reciclada (gramaje 60 g/cm²). (**I**): ensayo a la tracción (21,9 Nm/g). La zona de ruptura del papel muestra que existe una gran cantidad de fibras intactas que fueron desprendidas durante la ruptura del papel. (**II**): ensayo zero span (133 Nm/g). Todas las fibras son cortadas y ninguna desprendida. Ancho de probeta 15 mm.

Este análisis permite concluir que para las condiciones de trabajo de esta Tesis cuando se utilizó la fracción fibrosa R30, la ruptura del papel a esfuerzos de tracción se debe principalmente a la falla en el enlace interfibrilar.

Así, incrementos en resistencia a la tracción pueden relacionarse con incrementos en la resistencia de enlace.

3.3.10. Demanda química de oxígeno

Indica la cantidad de oxígeno procedente del dicromato de potasio que, bajo determinadas condiciones de trabajo, reacciona con el contenido de sustancias oxidables.

Se utiliza un *kit* de Hach®. En forma breve, se colocan 2 mL de la solución cuya DQO se desea determinar en tubos conteniendo H₂SO₄; K₂Cr₂O₇ y sulfato de plata como catalizador. Se realiza una digestión a 160°C y luego se mide en un espectrofotómetro la concentración de iones Cr₂O₇⁻² no consumidos durante la reacción. Conociendo que 1 mol de K₂Cr₂O₇ es equivalente a 1,5 mol de O₂ se puede determinar los mg O₂/ L solución.

3.3.11. Valoración de la actividad lacasa de un extracto crudo del hongo *Trametes hirsuta*.

Se utilizó un extracto enzimático extracelular con actividad lacasa aislado de cultivos del hongo de pudrición blanca *Trametes hirsuta*.

Este extracto fue suministrado por el Instituto VTT, Espoo, Finlandia, como un extracto enzimático parcialmente purificado y libre de actividad de otras enzimas oxidativas.

Con la finalidad de mantener estable la actividad enzimática del extracto, y así reducir la desnaturalización de las proteínas lacasa, se fraccionó el extracto en alícuotas de 5 mL que se almacenaron a -5 °C, siendo sólo una vez descongeladas previo al inicio de los experimentos.

Según lo informado por el Instituto VTT, la actividad lacasa del extracto fue de 5250 nkat/mL (un nanokatal (nkat) equivale a 1 nmol de sustrato oxidado por segundo) siendo valorada utilizando un espectrofotómetro UV-Vis bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura de reacción: 40°C
- pH de la reacción: 5,0
- Sustrato 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) ABTS.

En nuestro laboratorio, la actividad lacasa del extracto descongelado se determinó según el método de Guillén y col. (1992), utilizando como sustrato guayacol (o-metoxifenol) (**Figura 3.9**). Se midió la absorbancia del producto de oxidación del guayacol vía la actividad lacasa a 465 nm

($\epsilon_{465}=12100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis CECIL 3055. La actividad enzimática se expresó como nkat/mL.

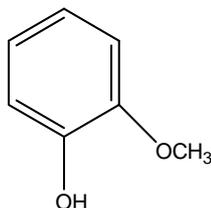


Figura 3.9. Estructura del guayacol

A continuación se describe cómo se determinaron las condiciones estándares para valorar la actividad lacasa utilizando guayacol como sustrato.

3.3.11.1 Determinación de las condiciones estándares para valorar la actividad lacasa

Para establecer las condiciones estándares para valorar la actividad lacasa utilizando guayacol, y en este sentido, garantizando la independencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración de sustrato, se realizaron determinaciones con cantidades crecientes de este sustrato.

En un baño a 25°C se colocaron tubos de ensayo conteniendo sustrato guayacol (7,5; 10,0; 12,5 y 17,5 mM), *buffer* acetato de sodio-ácido acético 38 mM y agua destilada, a los cuales se le agregó una alícuota del extracto enzimático descongelado. Se agitó y se midió la absorbancia en función del tiempo (**Figura 3.10**).

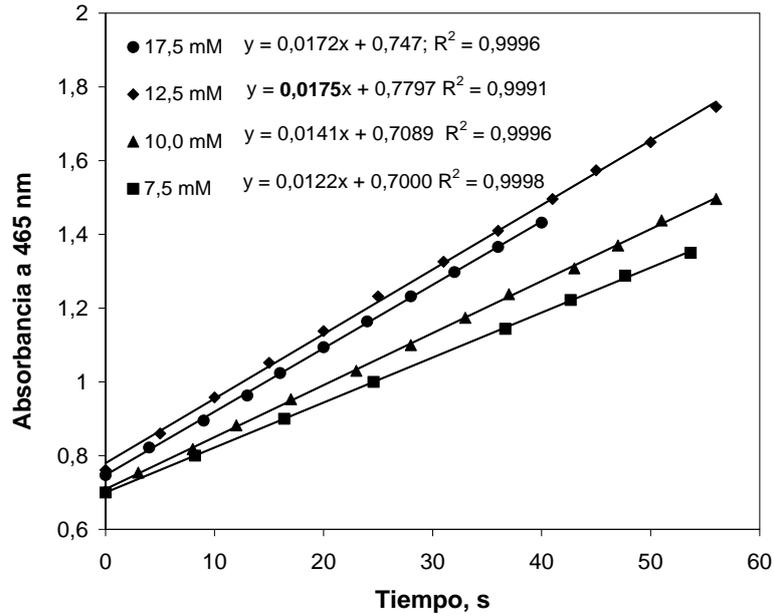


Figura 3.10. Absorbancia a $\lambda = 465$ nm del producto de oxidación del sustrato guayacol a distintas concentraciones (desde 7,5mM a 17,5 mM) en función del tiempo. Se muestran las pendientes de las líneas de regresión.

Se observa en la **Figura 3.10** que a mayor concentración de sustrato el incremento de la absorbancia a 465 nm adquiere una mayor pendiente; sin embargo cuando se aumentó la concentración desde 12,5 mM a 17,5 mM, la pendiente prácticamente no se modificó.

Las pendientes de las curvas se relacionaron con las velocidades iniciales de transformación de reactivo a producto mediante la ecuación (3.17):

$$v_{inicial} \left[\frac{\text{nkcat}}{\text{ml}_{enzima}} \right] = \frac{\text{Pendiente}}{a \cdot b} \cdot \frac{V_{reacción} \cdot 10^9}{V_{enzima}} \quad (3.17)$$

Donde;

$v_{inicial}$ = velocidad inicial [nkcat/mL extracto enzimático]

$Pendiente$ = Pendiente de la recta Absorbancia vs. tiempo [1/seg] de la **Figura 3.10**

$V_{reacción}$ = volumen final de reacción [mL]

V_{enzima} = volumen de extracto enzimático agregado [mL]

a = coeficiente de absortividad = 12100 [M.cm]⁻¹

b = longitud de camino óptico [cm]

La **Figura 3.11** muestra las velocidades iniciales de reacción reveladas por el extracto descongelado en función de la concentración de sustrato. Se observa que al aumentar la

concentración de sustrato, la velocidad inicial aumenta hasta que alcanza un máximo a 12,5 mM de sustrato guayacol.

Se considera que las proteínas enzimáticas del extracto revelan cinética de reacción de tipo Michaelis-Menten, donde las velocidades iniciales de reacción en función de la concentración de sustrato aumentan hasta un máximo. La *actividad* del extracto se definió como la velocidad inicial a la cual se alcanzó ese máximo.

Por lo tanto, bajo las condiciones de reacción ensayadas (12,5 mM o 17,5 mM de sustrato guayacol, 38 mM de *buffer* NaAc-HAc y a 25°C), la actividad enzimática fue 1440 nkat/mL de extracto enzimático.

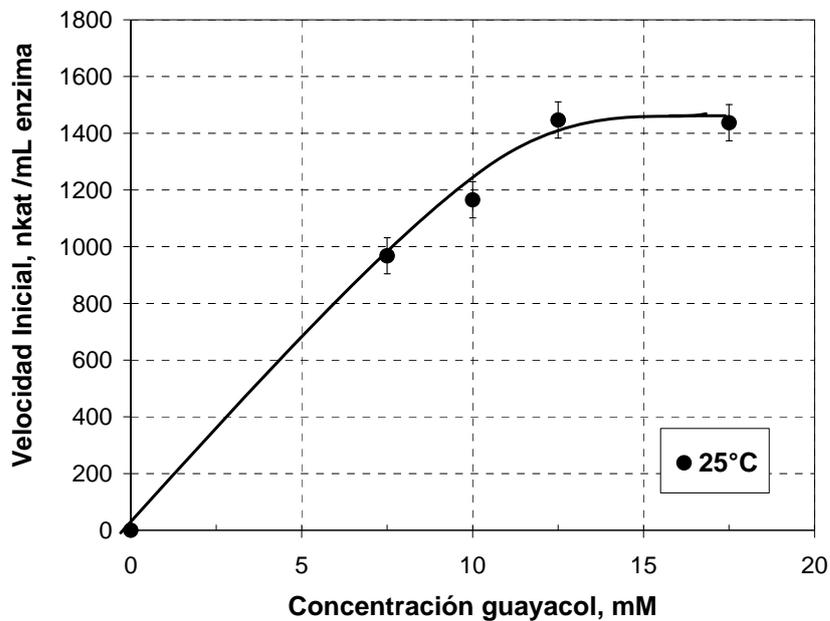


Figura 3.11. Relación entre la velocidad inicial de reacción de oxidación de guayacol vía la actividad lacasa por mL de extracto y la concentración de sustrato. Cuando la concentración de sustrato es mayor a 12,5 mM la velocidad inicial alcanza un máximo ($v_{\text{máxima}} = 1440 \text{ nkat/mL}$).

Puesto que los tratamientos enzimáticos sobre las pulpas se realizaron a 40°C, se determinó también la actividad enzimática y el efecto de la concentración de guayacol (15; 20 y 25 mM) sobre la velocidad inicial a utilizando un baño termostático a 40°C.

La **Figura 3.12** muestra las velocidades iniciales de reacción lacasa en función de la concentración de guayacol. Mientras que se observa un aumento de la actividad enzimática desde 1440 a 1900-2000 nkat/mL extracto enzimático acorde al incremento en la temperatura de reacción,

el extracto reveló similares velocidades iniciales de reacción (indicio de saturación) a las concentraciones de sustrato ensayadas a 40°C.

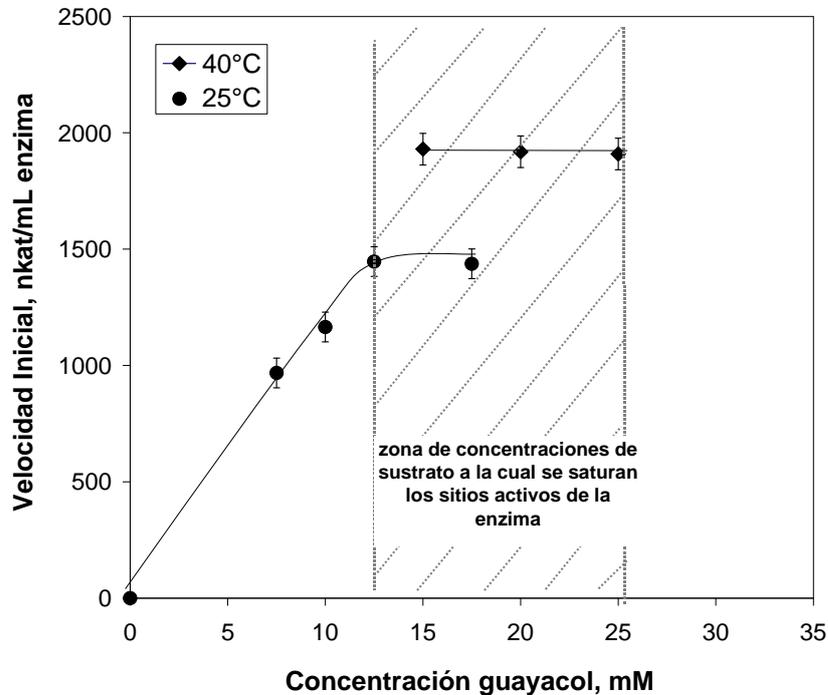


Figura 3.12. Velocidad inicial en función de la concentración de guayacol a 25°C y 40°C. La actividad enzimática a 25°C fue 1440 nkat/mL y a 40°C fue 1900 nkat/mL. Las barras de error muestran la desviación estándar de la determinación realizada por duplicado.

En base a estos resultados, antes de cada tratamiento enzimático se controló la actividad enzimática inicial agregando esta enzima a tubos de 20 mL a 40°C y pH 5,0 conteniendo:

- 20 mM de guayacol (concentración mayor a 12,5 mM para asegurarnos que el reactivo limitante nunca sea el sustrato).
- 38 mM de *buffer* acetato de sodio-ácido acético
- Agua destilada

La actividad inicial determinada sobre guayacol siempre resultó en el rango de 1930-2080 nkat/mL extracto enzimático a 40°C y pH 5,0.

3.3.11.2. Determinación de la actividad enzimática específica

Se determinó la actividad enzimática específica del extracto (nkat / mg proteína). Se calculó determinando el contenido de nitrógeno total Kjeldhal y multiplicándolo por un factor 6,25 para convertirlo a proteínas.

El contenido de nitrógeno total Kjeldhal en el extracto fue de $1,72 \cdot 10^{-3}$ g N/mL, y por lo tanto, la concentración de proteínas fue de 10,75 mg proteínas/mL extracto enzimático.

Así, la actividad específica fue de 193 nkat/mg proteína.

3.3.12. Método fenol/sulfúrico para la cuantificación del almidón catiónico

Este método consiste en colocar en tubos de ensayo 1 mL de la solución acuosa cuya concentración de azúcares se desea determinar y 1 mL de fenol 5% (p/v). Luego, desde un dispenser se agregan rápidamente 5 mL de H₂SO₄ concentrado (95,5 - 96,5 %). Se agita, se deja en reposo 10 min, luego se vuelve a agitar, y se coloca en un baño a 23-30°C por 20 min. La generación de color se mide por espectrofotometría a 490 nm. Para convertir los azúcares a almidón se multiplica por 0,899 (relación: $PM_{\text{monomero del almidón}}/PM_{\text{glucosa}}$).

La curva de calibrado se realizó con soluciones estándares de glucosa en NaCl 10⁻³N a distintas concentraciones (**Figura 3.13**). El blanco se realizó de la misma manera excepto que se agregó a los tubos de ensayo 1 mL de solución de NaCl 10⁻³N en lugar de 1 mL de solución de glucosa.

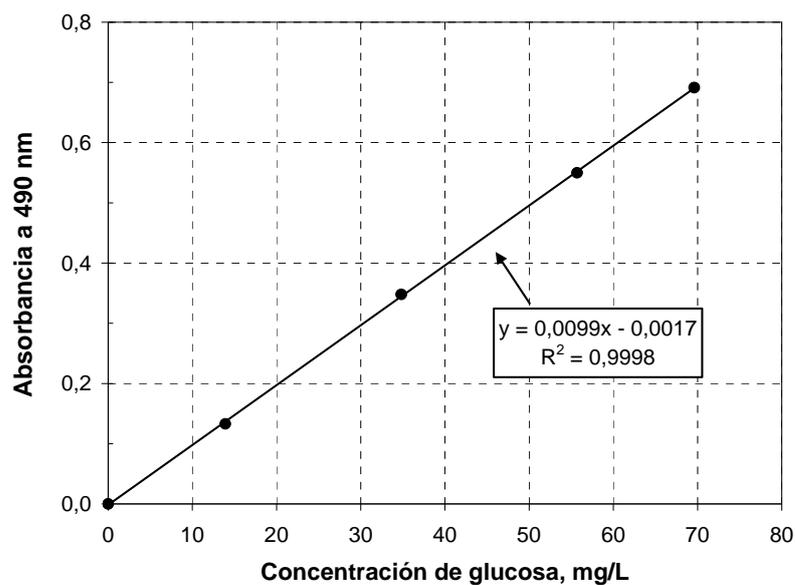
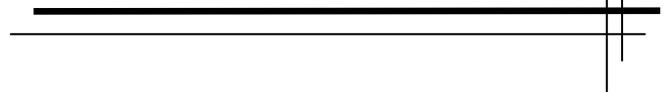


Figura 3.13. Curva de calibrado de glucosa. Se indica en la gráfica la línea de regresión y el coeficiente de determinación.

Observación: Las determinaciones de extractivos, holocelulosa, contenido de lignina y caracterización de la lignina aislada se realizaron en la Universidad Federal de Paraná, Curitiba, Brasil en el marco del proyecto en cooperación SECyT-CAPES. La DQO se determinó en el INGAR, Santa Fe, Argentina. La SCT se realizó en INTI Celulosa y Papel, Bs.As.

CAPÍTULO 4

DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS



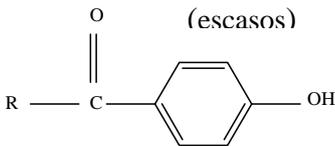
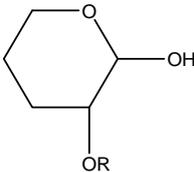
En la Parte A de este Capítulo se discuten y optimizan las condiciones necesarias para determinar la concentración de polielectrolitos utilizando la técnica de titulación coloidal. En la Parte B, empleando esta técnica, se construyen las isothermas de adsorción de polielectrolitos necesarias para determinar 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.

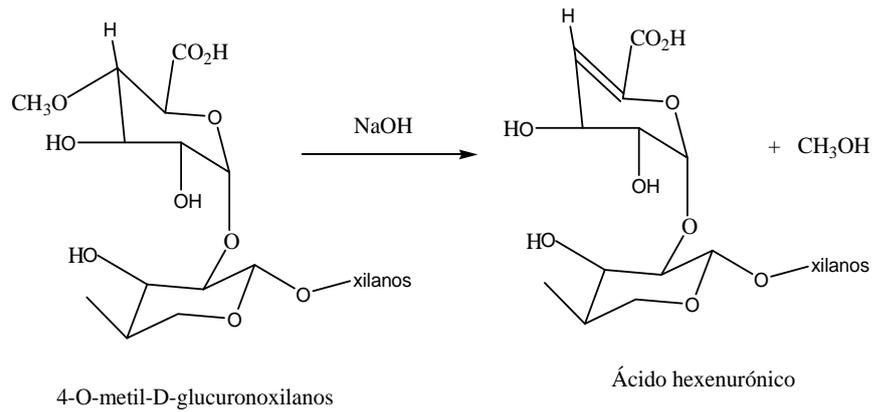


Figura 4.1. Formación de ácidos hexenurónicos y metanol a partir del ácido glucurónico.

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).

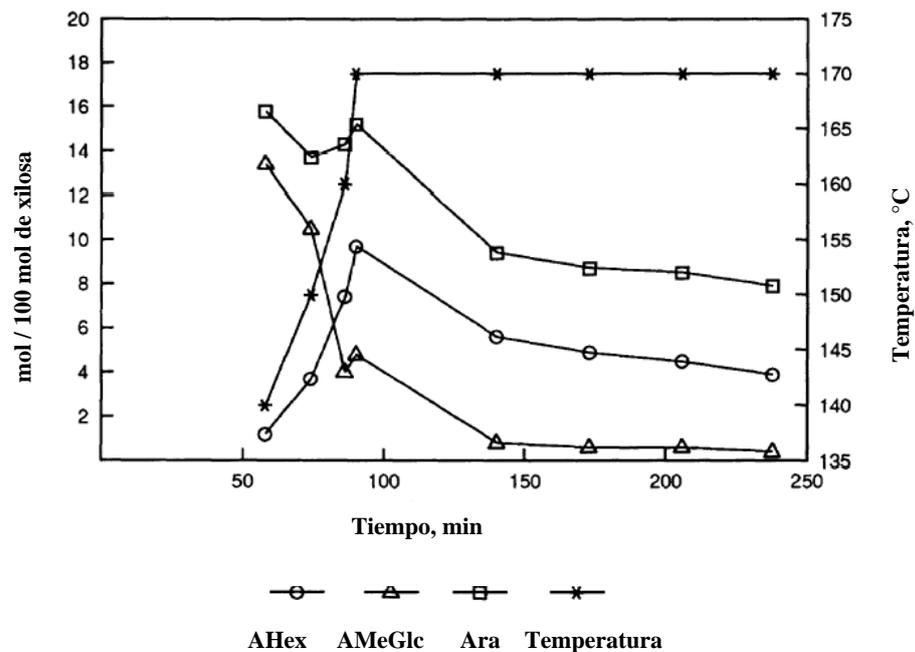


Figura 4.2. Modificación del contenido de ácidos 4-O-metilglucurónicos (AMeGlc); ácidos hexenurónicos (AHex) y arabinosa (Ara) presentes en los xilanos accesibles a la degradación enzimática, y medidos también por ¹H-NMR en función del tiempo de digestión *kraft* (extraído de Fors 2000).

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.

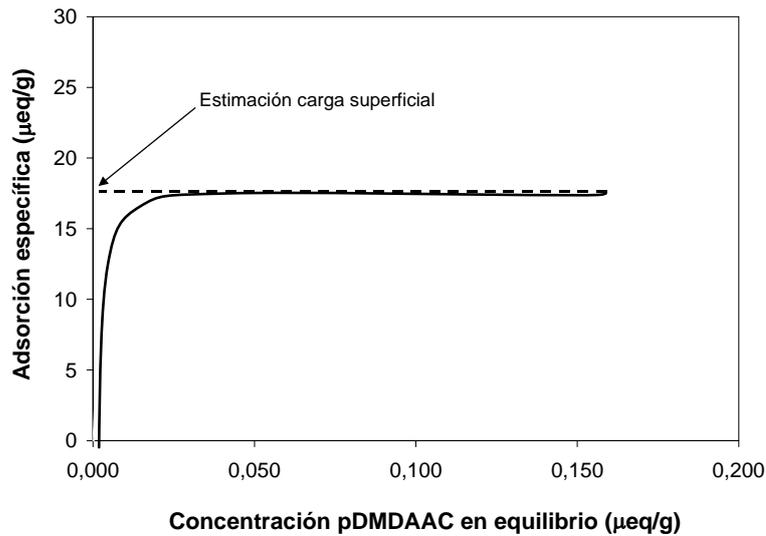


Figura 4.3. Isotherma de adsorción teórica. Estimación de la carga superficial por extrapolación de la asíntota horizontal hacia el cero de concentración de pDMAAC en equilibrio en el medio líquido.

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.

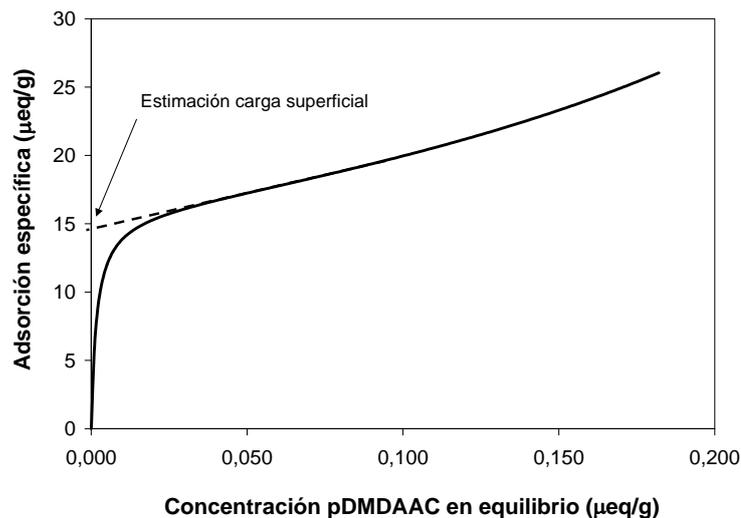


Figura 4.4. Comportamiento experimental típico de las isothermas de adsorción. Estimación de la carga superficial por extrapolación de la asíntota hacia el cero de concentración de pDMAAC en equilibrio en el medio líquido.

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.

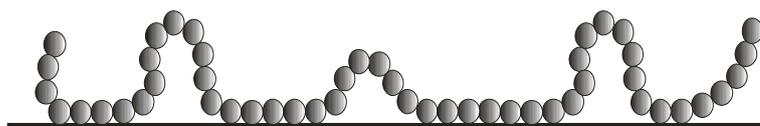


Figura 4.5. Conformación hipotética de un polímero adsorbido sobre una superficie sólida.

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).

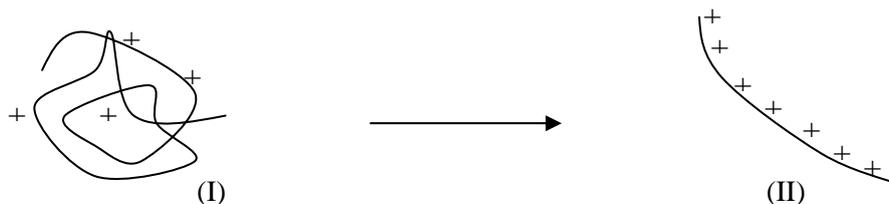


Figura 4.6. Conformación enrollada (I) para un polielectrolito de baja densidad de carga y en un medio con alta fuerza iónica, y conformación extendida (II) para un polielectrolito de alta densidad de carga y baja fuerza iónica.

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 papeleras 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).

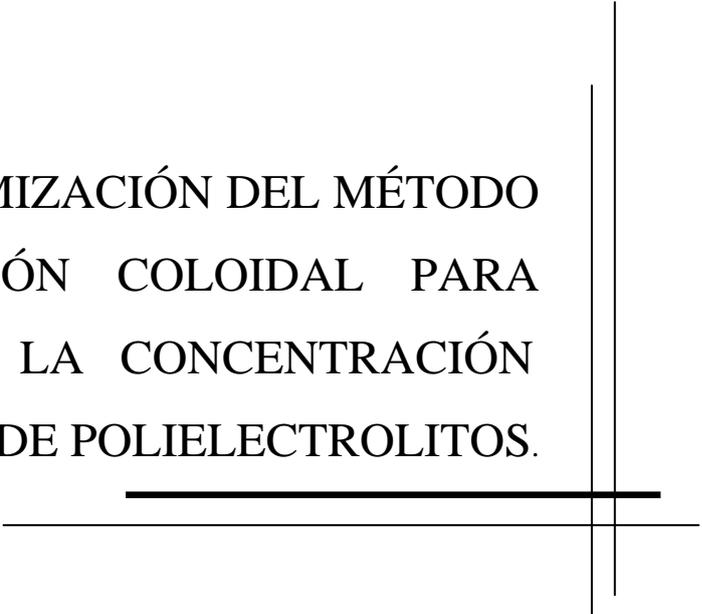
Por otro lado, Nedelcheva y Stoilkov (1978) determinaron cómo influye la temperatura en la adsorción de almidón catiónico sobre pulpas *kraft* no blanqueadas, encontrando que la cantidad de almidón catiónico adsorbida se incrementaba a altas temperaturas debido a cambios estructurales del almidón en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

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.

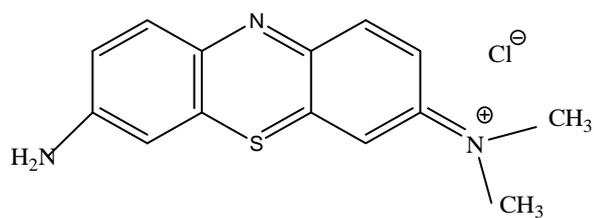
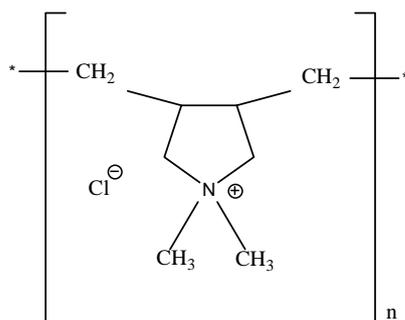
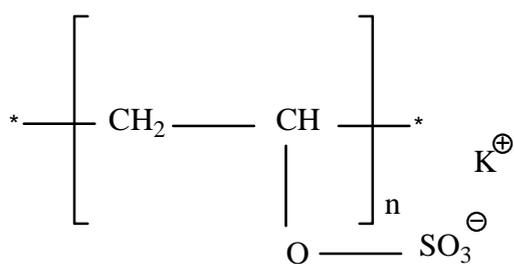

OTB

PDMAAC

PVSK

Figura 4.7. Estructuras química 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**).

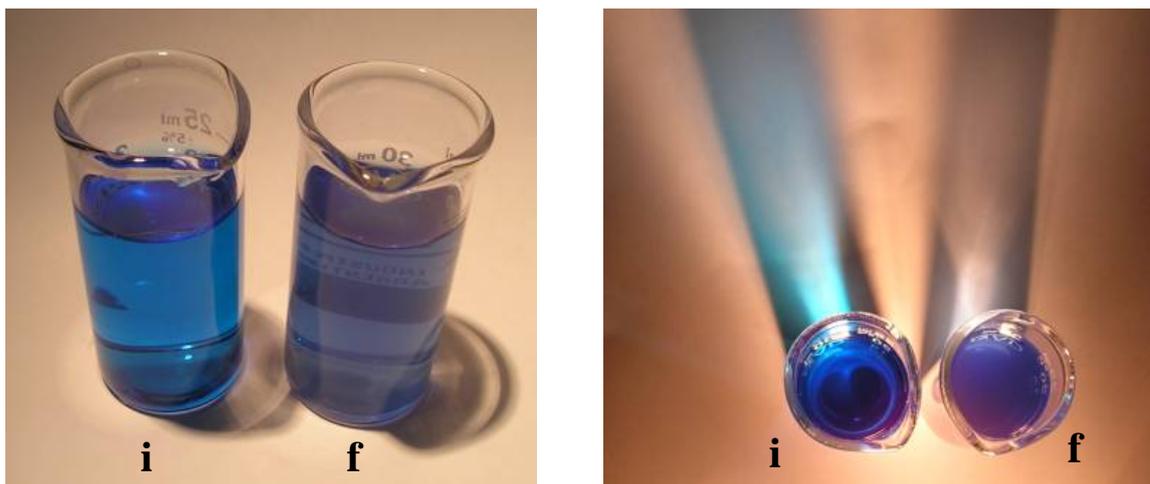


Figura 4.8. Color de la solución inicial, antes del punto de equivalencia (i) y color de la solución final pasado el punto de equivalencia (indicador acomplejado con el PVSK); (f).

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).

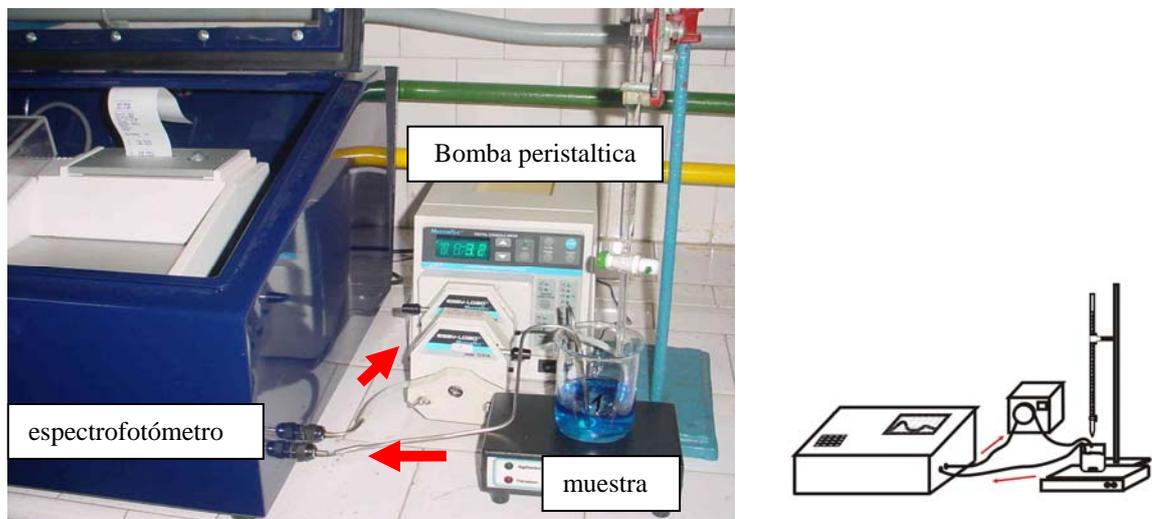


Figura 4.9. Fotografía y esquema del dispositivo utilizada para la titulación polielectrolítica. El líquido recircula por la celda de flujo de cuarzo del espectrofotómetro, donde se va registrando la absorbancia de la solución a medida que se titula con PVSK.

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.

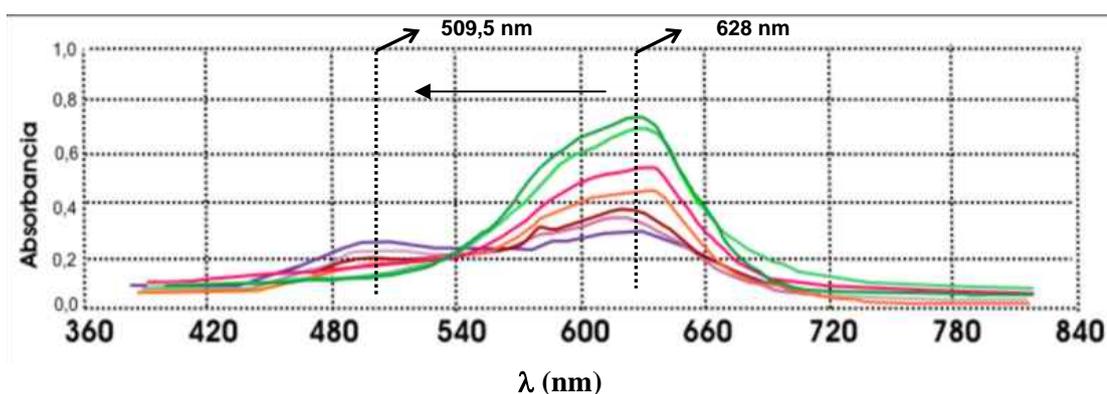


Figura 4.10. Espectros de absorbancia de una muestra de 100 mL conteniendo 2,6 μeq de pDMDAAC en $\text{NaCl } 10^{-2}\text{N}$ y 2,6 μeq de OTB titulada con cantidades crecientes de PVSK 200 μN (curvas desde verde a violeta corresponden a cantidades desde 0 a 6,4 μeq de PVSK agregados).

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

Sjödín 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 (Sjödín 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 (Sjödín 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.

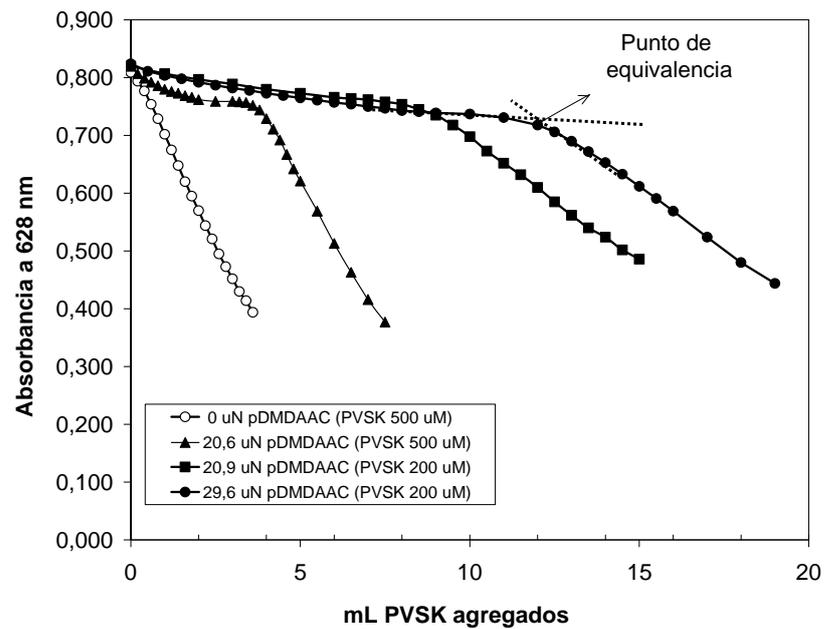


Figura 4.11. Curvas de titulación correspondientes a distintas concentraciones iniciales de pDMAAC (M_w : 400.000-500.000, solución B). Concentración de OTB en la solución a titular: $30\mu\text{N}$ (en presencia de Tween 20); Concentración del titulante PVSK: $200\mu\text{N}$ o $500\mu\text{N}$. El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

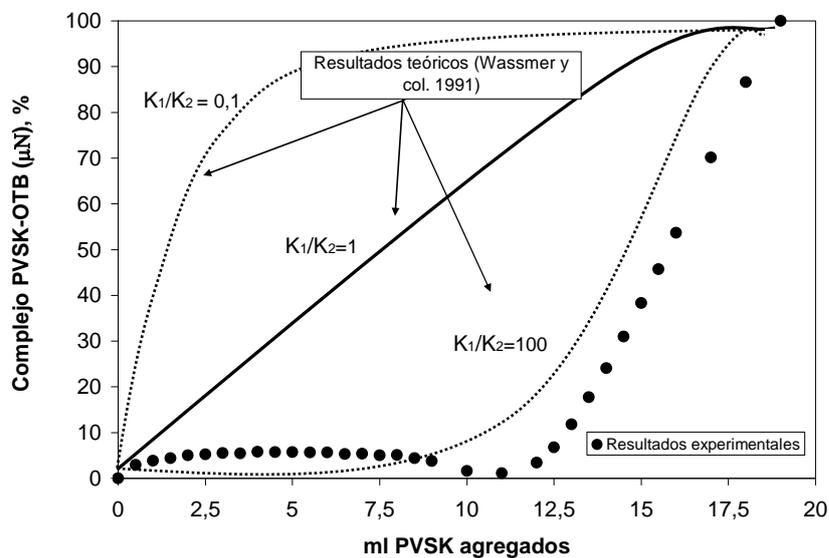


Figura 4.12. Resultados teóricos y experimentales del porcentaje de complejo PVSK/OTB formado de una solución conteniendo $2,6\mu\text{eq}$ de pDMAAC M_w : 400.000-500.000 (solución B) y $2,6\mu\text{eq}$ de indicador OTB en función de los mL de PVSK $200\mu\text{N}$ agregados. Los resultados experimentales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

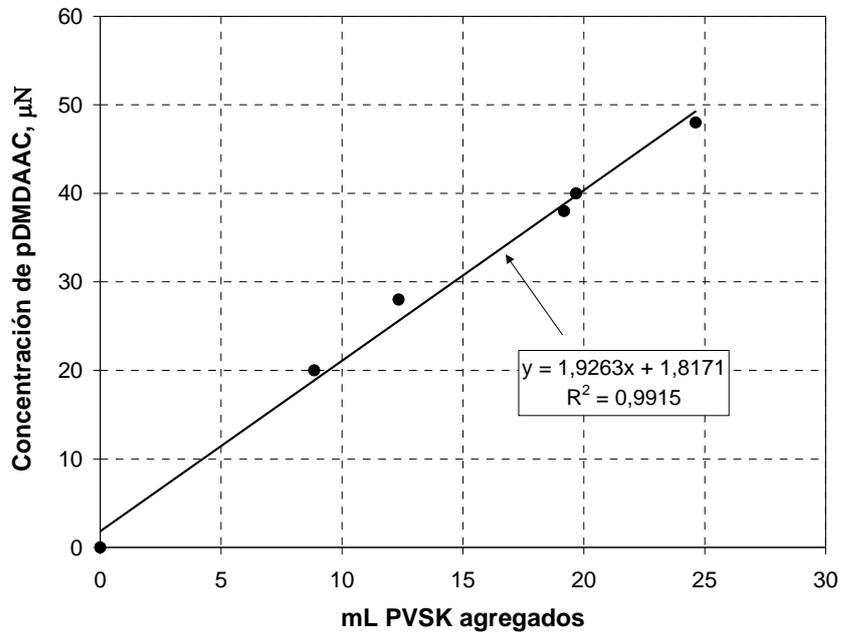


Figura 4.13. Concentración de pDMDAAC en la solución en presencia del indicador OTB en función de los mL de PVSK necesarios para alcanzar el punto de equivalencia. Se muestra el coeficiente de determinación.

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.

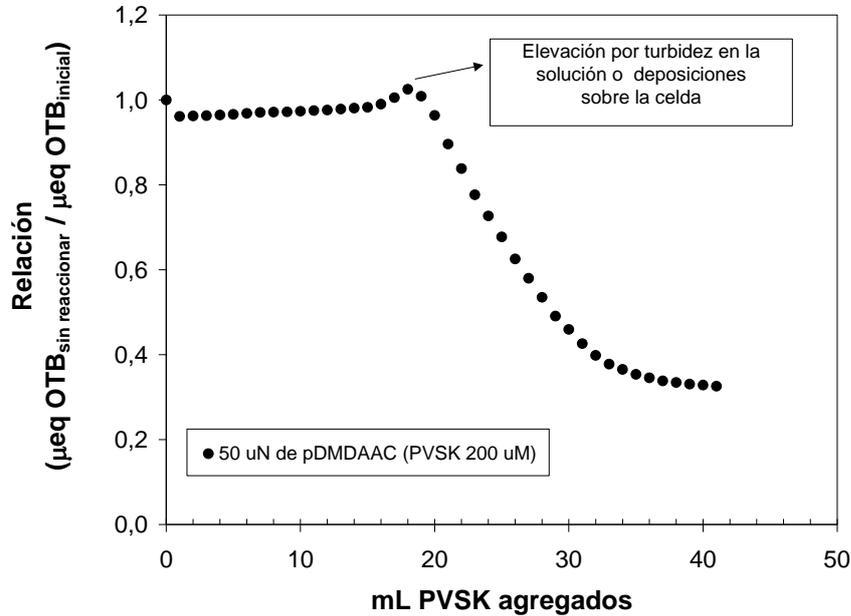


Figura 4.14. Curva de titulación de una muestra conteniendo pDMDAAC $50\mu N$ y concentración de OTB = $30\mu N$ (en presencia de Tween 20). Concentración del titulante PVSK: $200\mu N$.

- 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 .

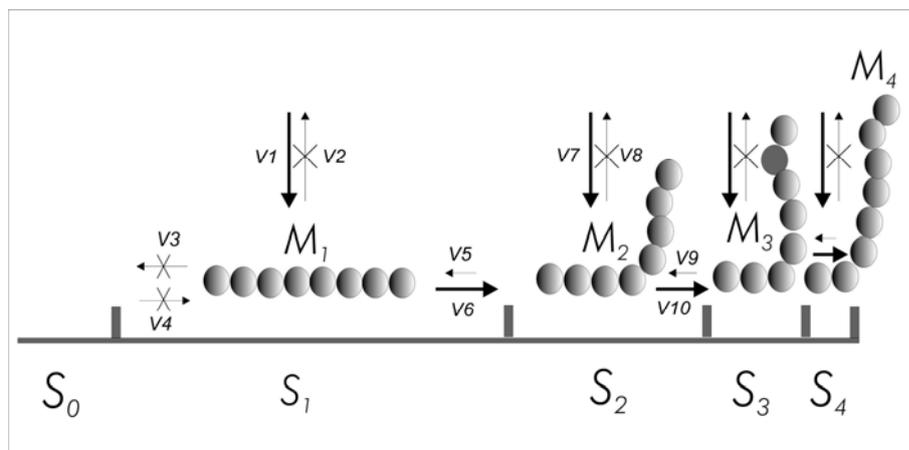


Figura 4.15. Masa de polielectrolito, M_i bajo la conformación i , se adsorbe sobre la superficie S_i . La superficie libre se indica como S_0 . Para cada conformación del polielectrolito se pueden considerar seis velocidades v_i .

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:

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

$$\begin{matrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix}$$

$$i=i \qquad a_{(i)} c S_{(i-1)} = b_i S_i \qquad (4.9)$$

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.

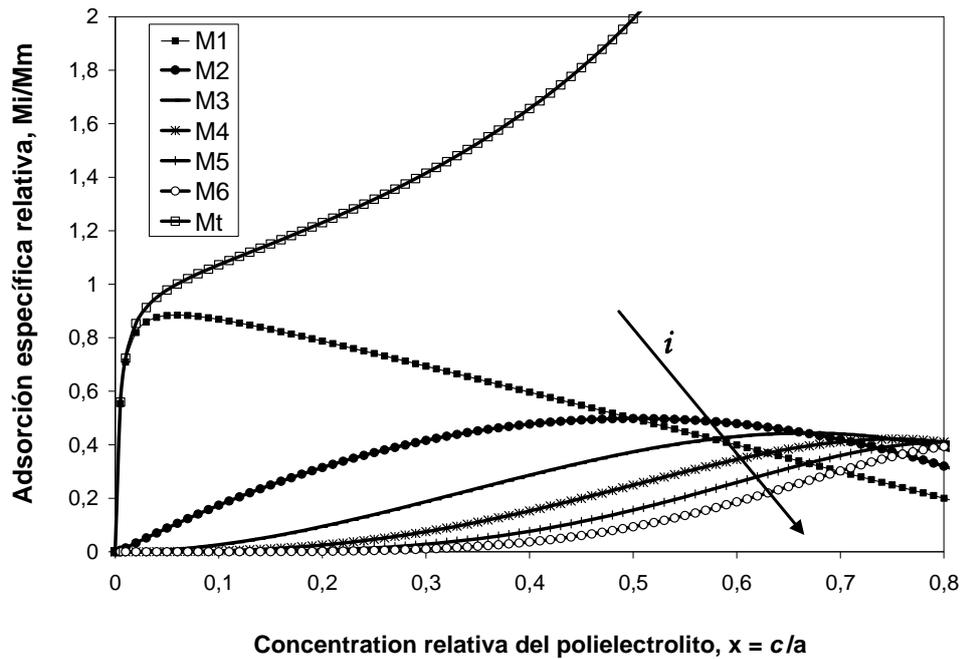


Figura 4.16. Adsorción específica relativa del polielectrolito en cada conformación (i) según la ecuación 4.21 y la total según la ecuación 4.20 considerando $r = 250$.

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 asíntota horizontal.

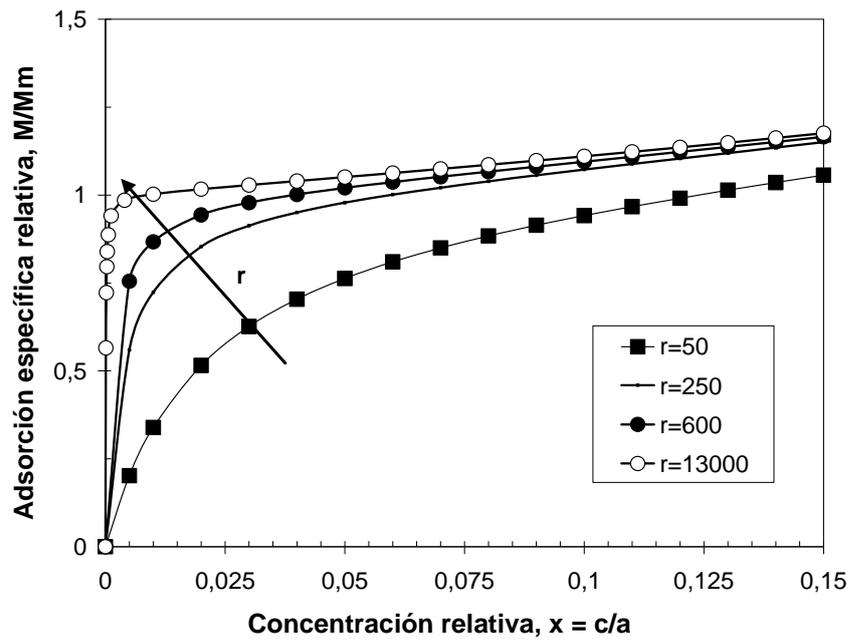


Figura 4.17. Adsorción específica relativa predicha por la ecuación propuesta a cuatro niveles de afinidad ($r = 50; 250; 500; 13.000$).

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).

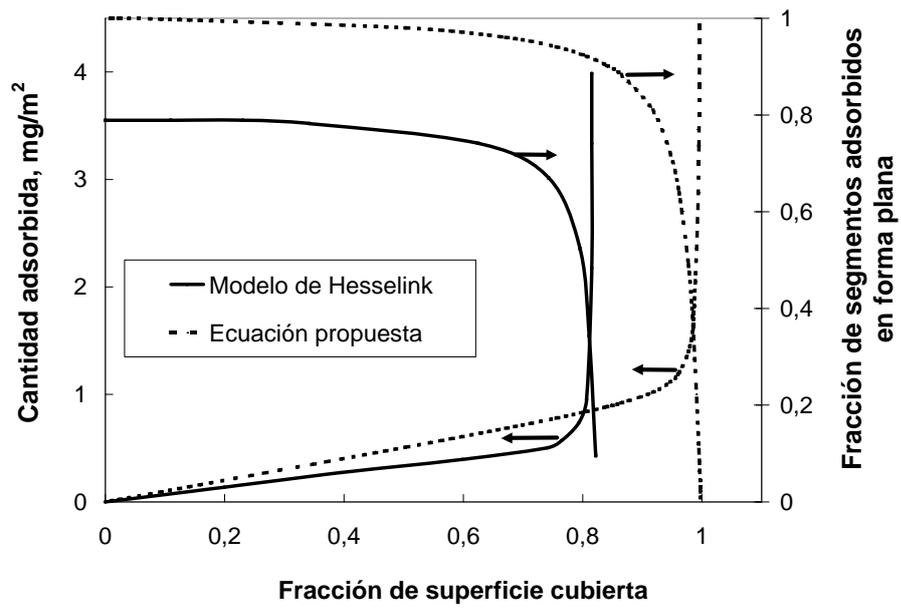


Figura 4.18. Cantidad total de polímero adsorbido y fracción de polímero adsorbido estequiométricamente (en forma plana) en función de la superficie cubierta de acuerdo con la teoría de Hesselink (1977) y la predicha con la ecuación aquí propuesta para un valor de $r = 100$

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.

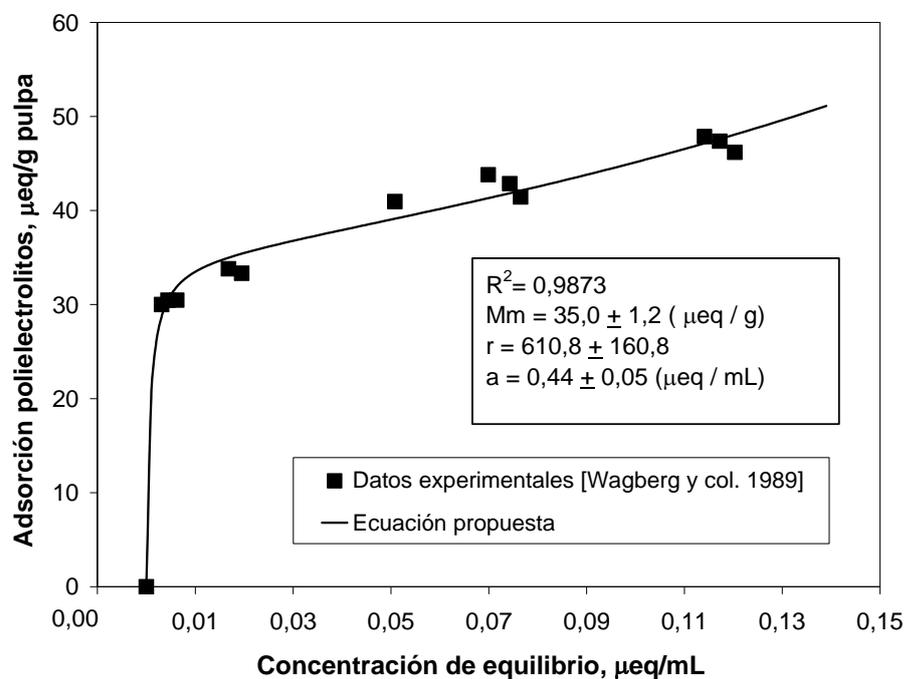


Figura 4.19. Ajuste de la ecuación propuesta sobre datos experimentales obtenidos por Wågberg y col. (1989) de la adsorción de pDMDAAC sobre una pulpa *kraft* blanqueada de fibra larga secada y carboximetilada a fuerza iónica 0,01N (NaCl) y pH 3,8-8,1.

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.

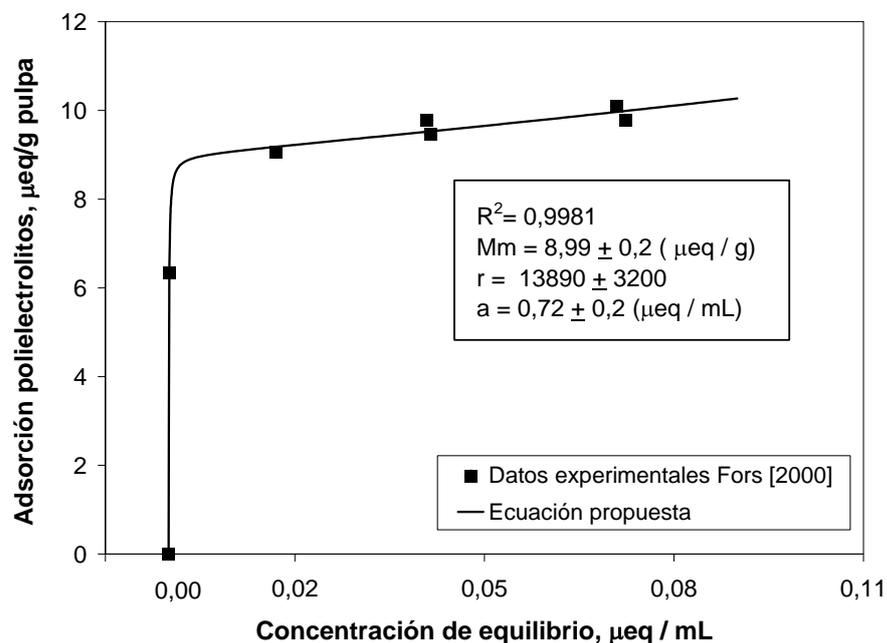


Figura 4.20. Ajuste de la ecuación propuesta sobre datos experimentales obtenidos por Fors (2000) de la adsorción de pDMDAAC a fuerza iónica 0,01N (NaCl) sobre una pulpa *kraft* blanqueada de fibra larga sin finos, secada a 105°C y carboximetilada.

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).

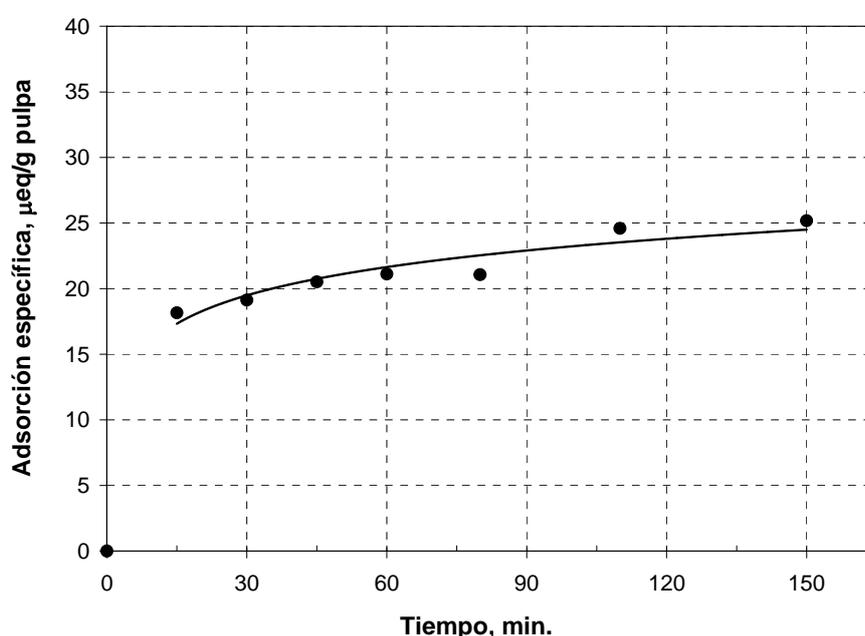


Figura 4.21. Cinética de adsorción del pDMDAAC sobre la Fracción R₃₀ (fracción R30 de la pulpa kraft de fibra larga kappa 63) en NaCl 10^{-2}N . Carga inicial de pDMDAAC: 32 $\mu\text{eq/g}$ pulpa seca (5,2 mg/g pulpa seca). El contenido de grupos ácidos de esta pulpa fue: 16,9 $\mu\text{eq/g}$ pulpa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

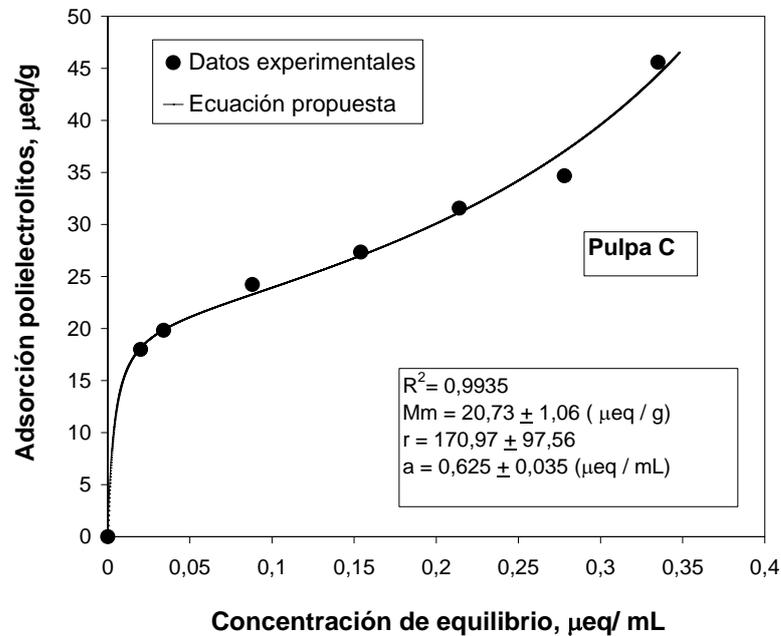


Figura 4.22. Isoterma de adsorción de la pulpa *kraft* completa (C) no blanqueada reciclada. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

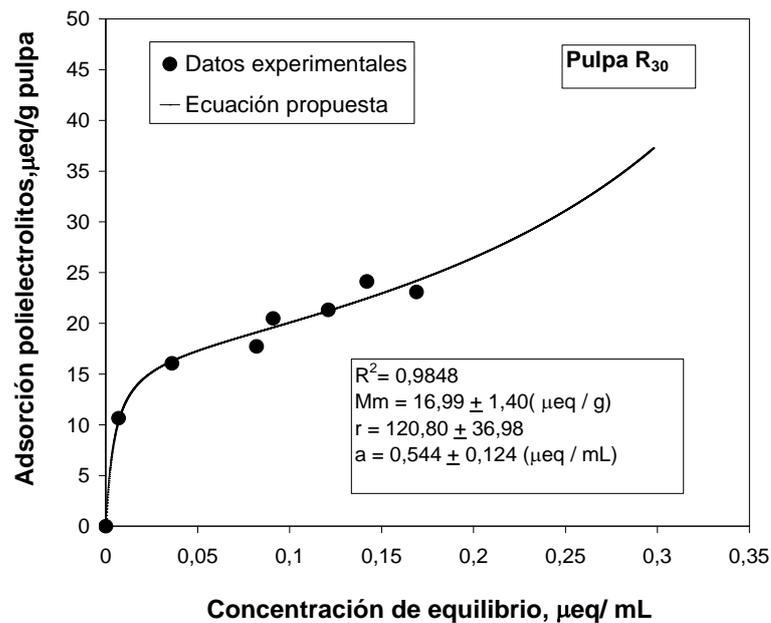


Figura 4.23. Isoterma de adsorción de la Pulpa (R₃₀): Fracción R30 de fibras largas no blanqueadas recicladas. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

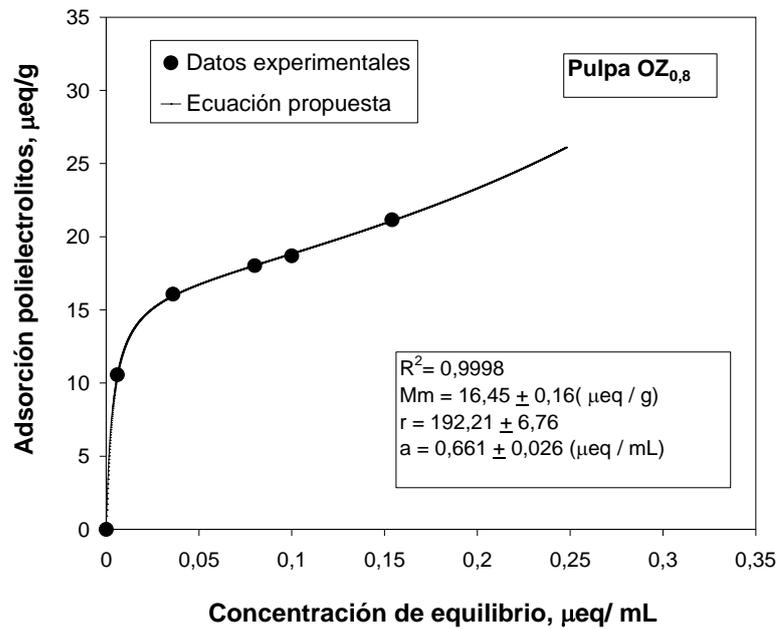


Figura 4.24. Isotherma de adsorción de la Pulpa ($OZ_{0,8}$): Fracción R30 de fibras largas no blanqueadas tratada con 0,8% de ozono a alta consistencia de pulpa. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

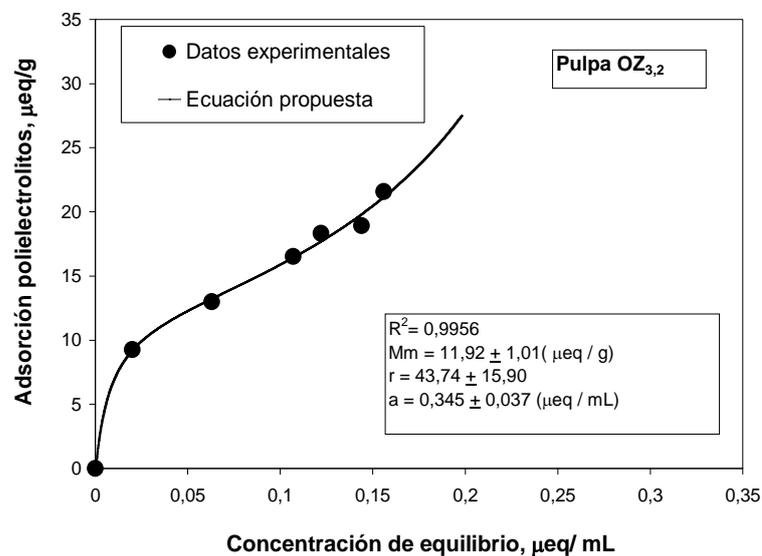


Figura 4.25. Isotherma de adsorción de la Pulpa ($OZ_{3,2}$): Fracción R30 de fibras largas no blanqueadas tratada con 3,2 % de ozono a alta consistencia de pulpa. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

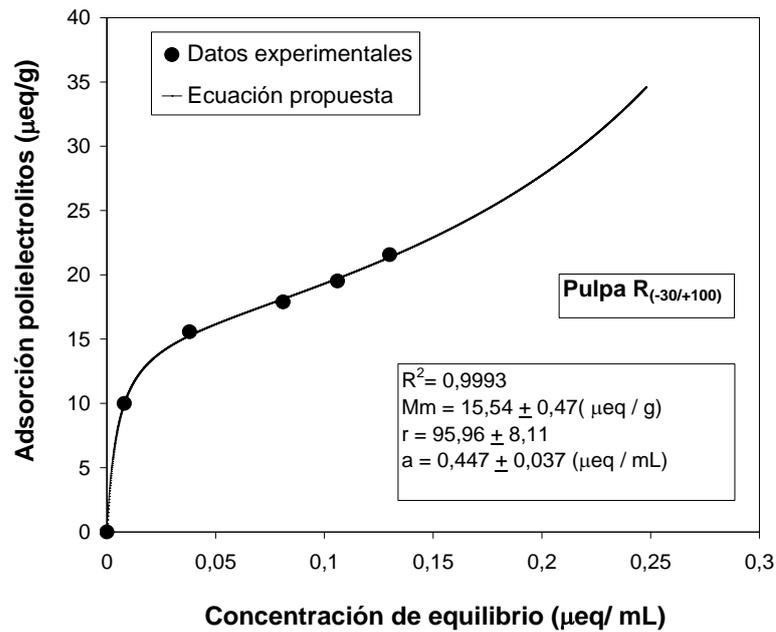


Figura 4.26. Isotherma de adsorción de la Pulpa (**R_(-30/+100)**): Fracción R(-30/+100) de fibras largas no blanqueadas. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

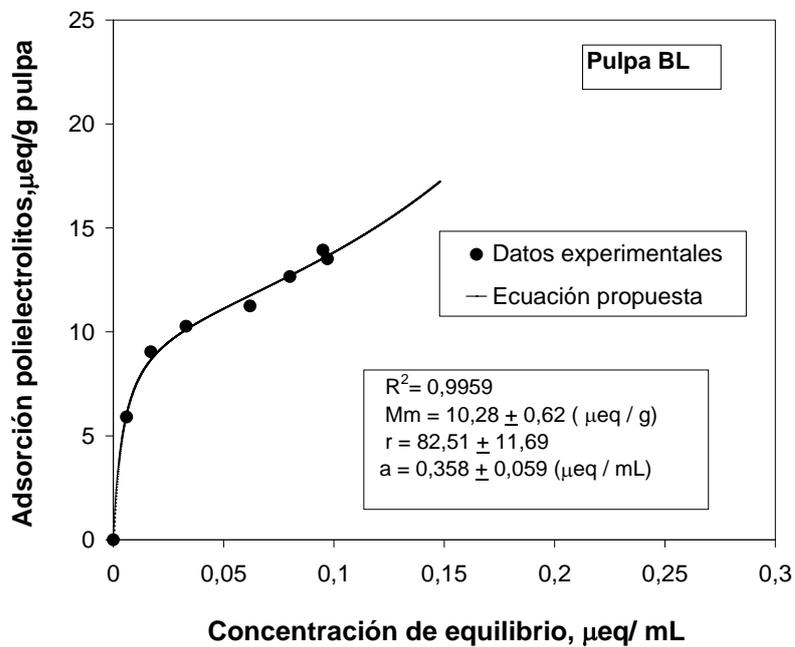


Figura 4.27. Isotherma de adsorción de la Pulpa blanqueada (**BL**): Pulpa completa de fibra larga blanqueada. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

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 isothermas 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.

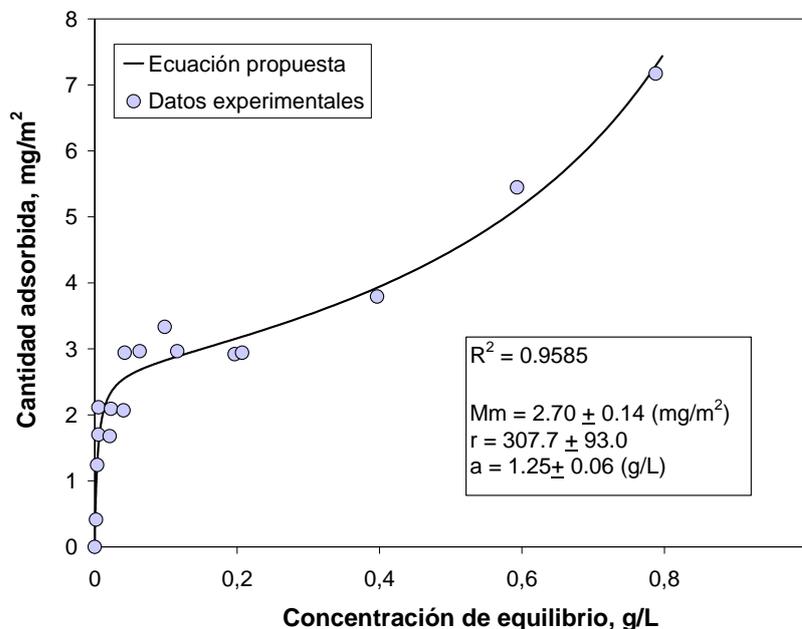


Figura 4.28. Ajuste de la ecuación propuesta (4.20) sobre datos experimentales obtenidos por Raposo y col. (1998) de la adsorción de POMA ($M_w: 3.08 \cdot 10^4$) sobre vidrio hidrofiliado a pH 3,0; 25°C; 2 h.

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.

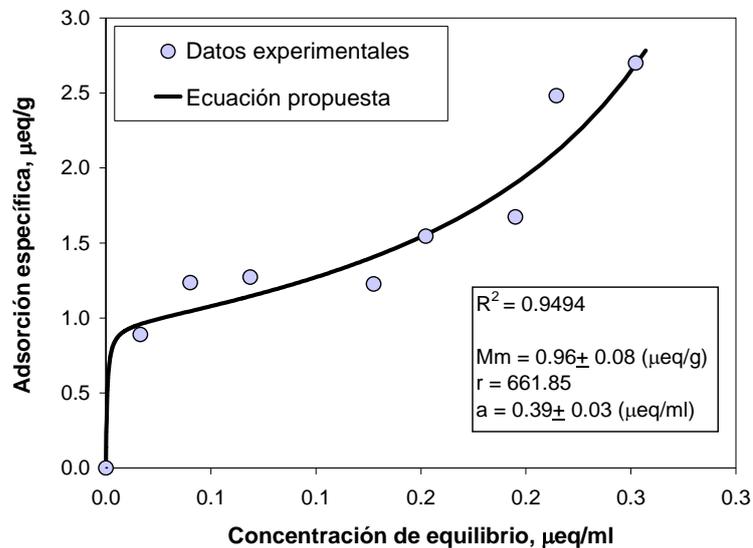


Figura 4.29. Ajuste de la ecuación propuesta sobre datos experimentales obtenidos de la adsorción de pDMDAAC ($M_w: 4,0 - 5,0 \cdot 10^5$) sobre fibra de vidrio comercial a pH 9,0; 25°C; 19 h.

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.

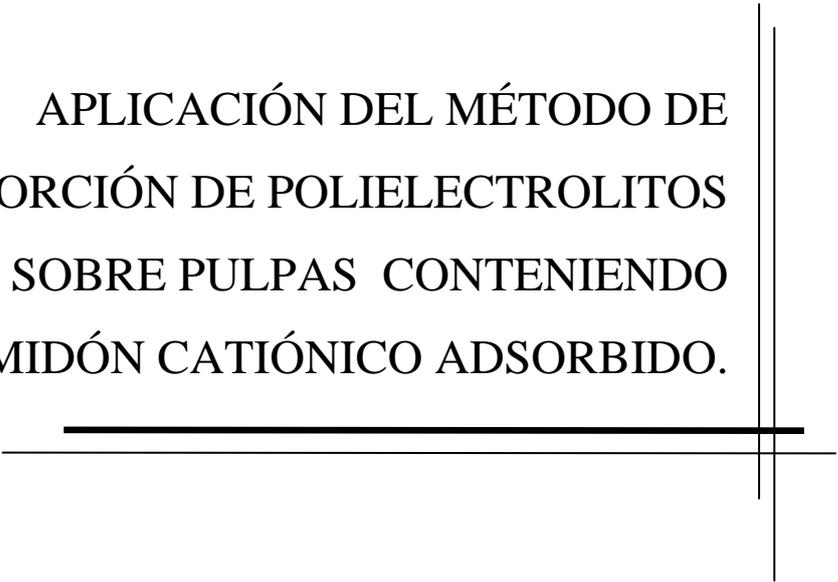
La ecuación muestra un excelente ajuste para las isothermas obtenidas de la literatura y las obtenidas en este trabajo de Tesis.

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.

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 $\text{NaCl } 10^{-3}\text{N}$ 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.

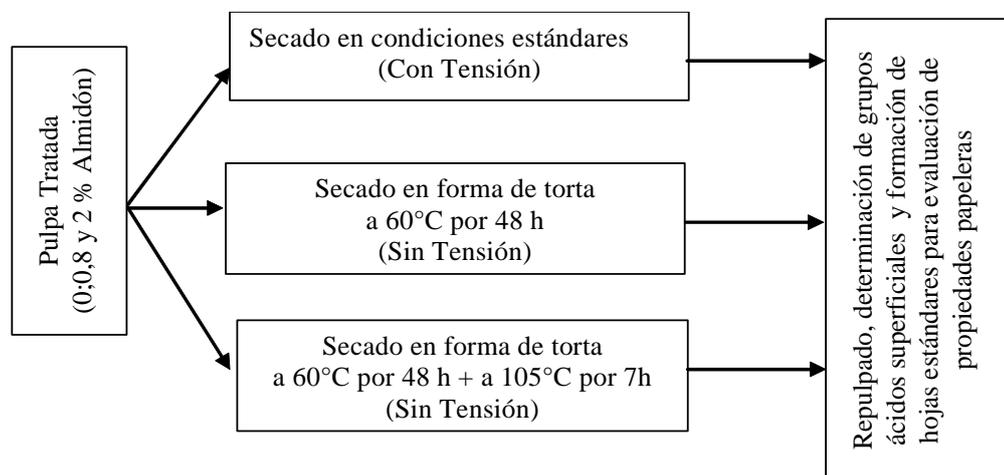


Figura 4.30. Esquema de secado utilizado para las pulpas conteniendo 0; 0,8 y 2,5 % de almidón adsorbido / pulpa seca.

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**.

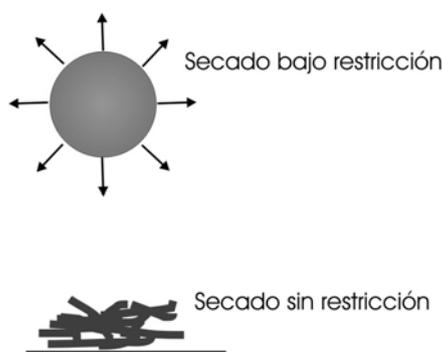


Figura 4.31. Esquema del secado bajo tensión y sin tensión de las fibras celulósicas

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.

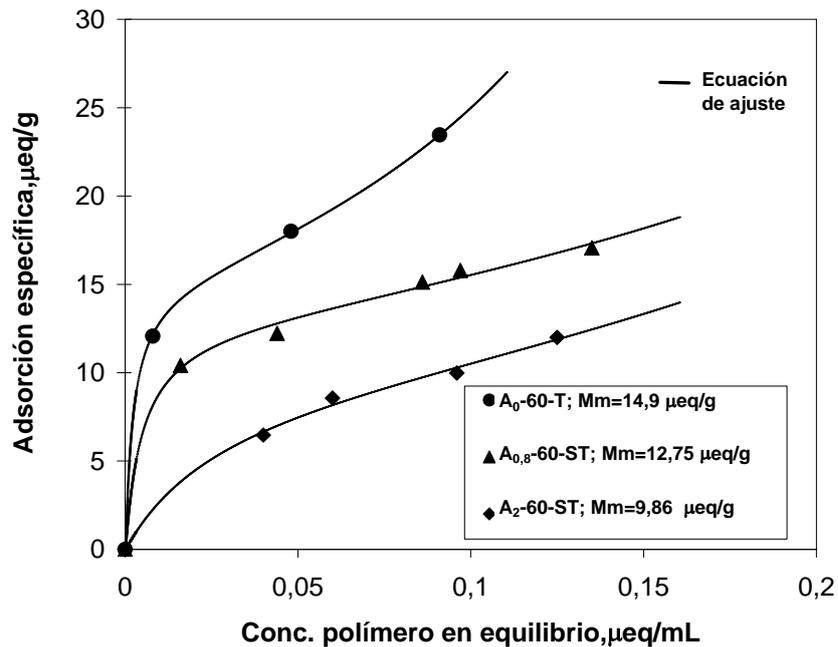


Figura 4.32. Isotermas de adsorción de la pulpa *kraft* no blanqueada a la que se le agregaron 0; 0,8 y 2% de almidón catiónico, se secaron a 60°C por 48 h sin tensión, se humectaron, desintegraron y evaluaron. Ajuste de los puntos experimentales con la ecuación (4.20). Se muestran los valores de Mm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

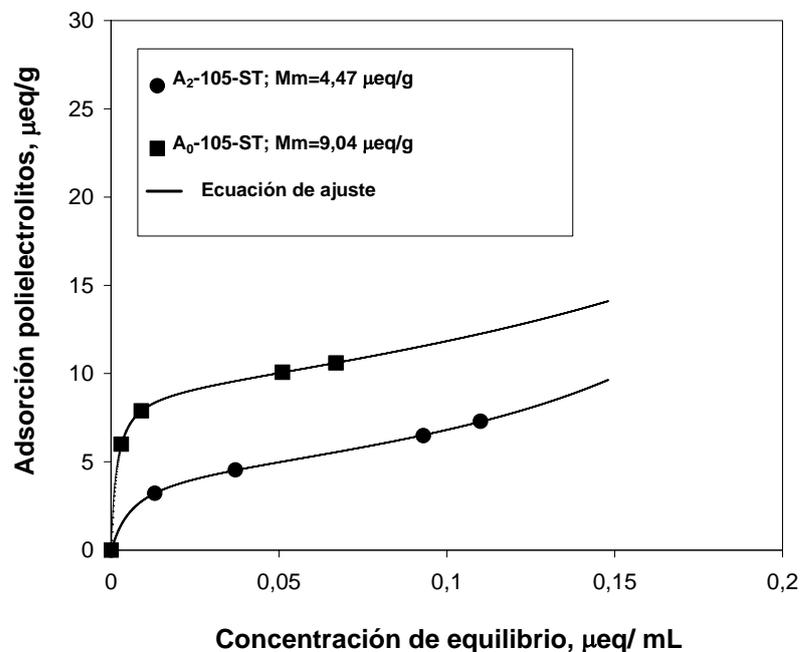


Figura 4.33. Isotermas de adsorción de la pulpa *kraft* no blanqueada a la que se le agregaron 0 y 2% de almidón catiónico, se secaron a 105°C por 7 h sin tensión, se humectaron, desintegraron y evaluaron. Ajuste de los puntos experimentales con la ecuación (4.20). Se muestran los valores de Mm : contenido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

CAPÍTULO 5

TRATAMIENTOS OXIDATIVOS ENZIMÁTICOS



En la Parte A de este capítulo se realiza un rastreo en donde se evalúa el efecto de distintas cargas de enzima y mediador sobre las propiedades papeleras de pulpas kraft no blanqueadas recicladas de conífera de distintas drenabilidades. En la Parte B, se evalúa la acción de este sistema sobre la fracción fibrosa exclusivamente. Sobre esta última fracción se estudia también el efecto de un tratamiento alcalino posterior al tratamiento enzimático y el efecto de un tratamiento con un surfactante no iónico.

5.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

En la actualidad, la industria de pulpa y papel busca procesos alternativos que protejan el medio ambiente y que a la vez sean competitivos. La biotecnología ofrece para ello muchas alternativas.

De los hongos capaces de degradar la lignina de la madera o pulpa, los hongos de pudrición blanca que son selectivos, es decir, que son capaces de degradar más selectivamente a la lignina que a los carbohidratos, son útiles para la industria papelera.

La capacidad de estos hongos de degradar la lignina se debe a que poseen enzimas ligninolíticas capaces de mineralizar la lignina a dióxido de carbono y agua. Entre estas enzimas están las lacasas.

Existe un creciente desarrollo en el conocimiento de la bioquímica y aplicación de enzimas ligninolíticas, tales como lignina peroxidasas (LiP); manganeso peroxidasas (MnP) y especialmente las denominadas lacasas.

Si bien las lacasas fueron descubiertas por Yoshida, H. en 1883 en los exudados del árbol *Rhus vernicifera* japonés (Thurston 1994), están presentes en los hongos basidiomicetes causantes de pudrición blanca como el *Trametes versicolor*, *Trametes hirsuta* (**Figura 5.1**) (Heinzkill y Messner 1997); *Grammothele subargentea* (Saparrat 2000) y también en insectos. Recientemente Claus (2004) encontró evidencias de su presencia en procariotas.



Figura 5.1. *Basidiomicetes Trametes hirsuta.*

Las lacasas son polifenoloxidasas (*para*-difenol oxidasas, EC1.10.3.2) cuyo rol biológico está relacionado con la degradación de lignina, de taninos, así como de xenobióticos orgánicos. Catalizan la oxidación de sustratos fenólicos con la concomitante reducción del oxígeno a agua.

Son metaloglicoproteínas que contienen como cofactor iones cobre (multi-cobre oxidasas) y requieren para su actividad catalítica de un mínimo de cuatro átomos de cobre por cada proteína activa (**Figuras 5.2 y 5.3**).

Las lacasas son enzimas extracelulares y tienen baja especificidad de sustrato, es decir, oxidan un amplio rango de sustratos (difenoles simples; fenoles sustituidos por un grupo metoxi, diaminas, etc.) (**Tabla 5.1**).

Tabla 5.1. Sustratos posibles de las lacasas (Saparrat 2000)

| | | |
|------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Sustratos fenólicos | Ác. Protocatéquico | <i>p</i> -hidroquinona |
| | Ac. Siríngico | <i>o</i> -metoxifenol |
| | Ac. Vainíllico | <i>p</i> -metoxifenol |
| | Catecol | rojo fenol |
| | 2,6-dimetoxi- <i>p</i> -hidroquinona | siringaldehído |
| | 2,6-dimetoxifenol | vainillina |
| | Guayacol | |
| Sustratos no fenólicos | ABTS | |
| | <i>p</i> -anisidina | |
| No sustrato | AHV | <i>m</i> -metoxifenol |
| | 4-clorofenol | <i>p</i> -nitrofenol |
| | fenol | pentaclorofenol |
| | | tirosina |

Las lacasas presentes en el hongo *Trametes hirsuta* tienen una masa molecular de 60-100 kDa, un pI entre 3,5-7,4; un pH óptimo entre 2,5 y 5,0, y una composición de carbohidratos de 11-15% por molécula de proteína (Shleev y col. 2005). Estos carbohidratos son manosa y *N*-acetilglucosamina.

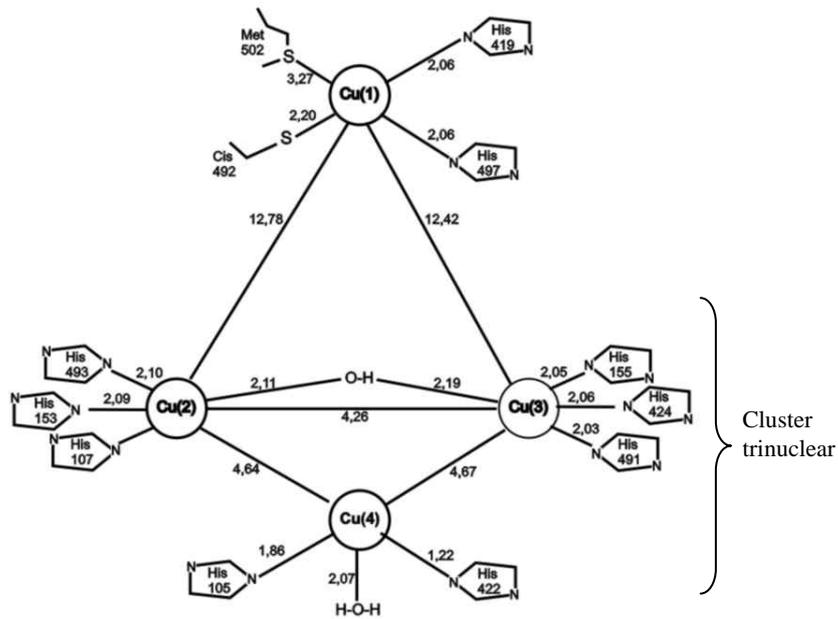


Figura 5.2. Centros de cobre (Cu) de la lacasa de *B. Subtilis*. (extraído de Claus, 2004). His: histidina; Met: metionina; Cis: cisteína. Distancias señaladas en Å.

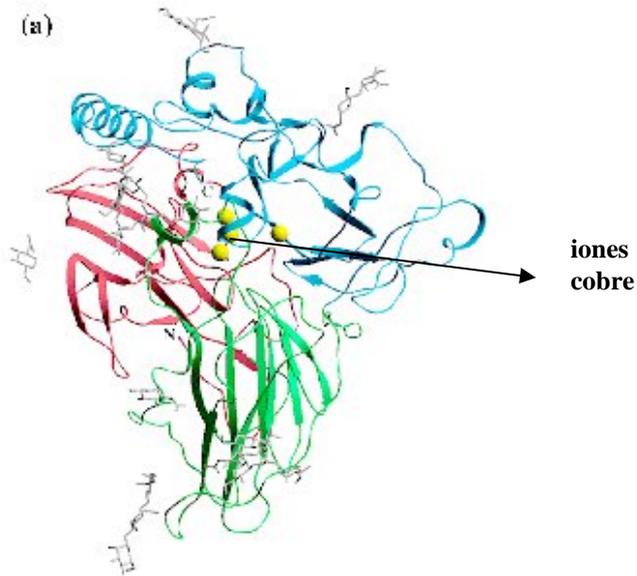


Figura 5.3. Estructura terciaria de la enzima lacasa (extraído de Viikari 2006)

De los cuatro átomos de cobre presentes en cada proteína se pueden distinguir tres tipos de átomos de cobre según sus propiedades espectroscópicas y paramagnéticas (Claus 2004):

- Tipo 1 (T1) (Cu₁): cobre “azul” paramagnético
- Tipo 2 (T2) (Cu₄): cobre “no azul” paramagnético
- dos de Tipo 3 (T3) (Cu₂) y (T3) (Cu₃): diamagnético

El (T2) (Cu_4) junto con los dos de Tipo 3 (T3) (Cu_2) y (T3) (Cu_3) forman un cluster trinuclear (**Figura 5.2**) donde el oxígeno se reduce a agua. El (T1) (Cu_1) no es necesario para reducir el oxígeno pero cumple la función de oxidar los sustratos reducidos y transferir los electrones al cluster trinuclear (Claus 2004, Xu y col. 2000).

El potencial redox del sitio (T1) (Cu_1) se ha determinado para las lacasas de *Trametes hirsuta* usando diferentes sustratos. Se encontró que es +780 mV *versus* el electrodo normal de hidrógeno (Shleev y col. 2005).

En general se buscan lacasas con alto potencial redox para aplicaciones biotecnológicas.

La eficiencia de estas enzimas depende del potencial redox del (T1)(Cu_1). Por ejemplo, se ha mostrado que en el caso de sustratos N-OH esta dependencia es lineal (Xu y col. 2000).

Las lacasas oxidan el sustrato a través de una reacción monoelectrónica generando radicales libres (Thurston 1994). Estos radicales son inestables y pueden ser oxidados nuevamente por las lacasas o pueden polimerizarse (Thurston 1994)(**Figura 5.4**).

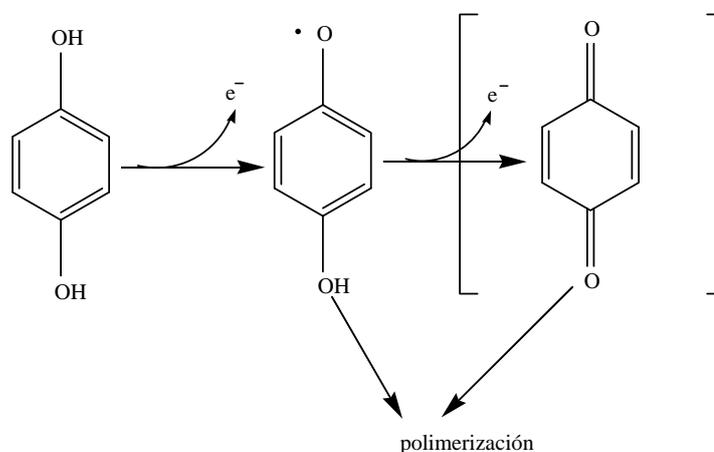


Figura 5.4. Reacción monoelectrónica típica de las lacasas sobre compuestos del tipo fenólicos (*extraído* de Thurston 1994). Se forma un radical libre que puede ser convertido a una quinona en un segundo paso catalizado por la enzima o por desprotonación espontánea. Además, las quinonas y los radicales libres generados pueden polimerizarse.

Las lacasas por sí solas no delignifican significativamente las fibras celulósicas (McDonough 2001, Nelson y col. 1998) debido a dos causas:

- a) su potencial redox sólo permite catalizar la oxidación de estructuras fenilpropano con el grupo hidroxilo libre, es decir, tipo fenólico.

b) el tamaño molecular de la enzima: 60 - 100 kDa que corresponde a 70 Å x 50 Å x 45 Å (Grönqvist y col. 2003) imposibilita su ingreso a la pared secundaria. En esta pared es donde se encuentra la mayoría de los grupos fenólicos libres (Goring 1985) y por lo tanto la modificación de las fibras es sólo superficial.

Bourbonnais y Paice (1992) descubrieron el primer compuesto capaz de ampliar la acción oxidativa de lacasas aisladas del hongo *Trametes versicolor* a compuestos no fenólicos. El compuesto es el 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid): ABTS, (**Figura 5.5**) al cual se lo llamó mediador.

Éste es capaz de ser oxidado por la enzima y a su vez, oxidar las estructuras de la lignina. Además, debido a su tamaño reducido, puede ingresar a la pared celular permitiendo su acción sobre los grupos fenólicos y no fenólicos presentes en el interior de la pared celular.

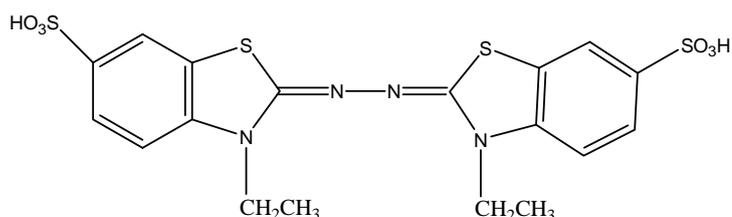


Figura 5.5. Estructura del ABTS

El mecanismo de acción propuesto simplificado se muestra en la **Figura 5.6**: El oxígeno presente en la solución oxida a la enzima, la cual oxida al mediador tomando un electrón y generando un radical libre. El mediador oxidado difunde dentro de las fibras y oxida a la lignina. El ciclo siguiente comienza cuando el oxígeno es reducido a agua.

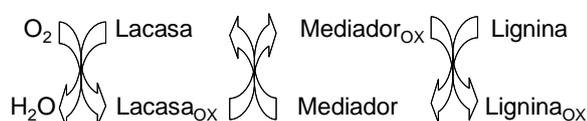


Figura 5.6. Mecanismo de reacción propuesto

Bourbonnais y col. (1995) encontraron otra ventaja del mediador. Se puede evitar la polimerización de ligninas *kraft* por acción de lacasas aisladas del hongo *Trametes versicolor* si está presente en el medio de reacción el mediador ABTS.

La **Figura 5.7** muestra los posibles productos de reacción generados por acción del sistema lacasa-ABTS sobre un modelo de lignina del tipo no fenólico. Se observa que se produce ruptura del enlace C α -C β del dímero, generándose compuestos con grupos aldehídos.

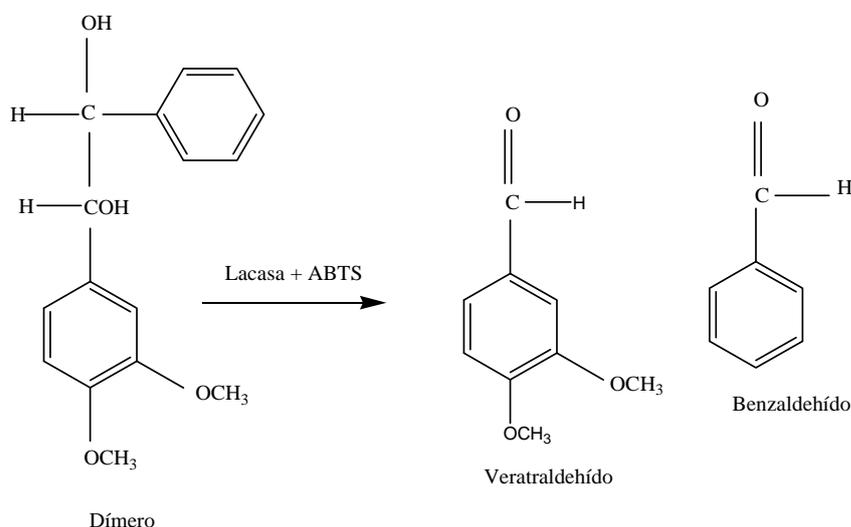


Figura 5.7. Reacción entre un modelo de lignina y el sistema Lacasa/ABTS (*extraído* de Bourbonnais y col. 1997). Se produce ruptura del enlace C α -C β .

En 1994, Call patentó otro compuesto de bajo peso molecular, el HBT (1-hidroxibenzotriazol) (**Figura 5.8**) que también actúa como mediador.

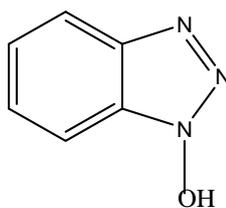


Figura 5.8. Estructura química del 1-hidroxibenzotriazol (HBT).

El HBT es un mediador costoso y su biodegradabilidad es limitada. Sin embargo, es muy eficiente. Bourbonnais y col. (1997) encontraron mayores grados de delignificación utilizando HBT respecto al uso de otros mediadores.

Ragauskas y Elder en su informe (2004) citan a Kawai y col. (1999) quienes estudiaron la reactividad de compuestos modelos del tipo β -O-4 no fenólicos usando lacasas aisladas del hongo *Trametes versicolor* y HBT como mediador (**Figura 5.9**). Encontraron que este sistema puede

convertir el dímero **I** y **II** a varios compuestos diferentes, sugiriendo que la degradación puede proceder por varios caminos, como ruptura de enlaces β -éter; enlaces $C\alpha$ - $C\beta$ y oxidación del $C\alpha$. También encontraron que la acción del sistema lacasa-HBT sobre el dímero **I** puede producir compuestos que involucran en sus etapas intermedias la apertura de anillos aromáticos.

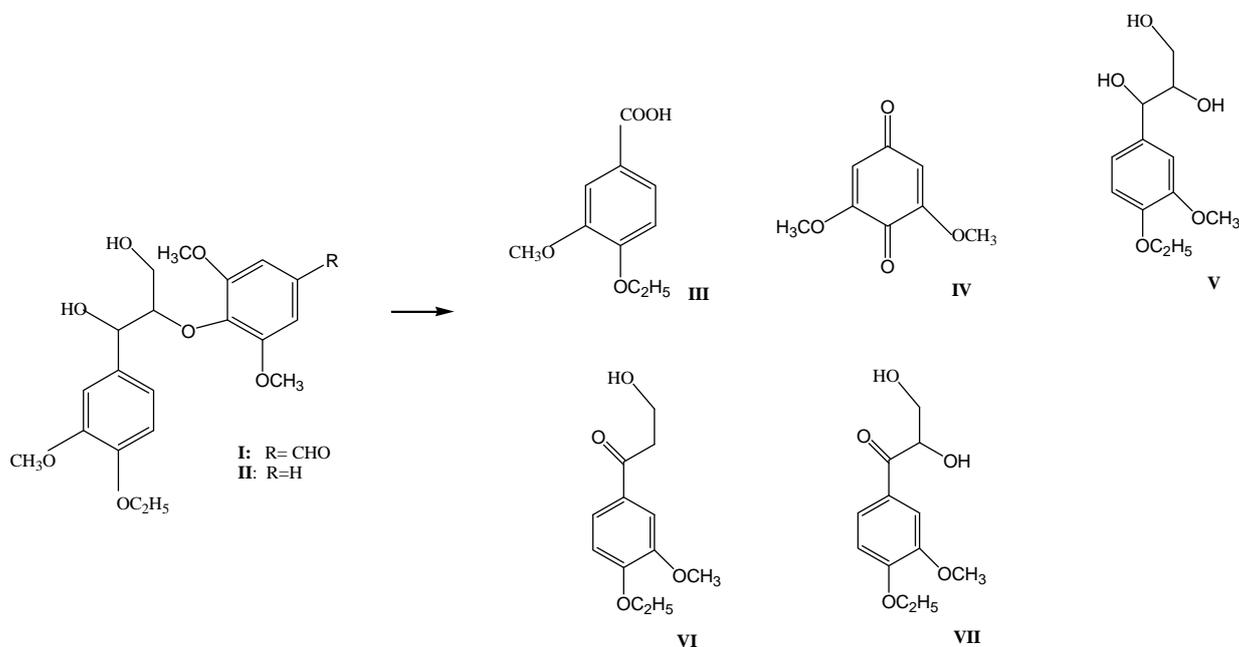


Figura 5.9. Reacción de un compuesto modelo de lignina del tipo β -O-4 no fenólico con el sistema lacasa/HBT. Los productos formados pueden contener grupos ácidos carboxílicos y carbonilos.

En el área del pulpado celulósico en general, se ha explorado la aplicación del sistema lacasa-mediador (SLM) seguido de una extracción alcalina para optimizar el blanqueo de pulpas químicas (Paice y col. 1995, Bourbonnais y Paice 1996, Nelson y col. 1998, Sealey y col. 2000)

Por otro lado, se ha encontrado que el SLM es altamente eficiente para transformar hidrocarburos aromáticos policíclicos (Majcherczyk y Johannes 2000) y para decolorar colorantes sintéticos (Wong y Yu 1999).

Recientemente se ha empleado el sistema lacasa-HBT para remover extractivos lipofílicos que generan *pitch* en el papel obtenido a partir de pulpas *kraft* de eucalipto, pulpas termomecánicas de coníferas y pulpas a la soda-antraquinona de lino (Gutierrez y col. 2006).

Lund y Felby (2001) encontraron que el SLM mejora la resistencia en húmedo de pulpas *kraft* no blanqueadas. Adjudicaron este comportamiento a los radicales relativamente estables que

se forman por el tratamiento SLM y que luego posiblemente reaccionan durante la formación del papel produciendo enlaces interfibrilares estables.

Grönqvist y col. (2003) utilizando Resonancia Paramagnética Electrónica mostraron que el SLM es activo sobre pulpas termomecánicas no blanqueadas y blanqueadas basándose en el incremento de los radicales libres.

En 1999, Wong y col. analizaron, previo al refinado, los efectos del mediador HBT solo y del sistema lacasa-HBT en presencia de oxígeno sobre las propiedades de una pulpa *kraft* virgen de coníferas de *kappa* 70 y 90. Encontraron que a la misma densidad, la pulpa de *kappa* 70 tratada con el SLM aumentó el índice de tracción 6-7 puntos cuando se comparó con el tratamiento control. También estudiaron las propiedades físicas luego de la extracción con álcali-peróxido y encontraron que estos efectos fueron enmascarados por la acción del álcali-peróxido. Sin embargo, el control adoptado fue la pulpa tratada con mediador el cual modifica la densidad. Entendemos que para evaluar el efecto del tratamiento SLM, son necesarios controles sin el agregado de enzima ni mediador.

Por otro lado, desde el punto de vista tecnológico, resulta importante conocer la posibilidad de recuperar la enzima residual activa y recircularla en el proceso como se ha sugerido para otras enzimas.

Jackson y col. (1996) utilizando un surfactante no iónico en una solución de NaOH recuperaron la actividad de enzimas xilanasas y celulasas para recircularlas en el proceso.

Así, para recuperar las lacasas residuales sin que se desactiven, se podría utilizar un surfactante no iónico como el Tween 20. Sin embargo, su aplicación requiere conocer su efecto sobre propiedades papeleras.

Kondo y col. (1996) agregaron el surfactante Tween 80 durante el tratamiento de enzimas manganeso peroxidadas sobre una pulpa *kraft* de latifoliadas de N° *kappa* 17,0 con el objetivo de mantener su actividad enzimática y aumentar la blancura de la pulpa. Sin embargo no evaluaron su efecto sobre las propiedades de resistencia del papel.

Con el objetivo de delignificar y aumentar la blancura de pulpas de bajo contenido de lignina, varios autores han aplicado un tratamiento alcalino posterior al tratamiento enzimático.

Bourbonnais y col (1996) afirmaron que las estructuras generadas por el tratamiento enzimático pueden ser más susceptibles de fragmentarse por un tratamiento alcalino posterior.

Sealey y Ragauskas (1998) mostraron que el Sistema Lacasa-Mediador (SLM) seguido de una extracción alcalina simple es eficiente para demetilar, delignificar y generar ácidos carboxílicos en la lignina de pulpas *kraft* de bajo número *kappa*.

Chakar y Ragauskas (2000) utilizaron el sistema lacasa-HBT seguido de una extracción con álcali-oxígeno, álcali-peróxido y álcali-peróxido-oxígeno sobre pulpas de alto número *kappa* y encontraron una mayor delignificación y un aumento de la blancura respecto al tratamiento enzimático seguido de una extracción alcalina simple.

Paice y col. (1995) encontraron que el SLM seguido de una extracción alcalina reforzada con peróxido además de delignificar, aumenta el brightness de este tipo de pulpas.

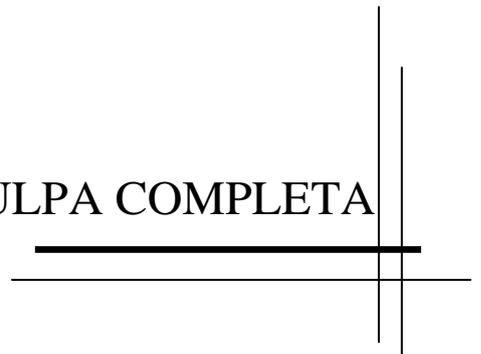
Así, el tratamiento alcalino aplicado luego de SLM podría ser más efectivo para mejorar la capacidad de enlace de las fibras recicladas cuando se compara con un tratamiento alcalino simple.

Los tratamientos alcalinos se han utilizado para mejorar las propiedades de pulpas recicladas (Scott y Abubakr 1994; Gurnagul 1995). Sin embargo, este tratamiento no ha sido adoptado industrialmente debido a la elevada carga orgánica en los efluentes.

Teniendo en cuenta lo expuesto, en este capítulo se estudia el efecto del SLM sobre las propiedades físicas y químicas de una pulpa *kraft* no blanqueada reciclada. Por un lado, se evalúa su acción sin un tratamiento alcalino posterior de manera de estudiar el efecto de las estructuras oxidadas en la capacidad de enlace de las fibras. Por otro lado, se evalúa el efecto de un tratamiento alcalino posterior al enzimático. También se analiza el efecto del lavado con un surfactante no iónico como el Tween 20.

PARTE A

TRATAMIENTO DE PULPA COMPLETA



En esta Parte A del Capítulo 5 se estudia el efecto del sistema *Trametes hirsuta lacasa-HBT* sobre una pulpa completa kraft no blanqueada de fibra larga reciclada. Se realiza un rastreo de las condiciones de trabajo en donde se evalúan distintas cargas de enzima y mediador sobre las propiedades papeleras. A modo de comparación se estudia también el efecto de este sistema sobre pulpas con mayor drenabilidad. Estos resultados son preliminares a lo realizado en la Parte B de este capítulo.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. Preparación de la pulpa. Pulpa completa (Pulpa A-300).

Se partió de una pulpa virgen kraft no blanqueada de coníferas (número *kappa*: 85,0) en forma de planchas secas. Ésta se humectó durante 24h y se desintegró en un *pulper Black Clawson* de 150 L de capacidad al 1,2 % de consistencia de pulpa durante 20 min. La drenabilidad fue 810 mL CSF (mL *Canadian Standard Freeness*).

Se refinó al 3% de consistencia en refinador de disco *Sprout Waldron* y la pulpa obtenida se secó en estufa a 120°C durante 20 min y en forma desintegrada (sin restricción a la compresión). Luego se desintegró nuevamente en el *pulper*. La drenabilidad final fue 280 mL CSF.

Se realizó una clasificación por longitud de fibra cuantitativa en clasificador *BauerMcNett* (tiempo 15 min - Norma SCAN). Los resultados se muestran en la **Tabla 5.2**. El alto contenido de fracciones medias (30/50 y 50/100) y finos (100/200 y -200) indica que la pulpa ha sido refinada.

Tabla 5.2. Clasificación por longitud de fibra cuantitativa en clasificador *BauerMcNett*

| Mallas | Fracción másica (%) |
|---------|---------------------|
| R30 | 56,2 |
| 30/50 | 15,5 |
| 50/100 | 10,7 |
| 100/200 | 5,7 |
| -200 | 11,8 |

5.2.1.1. Acondicionamiento de la pulpa antes de los tratamientos enzimáticos

La pulpa refinada se llevó a pH 5,0 (pH óptimo de trabajo de la enzima) colocándola en agua destilada al 4 % de consistencia y agregando HCl 0,1N hasta alcanzar ese pH. Se mantuvo en esas condiciones durante 45 min, se espesó por centrifugación, se dispersó y se le determinó sequedad. Se almacenó a 4°C hasta su uso.

5.2.2. Actividad lacasa

La lacasa utilizada fue provista por el Instituto de Investigación VTT, Espoo, Finlandia. Sus características se detallan en el Capítulo 3.

En esta serie de experiencias se tomaron como condiciones de trabajo las informadas por este Instituto como de máxima actividad de la enzima:

- Temperatura óptima: 40°C
- pH: 5,0 (utilizando ácido acético)
- Actividad enzimática (sustrato ABTS): 5250 nkat/ mL extracto enzimático

5.2.3. Preparación del HBT

Debido a que la solubilidad del HBT (1-hidroxibenzotriazol, *ICN Biomedical*) es baja (5 g/L a 30°C), antes de cada tratamiento enzimático se preparó la solución de HBT disolviéndolo en agua destilada a 40°C. El pH de la solución fue 3,0-3,2 el cual se ajustó a 5,0 con el agregado de aproximadamente 10 mL de NaOH 5 g/L.

5.2.4. Selección de la carga de enzima y mediador

Se eligió la carga de enzima y la carga de mediador teniendo en cuenta referencias bibliográficas en las que se aplican lacasas sobre pulpas no blanqueadas.

Sobre pulpas termomecánicas de alto contenido de lignina (27%), Grönqvist y col. (2003) aplicaron lacasas aisladas del hongo *Trametes hirsuta* con distinta actividad enzimática (lacasa₁: 7600 nkat/ml y lacasa₂: 4400 nkat/ml medidas sobre sustrato ABTS). Para los tratamientos utilizaron una carga de 1000 nkat/g pulpa seca.

Sobre pulpas no blanqueadas kraft de coníferas (número *kappa* 50) Haynes (1998) utilizó una carga de enzima correspondiente a una carga de proteínas de 0,96% sobre pulpa seca y 2% de HBT.

Por otro lado, Nelson y col. (1998) sobre una pulpa de latifoliada de *kappa* 10,5 utilizó cargas de enzima de 200 nkat/g pulpa seca.

Poppius-Levin y col. (1999) aplicaron el sistema lacasa-HBT con una carga de 670 nkat/g pulpa (medido sobre sustrato ABTS) sobre pulpas de coníferas de número *kappa* 8,6 y 24,7. La carga de HBT fue de 1% y 3% HBT respectivamente.

Teniendo en cuenta que en este trabajo se utilizó una pulpa de conífera con alto contenido de lignina (número *kappa* 85,0 o aproximadamente 12-13 % de lignina Klason) se optó por utilizar cargas de enzima entre las utilizadas por Nelson y col. (1998) y las utilizadas por Grönqvist y col. (2003).

Inicialmente en esta Tesis se evaluaron dos niveles de carga de enzima: 202 y 610 nkat/g pulpa seca teniendo en cuenta la actividad enzimática informada por el Instituto VTT.

Con respecto a la carga de mediador se optó por evaluar el efecto de una carga menor y una mayor a las utilizadas por otros autores. Estos fueron: 1,16 % y 3,5% de HBT sobre pulpa seca.

5.2.5. Diseño experimental

Para evaluar el efecto de la carga de enzima y de mediador sobre las propiedades papeleras se llevó a cabo un diseño experimental unifactorial como se detalla en la **Tabla 5.3**. En esta tabla también se muestra cómo se identificaron los distintos tratamientos del diseño experimental.

Tabla 5.3. Diseño experimental unifactorial.

Factor: Tratamiento enzimático.

| Niveles del factor | Carga enzima (nkat/g pulpa) | Carga Mediador (%) | Identificación |
|--------------------|-----------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | L ₀ H ₀ |
| 1 | 202 | 0 | L ₁ |
| 2 | 202 | 1,16 | L ₁ H ₁ |
| 3 | 202 | 3,5 | L ₁ H ₃ |
| 4 | 610 | 0 | L ₃ |
| 5 | 610 | 1,16 | L ₃ H ₁ |
| 6 | 610 | 3,5 | L ₃ H ₃ |

^aEn base a la actividad determinada sobre sustrato ABTS e informada por el Instituto VTT, Finlandia.

En la **Tabla 5.4** se muestran las variables de respuesta estudiadas.

Tabla 5.4. Variables de respuesta estudiadas sobre la pulpa completa, los finos y las hojas de ensayo formadas con la pulpa completa.

| | |
|--|--|
| En la pulpa completa | Drenabilidad |
| | Valor de retención de agua (WRV) |
| En los finos | Número <i>kappa</i> (sobre determinadas pulpas) |
| | Grupos ácidos totales (sobre determinadas pulpas) |
| | Coefficiente de absorción de luz (k) _(a 457 nm) |
| En las hojas de ensayo de pulpa completa | Número <i>kappa</i> |
| | Resistencia a la tracción |
| | Resistencia al aplastamiento de onda (CMT) |
| | Densidad aparente |
| | Nitrógeno total Kjeldahl (sobre determinadas pulpas) |

Las metodologías utilizadas para determinar estas propiedades y para la formación de las hojas de ensayo de gramaje 130 g/m² se detallan en el Capítulo 3 de esta Tesis.

5.2.6. Tratamientos enzimáticos

Para llevar a cabo los tratamientos enzimáticos se utilizó un reactor de vidrio de 3L de capacidad, con agitación a una velocidad de 1500 rpm y con ingreso continuo de oxígeno en la zona de agitación de manera de asegurar la dispersión de las burbujas (**Figura 5.10**).

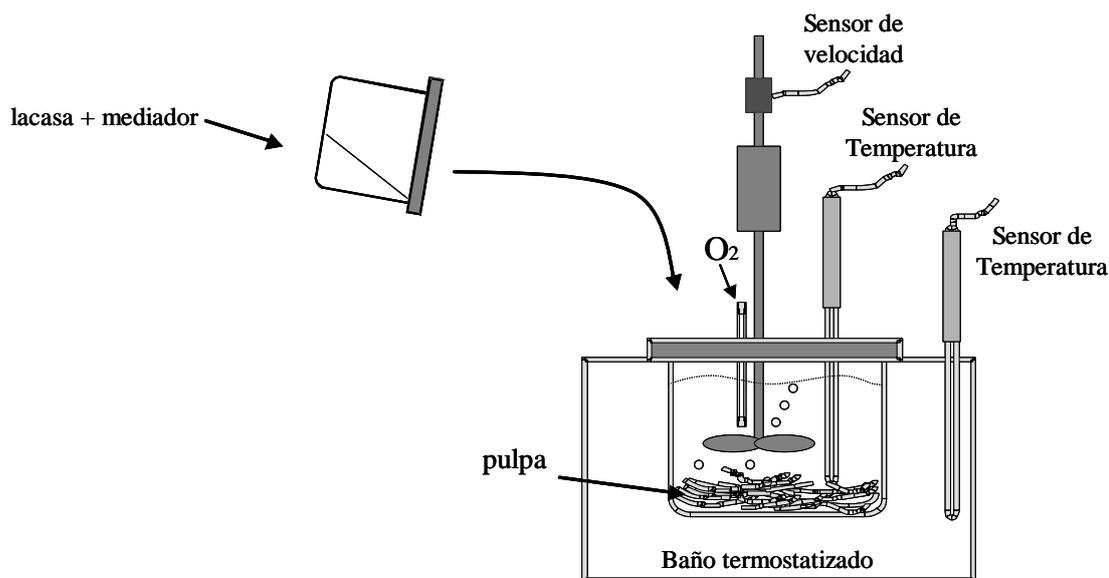


Figura 5.10. Equipo utilizado para los tratamientos enzimáticos. Reactor de 3 L con agitación controlada y burbujeo de oxígeno. Sobre la pulpa termostatizada se agregó la mezcla de lacasa-HBT en dos etapas: al inicio y a la mitad del tiempo total de tratamiento.

Debido a que la actividad enzimática puede disminuir durante el transcurso del tratamiento, se optó por agregar la enzima y el mediador en dos etapas, al principio y a la mitad del tratamiento.

El tratamiento se llevó a cabo al 1,7 % de consistencia final de la pulpa, pH=5,0 y T=40°C durante 3 h. Inicialmente se colocó en el reactor 1500 mL agua destilada y se termostató a 40°C. Se le agregaron 100 g de pulpa húmeda (35 g pulpa seca) y se agitó durante 5 min. Para mantener ese pH se agregó 15 mL de ácido acético 0,2 N (concentración final 1,5 mM).

En un vaso de precipitados se disolvió la mitad de la carga total de HBT, se llevó a pH 5,0 con el agregado de NaOH 5,0 g/L y se termostató a 40°C. A esta solución se le agregó la mitad de la carga total de enzima, y la solución resultante (aprox. 130 mL) se agregó rápidamente al reactor conteniendo la pulpa para iniciar el tratamiento. La consistencia en esta etapa fue de 2,0 %.

Pasada la mitad del tiempo previsto (1,5 h) se agregó el resto de HBT y de enzima en una solución ajustada a 40°C y a pH 5,0 (130 mL más). La consistencia final de la pulpa fue de 1,7 %.

Al final del tratamiento (3 h), se verificó que la conductividad sea menor a 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y que el pH esté en el rango 5,0-5,2. Se filtró y se recirculó el filtrado sobre la mata de fibras. Finalmente se espesó la pulpa por centrifugación.

Para detener la actividad enzimática se colocó la pulpa nuevamente en agua destilada y se llevó a pH 8,0 con una solución de NaOH 1g/L. Se dejó en esas condiciones durante 30 min, se lavó varias veces consecutivas con agua destilada hasta pH 6,0-6,5, se centrifugó y se almacenó a 4°C.

El tratamiento control se realizó utilizando el mismo procedimiento que para el tratamiento enzimático pero sin el agregado de enzima ni mediador. Finalizado el tratamiento control se colocó en solución de NaOH pH 8,0 durante 30 minutos y bajo agitación.

A continuación se resumen las condiciones generales de los tratamientos:

- Consistencia final de la pulpa = 1,7% (g pulpa seca / 100 g suspensión)
- Temperatura = $40 \pm 1^\circ\text{C}$
- Duración del tratamiento = 3 horas
- pH 5,0 (ajustado con ácido acético)
- Burbujeo continuo de oxígeno.
- Carga total de mediador HBT y de enzima: según diseño experimental. Agregados en dos etapas.
- Desactivación final de la enzima: NaOH pH 8,0 y agitación durante 30 min y luego agua destilada hasta pH 6,0-6,5.

5.2.7. Obtención de la fracción de finos

Veinte gramos secos de la pulpa tratada enzimáticamente y la pulpa control se clasificaron en porciones de diez gramos en equipo *Bauer McNett* usando las mallas 30, 50 y 100. Además, se recolectó la totalidad del volumen conteniendo la fracción -100 (aproximadamente 300 L) que según la clasificación cuantitativa mostrada en la **Tabla 5.2** representa el 17,5% del material inicial (luego de dos clasificaciones en los 150 L habrá 3,5 g secos de finos).

Para concentrar esta última fracción, se agregó HCl hasta pH 2,0 para lograr la floculación y precipitación. Se dejó en estas condiciones durante 12 h. Luego, el sobrenadante se extrajo lentamente por succión hasta que se obtuvo un volumen final de 800 mL.

La suspensión se centrifugó durante 10 min a 1750 g (en volúmenes de 200 mL) y nuevamente se extrajo el sobrenadante por succión.

A la suspensión final obtenida se le realizaron dos lavados ácidos consecutivos agregando 700 mL de HCl 0,1N (conductividad aproximada de 36 mS/cm), dejándola en esas condiciones durante 45 minutos, centrifugando y succionando el sobrenadante. Luego se lavó agregando agua destilada, centrifugando y succionando el sobrenadante hasta conductividad menor a 390 μ S. Finalmente se llevó la suspensión a 450 mL y se ajustó la conductividad a 390 μ S con HCl. La suspensión se almacenó a 4°C.

De los aproximadamente 3,5 g secos de finos, se recuperaron 2,5 g secos (70% del material).

Sobre esta suspensión se determinaron los grupos ácidos totales y el número *kappa*.

5.2.8. Grupos ácidos totales en finos por titulación conductimétrica

Para la determinación de grupos ácidos totales en los finos se utilizó el método propuesto por Katz y col. (1984) con la modificación propuesta por Lloyd y Horne (1993) al igual que para la pulpa completa (sección 3.1.2 del Capítulo 3).

Inicialmente se aseguró que la suspensión de finos se encuentre a una conductividad de 390 μ S por el HCl 10^{-3} N presente en el medio. De esta forma, cuando se alcanza la meseta de la curva de titulación, la conductividad de la solución corresponde a NaCl 10^{-3} N que es la especificada en la técnica. Se llevó a cabo la titulación conductimétrica, de la misma manera que para la determinación de grupos ácidos de las fibras celulósicas utilizando como titulante NaHCO₃ 0,1N.

Una vez finalizada la titulación, la suspensión de finos se llevó a un volumen de 500 mL, se agitó y se tomaron 100 mL para determinar el peso seco de finos. Para el cálculo se restó el peso

de los iones (NaCl y NaHCO_3) presentes al final de la titulación. El resto de la suspensión se utilizó para determinar el número *kappa*.

5.2.9. Número *kappa* en los finos

La técnica estándar de determinación de número *kappa* descrita en la sección 3.3.1. del Capítulo 3 se aplicó sobre una muestra que consistió en una suspensión de finos de concentración conocida.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Número *kappa* y grupos ácidos totales

5.3.1.1. Pulpa completa

De acuerdo al análisis de variancia para el número *kappa* se encontró que existe diferencia significativa entre los tratamientos ($p=0,0088$). La **Tabla 5.5** de comparación de medias muestra que respecto a la pulpa control (L_0H_0), existe una disminución significativa de esta propiedad por acción de la enzima sola o por acción del SLM.

Tabla 5.5. Test de rangos múltiples de Duncan para el número *kappa* de la pulpa completa.

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos ¹ |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| L_3H_3 | 82,7 (s= 0,3) | X |
| L_3 | 82,8 (s=0,5) | X |
| L_1 | 83,7 (s=0,3) | XX |
| L_1H_1 | 83,7 (s=0,2) | XX |
| L_3H_1 | 83,7 (s=0,6) | XX |
| L_1H_3 | 83,9 (s=0,6) | X |
| L_0H_0 | 85,0 (s=0,1) | X |

¹Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos, s: desviación estándar del ensayo realizado por duplicado.

5.3.1.2. Finos

Sobre los finos (fracción -100) se determinó el N° *kappa* y el contenido de grupos ácidos totales. Los finos de la pulpa tratada con la máxima carga de enzima y mediador (L_3H_3) mostraron un aumento en el contenido de grupos ácidos totales y una reducción significativa ($p=0,0019$) del número *kappa* en relación a la pulpa referencia o control (L_0H_0) (**Tabla 5.6**). El tratamiento con la enzima sola (L_3) no mostró cambios en el contenido de grupos ácidos en los finos.

Tabla 5.6. Grupos ácidos totales y número *kappa* de los finos (fracción -100) de pulpa referencia (L_0H_0) y de pulpas tratadas con enzima sola (L_3) y con enzima-mediador (L_3H_3)

| Tratamientos | Grupos ácidos totales en finos (µeq/g pulpa seca) | Número <i>kappa</i> en finos ($p=0,0019$) |
|-------------------------|---|---|
| L_0H_0 (control) | 92,5 | 114,9 (s=0,6) |
| L_3 (enzima) | 87,9 | nd. |
| L_3H_3 (enzima + HBT) | 106,3 | 103,3 (s=0,4) |

s= desviación estándar del ensayo determinado por duplicado; nd: no determinado

La **Figura 5.11** muestra una de las curvas típicas de titulación conductimétrica obtenidas de la fracción -100.

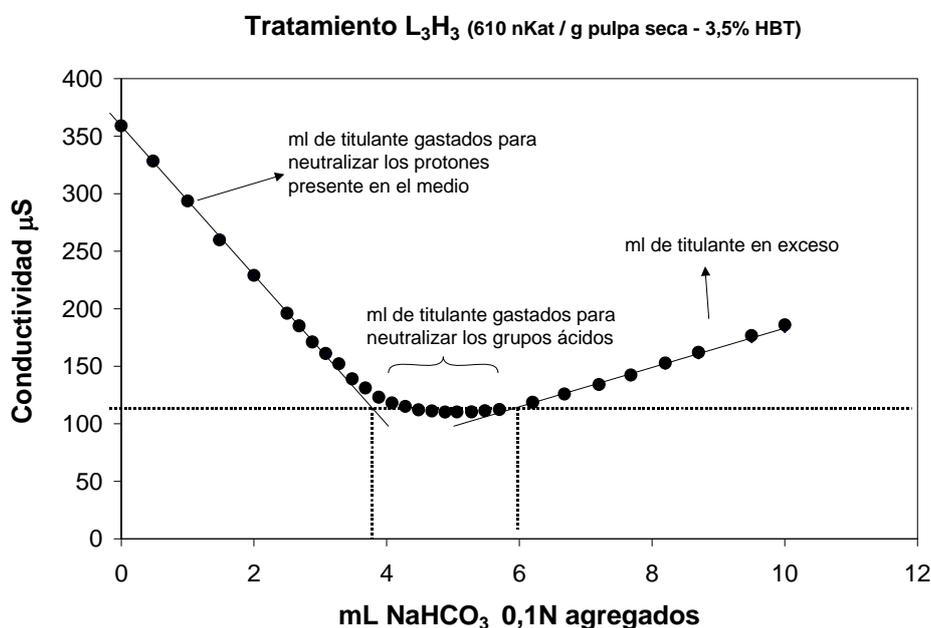


Figura 5.11. Curva de titulación conductimétrica de la fracción -100 de la pulpa tratada con 610 nKat/g de pulpa seca de lacasa y 3,5 % de HBT (L_3H_3). Los mL de $NaHCO_3$ 0,1 N consumidos para neutralizar los grupos ácidos de la pulpa, corresponden a los mL gastados en la zona de la meseta (conductividad 110 μS).

A pesar del alto contenido de lignina de la pulpa en estudio, el tratamiento enzimático produjo una leve reducción en el número *kappa* aún en presencia del mediador que amplía la acción de las enzimas a sustratos no fenólicos y en el interior de la pared.

Esta limitada delignificación puede deberse a que tanto las lacasas como el SLM reaccionaron principalmente con los finos (fracción -100; 17,5% de la pulpa) y por lo tanto, el valor del número *kappa* de la pulpa completa no se afectó considerablemente.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Wong y col. (1999). Estos autores estudiaron el efecto del SLM sobre pulpas *kraft* no blanqueadas de coníferas y encontraron una leve disminución en el número *kappa* desde 84,1 a 81,6 y desde 60,8 a 58,0 por acción del SLM.

Por otro lado, Bourbonnais y col. (1997) sobre una pulpa *kraft* (número *kappa* 10,0) de conífera aplicaron el tratamiento enzimático seguido de un tratamiento alcalino y utilizando distintos mediadores. Encontraron que con algunos mediadores, a pesar de que se liberó metanol en

el filtrado por demetilación de la lignina, no disminuyó significativamente el número *kappa*. Concluyeron que la demetilación no es suficiente para que se pueda remover la lignina.

5.3.2. Capacidad de absorción de agua (WRV)

Se determinó la capacidad de absorción de agua de la fracción fibrosa (R30) luego de tratar enzimáticamente la pulpa completa y clasificarla. Respecto a la pulpa control (L₀H₀), no se observaron cambios significativos (p=0,4197) por acción del tratamiento con la enzima sola o por acción del sistema lacasa-mediador. La **Tabla 5.7** muestra los valores medios obtenidos.

| Tabla 5.7. Valores medios para el WRV de la fracción fibrosa (R30). | |
|--|---------------|
| Factor: Tratamiento enzimático | Media |
| L ₃ H ₃ | 136,6 (s=1,6) |
| L ₃ | 134,0 (s=3,5) |
| L ₁ | 132,0 (s=1,1) |
| L ₁ H ₁ | 136,3 (s=3,8) |
| L ₃ H ₁ | 137,3 (s=3,0) |
| L ₁ H ₃ | 136,3 (s=2,5) |
| L ₀ H ₀ | 132,0 (s=1,0) |

5.3.3. Drenabilidad

De acuerdo al análisis de variancia, los tratamientos enzimáticos modificaron significativamente (p=0,0000) la drenabilidad. La **Tabla 5.8** de comparación de medias muestra que, respecto a la pulpa control (L₀H₀), bajas cargas de enzima (L₁) o bajas cargas de enzima-mediador (L₁H₁) no modificaron esta propiedad. Sin embargo, para las mayores cargas de enzima o de mediador esta propiedad fue favorecida significativamente por acción de la enzima sola o por acción del SLM.

Tabla 5.8. Test de rangos múltiples de Duncan para la drenabilidad.

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| L ₀ H ₀ | 290 | X |
| L ₁ H ₁ | 290 | X |
| L ₁ | 300 | X |
| L ₁ H ₃ | 340 | X |
| L ₃ H ₃ | 340 | X |
| L ₃ | 350 | X |
| L ₃ H ₁ | 370 | X |

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

La **Figura 5.12** muestra estos resultados. El mayor incremento (27,6 %) lo produjo el tratamiento con la máxima carga de enzima y 1% de HBT (L₃H₁). Para pulpas recicladas un aumento de esta magnitud en drenabilidad puede ser interesante.

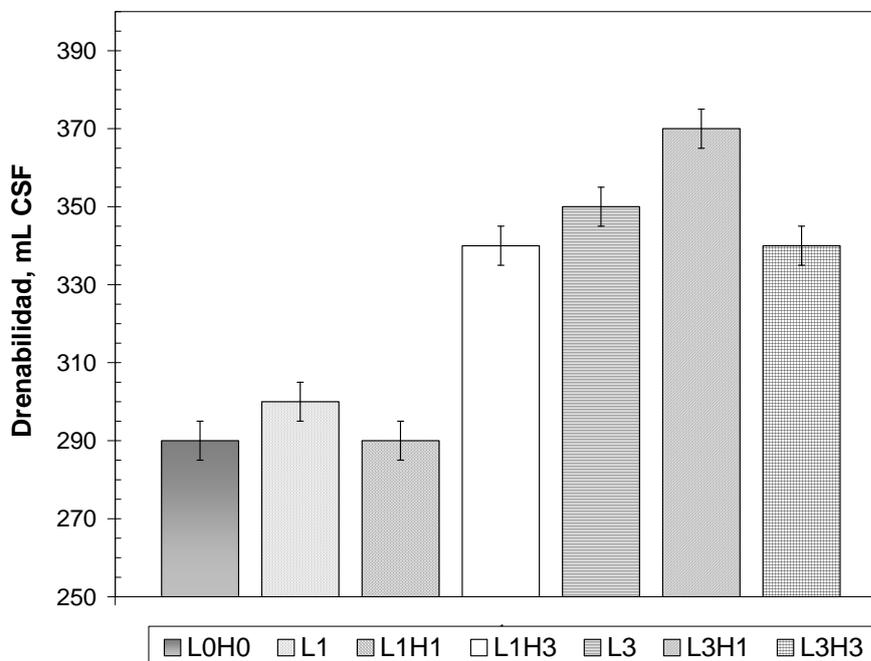


Figura 5.12. Drenabilidad en función de los distintos tratamientos. L: lacasa; H: HBT. Las barras de error indican el +/- según la desviación estándar del ensayo realizado por duplicado.

Estudios de aplicación de otras enzimas sobre pulpas celulósicas muestran aumento en la drenabilidad. Jackson y col. (1993) encontraron que la acción de una mezcla de enzimas celulasas y hemicelulasas (Pergalase A40) sobre pulpas *kraft* de coníferas mejora la retención de finos. Adjudicaron este comportamiento a la floculación de los finos en la pulpa tratada por la enzima.

Fuentes y Robert (1988) encontraron que la drenabilidad de fibras recicladas se favoreció por acción de celulasas y hemicelulasas comerciales, pero en paralelo encontraron un detrimento en las propiedades de resistencia.

5.3.4. Coeficiente de absorción de luz (k)

Del análisis de variancia de los resultados del coeficiente de absorción de luz medidos a 457 nm para los distintos tratamientos y considerando el coeficiente de dispersión de luz 30 m²/kg,

se encontró que existe diferencia significativa ($p=0,0028$) entre los distintos tratamientos. La **Tabla 5.9** y la **Figura 5.13** muestran que cuando se aplicó la máxima carga de enzima (L_3), el coeficiente de absorción de luz aumentó. Sin embargo, cuando se utilizó el sistema lacasa-mediador el aumento en esta propiedad fue aún mayor.

El aumento en el coeficiente k está relacionado con el aumento en el contenido de grupos cromóforos posiblemente provenientes de la oxidación de grupos fenólicos y no fenólicos de la lignina a cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos. En la Parte B de este capítulo se determina el contenido de estos grupos en la lignina aislada.

Chakar y Ragauskas (2000) asumieron que el oscurecimiento de la pulpa por un tratamiento con lacasa-HBT se debe al aumento en el contenido de quinonas. Cuando aplicaron un tratamiento alcalino simple posterior al tratamiento enzimático encontraron aumento en el contenido de grupos ácidos carboxílicos y disminución en el contenido de grupos hidroxilos de ligninas no condensadas utilizando la técnica de ^{31}P -NMR.

Previamente, Sealey y Ragauskas (1998) mostraron este aumento de grupos ácidos carboxílicos en la lignina por acción del SLM seguido de un tratamiento alcalino pero sobre pulpas *kraft* de bajo número *kappa*.

Haynes (1998) encontró por ESCA un aumento en el contenido de grupos ácidos superficiales por acción del sistema lacasa-HBT sobre pulpas *kraft* de *kappa* 50. Sin embargo, si bien informó que hubo aumento en el contenido de grupos ácidos totales medido por titulación conductimétrica, las diferencias no fueron significativas estadísticamente.

Tabla 5.9. Test de rangos múltiples de Duncan para el coeficiente de absorción de luz.

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| L_0H_0 | 52,68 | X |
| L_1 | 52,36 | X |
| L_3 | 54,3 | X |
| L_1H_1 | 56,12 | X |
| L_3H_1 | 58,16 | X |
| L_1H_3 | 59,7 | X |
| L_3H_3 | 63,72 | X |

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

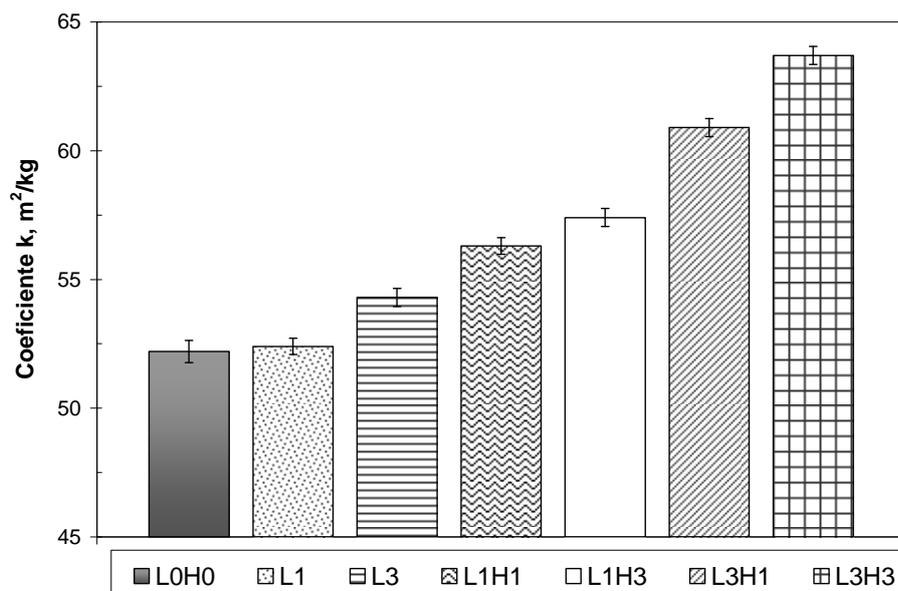


Figura 5.13. Coeficiente de absorción de luz (k) en función de los distintos tratamientos enzimáticos empleando distintas cargas de enzima y mediador. Las barras de error indican el intervalo de confianza de la media a un 95%.

5.3.5. Nitrógeno Total

Sobre las hojas de laboratorio obtenidas de la pulpa referencia (L_0H_0), de la pulpa tratada con lacasa sola (L_3) y de la pulpa tratada con el sistema lacasa-mediador (L_3H_3) se determinó el contenido de nitrógeno total.

La **Tabla 5.10** muestra que el contenido de nitrógeno aumentó, lo cual puede asignarse a que la enzima y/o el mediador quedaron adsorbidos sobre las fibras celulósicas. Esto es importante porque pueden afectarse las características superficiales de las fibras y así, las propiedades de resistencia del papel.

Este comportamiento de la enzima y/o el mediador también fue mostrado por otros autores utilizando otras técnicas.

Wong y col. (1999) analizaron por cromatografía iónica el material disuelto luego de tratar pulpas *kraft* no blanqueadas de coníferas con el sistema lacasa-HBT. Entre los azúcares evaluados no encontraron residuos de manosil (azúcar presente en las lacasas) y concluyeron que la enzima quedó adsorbida sobre la pulpa en una alta proporción.

Por otro lado, Poppius-Levin y col. (1999) analizando los espectros FTIR de la lignina residual de una pulpa *kraft* número *kappa* 24,7 tratada con el sistema lacasa-HBT, encontraron una alta cantidad de nitrógeno en la lignina residual proveniente principalmente de las enzimas.

Kleen y col. (2003) a través de pirólisis fraccionada seguida de cromatografía gaseosa y espectroscopia de masa (*fractionated pyrolysis-GC/MS*) estudiaron el tipo de interacción entre el HBT y la lignina aislada de una pulpa *kraft* delignificada (número *kappa* 8,6) tratada con lacasa/HBT. Encontraron que una parte del HBT residual se encontraba libre, mientras que otra parte más importante se encontraba unida covalentemente a la matriz de lignina.

Tabla 5.10. % de Nitrógeno total Kjeldahl presentes en las hojas de ensayo de la pulpa control (C); la pulpa tratada con el SLM (LH) y la pulpa LH lavada con Tween 20 (LH-T)

| Tratamientos | % Nitrógeno (Kjeldahl) * |
|--|--------------------------|
| L ₀ H ₀ (control) | No detectado |
| L ₃ (enzima) | 0,035 |
| L ₃ H ₃ (enzima + HBT) | 0,080 |

* la desviación estándar del ensayo realizado por triplicado es: 0,003%

5.3.6. Propiedades físico-mecánicas

5.3.6.1. Índice de tracción

Del análisis de variancia de los resultados del índice de tracción, se encontró que existe diferencia significativa ($p=0,0000$) entre los distintos tratamientos.

La **Tabla 5.11** y la **Figura 5.14** muestran que, respecto al control (LoHo), las pulpas tratadas enzimáticamente presentan menor resistencia a la tracción. Los valores más bajos fueron para las pulpas L₁H₃ y L₁H₁.

Tabla 5.11. Test de rangos múltiples de Duncan para el índice de tracción.

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos ¹ |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| L ₁ H ₃ | 45,5 | X |
| L ₁ H ₁ | 45,9 | X |
| L ₃ | 46,5 | XX |
| L ₁ | 47,2 | XX |
| L ₃ H ₁ | 47,5 | X |
| L ₃ H ₃ | 47,6 | X |
| L ₀ H ₀ | 49,9 | X |

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

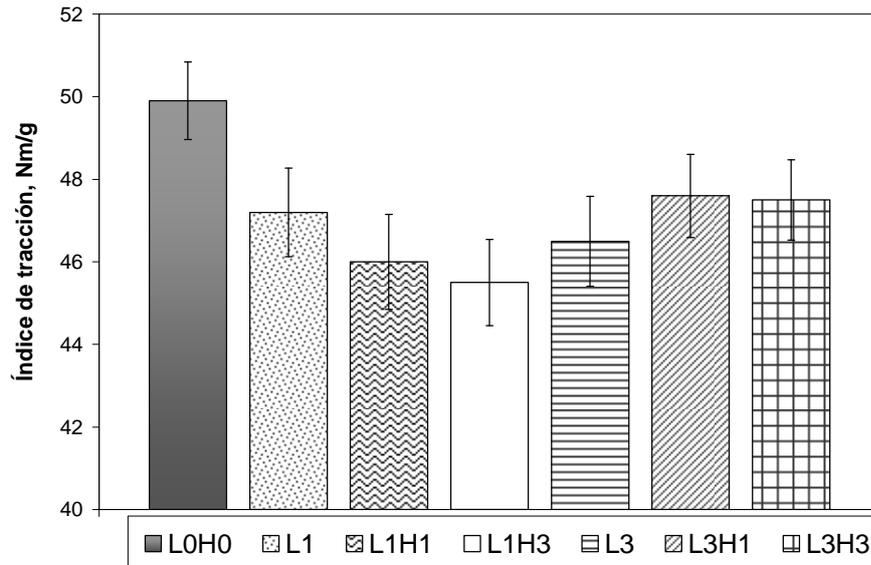


Figura 5.14. Índice de tracción en función de los distintos tratamientos. L: lacasa; H: HBT. Las barras de error indican el intervalo de confianza de la media del ensayo a un 95%.

5.3.6.2. CMT

Del análisis de variancia de los resultados del resistencia al aplastamiento de onda, se encontró que existe diferencia significativa ($p=0,0028$) entre los distintos tratamientos.

La **Tabla 5.12** y la **Figura 5.15** muestran que los tratamientos L_1 , L_1H_3 , L_3H_3 , y no modificaron esta propiedad respecto al control (L_0H_0). Sin embargo, los tratamientos L_3 , L_1H_1 y L_3H_1 la disminuyeron significativamente a un 95% de nivel de confianza.

Tabla 5.12. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos ¹ |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| L_3 | 186,8 | X |
| L_1H_1 | 187,0 | X |
| L_3H_1 | 188,3 | X |
| L_1 | 192,5 | XX |
| L_1H_3 | 192,8 | XX |
| L_3H_3 | 193,2 | XX |
| L_0H_0 | 199,2 | X |

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

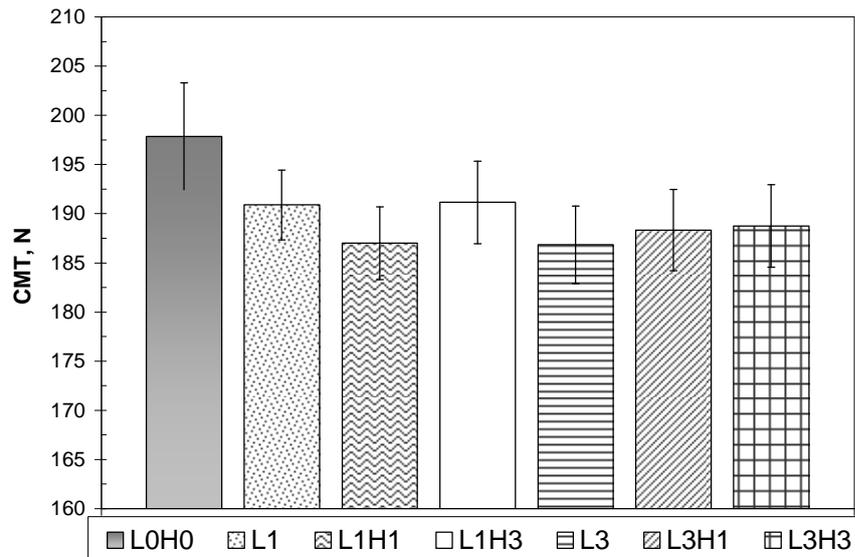


Figura 5.15. Resistencia al aplastamiento de la onda (CMT) en función de los distintos tratamientos. L: lacasa; H: HBT. Las barras de error indican el intervalo de confianza de la media del ensayo a un 95%.

5.3.6.3. Densidad

Del análisis de variancia de los resultados de densidad aparente, se encontró que existe diferencia significativa ($p=0,0000$) entre los distintos tratamientos.

De la **Tabla 5.13** y la **Figura 5.16** se observa que la densidad disminuyó luego de los tratamientos enzimáticos, excepto luego del tratamiento L_1 .

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos ¹ |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| L_3 | 0,534 | X |
| L_3H_1 | 0,544 | X |
| L_1H_3 | 0,547 | X |
| L_1H_1 | 0,566 | X |
| L_3H_3 | 0,567 | X |
| L_0H_0 | 0,577 | X |
| L_1 | 0,589 | X |

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

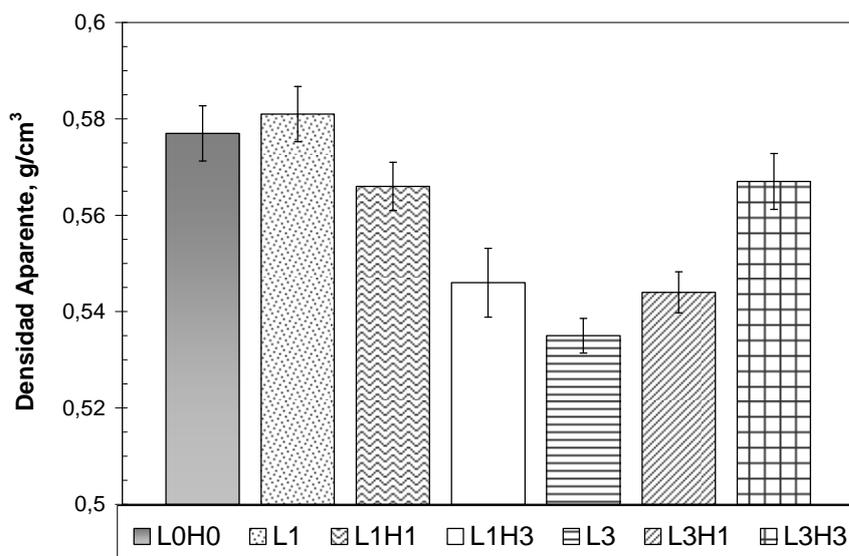


Figura 5.16. Densidad aparente en función de los distintos tratamientos. L: lacasa; H: HBT. Las barras de error indican el intervalo de confianza de la media a un 95%.

La reducción en resistencias y densidad puede deberse a que la adsorción de la enzima y/o el mediador sobre la superficie de las fibras y finos afectan las posibilidades de enlace entre las fibras celulósicas.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Haynes (1998), quien en su evaluación de la lacasa sola y el sistema lacasa-HBT seguido o no de un tratamiento alcalino sobre pulpas *kraft* de coníferas de número *kappa* 50 encontró que, a pesar de que incrementó el contenido de grupos ácidos superficiales determinado con ESCA, las propiedades de resistencia y la densidad del papel disminuyeron. Ensayos con otros mediadores (N-hydroxyacetanilide, NHAA y ácido violúrico, VIO) mostraron el mismo efecto perjudicial. También adjudicó este comportamiento a la posible contaminación de la superficie de las fibras con enzima o con mediador, mencionando además la posibilidad de adsorción de especies intermedias generadas a partir del mediador o a la incorporación de éste a la matriz de lignina. Por otro lado, encontró que la eliminación de los extractivos reduce el efecto negativo sobre las propiedades, sugiriendo una interacción entre extractivos y enzima o mediador.

5.4. ENSAYOS SOBRE OTRAS PULPAS KRAFT DE ALTO KAPPA. COMPARACIÓN.

Buscando mejoras en propiedades papeleras, se aplicó el tratamiento enzimático sobre pulpas de mayor drenabilidad que la Pulpa A-300: Pulpa A-370 y Pulpa A-600. Particularmente, a la fracción (-30/100) de la Pulpa A-600 se le evaluó además el efecto del SLM sobre el contenido de grupos ácidos superficiales.

5.4.1. Preparación de las pulpas

5.4.1.1. Pulpa A-370 y Pulpa A-600

Se prepararon dos pulpas *kraft* de fibra larga no blanqueada recicladas partiendo de la misma pulpa virgen de número *kappa* 85,0 utilizada para la obtención de la Pulpa A-300 pero menos refinada.

Para obtenerlas se llevó a cabo el mismo procedimiento que para obtener la Pulpa A, excepto por el nivel de refino. La drenabilidad luego del secado al aire, rehumectación y desintegrado fue 370 y 635 mL CSF para la Pulpa A-370 y la Pulpa A-600 respectivamente.

Los tratamientos enzimáticos con lacasa sola o lacasa-mediador se llevaron a cabo de la misma manera que la Pulpa A-300, excepto que se agregaron cargas intermedias de enzima y mediador.

5.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.5.1. Pulpa A-600. Grupos ácidos superficiales

Sobre la fracción (-30/+100) de la Pulpa A-600 tratada con una carga de lacasas de 460 nkat / g pulpa seca y 2% HBT se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales utilizando el método de adsorción de polielectrolitos. Los datos experimentales se ajustaron con la ecuación 4.20 del Capítulo 4. Las **Figuras 5.17** y **5.18** muestran que no hubo diferencias utilizando este método. El parámetro Mm, relacionado con el contenido superficial de grupos ácidos, fue 17,62 y 17,07 $\mu\text{eq/g}$ pulpa seca, para las pulpas control y tratada con el SLM respectivamente.

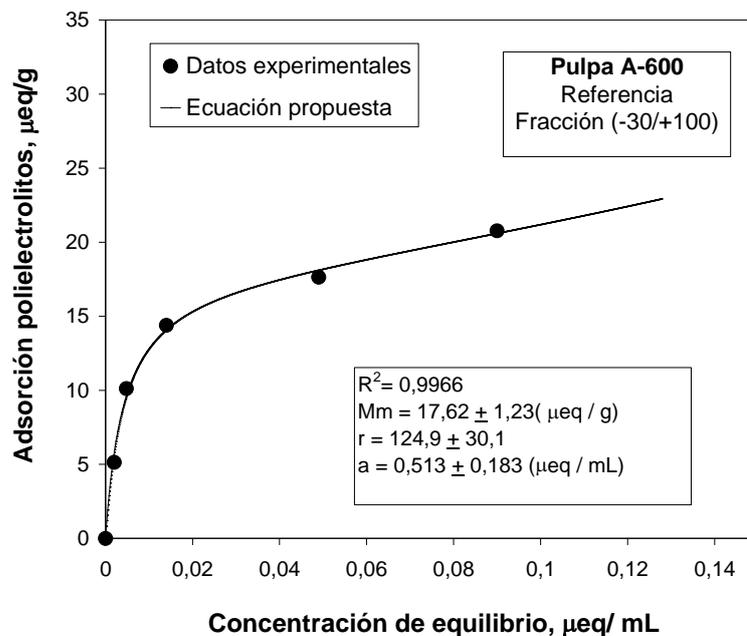


Figura 5.17. Isotherma de adsorción de polielectrolitos de la fracción -30/100 de la Pulpa A-600 (Referencia) tratada de la misma forma que con el tratamiento enzimático, pero sin el agregado de enzima ni mediador. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestra el coeficiente de determinación.

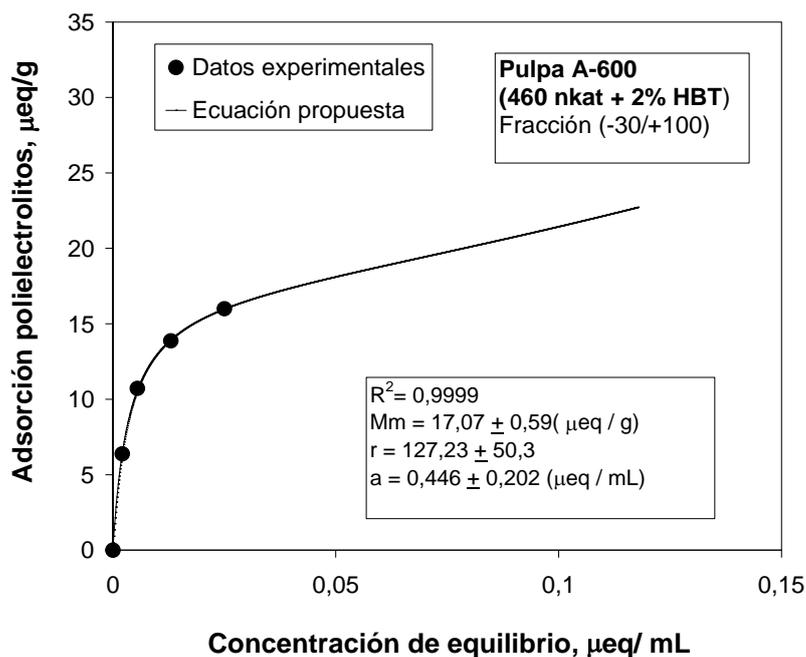


Figura 5.18. Isotherma de adsorción de polielectrolitos de la fracción -30/100 de la Pulpa A-600 tratada con el SLM: 460 nkat/g pulpa seca de lacasa y 2% HBT. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestra el coeficiente de determinación.

Haynes (1998) encontró aumento en el contenido de grupos ácidos superficiales. Sin embargo, para su determinación utilizó Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS o ESCA *Electron spectroscopy for chemical analysis*) que es una técnica más precisa.

Posiblemente las diferencias producidas por el tratamiento enzimático puedan ser medidas a partir de la determinación química de la lignina aislada. Esto se analiza en la Parte B de este capítulo.

5.5.2. Resumen de propiedades. Comparación

La **Tabla 5.14** muestra los resultados obtenidos luego de tratar pulpas no blanqueadas recicladas de mayor drenabilidad (Pulpa A-370 y Pulpa A-600) con distintas cargas de enzima y mediador. Estos resultados se comparan con los obtenidos para la Pulpa A-300.

Al igual que para la Pulpa A-300, para la Pulpa A-600 se encontró una reducción significativa ($p=0,0369$) en el número *kappa* principalmente para las máximas cargas de enzima y mediador.

Para la Pulpa A-370 no se observaron cambios significativos en esta propiedad ($p=0,1367$).

Respecto a la drenabilidad, se encontró que para la Pulpa A-370 hubo un aumento significativo ($p= 0,0147$). La enzima sola aumentó esta propiedad, sin embargo, la acción del sistema lacasa-mediador la aumentó aún más. Este comportamiento es similar a lo observado para la Pulpa A-300 (**Figura 5.12**).

Para la Pulpa A-600 no se observan cambios en drenabilidad. A altos grados de drenabilidad el error en la determinación es mayor.

Para la Pulpa A-370, se encontró una reducción significativa ($p= 0,0000$) en la resistencia a la tracción y en la densidad ($p=0,003$) por acción del tratamiento enzimático (202 nkat + 1,16 % HBT), igual a lo observado para la pulpa A-300.

Para la Pulpa A-600, se encontró que hubo diferencias significativas entre las medias de resistencias a la tracción de los distintos tratamientos ($p=0,0004$). Respecto al control (Ref), sólo la pulpa tratada con la máxima carga de enzima y mediador (460 nkat + 5% HBT) redujo significativamente esta propiedad.

Para esta última pulpa también se encontraron diferencias significativas ($p=0,0001$) en la densidad. De la comparación de las medias se encontró que, excepto la pulpa tratada con enzima sola (460 nkat), las pulpas tratadas con enzima y mediador disminuyeron esta propiedad.

Esto sugiere pensar en otras alternativas para lograr la mejora de las propiedades de papeles reciclados.

Tabla 5.14. Comparación de los resultados obtenidos del tratamiento enzimático sobre una pulpa reciclada no blanqueada κ 85,0 (Pulpa A) previamente refinada a tres niveles (300, 370 y 600 mL CSF) y sobre una pulpa no blanqueada reciclada κ 91,6 (Pulpa B) refinada a 600 mL^a.

| Propiedad evaluada | Pulpa A-300 (290 mlCSF) | | | | | Pulpa A-370 (370 mlCSF) | | | Pulpa A-600 (600 mlCSF) | | | |
|---------------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|----------|---------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|
| | Ref. | 202 nkat | 202 nkat + 1,16% HBT | 610 nkat | 610 nkat + 3,5% HBT | Ref. | 202 nkat | 202 nkat + 1,16% HBT | Ref | 460 nkat | 460 nkat + 2% HBT | 460 nkat + 5% HBT |
| Número κ | 85,0 | 83,7 | 83,7 | 82,8 | 82,7 | 85,0 | 85,0 | 84,2 | 84,4 | 81,8 | 83,9 | 80,6 |
| Drenabilidad (mL CSF) | 290 | 300 | 290 | 350 | 340 | 370 | 380 | 430 | 635 | 600 | 615 | 650 |
| Densidad (g / cm ³) | 0,577 | 0,589 | 0,566 | 0,534 | 0,567 | 0,593 | 0,579 | 0,562 | 0,481 | 0,478 | 0,473 | 0,464 |
| Índice de Tracción (N.m/g) | 49,9 | 47,2 | 45,9 | 46,5 | 47,6 | 45,3 | 44,2 | 40,6 | 31,15 | 31,4 | 30,9 | 29,4 |

^a Se muestran los resultados promedios de las determinaciones.

5.6. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE A

La acción del tratamiento enzimático sobre pulpas completas *kraft* no blanqueadas recicladas, redujo el número *kappa* de los finos y aumentó sus grupos ácidos. Sin embargo, estos efectos beneficiosos no se reflejaron en las propiedades papeleras de la pulpa completa. Seguramente el efecto negativo de adsorción de la enzima y/o mediador enmascararon los efectos positivos de aumento de grupos ácidos y de leve reducción del número *kappa*.

Este detrimento en las propiedades también puede deberse a que el SLM reaccionó con los extractivos, aumentando el efecto negativo sobre la superficie de las fibras y en consecuencia reduciendo el enlace entre ellas.

Por otro lado, se produjo sólo una leve reducción del número *kappa* de la pulpa completa por acción de la enzima sola o del sistema lacasa-mediador.

Un resultado positivo fue que la drenabilidad de las pulpas aumentó significativamente posiblemente debido a que la enzima y/o el mediador adsorbidos floclaron a los finos.

Respecto al efecto de las distintas cargas de enzima y mediador se observó que el incremento en el coeficiente de absorción de luz (*k*), relacionado con el contenido de grupos cromóforos, fue mayor para el sistema lacasa-HBT, especialmente cuando se utilizaron las máximas cargas de enzima y mediador.

5.7. CONSIDERACIONES PARA LA PARTE B DE ESTE CAPÍTULO

A partir de los resultados obtenidos de este rastreo, se plantearon para la sección siguiente de este capítulo las siguientes modificaciones:

- Realizar los tratamientos enzimáticos sobre la fracción fibrosa exclusivamente (R_{30}). La acción oxidativa del sistema lacasa-mediador se focaliza así sobre las fibras. Además, al eliminar los finos, se elimina una importante cantidad de extractivos que podrían reaccionar con el SLM.
- Utilizar altas cargas de enzima y mediador sobre esta fracción fibrosa, teniendo en cuenta que las mayores modificaciones químicas sobre la pulpa completa (aumento en el coeficiente de absorción de luz y disminución en el N° *kappa*) se observaron sobre la pulpa tratada con 610 nkat/g pulpa seca y 3,5% de HBT.
- Caracterizar químicamente la lignina aislada. Determinar contenido de grupos ácidos, hidroxilos y carbonilos en la lignina luego de los tratamientos enzimáticos.
- Usar un surfactante luego de los tratamientos enzimáticos para desorber la enzima, intentando minimizar su acción negativa sobre las propiedades papeleras.
- Evaluar el efecto del tratamiento alcalino posterior al tratamiento enzimático para eliminar la lignina oxidada por el sistema lacasa-mediador.

Además se plantearon otras modificaciones:

- Reemplazar el refino en molino *Sprout Waldrom* por el refino en PFI donde el nivel de refino es más simple de controlar.
- Controlar la actividad enzimática inicial y durante todo el tratamiento enzimático.
- Sustituir el ácido acético por buffer ácido acético-acetato de sodio para mantener el pH en 5,0.

PARTE B

TRATAMIENTO DE PULPA SIN FINOS



*En esta Parte B del Capítulo 5 se estudian los efectos oxidativos y de delignificación del sistema *Trametes hirsuta* lacasa-mediador seguido o no de un tratamiento alcalino sobre las propiedades físicas y químicas de la fracción fibrosa R_{30} de pulpas kraft no blanqueadas recicladas. Se optimiza el nivel de tratamiento alcalino a aplicar luego de los tratamientos enzimáticos teniendo en cuenta su impacto sobre los efluentes líquidos. Además se analiza el efecto del lavado con un surfactante. Los resultados se tratan estadísticamente utilizando análisis de variancia.*

5.8. MATERIALES Y MÉTODOS

5.8.1. Preparación de la pulpa de partida. Pulpa sin finos (Pulpa U)

Para este estudio se utilizó una pulpa *kraft* de fibra larga no blanqueada reciclada partiendo de un papel tapa marrón (número *kappa*: 91,6). Este papel fue fabricado a partir de 100% de pulpa virgen.

La **Figura 5.19** muestra el esquema de trabajo utilizado para seleccionar las condiciones más adecuadas para llevar a cabo esta investigación.

El papel se humectó 24 h, se desintegró durante 12 min en desintegrador estándar de velocidad 2900 rpm \pm 100 rpm al 1,5% de consistencia de pulpa, obteniéndose una pulpa de drenabilidad 715 mL CSF (1^{er} ciclo). Luego, se refinó a distintos niveles (desde 0 a 10.000 revoluciones) en molino PFI aplicando una carga de refinado de 1,8 N/mm. Se determinó la drenabilidad a cada nivel de refinado (**Figura 5.20**) y la resistencia a la tracción (**Figura 5.21**).

Las pulpas obtenidas de cada nivel de refinado se clasificaron en equipo *Bauer McNett* y sólo se recolectó la fracción R_{30} . Con esta fracción se formaron hojas de ensayo de 60g/cm², se secaron en condiciones estándares y se le determinó la resistencia a la tracción (**Figura 5.21**).

Hojas de ensayo de la fracción R_{30} se rehumectaron y desintegraron (2^{do} ciclo) para formar hojas nuevamente y determinar la resistencia a la tracción luego del secado a 23°C. Otra parte de estas hojas se secó adicionalmente a 105°C durante 1,5h (tiempo necesario para lograr el peso

constante de las hojas), se rehumectó, desintegró (2^{do} ciclo) y formó nuevamente para determinar la resistencia a la tracción pero luego del secado a 105°C (**Figura 5.21**).

Por otro lado se determinó la capacidad de absorción de agua de la fracción fibrosa luego de secarse a 23°C y a 105°C durante 1,5 h. Se encontró que esta propiedad disminuye de 144 a 116 (g agua/ 100 g pulpa seca) por el secado a alta temperatura.

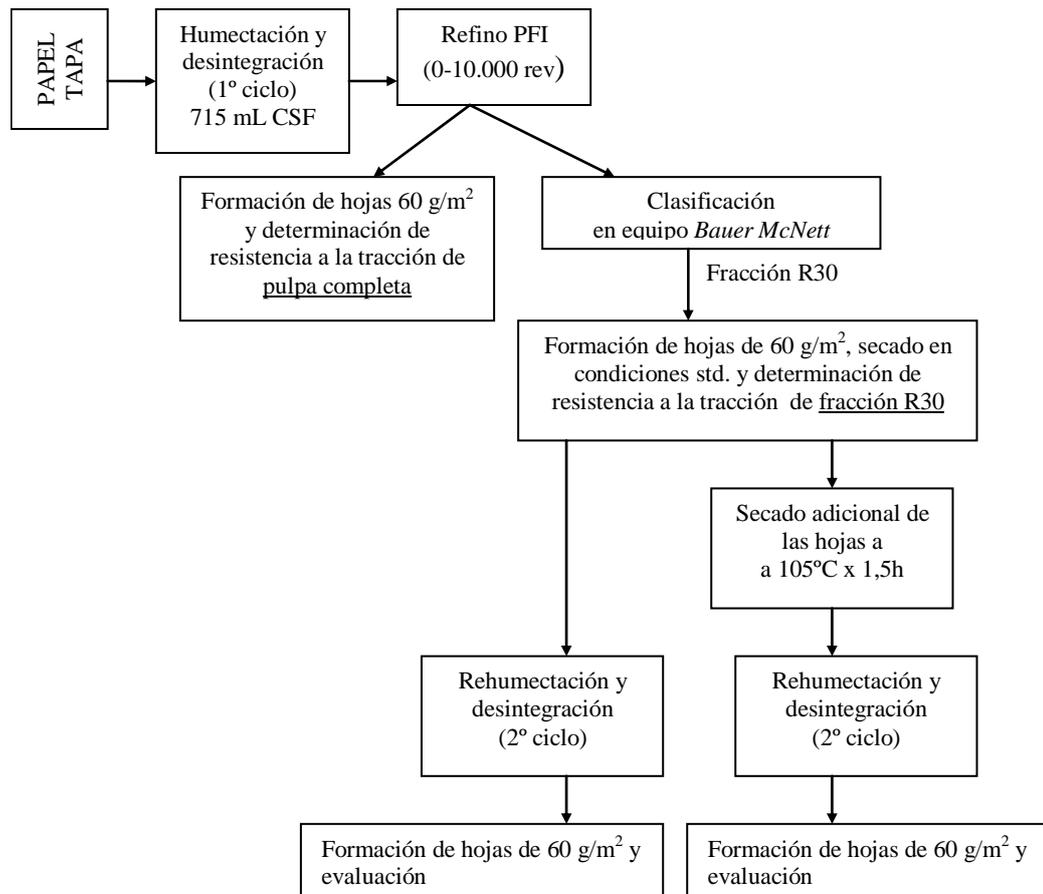


Figura 5.19. Esquema utilizado para seleccionar las condiciones apropiadas de preparación de la pulpa.

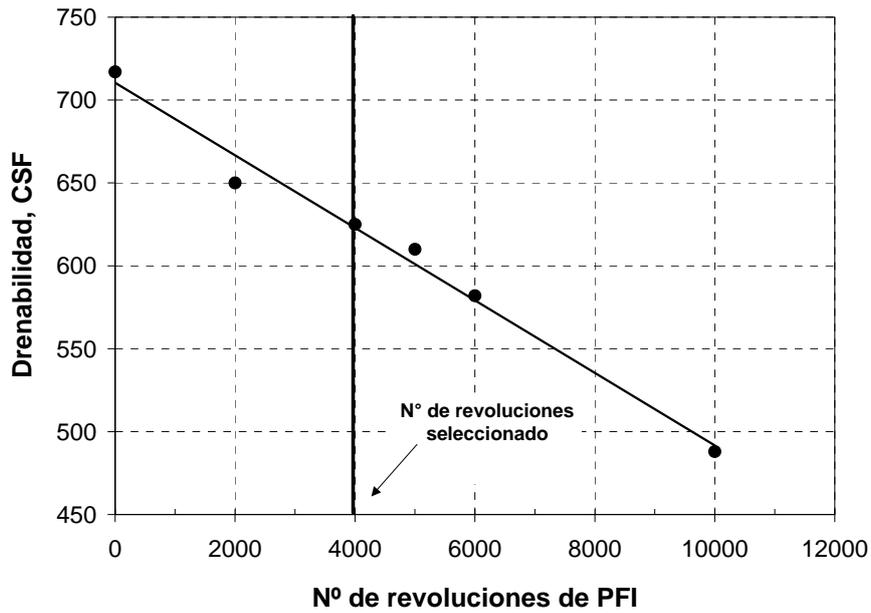


Figura 5.20. Drenabilidad de la pulpa obtenida a partir de papel tapa desintegrado y refinado en molino PFI a distintos niveles utilizando una carga de refino de 1,8 N/mm.

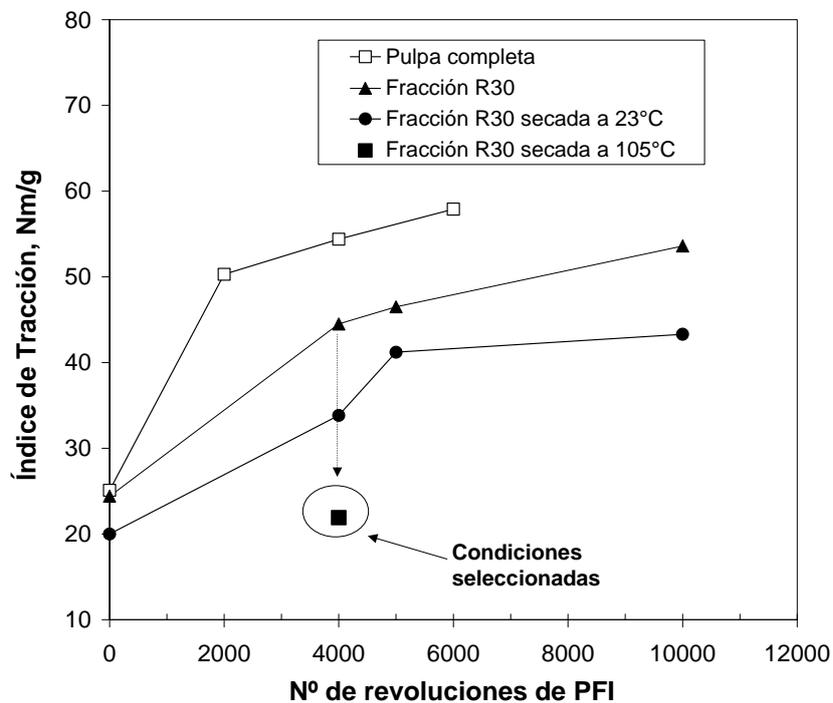


Figura 5.21. Resistencia a la tracción de la pulpa obtenida del papel tapa desintegrado y refinado en molino PFI a distintos niveles antes y después de clasificado y secado bajo distintas condiciones.

En base a estos resultados experimentales se adoptó como nivel de refino las 4000 revoluciones de PFI ya que un mayor refino disminuye la drenabilidad de la pulpa sin aumentar considerablemente los niveles de resistencia a la tracción.

También se optó por las condiciones de máximo secado: 105°C - 1,5 h para alcanzar el secado de todas las fibras que forman la hoja (se evitan los problemas de perfiles de humedad en la hoja). El esquema completo final utilizado para preparar la pulpa de partida sobre la que se realizaron los tratamientos enzimáticos se muestra en la **Figura 5.22**.

La pulpa refinada a 4000 revoluciones de PFI se clasificó tomando sólo la fracción R30 y se formaron hojas de 470 g/m² que se secaron inicialmente bajo condiciones estándares (23°C y 50% Humedad) y luego fueron adicionalmente secadas en estufa a 105°C durante 1,5 h. Debido al alto gramaje de las hojas, para asegurar el secado bajo tensión a 23°C y 50% de humedad, se colocaron anillos sobre éstas y una pesa encima de la pila de anillos. Finalmente se almacenaron en bolsas de polietileno herméticamente cerradas y en la oscuridad hasta su uso.

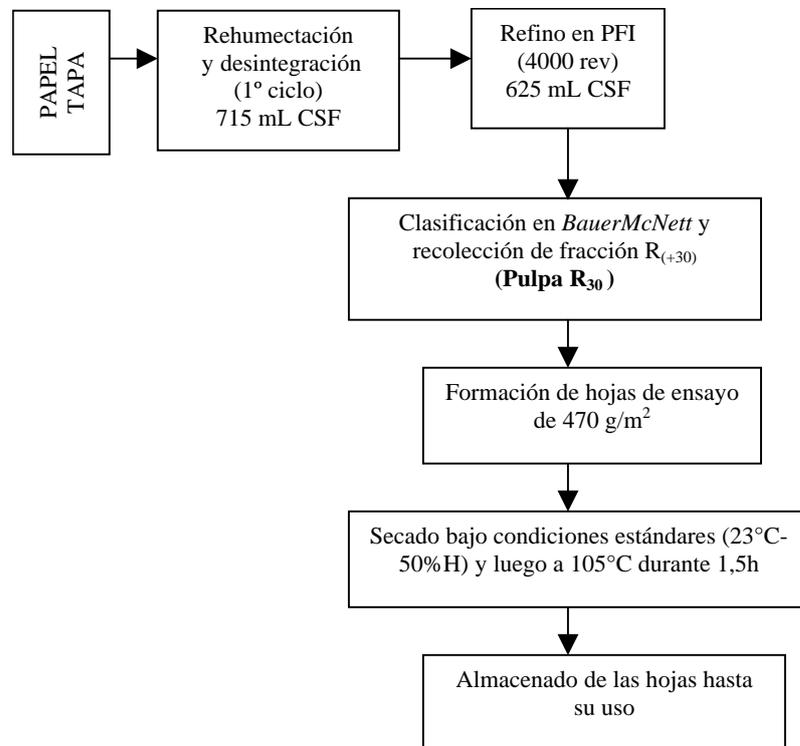


Figura 5.22. Esquema definitivo utilizado para preparar la pulpa de partida. A la pulpa clasificada luego del 1º ciclo se la identificó como **Pulpa R₃₀**.

La clasificación cuantitativa de la pulpa refinada a 4000 revoluciones (drenabilidad final: 625mL CSF) se muestra en la **Tabla 5.15**.

Tabla 5.15. Fracciones de la clasificación en equipo *Bauer McNett*.

| Mallas | Fracción másica (%) |
|---------|---------------------|
| R30 | 69,6 |
| 30/50 | 12,2 |
| 50/100 | 4,4 |
| 100/200 | 1,8 |
| -200 | 12,0 |

Se observa que la pulpa al tener menor nivel de refino que la utilizada en la Parte A de este capítulo (**Tabla 5.2 - Parte A**), presenta mayor porcentaje de fibras enteras y menor porcentaje de finos (considerando la fracción de finos 100/200 y -200).

5.8.1.1. Acondicionamiento de la pulpa previo al tratamiento enzimático

Según necesidad, se rehumectaron las hojas de laboratorio durante 14 h y se desintegraron en equipo estándar al 1,5% de consistencia de la pulpa y durante 5 min. A la pulpa obtenida se le realizó un intercambio a su forma ácida y luego a su forma sodio como se detalla en la sección 3.1.1. del Capítulo 3 obteniéndose la fracción fibrosa identificada como “Pulpa U”. Sus propiedades papeleras se detallan en la **Tabla 5.16**:

Tabla 5.16. Propiedades físicas de la Pulpa U

| | |
|---------------------------|-------------------------|
| Resistencia a la tracción | 21,9 Nm/g |
| Resistencia zero-span | 133 Nm/g |
| Densidad aparente | 0,444 g/cm ³ |
| Grupos ácidos totales | 74,7 µeq/g pulpa seca |

5.8.2. Tratamientos alcalinos (A). Optimización de la carga de álcali

Inicialmente se optimizó la carga de álcali a aplicar luego de los tratamientos enzimáticos.

Se eligieron las cargas de álcali y el tiempo de estos tratamientos teniendo en cuenta referencias bibliográficas.

Bourbonnais y Paice (1996) luego de tratar una pulpa *kraft* de número *kappa* 17,1 con el sistema lacasa-ABTS, realizaron una extracción alcalina durante 90 min al 10% de consistencia de pulpa y 70°C utilizando una carga de álcali de 2% de NaOH sobre pulpa seca. Encontraron que a pesar de que luego de 4 h de tratamiento enzimático el número *kappa* disminuyó, este tratamiento alcalino lo disminuyó aún más.

Para este trabajo se ensayaron las cargas de álcali y los tiempos que se detallan en la **Tabla 5.17**. No se realizó un tratamiento alcalino reforzado con peróxido u oxígeno debido a que éstos producen una oxidación adicional. Todos los tratamientos se llevaron a cabo al 7% de consistencia de pulpa y 70°C.

Tabla 5.17. Cargas de álcali y tiempos de tratamiento aplicados sobre la fracción fibrosa U.

| Identificación | % NaOH / pulpa seca | Tiempo (min) |
|---------------------------|----------------------------|---------------------|
| EA₂₋₄₅ | 2 | 45 |
| EA₂₋₁₈₀ | 2 | 180 |
| EA₄₋₄₅ | 4 | 45 |
| EA₄₋₁₈₀ | 4 | 180 |

Para llevar a cabo los distintos tratamientos alcalinos, inicialmente se colocó la pulpa acondicionada en NaCl 10⁻³ N y se agregó NaOH 1g/L hasta alcanzar el pH 7,0. Se espesó la pulpa por centrifugación y se dispersó.

Luego, se colocó en una bolsa de polietileno y se agregó la carga de álcali según diseño experimental. La suspensión obtenida se termostató a 70°C.

Finalizado el tratamiento, una muestra de licor se filtró por filtro de vidrio de 1,2 µm de diámetro de poro y se tomó el filtrado para determinar la Demanda Química de Oxígeno.

La pulpa se lavó con agua destilada hasta pH 7,0 y se almacenó a 4°C.

La **Figura 5.23** muestra los resultados de índice de tracción en función del coeficiente de dispersión de luz obtenidos para las fibras tratadas con distintas cargas de álcali y por distintos períodos de tiempo. Se observa que a mayor carga de álcali y mayor tiempo de tratamiento, mayor resistencia a la tracción y menor coeficiente de dispersión.

Sin embargo, la **Figura 5.24** muestra que la demanda química de oxígeno, relacionada con la pérdida de material y con la carga orgánica que podría ir hacia los efluentes líquidos aumentó un 30% cuando se aumentó el nivel del tratamiento desde 2% NaOH - 45 min a 4% NaOH - 180 min.

Además, la **Figura 5.25** muestra que, si bien la capacidad de absorción de agua aumentó con los menores niveles de tratamiento alcalino, cuando se aplicó el mayor nivel de tratamiento alcalino (4% NaOH-180 min) esta propiedad disminuyó, posiblemente debido a la pérdida de hemicelulosas.

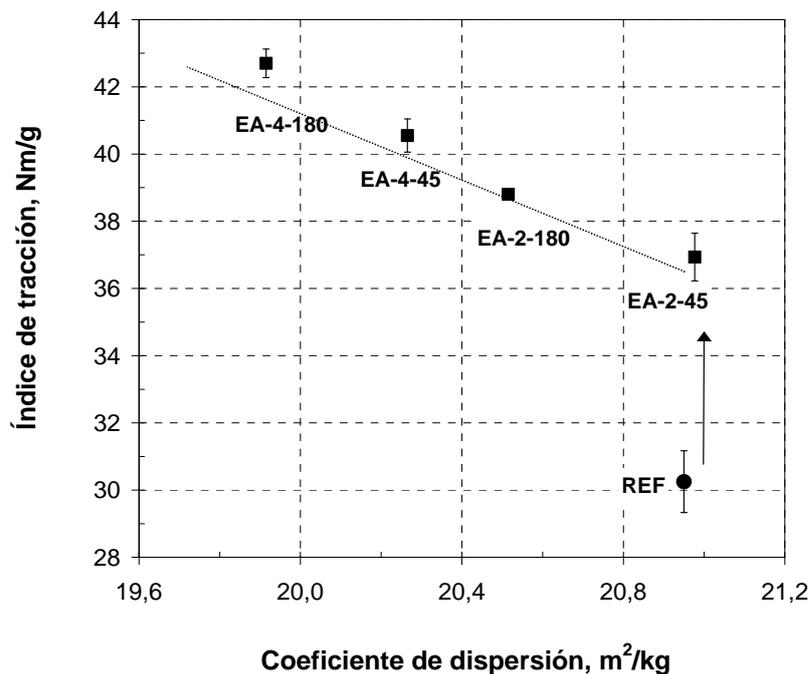


Figura 5.23. Índice de tracción en función del coeficiente de dispersión de luz para los distintos niveles de tratamiento alcalino. Las barras de error muestran el +/- según la desviación estándar de las réplicas del tratamiento.

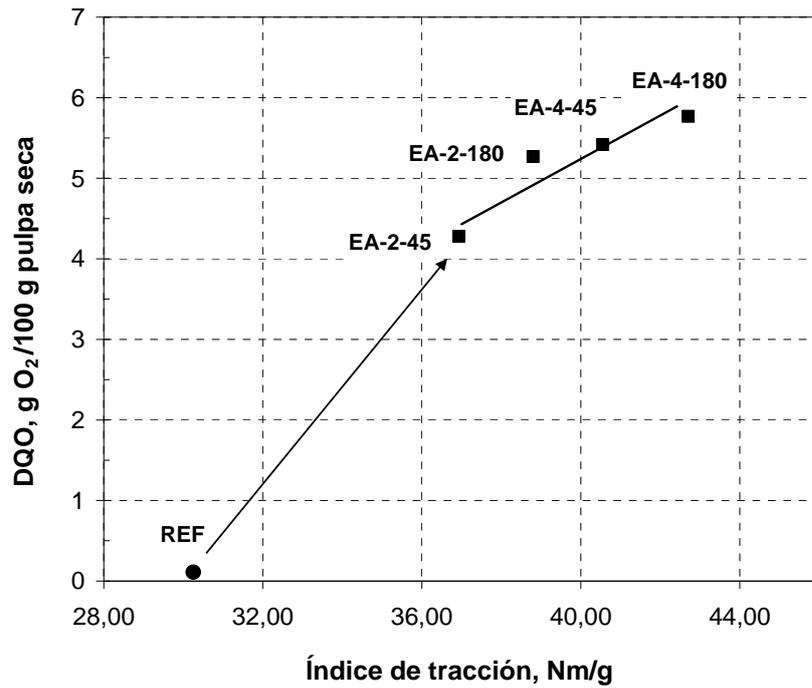


Figura 5.24. Demanda química de oxígeno en función del índice de tracción para los distintos niveles de tratamiento alcalino.

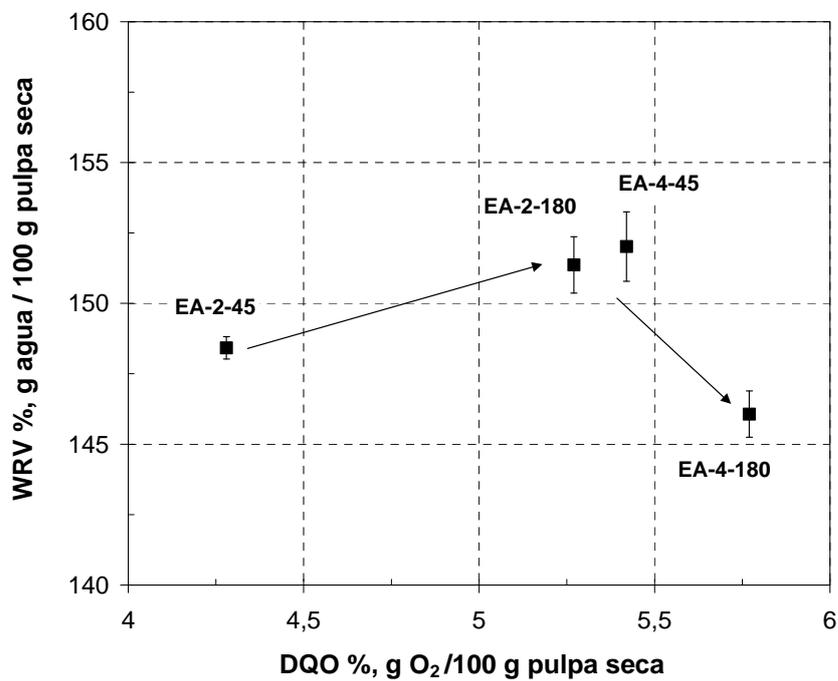


Figura 5.25. Valor de retención de agua en función de la demanda química de oxígeno para los distintos niveles de tratamiento alcalino. Las barras de error muestran el +/- según la desviación estándar del ensayo realizado por duplicado.

De los resultados obtenidos, se observa que para aumentar la resistencia a la tracción con una mínima pérdida de material (con el consiguiente impacto sobre los efluentes líquidos) y una mínima reducción de capacidad de absorción de agua es conveniente utilizar el menor nivel de tratamiento alcalino, es decir, 2% NaOH durante 45 min.

Se optó por aplicar este tratamiento alcalino luego de los tratamientos enzimáticos.

5.8.3. Actividad lacasa

La lacasa utilizada fue la misma que la empleada en la Parte A de este capítulo (sección 5.2.2).

En esta Parte B se determinó la actividad enzimática inicial y durante el tratamiento utilizando guayacol como sustrato. El procedimiento utilizado para establecer las condiciones estándares para valorar la actividad lacasa se detalla en el Capítulo 3 de esta Tesis.

La actividad lacasa inicial siempre resultó alrededor de 1930-2080 nkat/mL extracto enzimático (115,8-124,8 U/mL enzima) a 40°C y pH 5,0 utilizando *buffer* ácido acético-acetato de sodio, 38 mM. La actividad específica fue: 193 – 208 nkat/mg proteína (11,6 – 12,5 U/mg proteína).

5.8.4. Preparación del HBT

Se preparó de la misma manera que en la Parte A de este capítulo, excepto que para llevar la solución a pH 5,0 se agregó *buffer* NaAc-HAc y se realizó un ajuste final con NaOH 5g/L.

5.8.5. Preparación del Tween 20

La solución de Tween 20 0,2 g/L se preparó por pesada de 0,2 g de solución de Tween 20 (Anedra).

5.8.6. Selección de la carga de enzima y mediador

Para seleccionar la carga de enzima y mediador a aplicar sobre la fracción fibrosa se tuvo en cuenta que, en la Parte A de este capítulo, con la máxima carga de enzima y mediador: 610 nkat/g pulpa (basado en la actividad del extracto enzimático de 5250 nkat/mL determinado sobre sustrato ABTS) y 3,5% HBT se logró el mayor incremento en el coeficiente de absorción de luz (k) y el mayor grado de delignificación.

Por otro lado, como se citó anteriormente, la actividad enzimática del extracto inicial utilizando sustrato guayacol fue: 1930-2080 nkat/mL extracto.

Teniendo en cuenta estos datos, se utilizó una carga de enzima de 334 nkat/g pulpa seca (basado en la actividad del extracto enzimático de 1930-2080 nkat/mL determinado sobre sustrato guayacol), correspondiente a 0,18% proteína sobre pulpa seca y una carga de HBT de 3% sobre pulpa seca.

5.8.7. Diseño experimental

Para evaluar el efecto del sistema *Trametes hirsuta* lacasa – HBT, el efecto del surfactante Tween 20 y el efecto de la extracción alcalina posterior al tratamiento enzimático sobre las propiedades físicas y químicas de fibras recicladas se llevó a cabo un diseño experimental 2³ como se detalla en la **Tabla 5.18**. En la **Tabla 5.19** se muestran las variables de respuesta estudiadas.

Tabla 5.18. Diseño experimental 2³. Factores: tratamiento enzimático, lavado con T20 y tratamiento alcalino.

| Factores | Niveles de cada factor |
|------------------------------|--|
| Tratamiento con Lacasa - HBT | 0 nkat/g pulpa seca ^a – 0% HBT (sobre pulpa seca) 334 nkat/g pulpa seca ^a – 3% HBT (sobre pulpa seca) |
| Lavado con Tween 20 | 0 g Tween 20/L 0,2 g Tween 20/L |
| Tratamiento alcalino | Sin tratamiento 2% NaOH (sobre pulpa seca) |

^a En base a la actividad determinada sobre sustrato guayacol cuya metodología se detalla en el Capítulo 3.

Tabla 5.19. Variables de respuesta estudiadas

| | |
|--|--|
| | Valor de retención de agua (WRV) |
| | Análisis químicos: |
| En la pulpa sin finos | - Holocelulosa |
| | - Cenizas |
| | - Lignina Klason y soluble en medio ácido |
| | - Extractivos totales |
| En los licores | Demanda Química de Oxígeno |
| | Número <i>kappa</i> |
| | Nitrógeno total Kjeldahl (sobre determinadas pulpas) |
| | Resonancia paramagnética electrónica (EPR) (sobre det. pulpas) |
| En las hojas de ensayo de pulpa sin finos de 60 g/m ² | Coefficiente de absorción de luz (k) _(a 681 nm) |
| | Coefficiente de dispersión de luz (s) _(a 681 nm) |
| | Densidad aparente |
| | Resistencia a la tracción |
| | Resistencia a la compresión (SCT) |
| | Resistencia zero-span (sobre determinadas pulpas) |

Excepto la metodología empleada para realizar los ensayos por Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) que se detalla más adelante, el resto de las metodologías se encuentran descritas en el Capítulo 3 de la Tesis.

5.8.7.1. Identificación de los tratamientos

La **Tabla 5.20** muestra cómo se identificaron los distintos tratamientos del diseño experimental.

Tabla 5.20. Identificación de los tratamientos del diseño experimental. La pulpa sin tratar (fracción fibrosa original), se identificó como U.

| IDENTIFICACIÓN | FACTOR A ^a Tratamientos con Lacasa-HBT | FACTOR B ^a Tratamiento con T20 | FACTOR C ^a Tratamiento Alcalino | Nº de réplicas del tratamiento realizadas |
|-----------------------------------|---|---|--|--|
| C | 0 | 0 | 0 | 4 ^b |
| C-T | 0 | 1 | 0 | 2 |
| LH | 1 | 0 | 0 | 4 ^b |
| LH-T | 1 | 1 | 0 | 2 |
| C-A | 0 | 0 | 1 | 2 |
| LH-A | 1 | 0 | 1 | 2 |
| C-T-A | 0 | 1 | 1 | 2 |
| LH-T-A | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Tratamiento con Lacasa-HBT | Tratamiento con Tween 20 | Tratamiento con álcali | | |
| 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 0 nkat /g pulpa seca | 334 nkat /g pulpa seca | 0 g /L | 2g /L | Sin tratamiento |
| | | | | 2% NaOH |

^a (0): sin tratamiento, (1): con tratamiento, ^bPara aplicar un diseño factorial balanceado (igual número de tratamientos por celda) se seleccionaron al azar dos réplicas de las cuatro realizadas. ^a Actividad determinada sobre sustrato guayacol.

La **Figura 5.26** muestra el esquema general de trabajo utilizado. A la fracción fibrosa (U) de una pulpa *kraft* no blanqueada reciclada se la trató con el sistema lacasa-HBT (LH). Se realizó un tratamiento control (C) bajo las mismas condiciones que el tratamiento enzimático pero sin el agregado de enzima ni mediador. A una fracción de las mismas se la trató con un surfactante no iónico (Tween 20) y a otra fracción se la trató igualmente pero con agua. Finalmente cada una de estas fracciones se dividió en dos partes, a una de ellas se le realizó un tratamiento alcalino. De cada tratamiento se tomó el filtrado sobre el cual se determinó la demanda química de oxígeno.

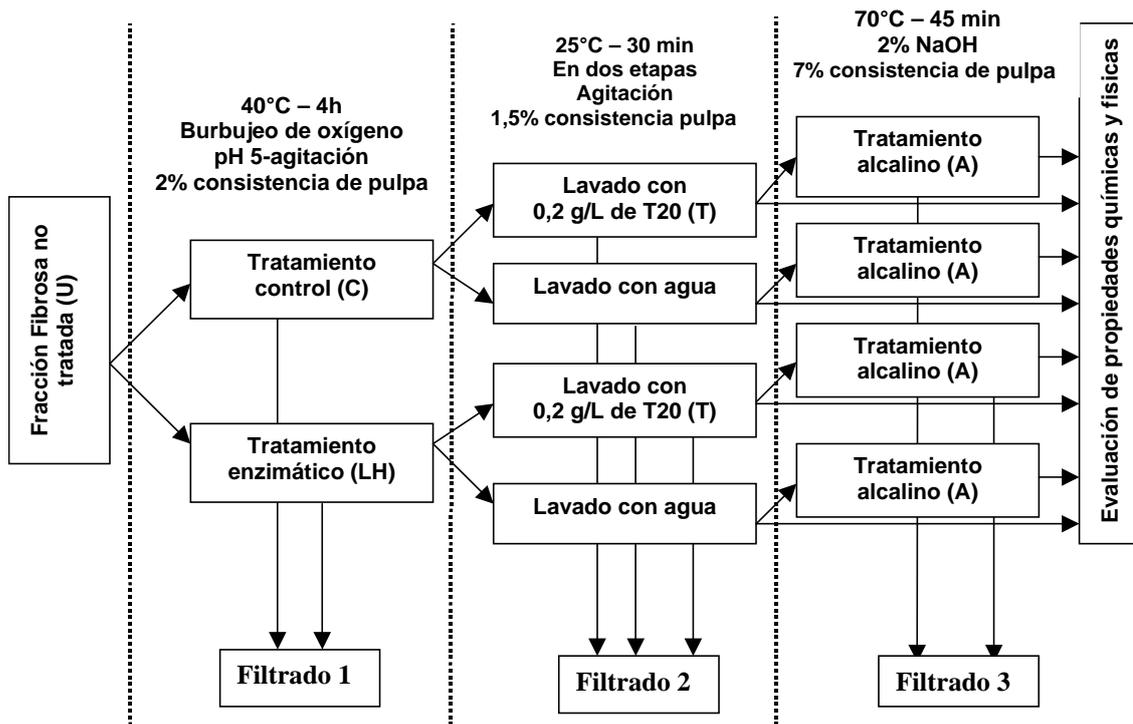


Figura 5.26. Esquema de trabajo utilizado.

5.8.8. Tratamientos con el Sistema Lacasa-HBT (LH)

Para llevar a cabo los tratamientos enzimáticos se utilizó el mismo reactor de vidrio que el utilizado en la Parte A de este capítulo (ver **Figura 5.10**). Se trabajó con ingreso continuo de oxígeno en la zona de agitación de manera de asegurar la correcta dispersión de las burbujas.

El tratamiento enzimático se llevó a cabo al 2% de consistencia de pulpa, a $40 \pm 1^\circ\text{C}$ y pH 5,0 (utilizando buffer ácido acético-acetato de sodio, 38 mM) y por un período de 4 h.

Debido a que en esta serie de experiencias se deseaba evaluar el comportamiento de la enzima durante el transcurso del tratamiento, se optó por agregar toda la carga de enzima y mediador al inicio del mismo.

A su vez, se extendió el tiempo del tratamiento (4h en lugar de 3h) debido a que la pulpa utilizada en este caso tenía mayor cantidad de lignina y a que casi el 45 % de la enzima continuaba siendo a las 3h de tratamiento (como se muestra más adelante en la **Figura 5.29**).

Los 30 g de pulpa previamente convertidos a su forma sodio (sección 5.8.1.1) se colocaron en 850 mL de una solución conteniendo buffer acetato de sodio-ácido acético y termostatizada a $40 \pm 1^\circ\text{C}$.

Por otro lado, a la solución de HBT a pH 5,0 y termostatizada se le agregó el extracto enzimático (334 nkat / g pulpa seca, es decir, 0,18 % proteína / g pulpa seca). La solución resultante (470 mL) se mezcló con la suspensión de pulpa inmediatamente.

Cada 30 min se tomó un volumen de la suspensión para determinar actividad enzimática. Finalizado el tratamiento se le realizaron lavados sucesivos con agua destilada.

5.8.9. Lavado con Tween 20 (T)

Las fibras se filtraron y se lavaron dos veces consecutivas con agua destilada o con Tween 20 (según diseño experimental) al 1,5% de consistencia y bajo agitación durante 30 min.

El filtrado del primer lavado con Tween 20 o el filtrado del primer lavado con agua destilada fue nuevamente filtrado usando un filtro de vidrio de 1,2 μm de diámetro de poro para determinar la demanda química de oxígeno (Filtrado 2 de la **Figura 5.26**)

Luego del lavado con Tween 20, se lavó varias veces la pulpa con agua destilada.

5.8.10. Tratamiento alcalino (A)

Se aplicó el tratamiento optimizado en la sección 5.8.2 de este capítulo. Las condiciones fueron: 7% de consistencia de pulpa, 70°C , durante 45 min y usando 2% de NaOH/g pulpa seca. Luego la pulpa se lavó con agua destilada hasta pH 7,0 y se almacenó a 4°C .

Para llevar a cabo el tratamiento control se realizó el mismo procedimiento pero sin el agregado de enzima y mediador, es decir, se agitó durante 4h con continuo burbujeo de oxígeno y en las mismas condiciones de pH controlado utilizando el *buffer*. Fue sometida además a las mismas etapas de lavado.

A continuación se resume las condiciones generales de los tratamientos enzimáticos

- Consistencia final de la pulpa = 2 %
- Temperatura = $40 \pm 1^\circ\text{C}$ y Duración del tratamiento = 4 horas
- pH 5,0 (ajustado con ácido acético-acetato de sodio, 38 mM)
- Burbujeo continuo de oxígeno.
- Carga total de mediador HBT : 3% / pulpa seca
- Carga de enzima: 334 nkat/g pulpa seca
- Desactivación de la enzima: sucesivos lavados con agua o con Tween 20 durante 30 min y agitación.
- Conductividad en el reactor al final del tratamiento: siempre menor a 1,7 mS/cm.

5.8.11. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica

Para la cuantificación de radicales libres presentes en el papel se recurrió a la Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) utilizando un espectrofotómetro Bruker ER-200 disponible en el INTEC, Santa Fe.

Este estudio se realizó sobre hojas de laboratorio obtenidas a partir de la pulpa tratada con lacasa y mediador (LH) y la pulpa control (C).

Apenas finalizados el tratamiento enzimático y el control, se formaron hojas de laboratorio, se secaron con vacío y se mantuvieron en freezer (12 h) y en la oscuridad hasta que se realizaron los espectros.

De las hojas de laboratorio se cortaron muestras de papel de 3x5 cm, se enrollaron y se colocaron directamente en uno de los extremos del tubo de cuarzo del equipo (**Figura 5.27.**).

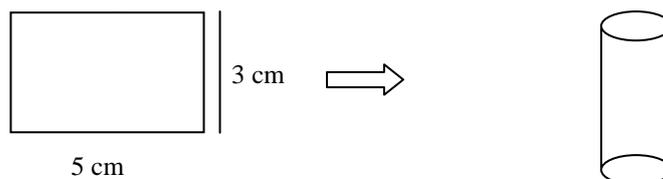


Figura 5.27. Preparación de la muestra de papel para colocar en el espectrofotómetro para cuantificar radicales libres.

Las condiciones utilizadas para las medidas espectrofotométricas están basadas en datos bibliográficos (Widsten y col. 2003),

Temperatura: Ambiente

Frecuencia de modulación: 100 kHz

Frecuencia de microondas: 9380,96 MHz

Amplitud de modulación: 5 Gauss

Campo central: 3340 Gauss

Potencia de microondas: 1 mW.

Amplitud de barrido: 100 Gauss

La concentración relativa de radicales entre dos muestras (1 y 2) se determinó utilizando la ecuación (5.1) y los resultados del espectro EPR (**Figura 5.28.**):

$$\frac{N_{spin}(2)}{N_{spin}(1)} = \frac{A(2)}{A(1)} \cdot \frac{\Delta H^2(2)}{\Delta H^2(1)} \cdot \frac{G(1)}{G(2)} \cdot \frac{Wd(2)}{Wd(1)} \quad (5.1)$$

Donde:

A= Variación de la amplitud de los picos en el campo donde ocurre la resonancia (**Figura 5.28.**).

G= Ganancia

Wd = peso de la pulpa seca.

ΔH = Ancho de los picos en el campo donde ocurre la resonancia (**Figura 5.28.**).

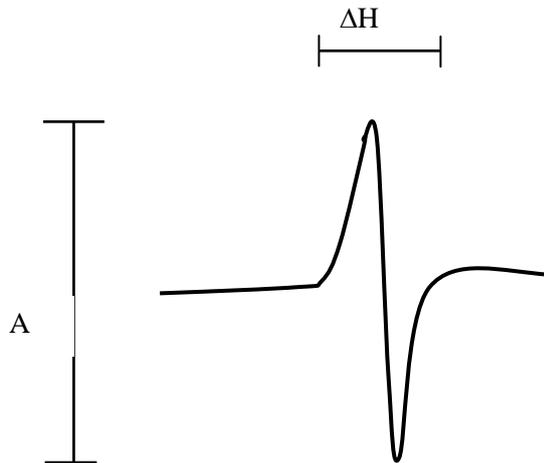


Figura 5.28. Espectro típico de Resonancia Paramagnética electrónica.

Debido a que el equipo se descalibra con el tiempo de uso, se tomaron medidas de la referencia (C) entre cada muestra a evaluar. Las determinaciones se realizaron por duplicado.

5.8.12. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos del diseño experimental 2^3 se recurrió al análisis de variancia (ANOVA) utilizando el programa Statgraphics *plus* 5.1.

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

5.9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.9.1. Seguimiento de la actividad enzimática

La **Figura 5.29** muestra el comportamiento de la actividad de la enzima durante el tratamiento, la cual fue determinada cada 30 min. Se observa que luego de cuatro horas de tratamiento, la actividad enzimática disminuyó un 70 % su valor inicial.

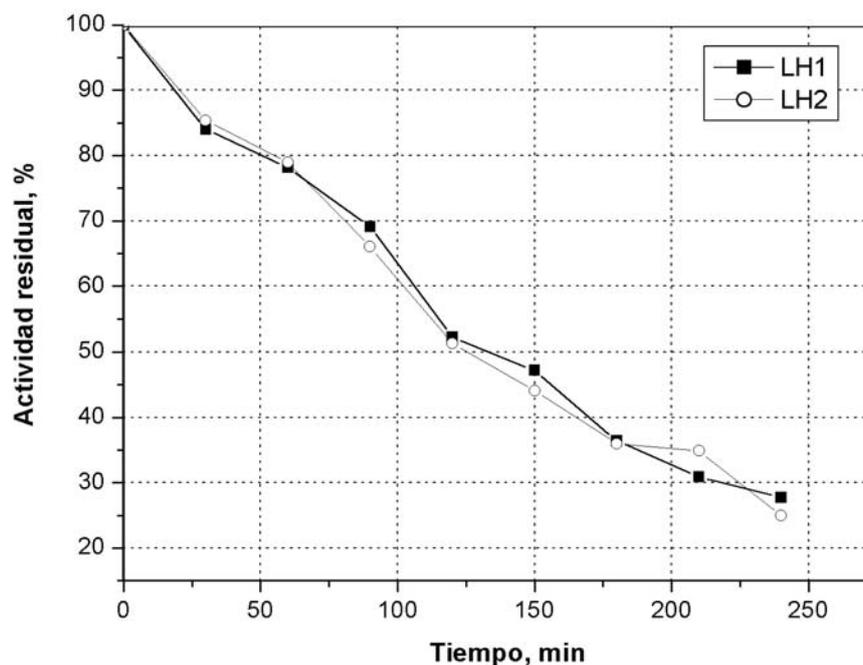


Figura 5.29. Reducción de la actividad enzimática en el medio líquido en función del tiempo de tratamiento enzimático (LH). LH1 y LH2 son las réplicas del tratamiento con lacasa-HBT.

Este comportamiento fue similar a lo observado por otros autores. Bourbonnais y Paice (1996) aplicaron el tratamiento lacasa-ABTS sobre una pulpa *kraft* de conífera de número *kappa* 17,1 y encontraron que luego de 4 h de tratamiento sólo el 42% de la cantidad inicial de enzima continuaba siendo activa.

La reducción de la actividad enzimática en el medio líquido puede deberse en parte a que el mediador inhibió a la enzima y/o a que la enzima se adsorbió sobre las fibras.

Bourbonnais y col. (1997) compararon distintos mediadores y encontraron un efecto de inhibición significativa del HBT sobre las lacasas aisladas del hongo *Trametes versicolor* respecto a otros mediadores. Sin embargo, con este mediador estos autores lograron la mayor delignificación.

5.9.2. Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica

La **Figura 5.30** muestra los espectros EPR obtenidos para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con el sistema lacasa-mediador (LH). Se observa que la cantidad de radicales generados por el tratamiento enzimático persiste aún después de 12 h y es mayor que la cantidad existente en la pulpa control.

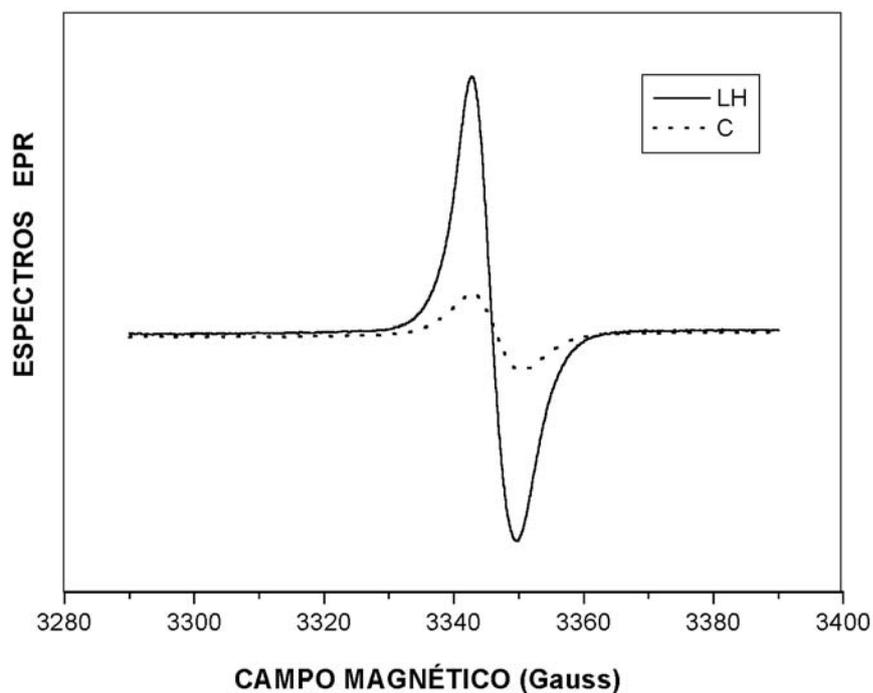


Figura 5.30. Espectros característicos de resonancia paramagnética electrónica para el tratamiento enzimático (LH) y para el tratamiento control (C).

Los cálculos en base a los espectros y a la ecuación (5.1), (**Tabla 5.21**) muestran que la cantidad de radicales en la pulpa tratada enzimáticamente fue 5,5 veces mayor respecto a la pulpa control indicando que el SLM fue activo sobre este tipo de pulpas.

Tabla 5.21. Parámetros evaluados para determinar la relación de spin entre la pulpa control C y la pulpa tratada enzimáticamente LH.

| Muestra ^a (réplicas) | A _{promedio} (unidades arbitrarias) | ΔH _{promedio} (unidades arbitrarias) | Peso de la pulpa (g) | Ganancia | Relación Nspin _(LH) /Nspin _(C) | Promedio: 5,45 |
|------------------------------------|--|---|----------------------------|---------------------|---|----------------|
| C ₁ | 1083,20 | 7,74 | 0,0832 | 6,3.10 ⁵ | 5,4 | |
| LH ₁ | 1782,65 | 6,95 | 0,0862 | 1,6.10 ⁵ | | |
| C ₂ | 1159,80 | 7,60 | 0,0832 | 6,3.10 ⁵ | 5,5 | |
| LH ₂ | 1843,77 | 6,95 | 0,0862 | 1,6.10 ⁵ | | |

^a réplicas del ensayo

5.9.3. Caracterización química de las pulpas

Se determinó la composición química de la fracción fibrosa antes (Pulpa R₃₀) y después del secado a 105°C durante 1,5 h y desintegrado (Pulpa U). También se caracterizó químicamente la fracción fibrosa de la pulpa control (C) y de la tratada enzimáticamente (LH).

De acuerdo al análisis de variancia para el contenido de holocelulosa se encontró que, si bien existe diferencia significativa (p=0,0100) entre las medias de los distintos tratamientos, estas diferencias pueden atribuirse a errores en el método de aislamiento de la holocelulosa del resto de los constituyentes poliméricos. La **Tabla 5.22** muestra estos resultados.

Tabla 5.22. Test de rangos múltiples de Duncan para el contenido de holocelulosa

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos ¹ |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| U | 82,78 | X |
| C | 83,08 | X |
| LH | 83,61 | X |
| R30 | 84,09 | X |

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

Respecto al contenido de extractivos totales, se encontró que existen diferencias significativas (p=0,0000) entre distintos tratamientos. La **Tabla 5.23** muestra que respecto a la pulpa control, el tratamiento LH aumentó la cantidad de material extraíble. Esto puede deberse a que por el efecto de oxidación producido por el SLM, se generaron fragmentos de lignina de menor

masa molar que fueron extraídos con la secuencia de solventes utilizados. Sin embargo no puede descartarse que parte de este incremento se deba a la desorción del mediador HBT y/o la enzima.

Tabla 5.23. Test de rangos múltiples de Duncan para el contenido de extractivos totales

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| R30 | 1,64 | X |
| C | 2,24 | X |
| U | 2,36 | X |
| LH | 4,15 | X |

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

Esta tabla también muestra que el contenido de extractivos totales para la Pulpa R₃₀ es bajo (1,64 %). Esto se debe a que se trabajó con la fracción fibrosa y seguramente un gran porcentaje de estos extractivos se encontraba en finos y fracciones medias.

Esta afirmación se basa en los resultados presentados por Fors (2000), quien mostró un contenido de extractivos totales de un 1% pero sobre una pulpa completa *kraft* de pino de menor rendimiento (47 %) y menor contenido de lignina (3%) que la utilizada en este trabajo (aproximadamente 60 % de rendimiento y 11% de lignina).

La cantidad de material extraíble en éter o en DCM no se modificó significativamente ($p=0,1855$ y $p=0,9243$ respectivamente) luego del tratamiento control o del tratamiento enzimático.

Sin embargo, la mezcla etanol-tolueno (1:2) extrajo distintas cantidades de materiales según el tratamiento aplicado a la pulpa ($p=0,0000$). La **Tabla 5.24** muestra que esta mezcla extrajo más material de la pulpa LH respecto a la pulpa control sugiriendo que el sistema lacasa-mediador liberó mayor cantidad de compuestos fenólicos oxidados, los cuales ya fueron solubilizados en esta mezcla de solventes.

Tabla 5.24. Test de rangos múltiples de Duncan para el contenido de extractivos en ET-tolueno

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| R30 | 0,18 | X |
| C | 0,72 | X |
| U | 0,91 | X |
| LH | 1,84 | X |

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

La cantidad de material extraíble en etanol se modificó luego de los distintos tratamientos ($p=0,0399$). La **Tabla 5.25** muestra que el material extraído fue mayor luego del tratamiento control respecto a la pulpa sin tratar (Pulpa U). Compuestos que son insolubles en etanol-tolueno pero extraíbles en etanol 95% pueden ser residuos derivados de los carbohidratos.

Tabla 5.25. Test de rangos múltiples de Duncan para el contenido de extractivos en etanol

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| U | 0,29 | X |
| R30 | 0,45 | XX |
| LH | 0,56 | XX |
| C | 0,71 | X |

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

Finalmente, el tratamiento enzimático aumentó significativamente ($p=0,0000$) la cantidad de material extraíble en agua (casi cuatro veces la cantidad extraída en la pulpa control) como se muestra en la **Tabla 5.26**. Parte de este incremento puede deberse a la desorción de las proteínas lacasas.

Tabla 5.26. Test de rangos múltiples de Duncan para el contenido de extractivos en agua caliente

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| C | 0,36 | X |
| R30 | 0,53 | X |
| U | 0,58 | X |
| LH | 1,23 | X |

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

Con respecto al contenido de lignina Klason se encontró que no hubo diferencias significativas por acción de los distintos tratamientos ($p=0,9307$). Sin embargo, se encontraron diferencias significativas ($p=0,0040$) entre los tratamientos R30, U y LH respecto al control (C) en el contenido de lignina soluble, **Tabla 5.27**. Es posible que por este último tratamiento se hayan generado estructuras en la lignina que absorban en el UV a 205 nm.

Tabla 5.27. Test de rangos múltiples de Duncan para el contenido de lignina soluble

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| R30 | 1,74 | X |
| U | 1,76 | X |
| LH | 2,23 | X |
| C | 2,74 | X |

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

La **Tabla 5.28** muestra el resumen de los resultados obtenidos de la caracterización química de estas pulpas.

Tabla 5.28. Resumen de la composición química de la fracción fibrosa antes (Pulpa R₃₀) y después del secado a 105°C durante 1,5 h (Pulpa U). También se muestra la composición química de la pulpa control (C) y la pulpa tratada enzimáticamente (LH).

| Componentes (% / pulpa seca) | Pulpa R₃₀ | Pulpa U | Pulpa C | Pulpa LH |
|--|-----------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Holocelulosa | 84,09 (s=0,41) | 82,78 (s=0,11) | 83,08 (s= 0,23) | 83,61(s=0,14) |
| Cenizas | 0,90 | 1,00 | 0,66 | 0,64 |
| Lignina Klason | 11,20 (s=0,15) | 11,14 (s=0,22) | 11,41 (s=0,92) | 11,18 (s=0,55) |
| Lignina soluble en ácido | 1,74 (s=0,05) | 1,76 (s=0,21) | 2,74 (s=0,46) | 2,23 (s=0,05) |
| Extractivos en éter | 0,13 (s=0,03) | 0,27 (s=0,15) | 0,13 (s=0,02) | 0,20 (s=0,03) |
| Extractivos en DCM | 0,35 (s=0,05) | 0,31 (s=0,08) | 0,32 (s=0,08) | 0,32 (s=0,09) |
| Extractivos en Etanol-Tolueno | 0,18 (s=0,05) | 0,91 (s=0,06) | 0,72 (s=0,001) | 1,84 (s=0,08) |
| Extractivos en Etanol 95% | 0,45 (s=0,17) | 0,29 (s=0,15) | 0,71 (s=0,18) | 0,56 (s=0,02) |
| Extractivos en agua caliente | 0,53 (s=0,05) | 0,58 (s=0,04) | 0,36 (s=0,04) | 1,23 (s=0,02) |
| Extractivos totales ^a | 1,64 (s=0,19) | 2,36 (s=0,24) | 2,24 (s=0,32) | 4,15 (s=0,24) |
| TOTAL^b | 99,57 (s=0,48) | 99,04 (s=0,40) | 100,13 (s=1,07) | 101,81 (s=0,58) |

^a suma del material extraído en éter, Diclorometano, Etanol-Tolueno 2:1 (v/v), Etanol 95% y agua caliente. ^b Suma de holocelulosa, cenizas, lignina total, extractivos totales. s=desviación estándar del ensayo realizado por triplicado.

5.9.4. Caracterización de la lignina aislada

Inicialmente se determinaron los rendimientos brutos del proceso de aislación de la lignina del resto de los constituyentes poliméricos. Se encontró un rendimiento del 13,1 % para la pulpa control (C) y del 17,9 % para la pulpa tratada enzimáticamente (LH), siempre expresados en relación a la masa seca de pulpa sometida al procedimiento experimental.

Comparados con sus respectivos tenores de lignina total (**Tabla 5.28**), durante la acidólisis se logró aislar un 93 % de la lignina presente en la pulpa C y un 134 % de la lignina presente en la pulpa LH. Esto sugiere pensar que, en el caso de la pulpa LH, en el procedimiento de extracción se produjo una contaminación parcial de las muestras principalmente con carbohidratos.

Para determinar el contenido de hidroxilos fenólicos libres se utilizaron los métodos de Wexler (1964) y de Goldschmid (1954) detallados en la sección 3.1.7.1 del Capítulo 3.

La **Figura 5.31** muestra los espectros UV diferencial de la pulpa control y la pulpa tratada enzimáticamente. Se observan máximos a 257 nm y a 300 nm y que hubo un leve corrimiento batocrómico de la banda de absorción desde 250 nm a 257 nm comparado con los espectros de los modelos de lignina.

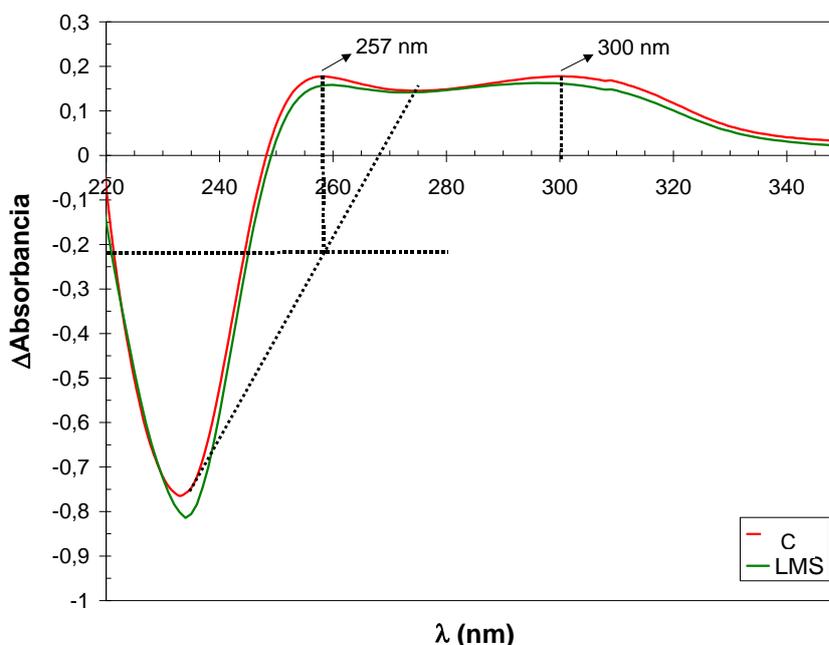


Figura 5.31. Espectros UV diferencial de la lignina aislada proveniente de la pulpa control (C) y de la pulpa tratada enzimáticamente (LH).

La **Tabla 5.29** muestra los resultados del contenido de hidroxilos fenólicos, carbonilos y ácidos carboxílicos en la lignina aislada. Se observa que hubo una leve reducción en el contenido de grupos hidroxilos fenólicos por acción del SLM.

Por otro lado, se encontró un aumento significativo en el contenido de grupos carbonilos ($p=0,0000$) y ácidos carboxílicos ($p=0,0042$), indicando que el sistema fue activo sobre la lignina.

El aumento en el contenido de grupos ácidos carboxílicos y carbonilos en la lignina puede ser potencialmente beneficioso para la capacidad de enlace de las fibras.

Tabla 5.29. Determinación de grupos funcionales en las ligninas aisladas de las distintas pulpas.

| Componentes (% / masa de lignina) | | C ^b | LH ^b | Nivel de significancia p |
|---------------------------------------|-------------------------------|--|--|--------------------------------|
| OH _{fenólicos} | Wexler 1964 (λ=250 nm) | 0,153 1,62 % C ₉ ^{OH} /C ₉ | 0,128 1,35 % C ₉ ^{OH} /C ₉ | ---- |
| | Goldschmid 1954 (λ=300 nm) | 0,147 1,55% C ₉ ^{OH} /C ₉ | 0,135 1,43% C ₉ ^{OH} /C ₉ | ---- |
| Grupos ácidos carboxílicos | | 0,250 (s=0,004) | 0,720 (s=0,014) | 0,0000 |
| Grupos carbonilos | | 0,930 (s=0,179) | 1,790 (s= 0,180) | 0,0042 |

^aSe indica la relación entre las estructuras C₉ con OH_{fenólicos} y el total de estructuras C₉ considerando el alcohol coniferílico como estructura básica de la lignina.

Considerando que la Pulpa C presenta un 11,4 % de lignina Klason y un contenido de grupos ácidos totales de aproximadamente 75 μeq/g pulpa y teniendo en cuenta que Laine y col. (1996) a través de titulaciones potenciométricas de una pulpa *kraft* no blanqueada (número *kappa* 18-57) determinaron que del total de grupos ácidos presentes en las fibras celulósicas (84 μeq/g pulpa), 10% provienen de los grupos ácidos de la lignina, se puede hacer una estimación del contenido de grupos ácidos presentes en la lignina (peso equivalente del grupo COOH: 45 g/ eq).

Cálculo:

$$\%[\text{COOH}]_{\text{teórico}} = \frac{75 (\mu\text{eq} / \text{g pulpa}) \cdot 45 \cdot 10^{-5} (\text{gCOOH} / \mu\text{eq}) \cdot 0,1 (\text{COOH}_{\text{lignina}} / \text{gCOOH})}{0,114 (\text{g}_{\text{lignina}} / \text{g}_{\text{pulpa}})} \cdot 100 = 0,30\% \quad (5.2)$$

El resultado de 0,30 % de grupos ácidos en lignina resulta coherente con el valor de 0,25% mostrado para la pulpa C en la **Tabla 5.29**.

5.9.5. Número *kappa*

Del análisis de variancia para el número *kappa* se encontró que existe diferencia significativa entre las medias de los distintos tratamientos ($p=0,0000$).

La **Tabla 5.30** y la **Figura 5.32** muestran que el número *kappa* de la pulpa no tratada (U) disminuyó un 2,5 % luego del tratamiento control (C: 4h de agitación y burbujeo de oxígeno). Esta disminución puede deberse no sólo a la acción del oxígeno, sino también a que la agitación pudo remover de la pulpa fragmentos de lignina de bajo peso molecular.

Por otro lado, al comparar la pulpa C con la pulpa C-T y la pulpa LH con la LH-T se observa que el lavado con Tween 20 no modificó el N° *kappa*.

Todas las pulpas tratadas con lacasa-HBT (LH) mostraron disminución en el N° *kappa* indicando que este sistema fue activo sobre este tipo de pulpas.

El tratamiento alcalino redujo el número *kappa* de la pulpa control (C-T-A vs. C-T) un 6%. Sin embargo, el tratamiento alcalino luego del tratamiento con lacasa-HBT no produjo reducción adicional (LH-T-A comparado con LH-T).

Tabla 5.30. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos ¹ |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| LH-T-A | 65 | X |
| LH | 65,3 | X |
| LH-T | 65,4 | X |
| C-T-A | 69,1 | X |
| C | 70,9 | X |
| C-T | 71,1 | X |
| U | 72,7 | X |

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

Haynes (1998) en su trabajo experimental, utilizando el sistema lacasa-HBT seguido de una extracción alcalina, sobre pulpas *kraft* de coníferas de *kappa* 50, encontró que el número *kappa* disminuyó levemente. Sugirió que la contaminación con mediador o la incorporación de éste a la matriz de lignina podrían modificar la lignina de tal manera que luego es difícil de extraer con una etapa alcalina posterior.

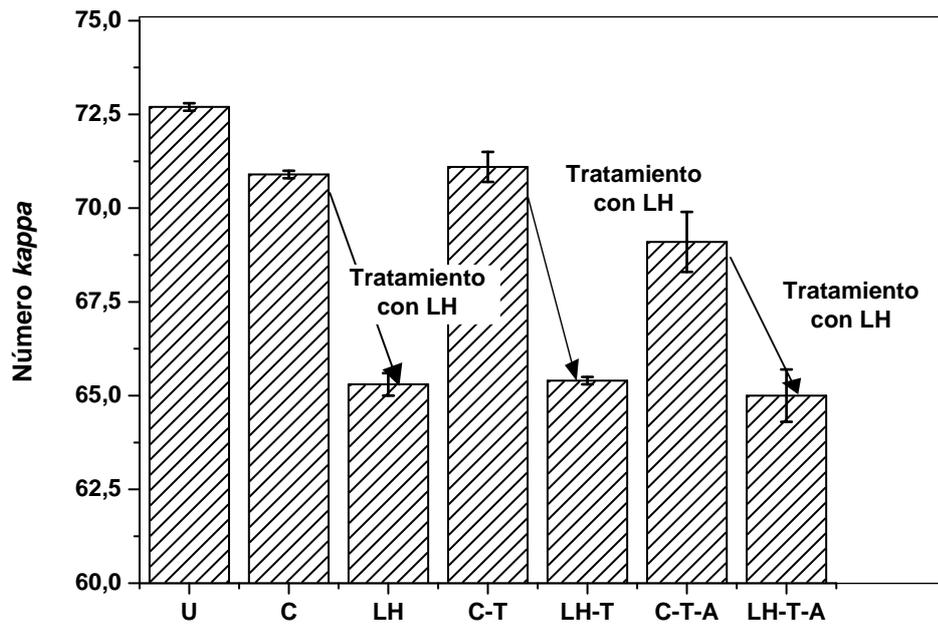


Figura 5.32. Número *kappa* en función de los distintos tratamientos. (U): fracción fibrosa no tratada, (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A) tratamiento alcalino. El número *kappa* de la pulpa original (fibras y finos) fue 91,6. Las barras de error mostradas corresponden al +/- según la desviación estándar del ensayo realizado por duplicado.

Por otro lado, si bien hubo una disminución en el número *kappa*, no se observaron cambios en el contenido de lignina Klason (**Tabla 5.28**). Esto puede deberse a que la lignina oxidada quedó retenida en las fibras celulósicas y por lo tanto, la reducción en el N° *kappa* se debe al mayor estado de oxidación de los componentes presentes en las fibras celulósicas.

Es posible que los fragmentos de lignina oxidada permanezcan retenidos en las fibras con una masa molar lo suficientemente alta como para que se solubilice en un medio acuoso.

Chakar y Ragauskas (2000) encontraron una alta delignificación cuando realizaron un tratamiento alcalino posterior al tratamiento enzimático de pulpas *kraft* no blanqueadas. Sin embargo los controles utilizados fueron las pulpas tratadas con álcali solo (para nuestras experiencias, sería como comparar el tratamiento C-T-A con el LH-T-A de nuestras experiencias).

Haynes (1998) encontró que el sistema lacasa – mediador (utilizando como mediador el ácido violúrico) es un oxidante efectivo de la lignina de una pulpa *kraft* de conífera de N° *kappa* 23. Encontró que el tratamiento enzimático redujo el N° *kappa* sin disminuir el contenido de lignina Klason indicando que el sistema oxida la lignina sin removerla.

Por otro lado, Wong y col (1999) estudiaron el efecto del SLM sobre pulpas *kraft* no blanqueadas de coníferas de número *kappa* 70 y 90. Encontraron que, si bien el número *kappa* disminuyó, no se modificó el contenido de lignina insoluble. A pesar de que no pudieron confirmar la delignificación de la pulpa (ya que sólo disminuyó el N° *kappa*), como ésta se oscureció y como encontraron presencia de metanol en el filtrado (proveniente de la demetilación) concluyeron que la lignina fue modificada por el tratamiento enzimático.

5.9.6. Capacidad de absorción de agua

Del análisis de variancia para la capacidad de absorción de agua, se encontró que existen diferencias significativas ($p=0,0000$) entre las medias de los distintos tratamientos.

La **Tabla 5.31** y la **Figura 5.33** muestran los resultados medios de esta propiedad. El WRV de la pulpa control (C) comparado con la pulpa no tratada (U) aumentó de 116 a 132 (g agua/g pulpa seca) indicando que la agitación y el burbujeo de oxígeno aumentan la capacidad de hinchamiento de la fracción fibrosa. Por otro lado, a pesar de que los tratamientos enzimáticos no modificaron esta propiedad, los tratamientos alcalinos la aumentaron significativamente. Como fue observado por otros autores (Freeland y Hrutfiord 1994) en pulpas recicladas, la capacidad de absorción de agua aumenta bajo condiciones alcalinas.

Tabla 5.31. Test de rangos múltiples de Duncan para el WRV

| Factor: Tratamiento enzimático | Media | Grupos homogéneos¹ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| U | 116,5 | X |
| LH-T | 125,5 | X |
| C-T | 126,24 | X |
| LH | 130,34 | X |
| C | 131,385 | X |
| C-T-A | 148,42 | X |
| LH-T-A | 151,47 | X |

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

El lavado con Tween 20 disminuyó el WRV probablemente debido a que quedó adsorbido sobre las fibras aún luego de lavar la pulpa varias veces con agua destilada. Sin embargo, el tratamiento alcalino posterior al lavado con Tween 20 eliminó el efecto negativo de este surfactante.

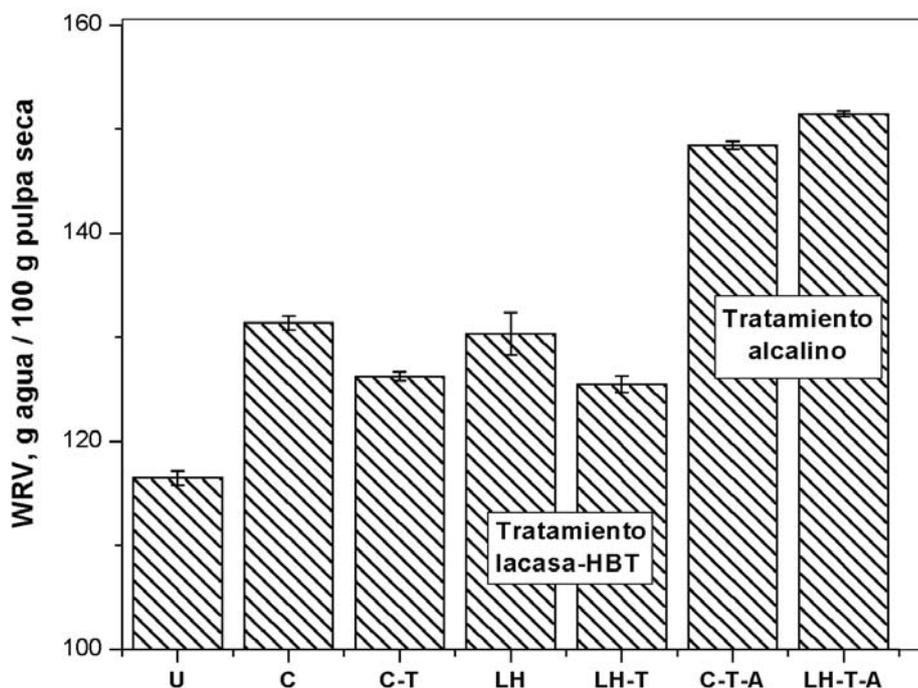


Figura 5.33. Nivel de hinchamiento de la fracción fibrosa en función de los distintos tratamientos (condiciones de centrifugación: 30 min a 1750 g). (U): pulpa no tratada, (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A): tratamiento alcalino. Las barras de error mostradas corresponden al +/- según la desviación estándar de las réplicas del ensayo.

5.9.7. Demanda Química de Oxígeno

Se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) en los filtrados obtenidos luego del tratamiento control y el tratamiento enzimático, luego del lavado con Tween 20, y luego del tratamiento alcalino (45 min-2% NaOH). Los resultados se muestran en la **Tabla 5.32**.

Se observa que la DQO de los filtrados luego del tratamiento control (**Filtrado 1_C**) y del tratamiento enzimático (**Filtrado 1_{LH}**) fue elevada. Esto se debe principalmente al *buffer* acetato de sodio-ácido acético. Por tal motivo, los posibles cambios producidos por el SLM se ven enmascarados por la presencia del *buffer*.

La DQO del Filtrado 2 luego del tratamiento control (**Filtrado 2** _{C-T}) no pudo detectarse con el método utilizado. Sin embargo la DQO del Filtrado 2 luego del tratamiento enzimático (**Filtrado 2** _{LH-T}) fue 0,56 g O₂/100 g pulpa seca, indicando un aumento en carga orgánica respecto al control. Esto indica que el Tween 20 removió parte de las enzimas y/o mediador adsorbidos.

Finalmente, de los filtrados de las pulpas luego de los tratamientos alcalinos C-T-A y LH-T-A (**Filtrado 3** _{C-T-A} y **Filtrado 3** _{LH-T-A} respectivamente) se observa un leve incremento cuando se trató la pulpa enzimáticamente.

Tabla 5.32. DQO en los filtrados luego de los distintos tratamientos.

| Filtrado | Tratamiento realizado sobre la pulpa | % O₂ / pulpa seca |
|-----------------|---|-------------------------------------|
| 1 | C | 7,3 |
| 1 | LH | 7,9 |
| 2 | C-T | no detectado |
| 2 | LH-T | 0,56 |
| 3 | C-T-A | 2,9 |
| 3 | LH-T-A | 3,3 |

5.9.8. Nitrógeno Kjeldahl

Sobre las hojas de laboratorio obtenidas de la pulpa control (C), de la pulpa tratada con el SLM (LH) y la pulpa tratada con el SLM seguido del lavado con Tween 20 (LH-T) se determinó el contenido de nitrógeno total (**Tabla 5.33**).

El contenido de nitrógeno aumentó, indicando que la enzima y/o el mediador quedaron adsorbidos sobre las fibras celulósicas. En la Parte A de este capítulo se mostró que ambos son adsorbidos.

Teniendo en cuenta que para llevar a cabo el tratamiento enzimático se agregaron 5 mL de extracto enzimático que constituyen 0,029 % de N (0,18 % proteína / pulpa seca) y 3% de HBT que constituyen 0,93% de N, el total de N agregado fue: 0,959 % N. De este total, quedó adsorbido en la pulpa 0,050 % de N que constituye el 5,2% del N total agregado.

Haynes (1998) utilizando una carga de proteínas de 0,96% sobre pulpa seca y 2% de HBT sobre una pulpa *kraft* de conífera de kappa 50 encontró que se adsorbió 0,08% de N determinado

por Kjeldhal. Se observa que a pesar de que agregó mayor cantidad de enzima, la cantidad adsorbida total final fue similar a la obtenida en estos ensayos.

El lavado con Tween 20 disminuyó un 24 % el contenido de N adsorbido, el cual puede provenir del HBT como de la enzima, indicando que este surfactante puede utilizarse para desorber la enzima y/o mediador. Sin embargo se debe evaluar su efecto sobre las propiedades papeleras.

Tabla 5.33. % de Nitrógeno total Kjeldahl presentes en las hojas de ensayo de la pulpa control (C), la pulpa tratada con el SLM (LH) y la pulpa LH lavada con Tween 20 (LH-T)

| Tratamientos | % Nitrógeno (Kjeldahl) * | % Nitrógeno adsorbido durante el tratamiento |
|--------------|--------------------------|--|
| C | 0,025 | ----- |
| LH | 0,075 | 0,050 |
| LH-T | 0,063 | 0,038 |

* desviación estándar del ensayo realizado por triplicado: 0,003

5.9.9. Propiedades físico-mecánicas del papel

5.9.9.1. Coeficiente de absorción de luz (k)

El gráfico de barras de la **Figura 5.34** muestra los valores promedio y las desviaciones estándares del coeficiente de absorción de luz de las hojas de ensayo luego de realizar los distintos tratamientos. Se observa que esta propiedad aumentó con el tratamiento enzimático (como se observó en la Parte A de este capítulo).

El incremento en el coeficiente de absorción (k) producido por el tratamiento con lacasa-HBT se relaciona con el incremento en el contenido de cromóforos como quinonas, aldehídos y ácidos carboxílicos en la pulpa. Esto también puede explicar la disminución en el N° *kappa* y no en el contenido de lignina Klason para la pulpa tratada enzimáticamente, indicando que la lignina oxidada quedó en las fibras celulósicas.

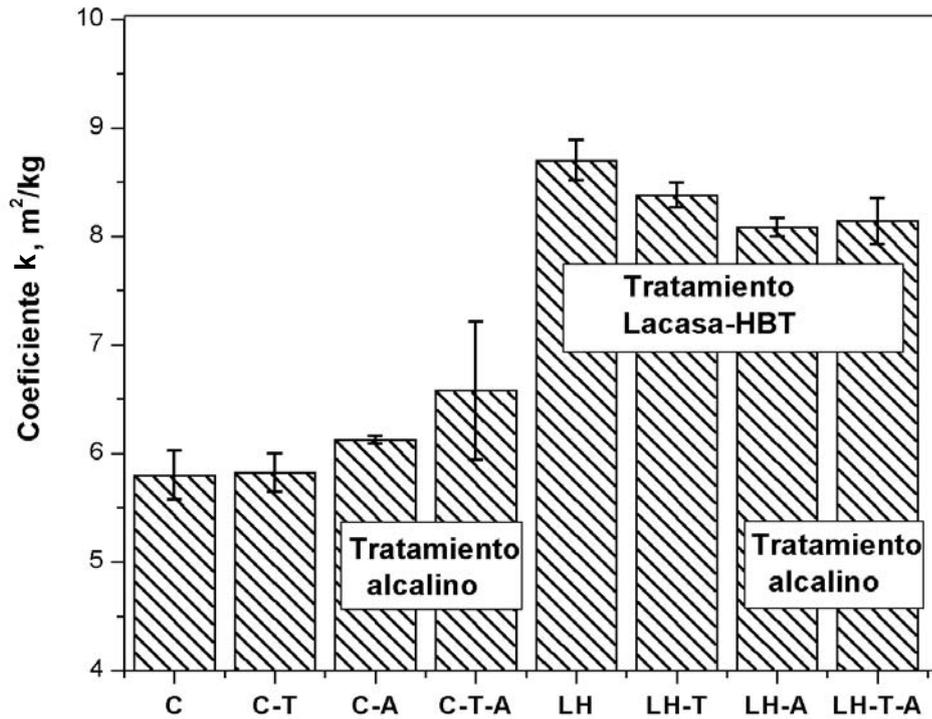


Figura 5.34. Coeficiente de absorción de luz (k) en función de los distintos tratamientos. (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A) tratamiento alcalino. Las barras de error mostradas corresponden al \pm según las desviaciones estándares de los tratamientos realizados por duplicado.

Del ANOVA para este coeficiente se encontró que el lavado con Tween 20 no modificó significativamente esta propiedad ($p=0,6954$). Por otro lado, muestra que existe una importante interacción entre el factor tratamiento enzimático y el tratamiento alcalino ($p=0,0072$).

La **Figura 5.35** muestra esta interacción. El tratamiento con el SLM (LH) y el tratamiento alcalino aumentaron el coeficiente de absorción de luz. Sin embargo, cuando se aplicó el tratamiento alcalino luego del tratamiento enzimático el coeficiente k disminuyó.

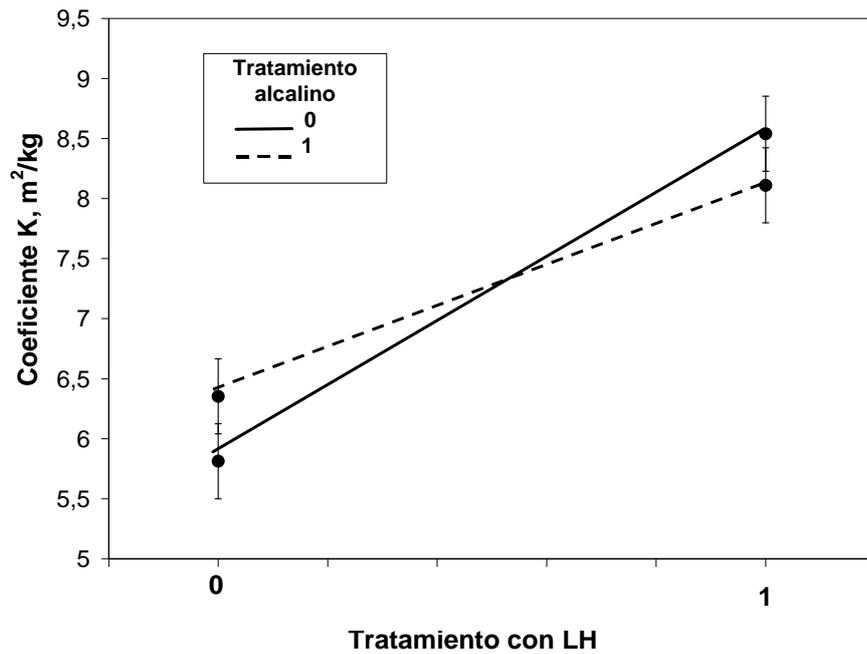


Figura 5.35. Coeficiente de absorción de luz (k) en función de los niveles del factor tratamiento enzimático ((0): sin tratamiento y (1): 334 nkat/g pulpa-3 % HBT) para ambos niveles del factor tratamiento alcalino ((0): sin tratamiento (1): 2 % NaOH). Se muestra el intervalo de confianza a un nivel de 95%.

5.9.9.2. Densidad Aparente

La gráfica de barras de la **Figura 5.36** muestra los valores medios y las desviaciones estándares de la densidad. Se observa que, al igual que en la Parte A de este capítulo, el tratamiento enzimático disminuyó la densidad. El Tween 20 produjo el mismo efecto. Sin embargo, el tratamiento alcalino posterior recuperó los valores de densidad de la pulpa control.

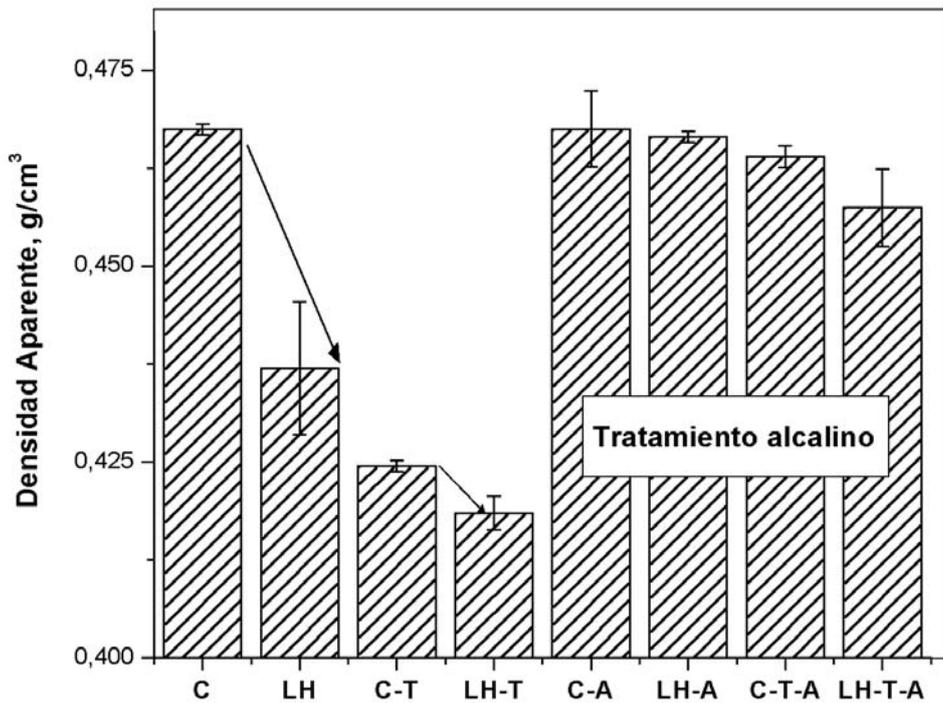


Figura 5.36. Densidad aparente en función de los distintos tratamientos. (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A) tratamiento alcalino. Las barras de error mostradas corresponden al \pm según las desviaciones estándares de los tratamientos realizados por duplicado.

Del ANOVA para la densidad se encontró que hubo interacción entre los tres factores ($p=0,0464$).

La **Figura 5.37** muestra el efecto interacción entre el lavado con Tween 20 y el tratamiento alcalino ($p=0,0049$). Mientras que el lavado con Tween 20 disminuyó la densidad, el tratamiento alcalino la aumentó. Sin embargo, si a continuación del lavado con Tween 20 se realiza un tratamiento alcalino, el efecto negativo del Tween 20 sobre esta propiedad desaparece.

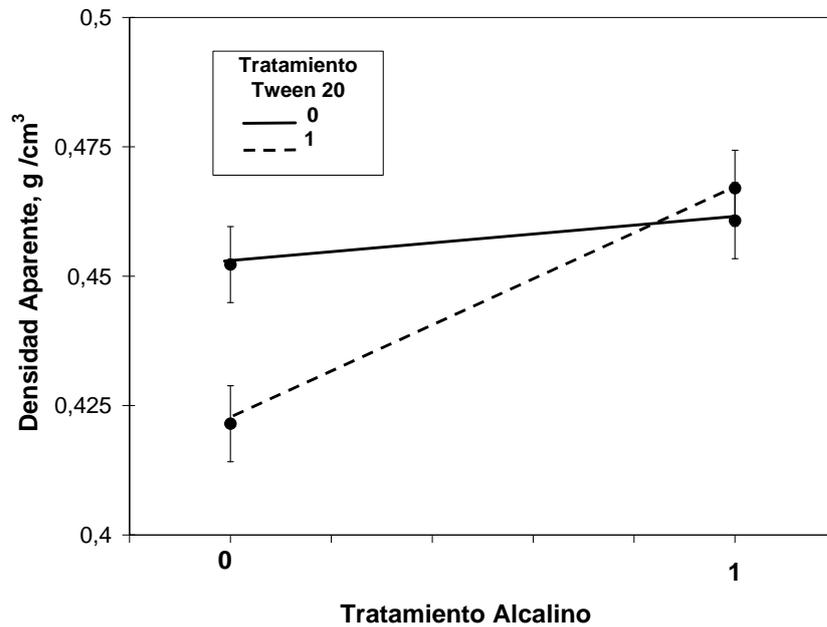


Figura 5.37. Densidad aparente en función de los niveles del factor tratamiento alcalino ((0): sin tratamiento y (1): 2% NaOH) para ambos niveles del factor tratamiento con Tween 20 ((0): sin tratamiento (1): 0,2g/ L Tween 20). Se muestra el intervalo de confianza a un nivel de 95%.

5.9.9.3 Coeficiente de dispersión de luz (s)

El gráfico de barras de la **Figura 5.38** muestra los resultados obtenidos en el coeficiente de dispersión de luz. Se observa que el tratamiento enzimático disminuyó esta propiedad al igual que el tratamiento alcalino, mientras que el Tween 20 la aumentó.

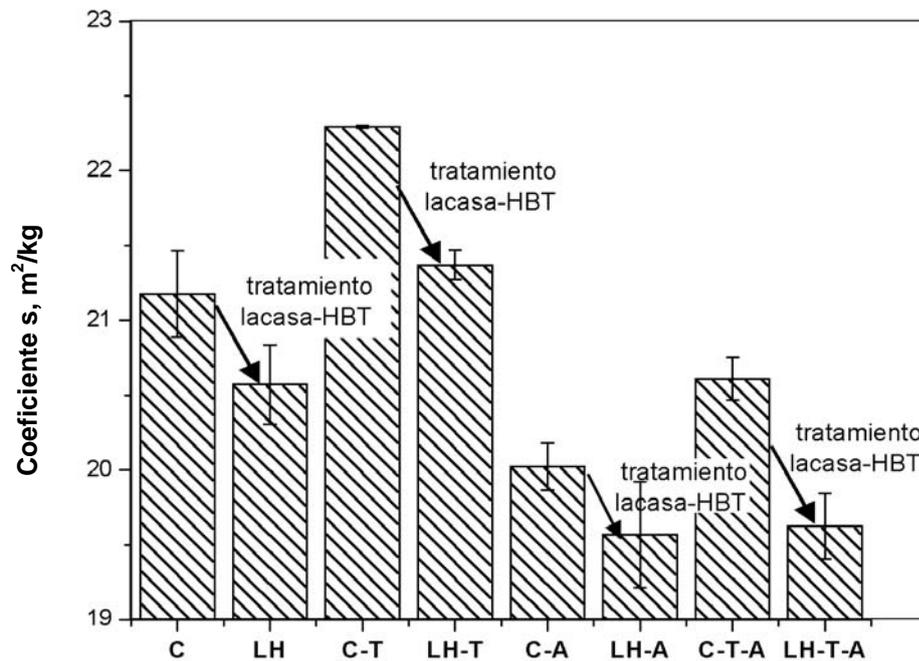


Figura 5.38. Coeficiente de dispersión de luz en función de los distintos tratamientos. (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A) tratamiento alcalino. Las barras de error mostradas corresponden al +/- según las desviaciones estándares de los tratamientos realizados por duplicado.

Del ANOVA para el coeficiente de dispersión de luz se observa que existe interacción entre el tratamiento enzimático y el tratamiento alcalino ($p=0,0455$) y que existe una importante interacción entre el factor lavado con Tween 20 y tratamiento alcalino ($p=0,0004$).

La **Figura 5.39** muestra la interacción entre el lavado con Tween 20 y el tratamiento alcalino. Se observa que el aumento en el coeficiente de dispersión por acción del Tween 20 desaparece si se realiza un tratamiento alcalino posterior.

La **Figura 5.40** muestra la interacción entre el tratamiento enzimático y el tratamiento alcalino.

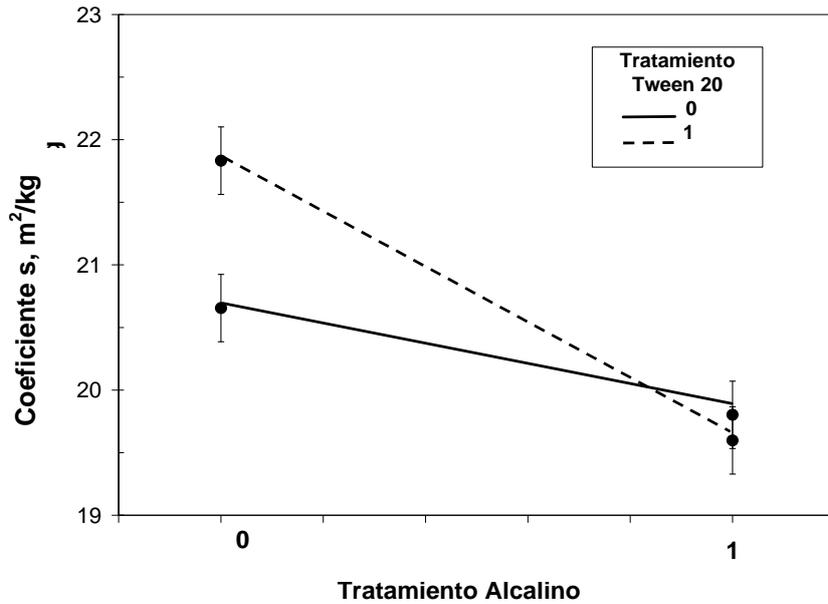


Figura 5.39. Coeficiente de dispersión de luz (s) en función de los niveles del factor tratamiento alcalino ((0): sin tratamiento y (1): 2% NaOH) para ambos niveles del factor tratamiento con Tween 20 ((0): sin tratamiento (1): 0,2g/ L Tween 20). Se muestra el intervalo de confianza a un nivel de 95%.

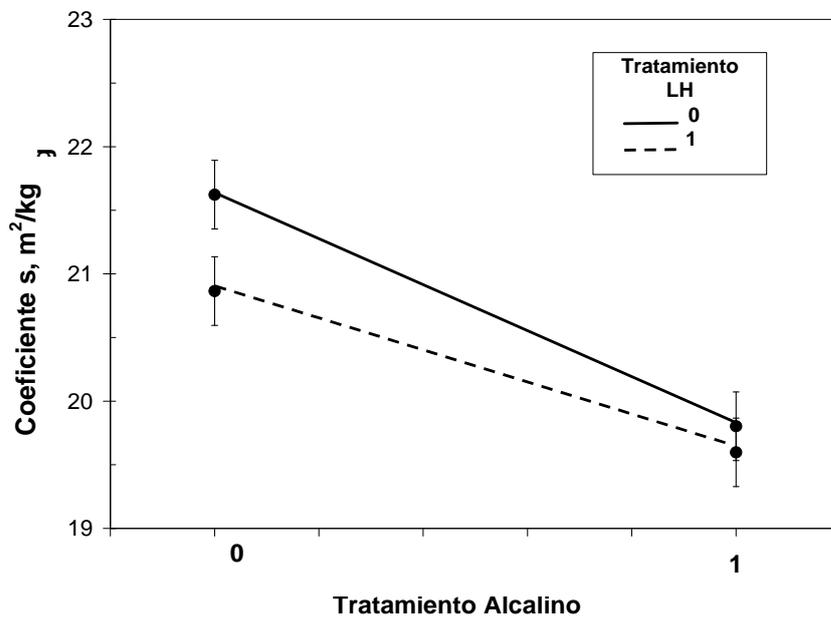


Figura 5.40. Coeficiente de dispersión de luz (s) en función de los niveles del factor tratamiento alcalino ((0): sin tratamiento y (1): 2% NaOH) para ambos niveles del factor tratamiento enzimático ((0): sin tratamiento (1): 334 nkat/g –3% HBT). Se muestra el intervalo de confianza a un nivel de 95%.

Análisis densidad vs. coeficiente de dispersión

Analizando las Figuras 5.35 y 5.38 se observa que el tratamiento alcalino aumentó la densidad y disminuyó el coeficiente de dispersión de luz como se esperaba. Por otro lado, el lavado con Tween 20 produjo el efecto contrario. Sin embargo se observa un efecto inusual del tratamiento enzimático: reducción simultánea de la densidad y del coeficiente de dispersión de luz.

5.9.9.4. Índice de tracción

La gráfica de barras de la Figura 5.41 muestra que el tratamiento enzimático seguido o no del tratamiento alcalino aumentó la resistencia a la tracción respecto a sus respectivos controles (excepto para el tratamiento LH-A respecto a C-A). Por otro lado el lavado con Tween 20 la disminuyó, como se esperaba teniendo en cuenta la reducción en la capacidad de retención de agua que produjo este tratamiento.

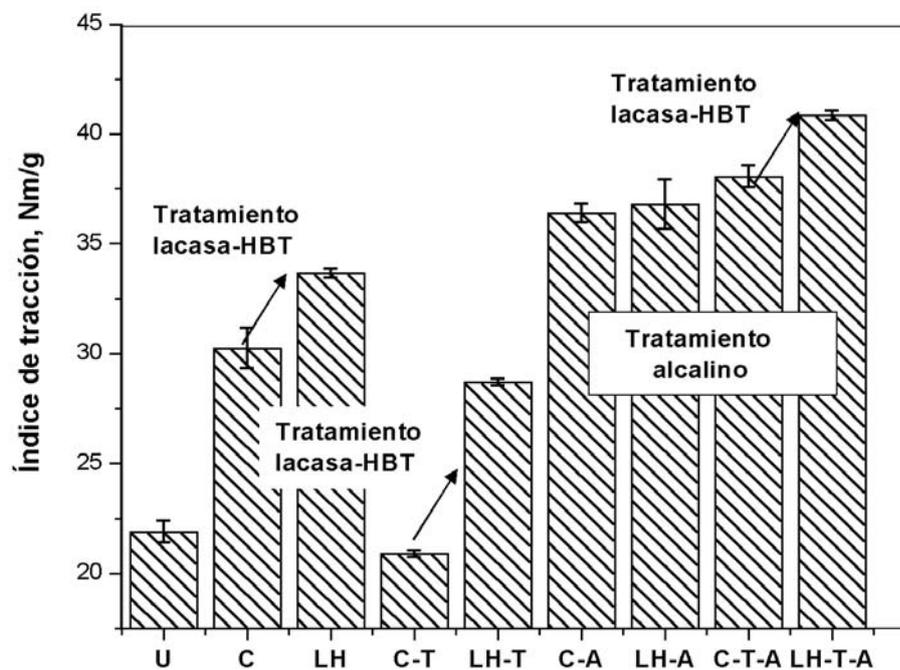


Figura 5.41. Índice de tracción en función de los distintos tratamientos. (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A) tratamiento alcalino. Las barras de error mostradas corresponden al +/- según las desviaciones estándares de los tratamientos realizados por duplicado.

Este aumento en tracción por acción del SLM puede deberse al incremento en los grupos carbonilos y carboxilos de la lignina, los cuales pueden participar del enlace entre las fibras, mejorándolo.

Del ANOVA para la resistencia a la tracción se encontró que existen interacciones dobles entre los factores ($p=0,0004$, $p=0,0001$ y $p=0,0000$ para las interacciones entre los tratamientos LH con T, LH con A, y T con A respectivamente).

La **Figura 5.42** muestra el efecto interacción entre el tratamiento alcalino y el lavado con Tween 20. El Tween 20 disminuyó la resistencia a la tracción, sin embargo cuando se realizó un tratamiento alcalino posterior al lavado con Tween 20, el efecto negativo de este surfactante se eliminó y se lograron mayores valores de resistencia a la tracción respecto a un tratamiento alcalino simple.

La **Figura 5.43** muestra el efecto interacción entre el tratamiento enzimático y el tratamiento alcalino.

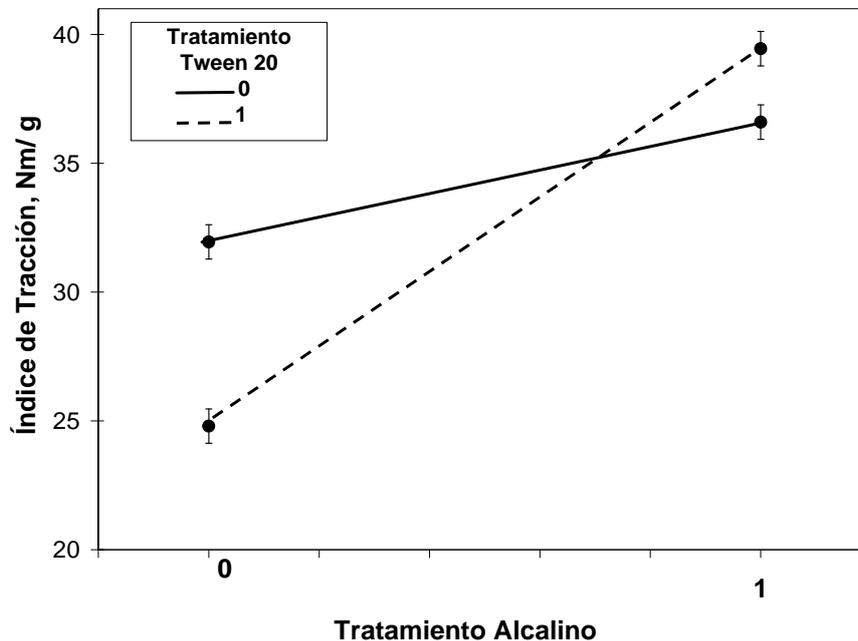


Figura 5.42. Resistencia a la tracción en función de los niveles del factor tratamiento alcalino ((0): sin tratamiento y (1): 2% NaOH) para ambos niveles del factor tratamiento con Tween 20 ((0): sin tratamiento (1): 0,2 g/ L Tween 20). Se muestra el intervalo de confianza a un nivel de 95%.

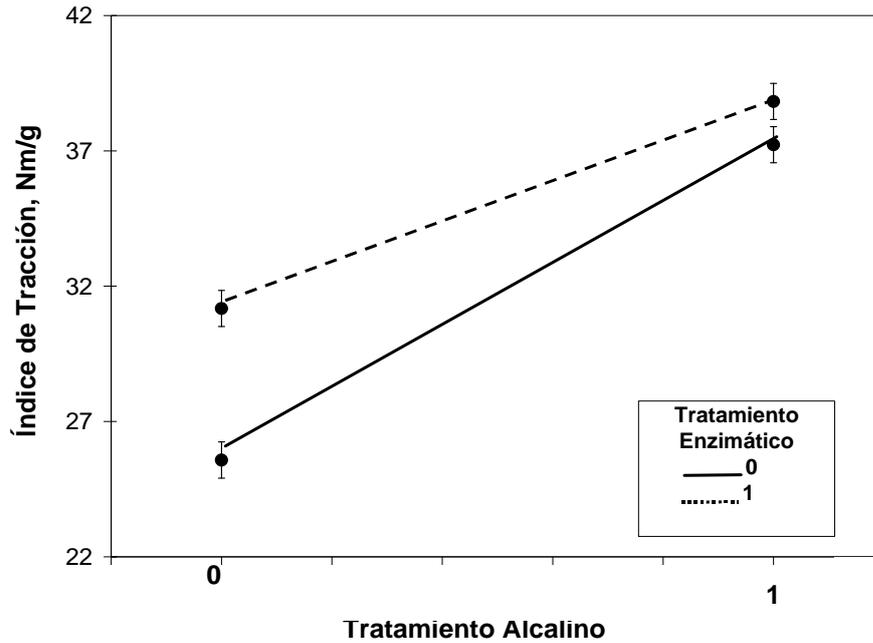


Figura 5.43. Resistencia a la tracción en función de los niveles del factor tratamiento alcalino ((0): sin tratamiento y (1): 2% NaOH) para ambos niveles del factor tratamiento enzimático((0): sin tratamiento (1): 334 nkat/g –3% HBT). Se muestra el intervalo de confianza a un nivel de 95%.

Análisis Tracción vs. Coeficiente de dispersión

La **Figura 5.44** muestra los resultados de resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de la luz. Se observa que los resultados de tracción de las pulpas tratadas con el SLM siempre fueron mayores respecto a las pulpas control (excepto para la pulpa LH-A respecto a la C-A). En esta gráfica se observa claramente como fue eliminado el efecto negativo del Tween 20 por la acción del tratamiento alcalino posterior.

Así, se puede concluir que el Tween 20 eliminó la enzima adsorbida, sin embargo éste quedó adsorbido sobre las fibras, el cual se elimina por el tratamiento alcalino posterior dando resultados de índice de tracción aún mayores.

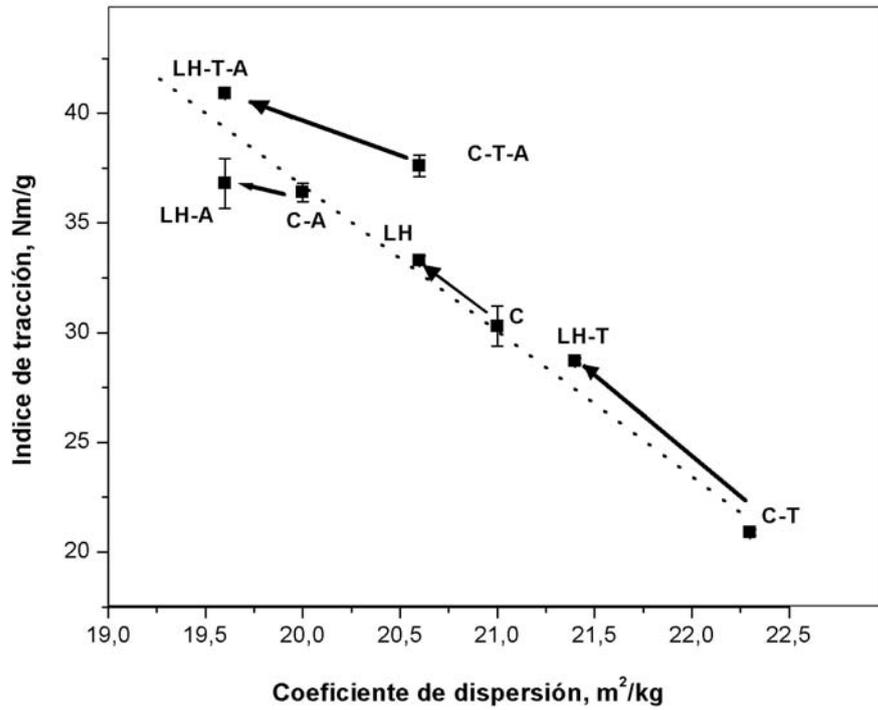


Figura 5.44. Índice de tracción en función del coeficiente de dispersión. (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A): tratamiento alcalino. La resistencia a la tracción de las fibras no tratadas (U) fue 21,9 Nm/g. Las barras de error mostradas corresponden al +/- según las desviaciones estándares de los tratamientos realizados por duplicado.

5.9.9.5. Resistencia a la compresión de columna corta

La gráfica de barras de la **Figura 5.45** muestra que el tratamiento enzimático no aumentó la resistencia a la compresión de columna corta, mientras que el lavado con Tween 20 la disminuyó. Además, respecto al tratamiento control, el tratamiento alcalino aumentó esta propiedad.

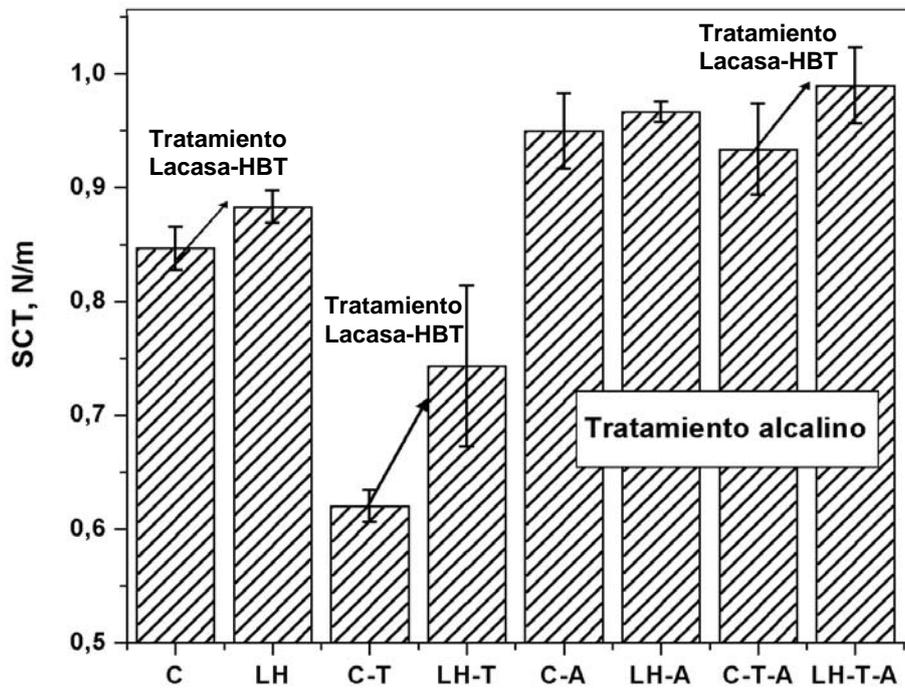


Figura 5.45. Resistencia a la compresión de columna corta en función del coeficiente de dispersión. (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacasa-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A): tratamiento alcalino. Las barras de error mostradas corresponden al +/- según las desviaciones estándares de los tratamientos realizados por duplicado.

Del ANOVA para la compresión se observa que el tratamiento enzimático no tuvo efecto significativo a un nivel de confianza del 95% ($p=0,0976$). Por otro lado, se observó una interacción ($p=0,0167$) entre el lavado con Tween 20 y el tratamiento alcalino al igual que para la resistencia a la tracción: reducción de la resistencia a la compresión por lavado con Tween 20 y eliminación de este efecto negativo si a continuación se realiza un tratamiento alcalino.

La **Figura 5.46** muestra el efecto interacción entre el tratamiento alcalino y el lavado con Tween 20. El Tween 20 disminuye la resistencia a compresión, sin embargo cuando se realizó un

tratamiento alcalino posterior al lavado con Tween 20, el efecto negativo de este surfactante se eliminó y se lograron valores de resistencia similares respecto a un tratamiento alcalino simple.

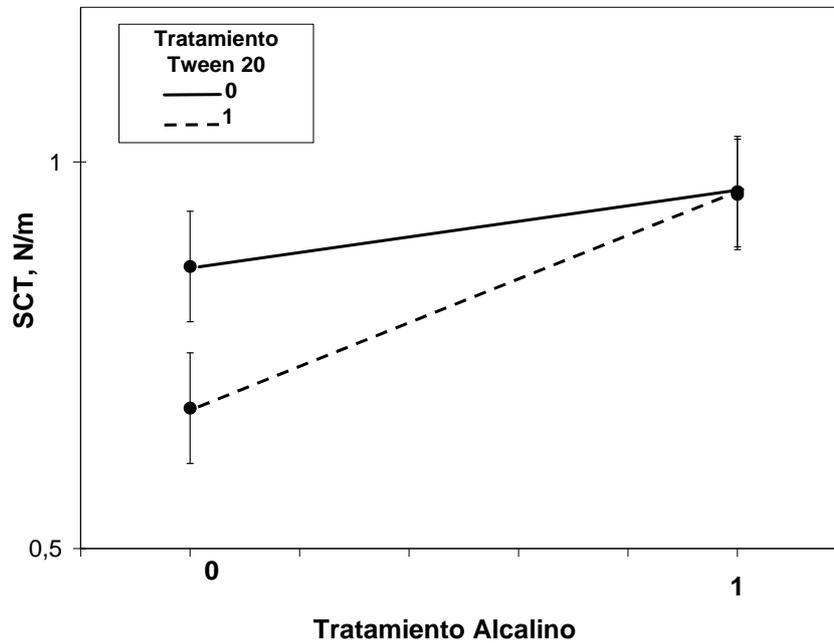


Figura 5.46. Resistencia a la compresión de columna corta en función de los niveles del factor: tratamiento alcalino (0: sin tratamiento y 1: 2% NaOH) para ambos niveles del factor tratamiento LH (0: 0 nkat/g-0% HBT y 1: 334 nkat/g – 3% HBT). Se muestra el intervalo de confianza a un 95%.

Análisis de resistencia a la compresión de columna corta vs. resistencia a la tracción

La **Figura 5.47** muestra la resistencia a la compresión en columna corta en función de la resistencia a la tracción. Estas propiedades muestran un comportamiento similar: a mayor resistencia a la tracción, mayor resistencia a la compresión.

Sin embargo, el efecto positivo de los grupos carbonilos y carboxílicos en la lignina sobre la resistencia a la tracción no se ven reflejados en la resistencia a la compresión de columna corta posiblemente debido a que la precisión del ensayo SCT es menor al ensayo a la tracción cuando se trabaja con hojas de ensayo de bajo gramaje (60g/m^2).

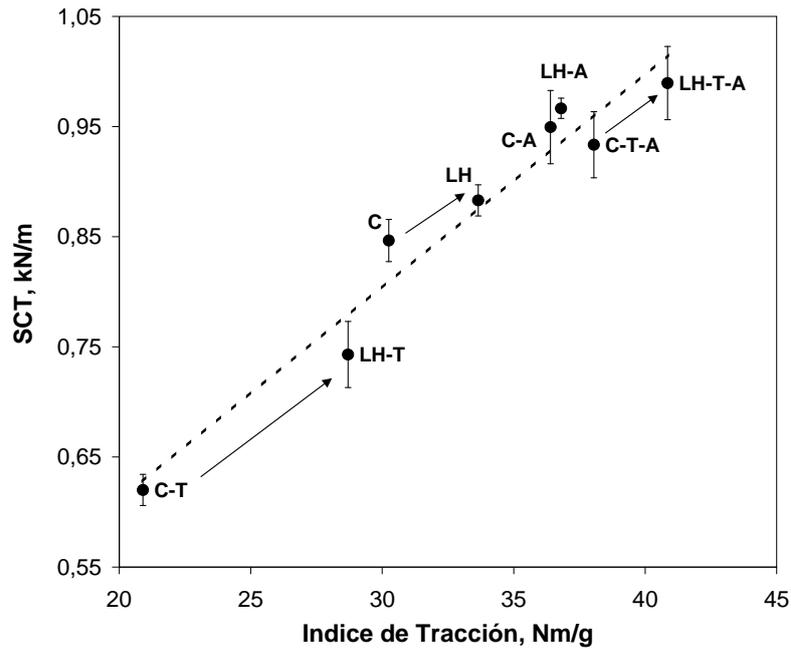


Figura 5.47. Resistencia a la compresión de columna corta en función de la resistencia a la tracción. (C): tratamiento control, (LH): tratamiento con lacase-HBT, (T): lavado con Tween 20, (A): tratamiento alcalino. Las barras de error mostradas corresponden al +/- según las desviaciones estándares de los tratamientos realizados por duplicado.

5.9.9.6. Resistencia zero-span

Sobre determinadas pulpas se evaluó la resistencia zero-span. Del ANOVA para esta propiedad se encontró que no hubo diferencias significativas ($p=0,1243$) entre las medias de los distintos tratamientos.

Así, cambios en resistencia a la tracción pueden adjudicarse a cambios en resistencia del enlace.

La **Tabla 5.34** muestra los valores medios de esta propiedad.

Tabla 5.34. Resistencia zero-span

| Identificación del tratamiento | Resistencia Zero-Span (Nm/g) |
|--------------------------------|------------------------------|
| C | 132,9 (s=8,6) |
| LH | 136,3 (s=8,1) |
| C-A | 136,8 (s=7,5) |
| C-T-A | 142,9 (s=8,6) |

^a Valores promedios y desviaciones estándares del ensayo.

5.10. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE B

El sistema lacasa-mediador fue activo sobre pulpas no blanqueadas recicladas de coníferas como se observó con los análisis de espectroscopía de resonancia paramagnética, en la disminución en el número *kappa* y en el aumento de grupos carbonilos y ácidos carboxílicos en la lignina aislada. El coeficiente de absorción de luz (*k*) también indica una oxidación de los componentes de las fibras celulósicas.

La disminución en el número *kappa* sin disminución en el contenido de lignina indica que la lignina oxidada quedó retenida en las fibras celulósicas.

El tratamiento alcalino posterior al tratamiento enzimático aumentó las propiedades de resistencia y la demanda química de oxígeno. Sin embargo, no produjo disminución en el número *kappa* indicando que la lignina oxidada es difícil de extraer por un tratamiento alcalino suave.

Al trabajar exclusivamente con la fracción fibrosa se eliminó gran parte de los extractivos sobre los cuales es posible que reaccione el SLM. La acción del SLM fue así principalmente sobre la lignina.

El tratamiento de la fracción fibrosa de una pulpa de conífera no delignificada con el sistema lacasa-mediador solo o seguido de un lavado con Tween 20 y un tratamiento alcalino mejora modestamente la capacidad de enlace de las fibras. Se observaron aumentos en la resistencia a la tracción, propiedad de gran interés industrial.

Este aumento en la capacidad de enlace puede deberse a que la lignina está más oxidada y participa del enlace interfibrilar.

Los valores más elevados de resistencia a la tracción se obtuvieron cuando se trató la pulpa con el SLM, se la lavó con Tween 20 y luego se realizó un tratamiento alcalino. El lavado con Tween 20 cumplió su función de remover enzimas y/o mediador y luego fue desplazado por el tratamiento alcalino.

5.11. CONCLUSIONES DEL CAPITULO 5

El tratamiento con el sistema lacasa-mediador aumentó las propiedades de resistencia del papel cuando se aplicó sobre la fracción fibrosa exclusivamente de una pulpa *kraft* no blanqueada reciclada.

Este aumento en las propiedades puede asignarse al incremento de grupos carbonilos y ácidos carboxílicos en la lignina, los cuales al ser más hidrófilos pueden participar en el enlace entre las fibras y mejorarlo.

El contenido de Nitrógeno en las pulpas aumentó luego de los tratamientos enzimáticos indicando que parte de la enzima y/o el mediador quedaron adsorbidos sobre las pulpas. El balance entre el efecto negativo de la adsorción que se contrapone a un efecto favorable de oxidación de la lignina resultó positivo para las propiedades papeleras de las fibras. Diferente resultado al que se obtuvo de la aplicación del SLM sobre la pulpa completa.

La acción de oxidación sin delignificación fue observada por la disminución en el número *kappa* sin cambios en el contenido de lignina Klason.

La utilización de un lavado con Tween 20 para desorber la enzima de la pulpa y recircularla en el proceso sólo fue positivo cuando se realizó un tratamiento alcalino posterior al lavado con Tween 20. Bajo estas condiciones se alcanzan los máximos valores de resistencia.

El *buffer* acetato de sodio-ácido acético utilizado, si bien nos garantizó estabilidad en el valor de pH significa una alta carga oxidable, por lo que resulta necesario su reemplazo por un agente que genere menor carga en los efluentes.

Para potenciales aplicaciones industriales, debe considerarse que es posible clasificar la pulpa por zaranda para separar por un lado las fibras largas y por otro lado las fibras cortas y finos, y así obtener una corriente de alta proporción de fibras largas sobre la cual se podría aplicar el SLM.

CAPÍTULO 6

TRATAMIENTOS OXIDATIVOS QUÍMICOS



Con el objetivo de comparar el efecto de oxidación y delignificación enzimática con el efecto de oxidación y delignificación de un reactivo químico sobre una pulpa altamente lignificada, en la Parte A de este capítulo se estudia la acción de distintas cargas de ozono sobre una pulpa completa kraft no blanqueada reciclada de coníferas y, en la Parte B, la acción del ozono sobre la fracción fibrosa exclusivamente. Se evalúan las propiedades químicas y físico-mecánicas del papel, y se determina la capacidad de enlace de las fibras utilizando el modelo de Page.

6.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El ozono es un oxidante fuerte presente en la naturaleza y reacciona con casi todos los compuestos orgánicos (Long y Hsieh 1998). Se lo utiliza ampliamente para la purificación de aguas y aire, como agente esterilizante de líquidos, para control de olores, etc. (Ragnar 2000). Desde principios de los '90 se lo utiliza para el blanqueo de pulpas y en la actualidad se emplea ampliamente a escala industrial principalmente para el blanqueo de pulpas químicas (Long y Hsieh 1998).

La aplicación de altas cargas de ozono para mejorar las propiedades de pulpas no blanqueadas ha sido estudiada por diversos autores. En 1973, Procter encontró que la aplicación de 1% de ozono sobre pulpas vírgenes no blanqueadas y sin refinar aumenta la resistencia a la tracción y al reventamiento un 50% sin cambios apreciables en la drenabilidad. En 1985, Abadie-Maumert y Soteland mostraron que la resistencia a la tracción de papel de embalaje reciclado no blanqueado se puede incrementar un 20% por la aplicación de 1% de ozono. En ambos estudios, los autores no removieron los iones metálicos de la pulpa antes del tratamiento con ozono y permitieron que el pH disminuya desde neutro hacia ácido durante el tratamiento con ozono. Actualmente se conoce que bajo estas condiciones se favorece la descomposición del ozono y la formación de radicales hidroxilo que atacan los carbohidratos.

Long y Hsieh (1998) trabajaron con distintas cargas de ozono sobre pulpas recicladas de papel de diario pero considerando la remoción de los iones metálicos y el control del pH. Encontraron que con el tratamiento a media consistencia y utilizando una carga de ozono menor a 1%, el desgarrado, el reventamiento, y la tracción aumentan significativamente aunque producen un aumento en el contenido de finos.

Recientemente, Roncero y col. (2003) propusieron el uso de ácido oxálico para proteger la celulosa durante el blanqueo de pulpas de *Eucalyptus globulus* (número kappa 12,5) donde una de las etapas incluye el uso de ozono. Encontraron que este aditivo no sólo protege por efectos de acidez, sino que, entre otras cosas, reduce la cantidad de radicales hidroxilos generados y la

descomposición del ozono. Esta podría ser otra alternativa a aplicar sobre pulpas no blanqueadas recicladas.

6.1.1. Reactividad del ozono

Debido a su estructura, el ozono puede actuar sobre la lignina como un dipolo 1,3 o como un agente electrófilo (cuando la estructura presenta alta densidad de carga electrónica, como por ejemplo compuestos aromáticos con sustituyentes dadores de electrones como el OH).

Gierer (1997) estudió las reacciones químicas involucradas durante el proceso de blanqueo con ozono. Planteó que el paso inicial de reacción entre el ozono y las estructuras aromáticas y/u olefínicas es la ozonólisis, es decir, la cicloadición 1,3-dipolar del ozono a los enlaces olefínicos y aromáticos sustituidos y posterior ruptura de ellos.

La ozonólisis de los anillos aromáticos de la lignina en medio acuoso (en el caso de la **Figura 6.1** compuestos fenólicos), produce ozónidos (I) e hidroperóxidos que se transforman a derivados del ácido mucónico (II). Este último puede seguir oxidándose por el ozono generando compuestos carbonílicos de bajo peso molecular, o puede producir lactonas (Widsten y col. 2004).

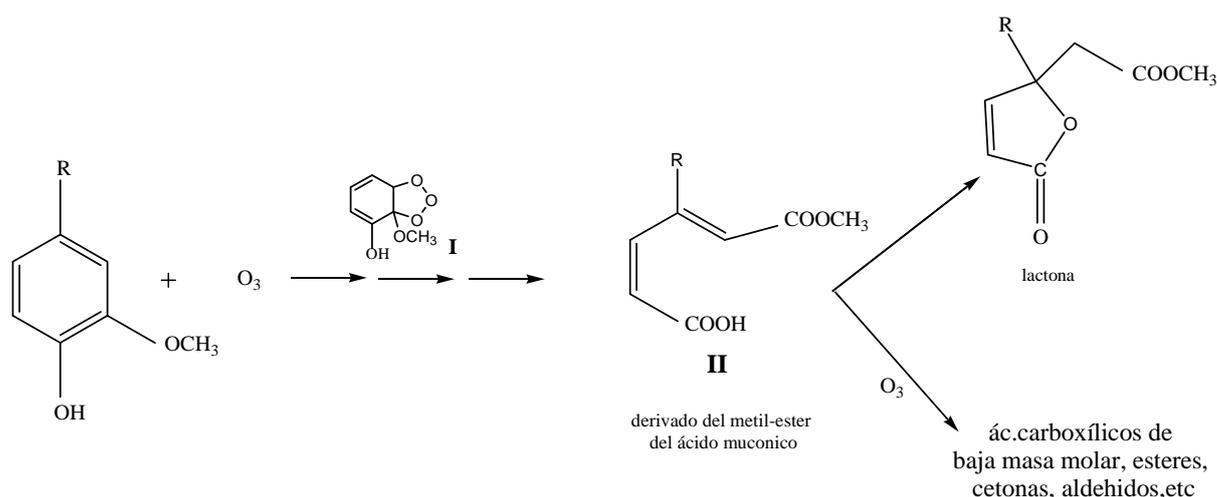


Figura 6.1. Ozonólisis de estructuras aromáticas de la lignina y otras posibles reacciones a partir del derivado del ácido mucónico (*extraído de* Widsten y col. 2004).

El ozono también puede atacar los dobles enlaces presentes en las cadenas alifáticas de la lignina generando grupos carbonilos (Widsten y col. 2004).

También ocurren reacciones radicalarias debido a la presencia en el medio de reacción de oxígeno, peróxido de hidrógeno y de radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$) y superóxidos ($\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot$). Chirat y Lachenel (1997) mostraron la presencia de peróxido de hidrógeno usando un método colorimétrico, y la presencia de radicales hidroxilos utilizando el método de quimiluminiscencia y el método de espectroscopía paramagnética electrónica. Estos autores mostraron el efecto detrimental de estas especies que atacan indiscriminadamente a los carbohidratos.

La presencia de iones metálicos pesados en el medio de reacción cataliza la generación de radicales hidroxilos y un medio alcalino promueve la descomposición del ozono generando también mayor cantidad de radicales hidroxilo (Gierer 1997, Chirat y Lachenel 1997).

Lachenel y Bokström (1986) concluyeron que cuando se trabaja a pH ácido, la selectividad del ozono hacia la lignina de pulpas *kraft* de coníferas se debe principalmente a la eliminación de iones metálicos más que al efecto del pH de reacción propiamente dicho.

Los radicales hidroxilos también se generan por la reacción directa entre el ozono y los anillos aromáticos de la lignina. Ragnar (2000) estudió el efecto del ozono sobre diferentes modelos de lignina y encontró que la velocidad de reacción y la formación de radicales es significativamente mayor para compuestos del tipo siringilo que del análogo guayacilo, indicando una mayor selectividad del ozono durante el blanqueo hacia coníferas que hacia latifoliadas.

La **Figura 6.2** muestra dos posibles caminos de reacción entre el ozono y modelos de lignina conteniendo estructuras fenólicas y no fenólicas propuestos por Ragnar (2000).

El camino A (transferencia completa de un electrón desde el modelo de lignina al ozono) conduce a la formación de radicales hidroxilos y radicales catiónicos aromáticos (I). Estos últimos, en el caso de que sean compuestos fenólicos y se encuentren en medio alcalino, producen radicales fenóxidos (los mismos radicales que son generados por acción del sistema lacasa-mediador).

El camino B (adición electrofílica del ozono al anillo aromático) conduce a la formación de un ion dipolar (*zwitterion*).

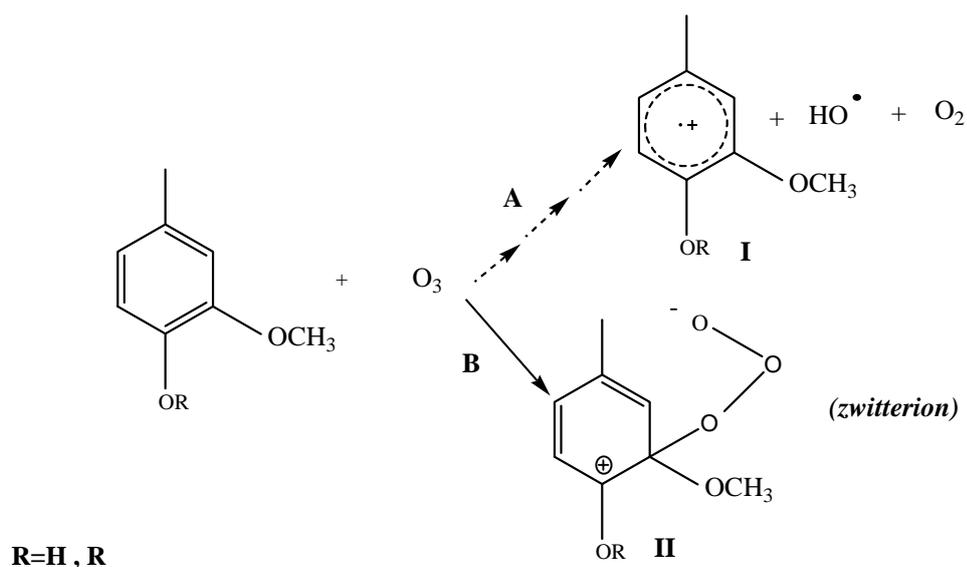


Figura 6.2. Mecanismo de reacción propuesto por Ragnar (2000): Camino (A): transferencia completa de un electrón y generación de radicales fenólicos e hidroxilos. Camino (B): adición electrofílica al anillo aromático y formación de un ion dipolar (*zwitterion*).

A partir del *zwitterion* se pueden plantear diversos caminos posibles según si el modelo de lignina proviene de una estructura fenólica (**Figura 6.3.**) o no fenólica (**Figura 6.4.**), produciéndose quinonas, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos.

En general se observa que a partir de estos compuestos modelos se forman estructuras con carácter más hidrófilo que el compuesto de partida. Este mismo comportamiento puede esperarse de la acción del ozono sobre la lignina presente en las fibras celulósicas.

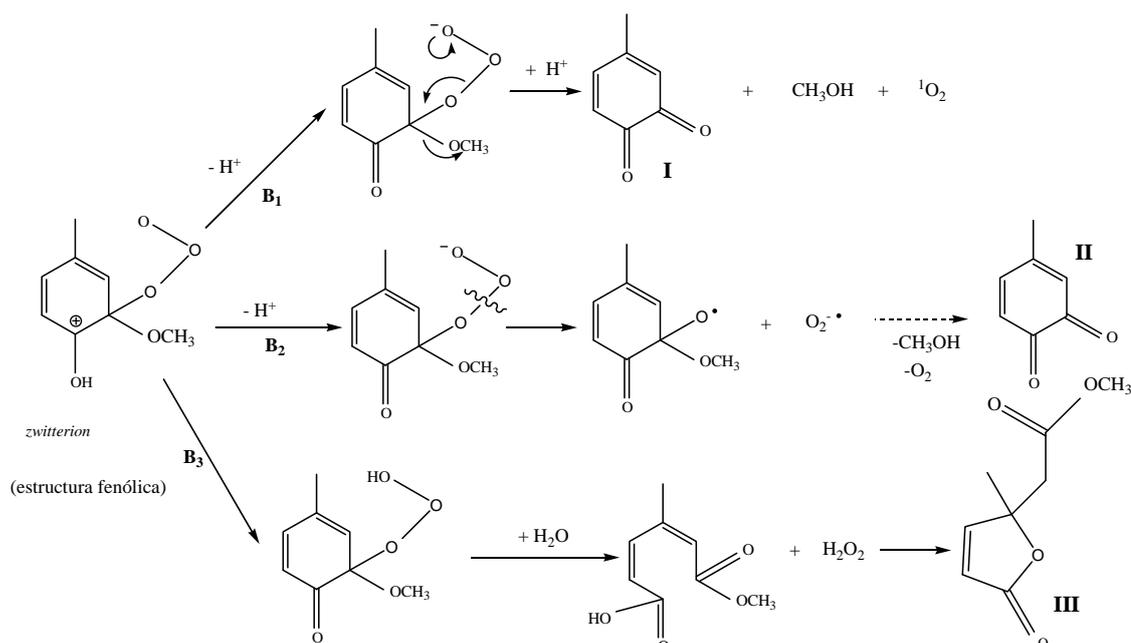


Figura 6.3. Mecanismos de reacción a partir del *zwitterion* proveniente de estructuras fenólicas. Camino (B_1): desprotonación, formación de una función ceto, descomposición directa del trióxido por demetoxilación y formación de una *o*-quinona, metanol y oxígeno en el estado singlete excitado (camino poco probable). Camino (B_2): ruptura homolítica del trióxido, formación de un radical quinol y un radical superóxido para luego formar una quinona y liberación de metanol. Camino (B_3): ruptura heterolítica y formación de los mismos productos que en la ozonólisis (Ragnar 2000).

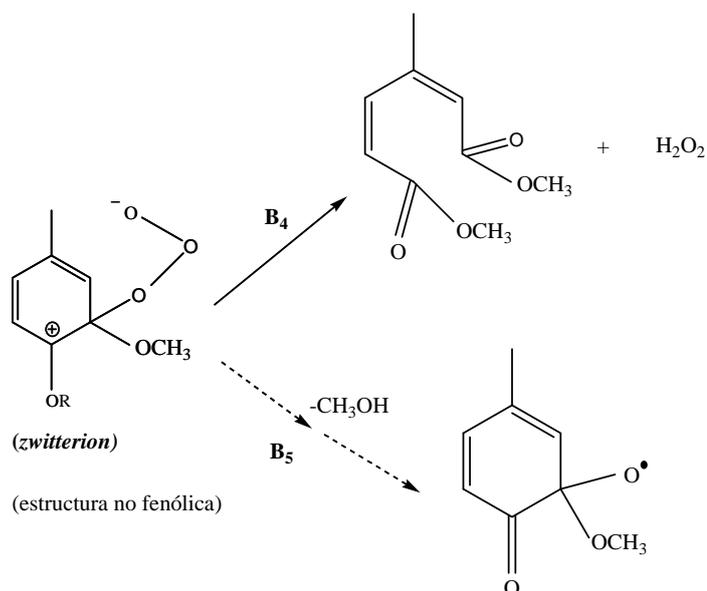


Figura 6.4. Mecanismos de reacción posibles a partir del *zwitterion* proveniente de estructuras no fenólicas (Ragnar 2000). Camino (B_4): ozonólisis heterolítica. Camino (B_5): en medio alcalino, puede ocurrir un ataque nucleofílico.

La reacción del ozono hacia la lignina es más eficiente que el oxígeno, sin embargo es menos selectiva debido a la generación de radicales hidroxilos (Gierer 1997).

Por otro lado, Chirat y Lachenal (1997) encontraron que la presencia de lignina en la pulpa retarda la degradación de la celulosa por parte de los radicales hidroxilos.

Es de esperar entonces, que el alto contenido de lignina de las pulpas utilizadas en esta Tesis (número *kappa* 70-90) preserve al menos parcialmente a los carbohidratos del ataque de los radicales hidroxilos y otros radicales generados durante el tratamiento con ozono.

Por otro lado, debido a su alta velocidad de reacción con los componentes de las fibras, el ozono produce efectos topoquímicos. Wang y col. (2000) midieron la lignina residual en una pulpa *kraft* de número *kappa* 25 luego de tratarla con 0,65 % de ozono y a alta consistencia de pulpa. A través de medidas con STEM-EDXA (*transmission electron microscope* de la lignina residual bromada y utilizando el analizador EDXA) encontraron que el ozono reacciona más rápidamente con las capas más externas (P+S₁) y S₃ respecto a la capa S₂, posiblemente debido a limitaciones de transferencia de masa.

Gierer (1997) encontró que el oxígeno y el peróxido de hidrógeno no atacan los ácidos hexenurónicos, pero estas estructuras sí son susceptibles a ataques electrofílicos por parte del ozono.

De todo lo expuesto se concluye que, trabajando a pH ácido y controlando los iones metálicos presentes en el medio, se puede minimizar la generación de radicales hidroxilos y aumentar la selectividad del ozono hacia la lignina. Estas condiciones son las que se utilizaron en esta Tesis.

Además, teniendo en cuenta los mecanismos de reacción posibles entre el ozono y modelos de lignina, se puede esperar que tanto la delignificación como la oxidación de la lignina, principalmente la superficial, contribuyan a mejorar el enlace entre las fibras y consecuentemente mejorar las propiedades de resistencia del papel reciclado. Si es así, un efecto beneficioso puede observarse a bajos niveles de aplicación de ozono.

PARTE A

TRATAMIENTO DE PULPA COMPLETA



En esta Parte A, se estudió el efecto del ozono sobre una pulpa kraft no blanqueada de fibra larga reciclada completa. Los tratamientos se realizaron a media consistencia de pulpa (15%). Se evaluaron sus propiedades físicas y químicas y se determinó la capacidad de enlace de las fibras utilizando los conceptos del modelo de Page.

6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

6.2.1. Diseño experimental

Las Tablas 6.1 y 6.2 muestran el diseño experimental unifactorial utilizado, la identificación de los tratamientos y las variables de respuesta estudiadas.

Tabla 6.1. Diseño experimental unifactorial.

| Factor | Niveles del factor (% Ozono / g pulpa seca) | IDENTIFICACIÓN |
|-----------------------|--|------------------|
| Tratamiento con Ozono | 0 | Z ₀ |
| | 0,2 | Z _{0,2} |
| | 0,4 | Z _{0,4} |
| | 0,8 | Z _{0,8} |

Tabla 6.2. Variables de respuesta estudiadas

| | |
|--|--|
| En la pulpa completa | Grupos ácidos superficiales Lignina Klason y soluble en medio ácido Drenabilidad WRV |
| En las hojas de ensayo de pulpa completa | Número kappa Resistencia a la tracción Resistencia a la compresión de columna corta SCT Densidad aparente Resistencia al aplastamiento de onda CMT RBA (utilizando ecuación de Page) ^a (determinadas pulpas) |

^a Para esta determinación se utilizaron hojas de ensayo de 60g/m² para el resto de los ensayos se utilizaron hojas de gramaje 130 g/m²

Se eligió un rango de cargas de ozono bajo de manera de minimizar la degradación de carbohidratos y además analizar niveles económicamente factibles.

Excepto la metodología para la determinación de RBA que se detallan a continuación, las restantes se encuentran descriptas en el Capítulo 3 de esta Tesis.

6.2.2. Preparación de la pulpa de partida y tratamiento con ozono

La preparación de la pulpa de partida y los tratamientos con ozono a media consistencia (15%) se realizaron en el IPST (*Institute of Paper Science and Technology*, Atlanta, EEUU).

En forma breve, se partió de un papel tapa *kraft* de fibra larga no blanqueado (número *kappa* 63,1) obtenido a partir de 100% fibra virgen y suministrado por “Papel Misionero S.A.” (Argentina). Se humectó y desintegró en un *pulper Lamort* de 25 L. La pulpa obtenida (drenabilidad 460 mL CSF) se trató con ácido sulfúrico (pH 2,0 - 45 min.), se lavó hasta pH 4,0, se centrifugó y se almacenó en refrigerador hasta su uso.

Los tratamientos con ozono se realizaron en un reactor CRS (*Reactor Engineering AB*, Suecia) que trabaja bajo condiciones de mezclado con alto esfuerzo de corte (1500 rpm). Este reactor permite la adición rápida de la carga de ozono-oxígeno presurizada (0,03-0,035 MPa). El ozono se consumió totalmente en todos los casos. El tratamiento control fue la pulpa sin tratar.

El resumen de las condiciones de los tratamientos se detalla a continuación:

- Carga de ozono: 0 %; 0,2 %; 0,4 %; 0,8 % sobre pulpa seca
- Consistencia de la pulpa: 15 %
- pH: 3,0 (utilizando ácido sulfúrico)
- Temperatura ambiente (25°C)

6.2.3. Preparación de hojas de laboratorio para aplicar la ecuación de Page

La pulpa control y la pulpa tratada con 0,8% de ozono se clasificaron en equipo *Bauer McNett* y sólo se recolectaron las fracciones fibrosas R₃₀. Estas fracciones se lavaron con ácido y se llevaron a la forma calcio como se explica en el Capítulo 3. Luego se formaron las hojas de laboratorio de 60 g / m².

Se usaron 5 presiones distintas para el prensado en húmedo. Los niveles de presión usados variaron desde 0,1 MPa hasta 10 MPa en progresión geométrica (0,1; 0,3; 1,0; 3,2; 9,6 MPa). Para las presiones 3,2 y 9,6 MPa (7,0 y 21,0 T de carga) se utilizó un Dinamómetro Hidráulico de 50 T de capacidad (**Figura 6.5**). Finalmente las hojas se secaron bajo restricción y en condiciones

estándares de temperatura y humedad. Se determinó el índice de tracción, la densidad aparente y el coeficiente de dispersión de luz a 681 nm.



Figura 6.5. Prensado de las hojas de laboratorio en el Dinamómetro Hidráulico *Franck* de 50 T de capacidad ubicado en la Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería Química.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Número kappa

Del análisis de variancia para los resultados obtenidos del número *kappa*, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ($p=0,0011$).

La **Tabla 6.3** muestra que esta propiedad se redujo un 13,5% desde 63,1 hasta 54,7 por efecto de este tratamiento cuando se aplicó la máxima carga de ozono.

Es importante tener en cuenta que parte de la reducción en el número *kappa* puede deberse a la pérdida de ácidos hexenurónicos que consumen reactivo en el ensayo de número *kappa* y son fácilmente atacables por el ozono.

Sin embargo, Gellestedt y Li (1996) encontraron que no más de 1 a 3 unidades de número *kappa* en una pulpa kraft de coníferas se deben a los ácidos hexenurónicos y por lo tanto, la reducción en el número *kappa* aquí encontrada es asignable principalmente a la delignificación.

Tabla 6.3. Test de rangos múltiples de Duncan para el número *kappa*

| Factor: Tratamiento con ozono | Media | Grupos homogéneos¹ |
|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| 0,8 | 54,7 | X |
| 0,4 | 60,2 | X |
| 0,2 | 61,6 | XX |
| 0 | 63,1 | X |

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

6.3.2. Lignina Klason y lignina soluble en ácido

La **Tabla 6.4** muestra que el contenido de lignina insoluble (Klason) en medio ácido disminuyó significativamente por acción del ozono, indicando que este tratamiento delignifica las pulpas. Este comportamiento es contrario al observado por acción del tratamiento enzimático en el cual el contenido de lignina insoluble se mantiene constante.

Así se puede decir que la disminución en el N° *kappa* se debe a la delignificación de las pulpas por el tratamiento con ozono.

Tabla 6.4. Contenido de lignina Klason y lignina soluble antes y después del tratamiento con 0,8% de ozono expresado en porcentaje sobre la pulpa original.

| Propiedad evaluada | Z_0 | $Z_{0,8}$ | Nivel de significancia (p) |
|---|---------------|---------------|----------------------------|
| Lignina Klason (% / pulpa original) | 8,27 (s=0,16) | 6,76 (s=0,03) | 0,0057 |
| Lignina soluble (%/pulpa original) | 0,37 (s=0,01) | 0,41 (s=0,01) | 0,0481 |
| Lignina total (%/pulpa original) | 8,64 (s=0,16) | 7,17 (s=0,03) | 0,0060 |

6.3.3. Grupos ácidos superficiales

Sobre las fracciones R_{30} y las fracciones (-30/+100) de la pulpa original (Z_0) y la pulpa tratada con 0,8% de ozono ($Z_{0,8}$) se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales utilizando el método de adsorción de polielectrolitos. Las isotermas de adsorción obtenidas (**Figuras 6.6 - 6.9**) se ajustaron con la ecuación propuesta en el Capítulo 4 (ecuación 4.20).

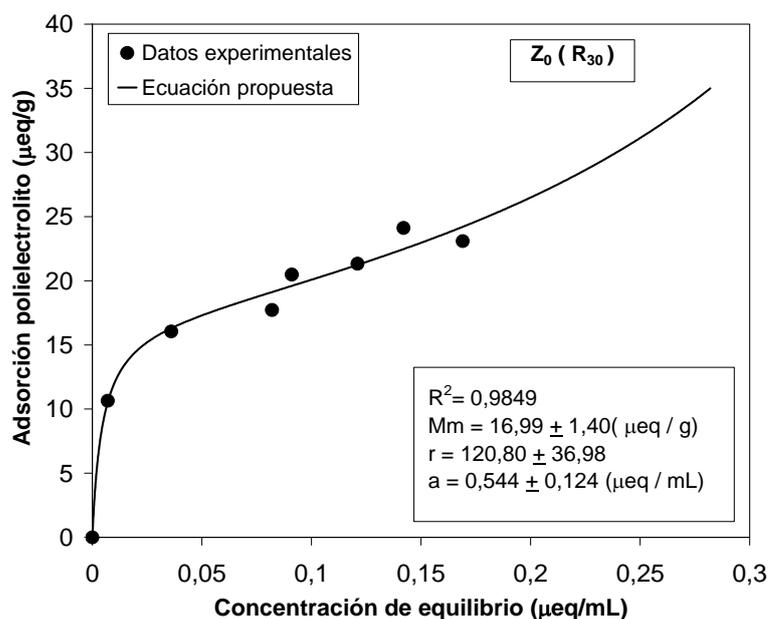


Figura 6.6. Isotherma de adsorción de la fracción fibrosa (R_{30}) de la pulpa original Z_0 . Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

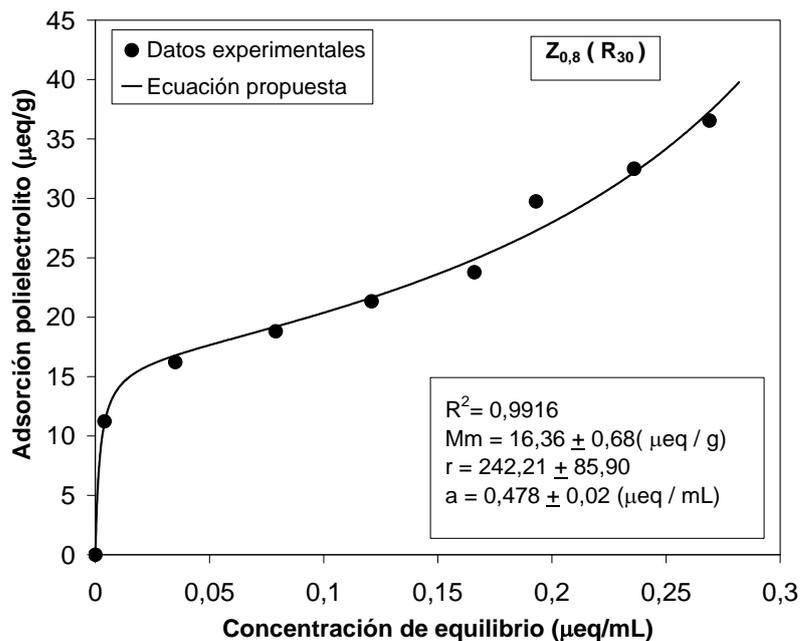


Figura 6.7. Isotherma de adsorción de la fracción fibrosa (R_{30}) de la pulpa tratada con 0,8% de ozono $Z_{0,8}$. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

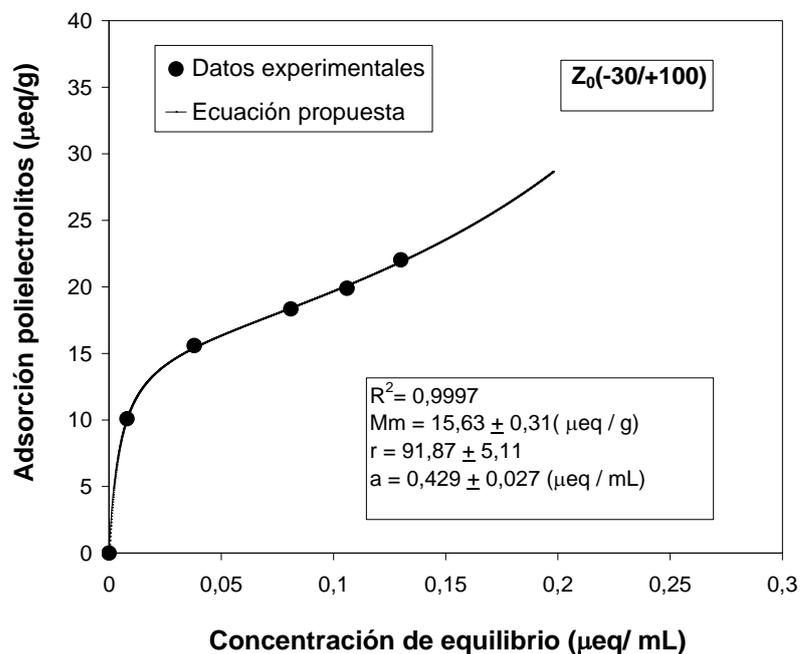


Figura 6.8. Isotherma de adsorción de las fracciones medias (-30/+100) de la pulpa sin tratar Z_0 . Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

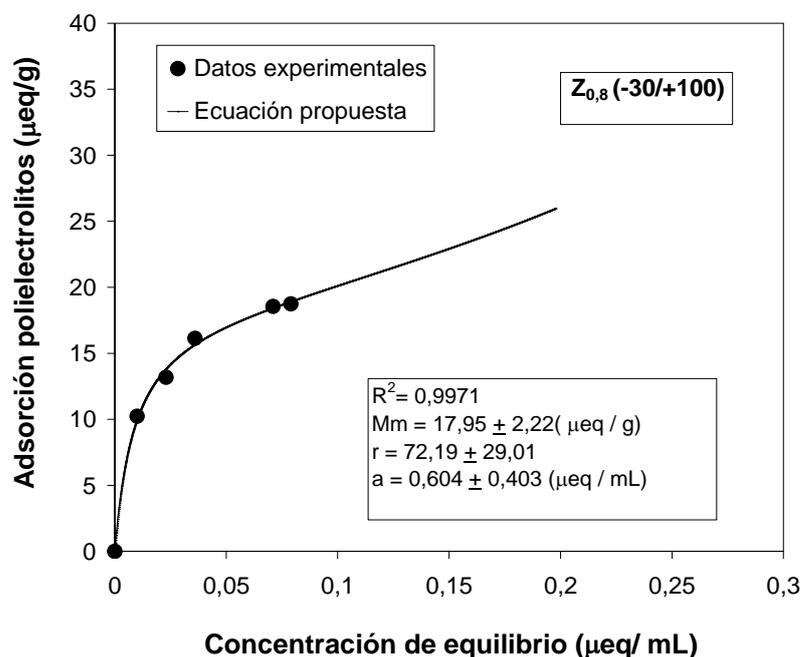


Figura 6.9. Isotherma de adsorción de las fracciones medias (-30/+100) de la pulpa $Z_{0,8}$. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

La **Tabla 6.5** muestra los parámetros obtenidos correspondientes al modelo de adsorción que considera la cantidad de polímero estequiométricamente y parcialmente adsorbido. Se observa que no hubo diferencias significativas en el contenido de grupos ácidos superficiales por acción del ozono y utilizando el método de adsorción de polielectrolitos, posiblemente debido a que la lignina oxidada se solubilizó.

Otra causa puede ser que el aumento en el contenido de grupos ácidos por oxidación de la lignina se compense con la disminución de los grupos ácidos de las hemicelulosas provenientes de los ácidos hexenurónicos.

Al igual que lo observado en la sección 4.7.2.2 del Capítulo 4, el parámetro "r" sugiere mayor afinidad de la superficie de las fibras (fracción R_{30}) a los polielectrolitos cuando se aplicó 0,8% de ozono sobre las fibras celulósicas.

Tabla 6.5. Parámetros de la ecuación para determinar la carga superficial de la pulpa control y las pulpas tratadas con ozono y el parámetro "r".

| Identificación pulpa | Mm ($\mu\text{eq/g}$) | r | A ($\mu\text{eq/ mL}$) | R ² |
|-----------------------------|----------------------------|---------------|-----------------------------|----------------|
| Z ₀ (R30) | 16,99 ± 1,44 | 120,80 ± 1,40 | 0,544 ± 0,124 | 0,9849 |
| Z _{0,8} (R30) | 16,36 ± 0,68 | 242,21 ± 85,9 | 0,478 ± 0,020 | 0,9916 |
| Z ₀ (-30/+100) | 15,63 ± 0,31 | 91,87 ± 5,11 | 0,429 ± 0,027 | 0,9997 |
| Z _{0,8} (-30/+100) | 17,95 ± 2,22 | 72,19 ± 29,01 | 0,604 ± 0,403 | 0,9971 |

El \pm corresponde a la desviación estándar de cada parámetro.

6.3.4. Valor de retención de agua porcentual

Sobre las fracciones R₃₀ de la pulpa original (Z₀) y la pulpa tratada con 0,8% de ozono (Z_{0,8}) se determinó la capacidad de absorción de agua. Se encontró que existe diferencia significativa ($p=0,0000$). La **Tabla 6.6** muestra los resultados. Se observa que esta propiedad aumentó un 6 % por acción de la máxima carga de ozono.

Tabla 6.6. Resultados WRV (g agua / 100 g pulpa)

| | |
|------------------|----------------|
| Z ₀ | 129,0 (s= 0,1) |
| Z _{0,8} | 136,7 (s= 0,4) |

Este aumento en WRV puede deberse a que por delignificación, los carbohidratos quedaron más expuestos para absorber agua.

6.3.5. Drenabilidad

Del análisis de variancia para los resultados obtenidos de la drenabilidad, se encontró que existe diferencia significativa ($p=0,0121$).

La **Tabla 6.7** muestra que la drenabilidad fue afectada negativamente por la ozonización. Se redujo 15 % por acción de la máxima carga de ozono.

Este resultado coincide con el encontrado por Long y Hsieh (1998) luego de la aplicación de cargas menores a 1% de ozono sobre pulpa reciclada de papel de diario, pero resulta

contradictorio con el efecto nulo mostrado en los resultados de Chen (1998) y Abadie-Maumert y Soteland (1985) sobre esta propiedad.

Tabla 6.7. Test de rangos múltiples de Duncan para la drenabilidad

| Factor: Tratamiento con ozono | Media | Grupos homogéneos¹ |
|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| 0,8 | 425 | X |
| 0,4 | 455 | X |
| 0 | 460 | X |
| 0,2 | 470 | X |

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

6.3.6. Propiedades físico-mecánicas del papel

6.3.6.1. Índice de tracción y CMT

Del análisis de variancia para los resultados de índice de tracción y CMT se encontró que existen diferencias significativas ($p=0,0175$ y $p= 0,0060$ respectivamente).

Las **Tablas 6.8** y **6.9** así como la **Figura 6.10** muestran los cambios en la resistencia a la tracción y en la resistencia al aplastamiento de onda por acción del ozono. Se observa que la máxima carga de ozono (0,8%) produjo un aumento significativo en ambas propiedades mecánicas. El tratamiento con 0,4% de ozono sólo produjo aumento en la resistencia al aplastamiento de onda.

Para la mayor carga de ozono (0,8%), el índice de tracción aumentó 12% y la resistencia al aplastamiento de onda 16%.

Tabla 6.8. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la tracción

| Factor: Tratamiento con ozono | Media | Grupos homogéneos¹ |
|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| 0 | 44,6 | X |
| 0,2 | 45,8 | X |
| 0,4 | 46 | X |
| 0,8 | 50,2 | X |

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

Tabla 6.9. Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda

| Factor: Tratamiento con ozono | Media | Grupos homogéneos¹ |
|--|--------------|--------------------------------------|
| 0 | 143,1 | X |
| 0,2 | 148,0 | XX |
| 0,4 | 159,2 | XX |
| 0,8 | 166,0 | X |

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

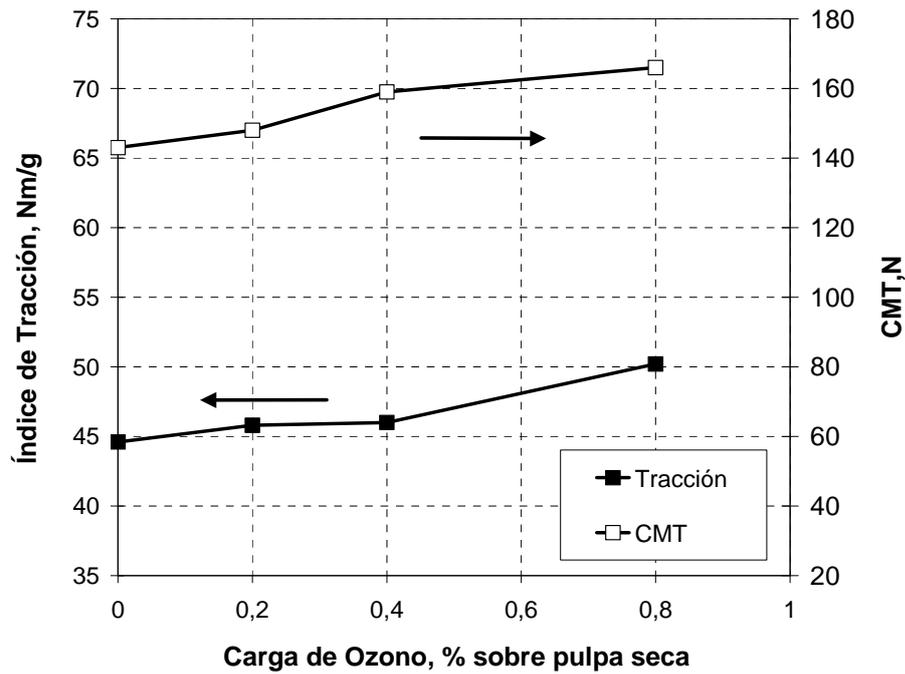


Figura 6.10. Índice de tracción y resistencia al aplastamiento de onda en función de las distintas cargas de ozono.

6.3.6.2. Resistencia SCT y CMT en función de la densidad aparente

La **Figura 6.11** muestra que a mayor carga de ozono, mayor densidad de la hoja y mayor resistencia al aplastamiento de onda. Sin embargo, no se observaron cambios significativos en la resistencia a la compresión de columna corta ($p=0,0934$).

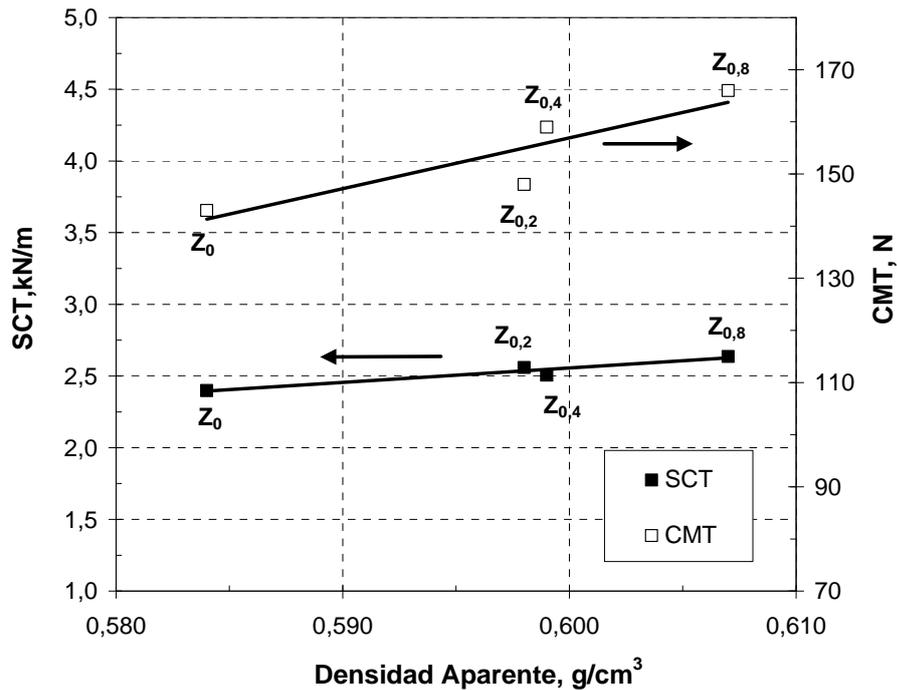


Figura 6.11. Compresión de columna corta y resistencia al aplastamiento de onda en función de la densidad para los distintos niveles del factor carga de ozono.

6.3.7. Determinación de la capacidad de enlace de las fibras

La capacidad de enlace de las fibras se analizó sobre la fracción R_{30} de las pulpas original (Z_0) y tratada con 0,8% de ozono ($Z_{0,8}$) utilizando el modelo de Page (1969) para la resistencia a la tracción. Los fundamentos de este modelo se encuentran detallados en la sección 3.3.8. del Capítulo 3. La ecuación 3.12 se muestra nuevamente:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{1}{(b/k)RBA} \quad (6.2)$$

Donde: $k = \frac{12c}{PL} \quad (6.3) \quad \text{y} \quad RBA = \frac{S_o - S}{S_o} \quad (6.4)$

T : Índice de tracción

Z : Índice de tracción zero-span

c : *Coarseness* de la fibra.

b : Resistencia de enlace al corte por unidad de área unida.

b/k: proporcional a la resistencia específica de enlace

P : Perímetro de la fibra

L : Longitud de la fibra

RBA: área relativa unida

S y S_o : Coeficientes de dispersión de luz de la hoja y de la hoja no unida, respectivamente

De acuerdo con Gurnagul y col. (2001), la longitud de las fibras y principalmente el índice de curvado (factor estructural de las fibras que afecta el módulo elástico) deberían ser constantes para obtener resultados comparables. Además, si la resistencia zero-span es constante, los cambios en la resistencia a la tracción pueden ser atribuidos a cambios en el enlace de las fibras.

En este trabajo se determinaron los índices de tracción zero-span para la pulpa control (Z_0) y la pulpa tratada con 0,8% de ozono ($Z_{0,8}$). Los resultados obtenidos fueron 133 y 137 Nm/g respectivamente, lo que implica que no hubo diferencia significativa en esta propiedad (considerando que el error en la determinación siempre está alrededor de 7-9 Nm/g).

La **Figura 6.12** muestra la resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz obtenida para la pulpa original (Z_0) y la pulpa tratada con 0,8 % de ozono ($Z_{0,8}$) para las cinco presiones usadas en el prensado en húmedo de las hojas. Los puntos experimentales fueron unidos a través de una línea de tendencia no lineal. Se observa que el índice de tracción siempre resultó mayor para la pulpa tratada con ozono. Por otro lado, se observa que de esta gráfica resulta difícil estimar el coeficiente de dispersión de luz de la hoja no unida (S_o) por extrapolación de la relación no lineal hacia el cero de índice de tracción.

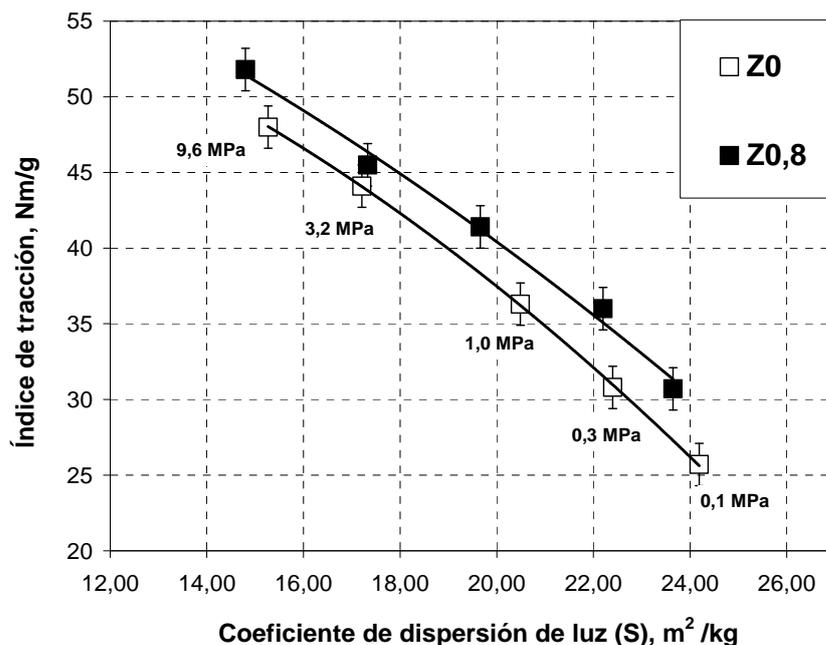


Figura 6.12. Resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa (indicado en la zona inferior de la gráfica) y para los dos niveles del factor carga de ozono (0% Ozono (Z_0) y 0,8% ozono ($Z_{0,8}$) sobre pulpa seca. Se indica el intervalo de confianza de la media del ensayo para un nivel de 95%.

Gurnagul y col. (2001) expresaron la ecuación (6.2) de la siguiente forma:

$$\left[\frac{1}{T} - \frac{9}{8Z} \right]^{-1} = \frac{b}{k} - \left[\frac{b}{kS_0} \right] S \quad (6.5)$$

donde,

$$\left[\frac{1}{T} - \frac{9}{8Z} \right]^{-1} = \text{índice de resistencia de enlace de Page}$$

$$\frac{b}{k} = \text{proporcional a la resistencia de enlace específico}$$

Z = Índice de tracción zero-span

La **Figura 6.13** muestra el denominador “índice de resistencia de enlace de Page” en función del coeficiente de dispersión de luz para la pulpa original (Z_0) y la tratada con 0,8 % de ozono ($Z_{0,8}$). Se observa un excelente ajuste para la relación lineal que establece la ecuación (6.5).

De la extrapolación de la recta hasta la intersección con el eje “x”, que correspondería al cero en el índice de resistencia de enlace se puede estimar el S_0 de una manera más exacta.

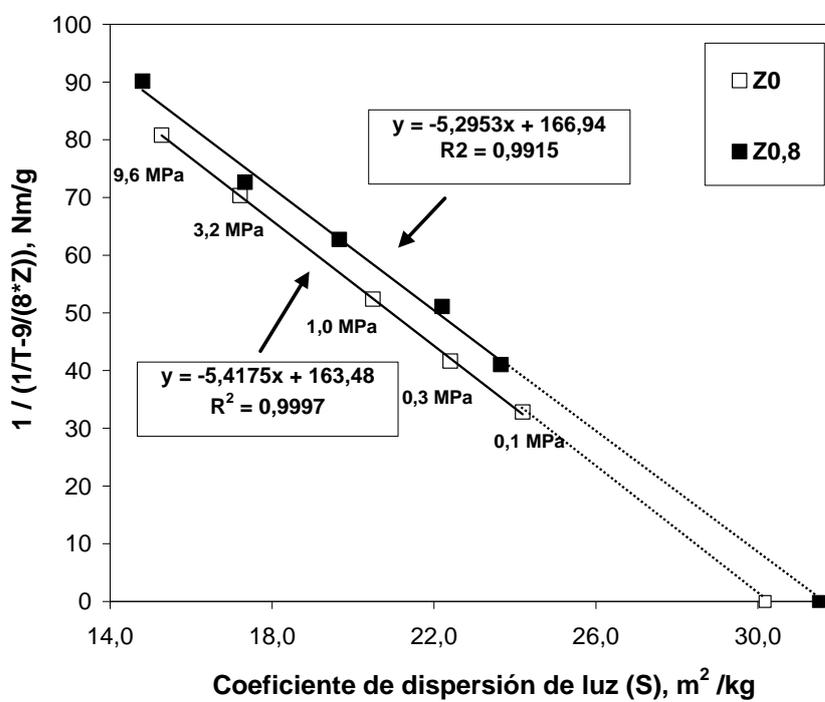


Figura 6.13. Índice de resistencia de enlace de Page en función del coeficiente de dispersión de luz para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control (Z_0) y la pulpa tratada con 0,8% ozono ($Z_{0,8}$). Se indican además las regresiones lineales obtenidas con sus respectivos coeficientes de determinación.

La **Tabla 6.10** muestra que la resistencia de enlace específico (b/k) resultó similar, sólo un 2,0 % mayor para la pulpa tratada con ozono.

Con los valores de S_0 , puede calcularse RBA (área relativa unida) para cada presión. La **Figura 6.14** muestra que el RBA de la pulpa tratada con ozono siempre resultó claramente mayor al de la pulpa control. Bajo la presión estándar (0,34 MPa) el aumento fue de 22%.

Tabla 6.10. Ordenada al origen, pendiente y valor calculado de S_0

| Pulpa | Ordenada (b/k) | Pendiente (b/k) / S_0 | S_0 |
|-----------|----------------|-------------------------|-------|
| Z_0 | 163,4 | 5,42 | 30,2 |
| $Z_{0,8}$ | 166,9 | 5,30 | 31,5 |

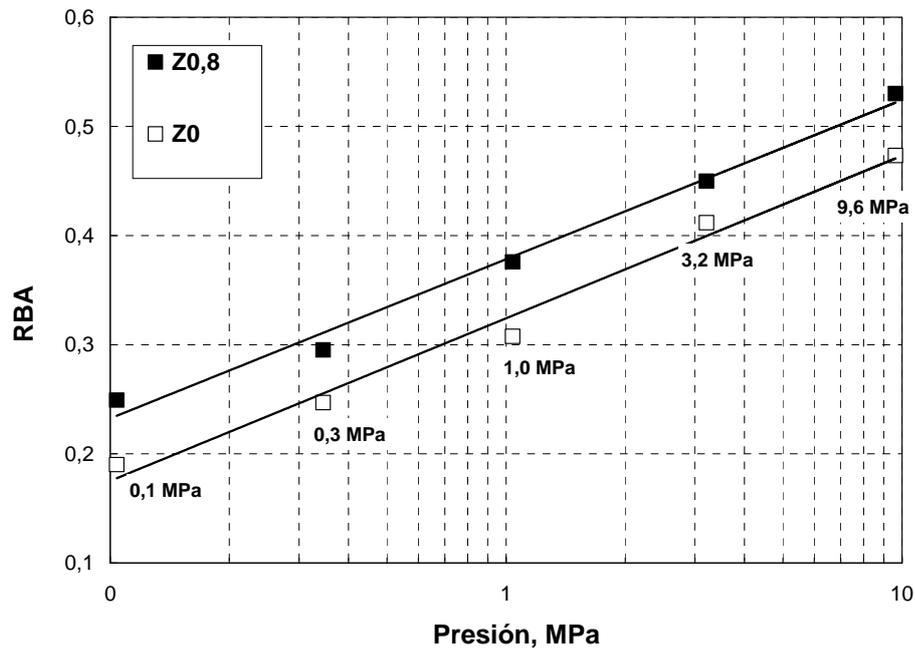


Figura 6.14. Área relativa unida de las pulpas en función de la presión de prensado para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa (indicado en la zona inferior de la gráfica) para la pulpa control (Z_0) y la pulpa tratada con 0,8% ozono ($Z_{0,8}$).

De esta manera, la resistencia del enlace expresada en la ecuación (6.6) aumentó un 22% por acción del ozono a la presión estándar (0,34 MPa) principalmente debido a cambios en la conformabilidad de las fibras (RBA).

$$\left(\frac{1}{(b/k) \cdot RBA} \right)^{-1} = \text{resistencia del enlace} \quad (6.6)$$

Por otro lado, y en coincidencia con lo que se concluyó a partir del modelo de Page, a mayor densificación de las hojas por prensado, mayor resistencia al aplastamiento de onda, indicando la importancia del nivel de enlace interfibrilar para esta propiedad (**Figura 6.15**).

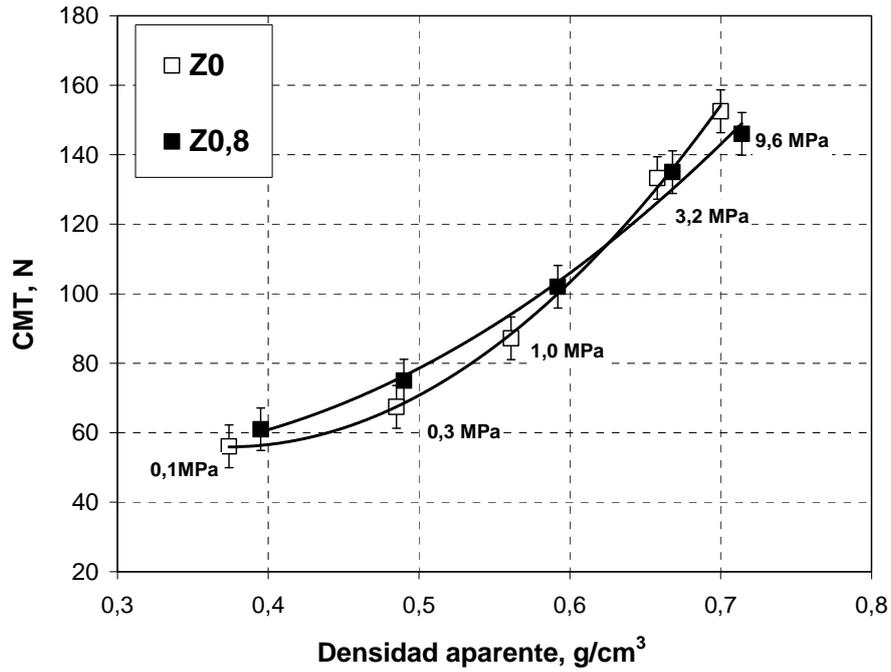


Figura 6.15. Resistencia al aplastamiento de onda en función de la densidad aparente (fracciones R30) para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control (Z_0) y la pulpa tratada con 0,8% ozono ($Z_{0,8}$). Se indica el intervalo de confianza de la media del ensayo para un nivel de 95%.

6.4. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE A

El tratamiento con ozono sobre una pulpa completa *kraft* de fibra larga no blanqueada obtenida a partir de papel tapa reciclado aumentó claramente la resistencia a la tracción y al aplastamiento de onda (CMT).

La capacidad de enlace de las fibras aumentó principalmente debido a cambios en su conformabilidad.

La densificación por prensado de la hoja de fibras mejoró claramente el valor de CMT, confirmando la importancia del nivel del enlace interfibrilar para esta propiedad.

El efecto químico del ozono se refleja en la reducción del número *kappa* y en la disminución del contenido de lignina ácido insoluble, no encontrándose cambios en la carga superficial de las fibras utilizando el método de adsorción de polielectrolitos posiblemente debido a que la lignina oxidada se solubilizó.

PARTE B

TRATAMIENTO DE PULPA SIN FINOS



En esta Parte B, se analiza el efecto del ozono sobre la fracción fibrosa de una pulpa kraft no blanqueada de fibra larga reciclada. Se aplicó un diseño experimental unifactorial con dos niveles del factor carga de ozono. Se evaluaron las propiedades químicas y físicas de la pulpa. Los resultados se trataron estadísticamente utilizando el modelo de análisis de variancia de efectos fijos de clasificación en un sentido. También se determinó la capacidad de enlace de las fibras utilizando el modelo de Page.

6.5. MATERIALES Y MÉTODOS

6.5.1. Preparación de la pulpa de partida.

Se partió del mismo papel tapa marrón (número *kappa*: 91,6) que el utilizado en la Parte B del Capítulo 5. Se prepararon hojas de 470 g/m² siguiendo el esquema de trabajo que se muestra en la **Figura 5.22** del Capítulo 5.

6.5.1.1. Acondicionamiento de la pulpa

Inicialmente se rehumectaron las hojas de laboratorio de 470 g/m², obteniéndose una pulpa con dos ciclos: uno industrial y otro realizado en el laboratorio a 105°C. Luego se intercambié a su forma ácida de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.1.1. La pulpa a pH 4,5 se almacenó a 4°C hasta su uso. Las propiedades papeleras de esta fracción fibrosa R₃₀ (Pulpa U) se muestran en la **Tabla 6.11**.

Tabla 6.11. Propiedades físicas de la Pulpa U

| | |
|---------------------------|-------------------------|
| Resistencia a la tracción | 21,9 Nm/g |
| Resistencia zero-span | 133 Nm/g |
| Densidad aparente | 0,444 g/cm ³ |
| Grupos ácidos totales | 74,7 µeq/g pulpa seca |

6.5.2. Producción de ozono

6.5.2.1. Equipo de producción de ozono

La generación de ozono se realizó en un ozonizador como se esquematiza en las **Figuras 6.16 y 6.17**.

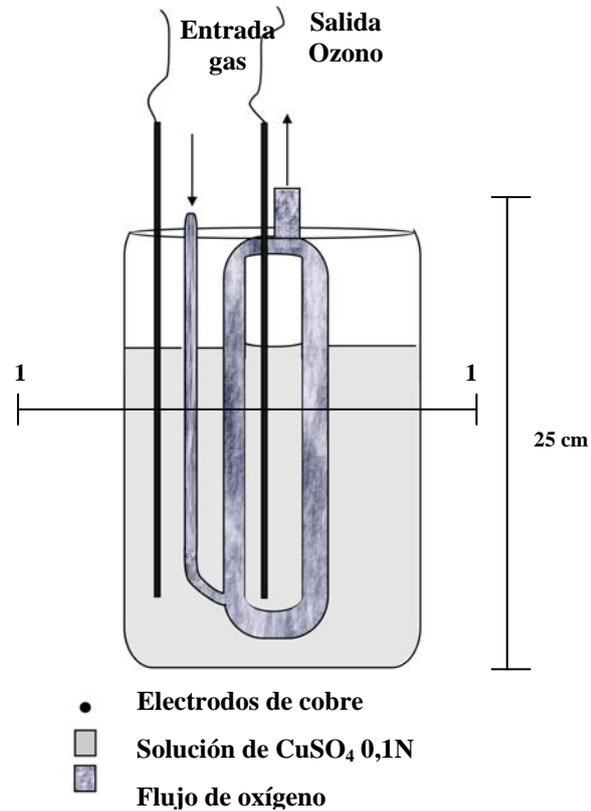


Figura 6.16. Vista lateral de uno de los dos dispositivos que se conectan en serie (respecto al flujo de gases) y que constituyen el generador de ozono. A los electrodos de cobre se le aplica un voltaje de 15.000 volts que produce una descarga eléctrica en la corriente de oxígeno, generándose ozono.

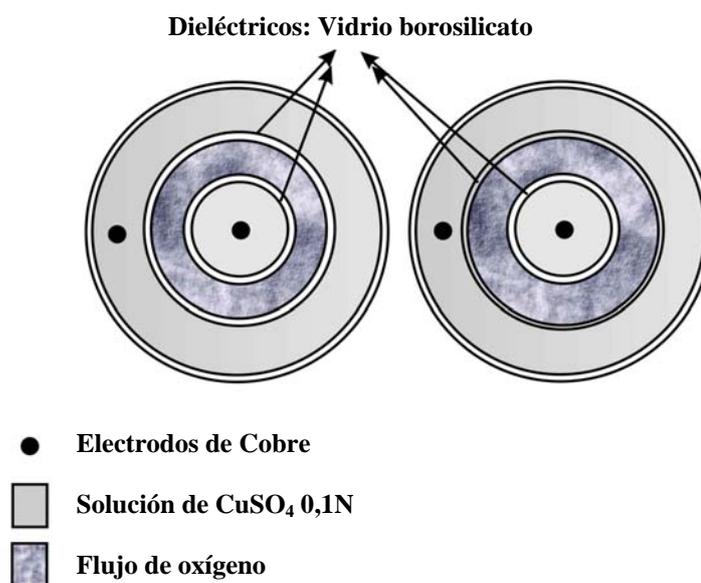


Figura 6.17. Corte 1-1 de dos dispositivos como el mostrado en la **Figura 6.16** conectados en serie (respecto al flujo del gas). El oxígeno fluye entre dos tubos de vidrio borosilicato concéntricos.

El equipo fue diseñado de acuerdo a Le y Sahgal (1989). Éste consta de dos tubos en serie (respecto al flujo de gases), donde cada uno está constituido por dos tubos de vidrio borosilicato concéntricos que actúan como dieléctricos. Entre ellos, existe un espacio de 2,5 mm por donde fluye el oxígeno (zona anular central). En cada tubo se coloca una solución de sulfato de cobre 0,1N y un electrodo de cobre. Cuando se aplica a los electrodos un voltaje de 15.000 volts de tensión alterna, se genera una diferencia de potencial entre estas soluciones y se produce una descarga eléctrica entre los dieléctricos por donde fluye el oxígeno. Esta descarga es la necesaria para generar el ozono.

Este generador produce ozono a una concentración de 2,5% de O₃ en O₂ en un caudal volumétrico de 75 mL gas/min.

6.5.2.2. Determinación de la concentración de ozono

La concentración de ozono a la entrada y a la salida del reactor se determinó a partir de su absorbancia a 235,5 nm (longitud de onda de máxima absorbancia del ozono) en forma similar a Chapman y col. (1999). Un volumen de gas tomado con una jeringa se forzó a pasar por una celda

de flujo de cuarzo de 1,0 mm de camino óptico. Las condiciones siempre fueron de presión atmosférica y temperatura ambiente.

Se utilizó una curva de calibrado de Absorbancia vs. (g ozono / volumen de gas).

También se determinó la concentración de ozono utilizando el método iodimétrico estándar como fue empleado por Widsten (2004): Se burbujeó durante 1 min el ozono en un erlenmeyer conteniendo 50 mL de IK 0,1N, 6 mL de HCl 1N y agua destilada. Luego se tituló con tiosulfato de sodio 0,1N y se utilizó una solución de almidón como indicador.

Los cálculos para obtener la producción de ozono (caudal másico) se muestran en la ecuación (6.7), donde 1,44 es el factor de conversión de unidades.

$$Q_m = \frac{1,44 \cdot V_{Na_2S_2O_3} (mL) \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{tiempo(min)} \quad (6.7)$$

Q_m : caudal másico (g/min)

V : mL de tiosulfato de sodio valorado consumidos en la titulación

N : Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio (meq/mL)

Chapman y col. (1999) encontraron una aceptable coincidencia entre los resultados obtenidos por el método iodimétrico y el método UV.

6.5.3. Diseño experimental

La **Tabla 6.12** muestra el diseño experimental unifactorial utilizado para evaluar el efecto del ozono sobre las fibras no blanqueadas recicladas. También se muestra cómo se identificaron los tratamientos y la cantidad de réplicas realizadas para cada carga de ozono. La **Tabla 6.13** muestra las variables de respuesta estudiadas.

Tabla 6.12. Diseño experimental unifactorial.

| Factor | Niveles del factor | IDENTIFICACIÓN | N° de réplicas para cada carga de ozono |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------|--|
| Tratamiento con Ozono | 0 % Ozono / g pulpa seca | C | 2 |
| | 0,3 % Ozono / g pulpa seca | O | 2 |

Tabla 6.13. Variables de respuesta estudiadas

| | |
|--|--|
| En la pulpa sin finos (R_{30}) | Grupos ácidos totales WRV |
| En los licores de los tratamientos | Demanda Química de Oxígeno |
| En las hojas de ensayo de pulpa sin finos (R_{30}) | Número <i>kappa</i> Coeficiente de absorción de luz (k) Coeficiente de dispersión (s) Resistencia a la tracción Densidad aparente Resistencia a la compresión SCT |

6.5.4. Tratamiento con ozono a baja consistencia

Los tratamientos con ozono se llevaron a cabo a baja consistencia de pulpa y a 30°C utilizando el reactor que se muestra en la **Figura 6.18** y bajo agitación a 400 rpm.



Figura 6.18. Reactor de 3 L utilizado para llevar a cabo el tratamiento con ozono.

El ozono se burbujeó en la zona de agitación de manera de asegurar la correcta dispersión de las burbujas. El caudal durante el tratamiento fue de 75 mL /min.

Inicialmente se colocaron en el reactor 20 g secos de la pulpa al 3% de consistencia y se acidificó con ácido sulfúrico hasta pH 3,0. Se dejó en esas condiciones durante 15 min. Luego se ajustó nuevamente el pH a 3,0 y se diluyó hasta consistencia 2% con solución de ácido sulfúrico a pH 3,0. La conductividad final fue 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Luego se colocó la pulpa en un baño termostatzado a $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

En base a los datos de caudal de gas y concentración de ozono, se determinó el tiempo necesario de burbujeo de ozono para que la alimentación sea de 1% de ozono / pulpa seca (6.8), previendo que no toda la carga se consume por reacción.

Cálculos:

$$tiempo(\text{min})_{\text{alimentación}} = \frac{1gO_3}{100g_{\text{pulpa}}} \cdot 20g_{\text{pulpa}} \cdot \frac{1}{Qm_{(g/h)}} \cdot 60_{(\text{min/h})} \quad (6.8)$$

El tiempo resultante fue de aproximadamente 50 min. Cada 5 min se determinó la concentración de ozono a la entrada y a la salida del reactor.

Finalizado el tratamiento con ozono se filtró la pulpa, se lavó con 4 L de agua destilada, se espesó por centrifugación y se almacenó a 4°C .

Los tratamientos control se realizaron de la misma manera y bajo las mismas condiciones que el tratamiento con ozono pero sólo se burbujeó oxígeno a igual caudal.

A continuación se resume las condiciones generales del tratamiento con ozono:

- Consistencia de pulpa = 2%
- Temperatura = $30 \pm 1^\circ\text{C}$
- Duración del tratamiento = 50 min
- pH = 3,0
- Burbujeo de ozono a un caudal 75 mL/min
- Lavado final con 4 L de agua destilada

6.5.5. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos del diseño experimental se utilizó el programa Statgraphics *plus* 5.1.

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

6.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.6.1. Consumo de ozono

Suponiendo mezcla perfecta para el cálculo del consumo de ozono por reacción (R) se utilizó el siguiente balance de masa integral:

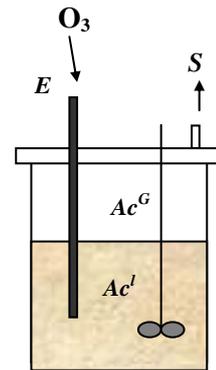
$$\Rightarrow \boxed{R = (E - S) - Ac^G - Ac^L} \quad (6.9)$$

$$E = \int_{t_0}^{t_f} Qm_E dt \quad (6.10)$$

$$S = \int_{t_0}^{t_f} Qm_S dt \quad (6.11)$$

$$Ac^G = V^G \cdot Qm_f / Q_v \quad (6.12)$$

$$Ac^L = V^L \cdot S_{O_3}^{30^\circ C} \quad (6.13)$$



$$\boxed{R = \int_{t_0}^{t_f} (Qm_E - Qm_S) \cdot dt - V^G \cdot Qm_f / Q_v - V^L \cdot S_{O_3}^{30^\circ C}} \quad (6.14)$$

donde:

E : Masa de ozono que ingresa al reactor y que coincide con la masa producida en el ozonizador.

S : Masa de ozono que sale del reactor

R : Masa de ozono consumida por reacción

Ac^L : Masa de ozono acumulada en el líquido del reactor

Ac^G : Masa de ozono acumulada en el gas del reactor

Qm_f : Caudal másico de ozono a la salida del reactor cuando finaliza el tratamiento

Qm_E y Qm_S = Caudal másico de ozono a la entrada y salida del reactor

Q_v = Caudal volumétrico de gases

V^G : volúmen superior del reactor donde se acumula el gas (2000 mL).

V^L : volúmen de reacción (1000 mL).

$S_{O_3}^{30^\circ C}$ = solubilidad del ozono en agua a 30°C cuando la conc. del ozono en el oxígeno es de 2%.

La **Figura 6.19** muestra el caudal másico en función del tiempo para el gas a la entrada y a la salida del reactor. Los puntos se ajustaron con un modelo de regresión necesario para el cálculo de la carga de ozono según la ecuación (6.14). Se obtuvo una carga de ozono sobre pulpa seca de un 0,35 %.

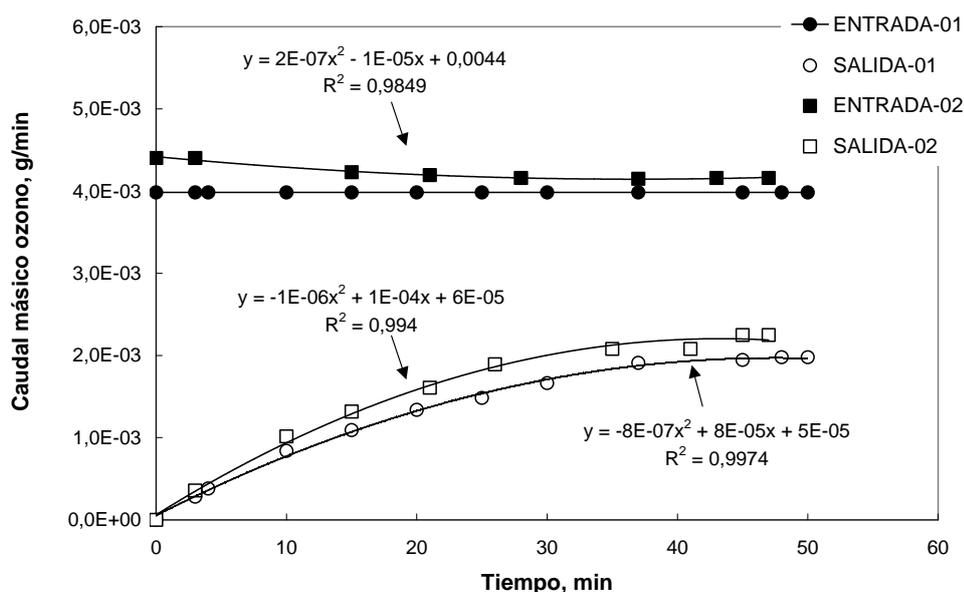


Figura 6.19. Caudal másico de ozono en función del tiempo de tratamiento para dos réplicas (O1 y O2). Los puntos experimentales se ajustaron con una línea de tendencia y se obtuvieron las funciones $Q_E=f(t)$ y $Q_S=f(t)$ necesarias para resolver la ecuación (6.14). Se muestran también los coeficientes de correlación de esos ajustes.

Los términos de la ecuación 6.14 se muestran en la **Tabla 6.14**. De la carga de alimentación (1% ozono / pulpa seca), sólo el 0,35% (en promedio) se consumió por reacción del ozono con la pulpa.

Tabla 6.14. Cantidad de ozono a la entrada (E) y a la salida (S) del reactor, así como la cantidad de ozono que se acumula en el líquido (Ac^L) y en el gas (Ac^G). O1 y O2 son las réplicas del tratamiento con ozono.

| | E (g O ₃) | S (g O ₃) | Ac^G (g O ₃) | Ac^L (g O ₃) | R (g O ₃) | Carga ozono % / pulpa seca |
|-----------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| O1 | 0,200 | 0,0692 | 0,0528 | 0,005 | 0,073 | 0,36% |
| O2 | 0,216 | 0,0863 | 0,0587 | 0,005 | 0,066 | 0,33% |

6.6.2. Propiedades fisicoquímicas

La **Tabla 6.15** muestra los resultados promedio y las desviaciones estándares para el número *kappa*, los grupos ácidos totales, el coeficiente de absorción de luz y para el WRV de la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35% de ozono (O). También se muestran los valores de p de cada propiedad.

Tabla 6.15. Propiedades fisicoquímicas de la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35% de ozono (O).

| Propiedad evaluada | Carga de ozono / pulpa seca ^(a) | | Nivel de significancia, p |
|---|--|----------------|---------------------------|
| | 0% (C) | 0,35% (O) | |
| Número <i>kappa</i> | 69,3 (s=0,3) | 67,7 (s=0,2) | 0,0358 ^(b) |
| Grupos ácidos totales ($\mu\text{eq/g}$ pulpa seca) | 76,3 (s=0,9) | 73,8 (s=0,1) | 0,0554 ^(c) |
| Coefficiente (k) (m^2/kg) | 69,2 (s=0,3) | 67,7 (s=0,2) | 0,0572 ^(c) |
| WRV (g agua/ 100 g pulpa) | 112,5 (s=0,4) | 110,8 (s=0,1) | 0,0336 ^(b) |
| DQO (g $\text{O}_2/100$ g pulpa) | 0,046 (s=0,03) | 0,205 (s=0,04) | 0,0003 ^(b) |

^(a) Resultados promedios de dos réplicas del tratamiento por carga de ozono; ^(b) Significativo al 95% de nivel de confianza; ^(c) Significativo al 90% de nivel de confianza

De los resultados del contenido de grupos ácidos totales y del coeficiente de absorción de luz (k) se observa que no existe diferencia significativa entre las medias de la pulpa control y la tratada con ozono para un 95% de nivel de confianza (p mayor a 0,05).

La disminución en el número *kappa* se atribuye a la delignificación de la pulpa (como fue observado en la Parte A de este capítulo en donde el contenido de lignina Klason disminuyó).

La **Tabla 6.15** también muestra los resultados del WRV porcentual para las pulpas control y las tratadas con ozono. Se observa que por acción del ozono, esta propiedad disminuyó levemente posiblemente debido a que el ozono ataca los ácidos hexenurónicos.

Los valores de la demanda química de oxígeno muestran que este tratamiento produce una mínima pérdida de material, lo que puede resultar interesante para la industria papelera.

6.6.3. Propiedades físico-mecánicas del papel

La **Tabla 6.16** muestra los valores medios y las desviaciones estándares para el índice de tracción, la resistencia a la compresión de columna corta, la densidad aparente y el coeficiente de dispersión de luz. El índice de tracción aumentó un 10% por acción del ozono.

Del análisis de variancia para estas propiedades se observa que sólo hubo diferencia significativa (p menor a 0,05) en el índice de tracción de la pulpa control respecto a la pulpa tratada con ozono.

Tabla 6.16. Propiedades físico-mecánicas del papel obtenido a partir de la pulpa control (C) y de la pulpa tratada con 0,35% de ozono (O).

| Propiedades evaluadas | Carga de ozono / pulpa seca ^(a) | | Nivel de significancia P |
|---|--|-----------------|--------------------------|
| | 0% (C) | 0,35% (O) | |
| Índice de Tracción (Nm/g) | 21,5 (s=0,6) | 23,7 (s=0,1) | 0,0334 ^(b) |
| SCT (kN/m) | 0,718 (s=0,052) | 0,699 (s=0,065) | 0,6843 |
| Densidad Aparente (g/cm ³) | 0,454 (s=0,004) | 0,469 (s=0,009) | 0,1628 |
| Coef. dispersión (s) (m ² /kg) | 22,1 (s=0,5) | 21,7 (s=0,5) | 0,5039 |

^(a) Resultados promedios de dos réplicas del tratamiento por carga de ozono; ^(b) Significativo al 95% de nivel de confianza.

6.6.4. Determinación de la capacidad de enlace de las fibras

Debido a que ya se estaba trabajando con la fracción R₃₀, directamente se formaron hojas de ensayo de 60 g/m² de las pulpas control (C) y tratada con 0,35 % de ozono (O) y se prensaron en húmedo a 3 niveles de presión: 0,1 MPa, 0,3 MPa y 9,6 MPa. Luego se aplicó el modelo de Page (1969).

Como se citó anteriormente, para que pueda aplicarse el modelo de Page es necesario que el índice de curvado y la longitud de las fibras sean constantes.

Debido a que el tratamiento mecánico aplicado para la pulpa control y la tratada con ozono fue el mismo, puede esperarse que no haya diferencias en la longitud de fibra y en el curvado.

Se determinó la resistencia a la tracción zero-span para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % de ozono (O). Para ambas pulpas el valor fue de 133 Nm/g.

La **Figura 6.20** muestra la resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz para la pulpa original (C) y la pulpa tratada con 0,35 % de ozono (O) para las tres presiones de prensado de las hojas. Se observa que, al igual que lo observado para la pulpa completa, los valores de tracción siempre resultaron mayores para la pulpa tratada con ozono respecto a la pulpa control. La diferencia fue mayor para el nivel de prensado máximo (9,6 MPa). El coeficiente de dispersión de luz sólo disminuyó significativamente por acción del ozono cuando se utilizó el máximo nivel de prensado.

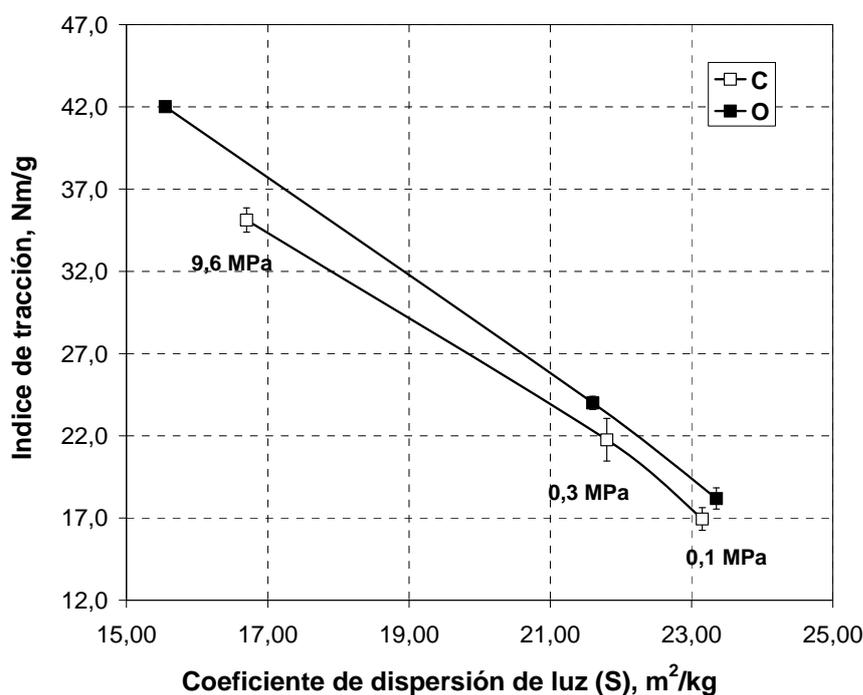


Figura 6.20. Resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz para los tres niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1, 0,3 y 9,6 MPa para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % de ozono (O) sobre pulpa seca. Los puntos experimentales son el promedio de dos replicas del tratamiento para cada nivel del factor carga de ozono. Se muestran los +/- según las desviaciones estándares entre las réplicas del tratamiento.

Al igual que en el análisis de la pulpa completa (Parte A de este capítulo), se graficó el “índice de resistencia de enlace de Page” (ecuación 6.5 de la Parte A de este capítulo) en función del coeficiente de dispersión de luz para la pulpa control (C) y la tratada con 0,35 % de ozono (O) (**Figura 6.21**). Se observa un excelente ajuste para la relación lineal que establece esta ecuación aunque las pendientes y las ordenadas al origen de ambas curvas son notablemente diferentes. De la

extrapolación de la recta hasta la intersección con el eje “x”, que corresponde al nivel cero en el índice de tracción, se estimó el S_o .

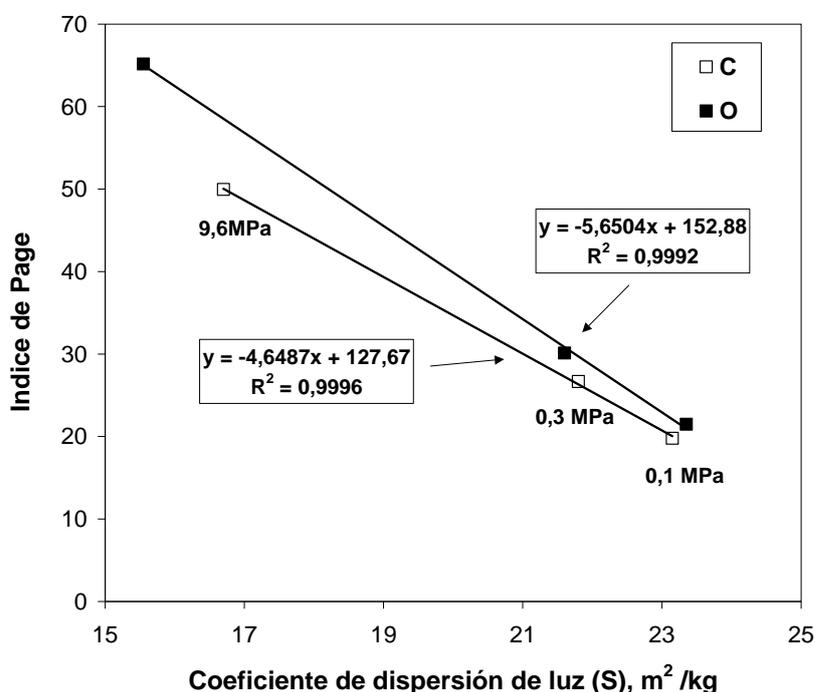


Figura 6.21. Índice de resistencia de enlace de Page en función del coeficiente de dispersión de luz para los tres niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % ozono (O). Se indican además las regresiones lineales obtenidas.

La **Tabla 6.17** muestra que la resistencia de enlace específico (b/k) resultó un 20 % mayor para la pulpa tratada con ozono.

Tabla 6.17. Ordenada al origen, pendiente y valor calculado de S_o

| Pulpa | Ordenada (b/k) | Pendiente (b/k) / S_o | S_o |
|-------|----------------|-------------------------|-------|
| C | 127,67 | 4,6487 | 27,46 |
| O | 152,88 | 5,6504 | 27,06 |

Con los valores de S_o , puede calcularse RBA (área relativa unida) para cada presión. La **Figura 6.22** muestra que el RBA de la pulpa tratada resultó mayor al de la pulpa control.

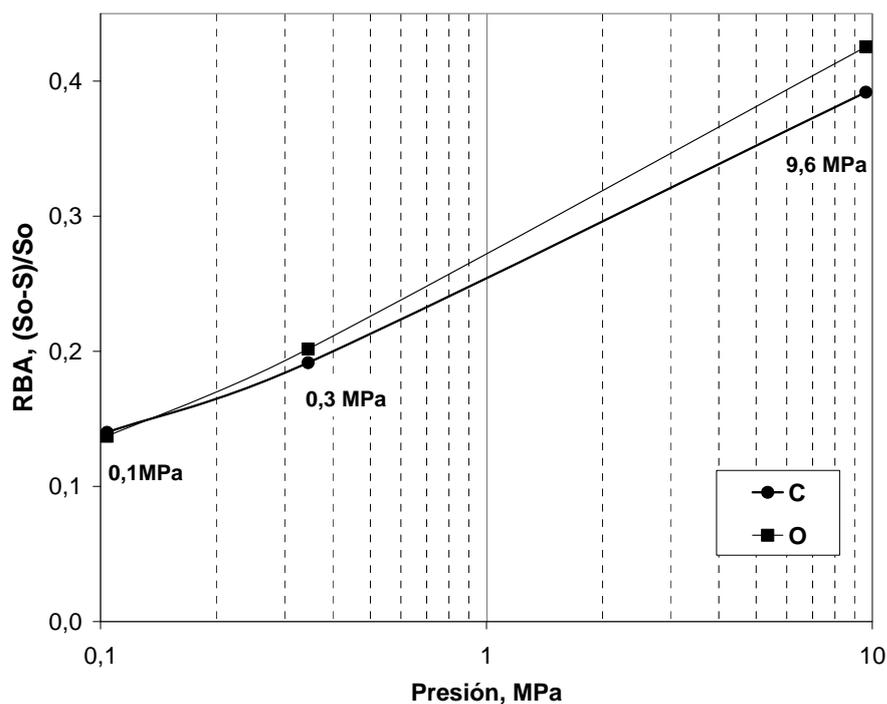


Figura 6.22. Área relativa unida de las pulpas en función de la presión de prensado para los tres niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % ozono (O) .

De esta manera, la resistencia del enlace expresada en la ecuación (6.6 de la Parte A de este capítulo) aumentó un 26% por acción del ozono a la presión estándar (0,34 MPa) debido principalmente al aumento en la resistencia específica de enlace, aunque también aumentó el área de enlace.

6.7. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE B

El tratamiento con bajas cargas de ozono sobre la fracción fibrosa de una pulpa *kraft* de fibra larga no blanqueada obtenida a partir de papel tapa reciclado aumentó un 10% la resistencia a la tracción, no encontrándose cambios significativos en la resistencia a la compresión de columna corta (SCT).

El aumento en la resistencia a la tracción se debe principalmente al incremento en la resistencia específica de enlace, aunque también aumentó el área relativa de enlace. La resistencia del enlace aumentó un 26 % por acción del ozono.

El tratamiento con ozono produjo una mínima pérdida de material, lo que puede ser interesante para recuperar propiedades de papeles reciclados.

El efecto químico del ozono se refleja en la reducción del número *kappa*. Aunque parte de la disminución en el número *kappa* puede deberse a la pérdida de ácidos hexenurónicos.

La pequeña reducción en el valor de retención de agua puede indicar una pérdida de ácidos hexenurónicos o que la lignina oxidada se solubilizó.

A pesar de que no hubo aumento en el contenido de grupos ácidos y que hubo una baja disminución del número *kappa*, la resistencia del enlace aumentó. Esto puede deberse a que la delignificación fue principalmente superficial.

6.8. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 6

El tratamiento con bajas cargas de ozono mejora las propiedades mecánicas de las pulpas lignificadas *kraft* de coníferas recicladas pero disminuye la drenabilidad de las pulpas.

En el caso de la aplicación de ozono sobre la fracción fibrosa exclusivamente, se encontró una clara mejora de la resistencia específica de enlace principalmente debido a la disminución en el número *kappa* y reducción en el coeficiente de absorción de luz. Es de esperar una mayor delignificación en la superficie de las fibras en relación al interior de la pared por el efecto topoquímico del ozono.

El efecto selectivo favorable sobre la superficie de las fibras no se detecta cuando se aplica sobre la pulpa completa, en la cual el ozono actúa sobre fibras y finos. No obstante en ambos casos existe una mejora en la conformabilidad fibrosa indicada por un aumento en el área de enlace posiblemente debido a la delignificación.

La disminución en el N° *kappa* por acción del ozono en paralelo a una disminución en el contenido de lignina Klason, indica que el ozono delignifica las pulpas. Este comportamiento es contrario al observado por acción del sistema lacasa-mediador.

Parte de la reducción en el número *kappa* puede ser asignable a la reducción de ácidos hexénurónicos de reconocida sensibilidad frente al ozono.

La acción oxidativa del ozono no conduce a un crecimiento detectable en el contenido de grupos ácidos superficiales. Esto puede deberse a la pérdida de ácidos hexenurónicos y a que la lignina oxidada se solubiliza.

El tratamiento con ozono produce una mínima pérdida de material, lo que puede ser interesante para recuperar propiedades de papeles reciclados.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES FINALES



7. CONCLUSIONES FINALES

En esta Tesis se evaluaron los efectos de los tratamientos oxidativos enzimáticos y químicos sobre las propiedades papeleras de pulpas *kraft* no blanqueadas de fibra larga recicladas.

De las hipótesis planteadas en la introducción, se puede decir que tanto la delignificación de las pulpas como la oxidación de la lignina presente en las fibras recicladas *kraft* no blanqueadas contribuyen a la mejora de la capacidad de enlace interfibrilar.

Del análisis de la fracción fibrosa exclusivamente, se encontró que ambos tratamientos oxidativos mejoraron la resistencia a la tracción. Sin embargo, los motivos por los cuales mejoraron estas propiedades fueron diferentes. Mientras que el tratamiento enzimático oxidó la lignina sin delignificar, el tratamiento con ozono delignificó las fibras celulósicas.

El tratamiento enzimático aumentó el contenido de grupos carbonilos y ácidos carboxílicos en la lignina haciéndola más hidrófila. Como este aumento de grupos ácidos no modificó el hinchamiento de las fibras, se puede decir que el incremento en las propiedades de resistencia se debe a que estos grupos polares participaron directamente del enlace interfibrilar. Este efecto favorable no se vio perjudicado por la enzima y el mediador adsorbidos.

Por otro lado, el tratamiento con ozono oxidó y degradó lignina, lo cual deja potencialmente más expuestos a los carbohidratos para participar del enlace interfibrilar.

Para una aplicación industrial, debe considerarse que es posible clasificar la pulpa por zaranda para separar por un lado las fibras largas y por otro las fibras cortas y finas, y así obtener una corriente de alta proporción de fibras largas sobre la cual se podría aplicar el tratamiento enzimático o el tratamiento con ozono.

A pesar que el sistema lacasa-mediador oxidó la lignina, no se corroboró la remoción de ésta por un tratamiento alcalino suave posterior, aspecto éste que constituye el fundamento de su

potencial uso en secuencias industriales de blanqueo. Sin embargo, tratamientos alcalinos más severos aumentan significativamente la carga orgánica sobre los efluentes y además enmascaran los efectos positivos de las enzimas sobre las propiedades papeleras.

También se debe tener en cuenta que el tratamiento con ozono produjo una mínima carga orgánica en el medio de reacción, mientras que el tratamiento enzimático produjo una mayor carga orgánica, principalmente debido a la presencia del *buffer* ácido acético/acetato de sodio. La sustitución del *buffer* por otros reactivos químicos resulta necesaria para aplicar el tratamiento enzimático.

Los resultados obtenidos sobre la pulpa completa fueron diferentes. Sólo el tratamiento con ozono mejoró las propiedades de resistencia del papel como son la tracción y la resistencia al aplastamiento de la onda. Sin embargo, se encontró que la drenabilidad de las pulpas disminuyó.

El tratamiento enzimático sobre la pulpa completa produjo una disminución de las propiedades de resistencia posiblemente debido a que el efecto negativo de la enzima y el mediador adsorbidos enmascararon el efecto favorable de oxidación de la lignina. De todas maneras, la drenabilidad de estas pulpas aumentó lo cual puede resultar interesante a la industria papelera.

En esta Tesis también se optimizó el método de adsorción de polielectrolitos necesario para determinar el contenido de grupos ácidos superficiales. Se propuso una ecuación que ajusta las isotermas experimentales y que permitió obtener resultados más precisos.

Este método se aplicó sobre determinadas pulpas tratadas enzimáticamente o con ozono. Se encontró que el método no pudo detectar diferencias en el contenido de grupos ácidos superficiales de estas pulpas. Sin embargo efectos más marcados como los producidos por el secado con y sin la presencia de almidón catiónico adsorbido, donde las diferencias en el contenido de grupos ácidos superficiales son mayores al 4,5 %, se pudieron evaluar claramente.

TRABAJOS FUTUROS

Sobre el conocimiento de la química de la superficie

Resulta de interés conocer las características de la superficie de las fibras celulósicas teniendo en cuenta el impacto negativo de la enzima y mediador adsorbidos así como la presencia de tensoactivos. Compuestos tensoactivos podrían estar involuntariamente presentes en una pulpa reciclada.

A través de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) o a través de Espectroscopía de Masa Superficial (ToF SIMS) se puede estimar la fracción de superficie cubierta con extractivos, lignina, tensoactivos u otros compuestos.

Sobre el estudio de los finos

Es evidente que la accesibilidad de los finos hace que cualquier acción química o enzimática tenga un impacto mayor sobre esta fracción.

La hipótesis de efectos de floculación de los finos por presencia de enzimas que se sugiere en la bibliografía para otras enzimas, debería ser estudiada para el caso del sistema lacasa-mediador.

Efectos de floculación de los finos por acción de componentes adsorbidos podrían detectarse según la estabilidad de las suspensiones fibrosas a través de, por ejemplo, el equipo TurbiScan.

Resulta interesante evaluar el grado de hinchamiento de los finos. Este puede determinarse por diferencia entre el WRV de la pulpa completa y el WRV de la pulpa sin finos. Ensayos realizados por nosotros han mostrado la aditividad de estos valores. Dado el protagonismo de los finos en la reducción de drenabilidad, este análisis puede ser de utilidad.

Sobre la aplicación de las lacasas

Actualmente se está trabajando en numerosos laboratorios buscando nuevos mediadores de menor costo. Esta meta resulta fundamental si se piensa en la aplicación del sistema lacasa-mediador en blanqueo a escala industrial y por lo tanto es un tema de trabajo atractivo.

En futuros ensayos se debería reemplazar el uso de *buffer* por otros reactivos que generen una menor carga orgánica sobre los efluentes.

Sobre la aplicación de ozono u otro agente oxidativo

Varios aspectos pueden ayudar a evaluar mejor los efectos oxidativos químicos sobre pulpas recicladas no blanqueadas:

- La determinación por cromatografía iónica de los carbohidratos liberados al medio líquido.
- El control de los radicales hidroxilos por análisis EPR como fue realizado en esta Tesis para los tratamientos enzimáticos.
- La cuantificación de grupos hexenurónicos de alta sensibilidad frente al ozono.

Por otro lado, resulta interesante evaluar el uso de “captadores de radicales” como el ácido oxálico para el caso del ozono que captan los radicales hidroxilos. Se conoce que éstos atacan indiscriminadamente a los carbohidratos.

Sobre los Polielectrolitos

Alternativas de mejoras de propiedades papeleras por adsorción de polielectrolitos en mas de una capa con el objeto de modificar la superficie de las fibras celulósicas, incluso la carga superficial son aspectos significativos que podrán estudiarse a base de la experiencia adquirida en este tema.

Esta área es potencialmente importante además para la producción de fibras especiales destinadas a *composites* u otros usos no papeleros.

CONTRIBUCIONES

Este trabajo de Tesis dio lugar a las siguientes Publicaciones y Premios:

Publicaciones

1- Mocchiutti P., Zanuttini M.A. “A Useful Equation for Estimating the Surface Charge of Pulp Fibers”. *Tappi Journal*, **4(5): 18-22 (2005)**.

2- Mocchiutti P., Zanuttini M.A., Saparrat M. “Melhoramento das Propriedades de Polpa não Branqueada Reciclada Mediante Sistema Lacase/Mediador”. *Revista “O Papel”*, **año LXVI, N° 2:54-58 (2005)**.

3- Mocchiutti P., Zanuttini M.A., Citroni M.A. y Inalbon M.C. “Effects of the Drying Conditions and the Existing Cationic Starch in Liner Paper Recycling” *Cellulose Chemistry and Technology*, **40 (1-2): 87-91 (2006)**.

4- Zanuttini M.A., McDonough T., Courchene C. y Mocchiutti P. “Upgrading OCC and recycled liner pulps by medium-consistency ozone treatment”. *Tappi Journal*, **6(2): 3-8 (2007)**.

5- Mocchiutti P., Zanuttini M.A. “Key considerations in the determination of polyelectrolyte concentration by the colloidal titration method”. *Aceptado en BioResources*, **junio 2007**.

6- Mocchiutti P., Zanuttini M.A., Kruus K. y Suurnäkki A. “Improvement of the Fibre Bonding Capacity of Unbleached Recycled Pulp by the Laccase/Mediator Treatment”. *Enviado a Tappi Journal*, **septiembre de 2006**.

Premios

Premio “Araucária”, en el 37th *Congreso Asociación Brasileira Técnica de Celulosa y Papel ABTCP / TAPPI. San Pablo, Brasil.* 18-20 de octubre de 2004, por el trabajo presentado en forma oral: “Improvement of Recycled Unbleached Pulp Properties by Laccase / HBT system”. Mocchiutti P., Zanuttini M., Saparrat M.

Premio en el *IV Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. Valdivia, Chile.* 23-27 de octubre de 2006, por el trabajo presentado en forma oral: "Consideraciones Claves para la Determinación de la Concentración de Polielectrolitos Utilizando el Método de la Titulación Coloidal". Mocchiutti P., Zanuttini M.A.

REFERENCIAS POR CAPÍTULO



CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

Abadie-Maumert F.A. y Soteland N. (1985). Utilization of ozone for the treatment of recycleable papers. *Ozone: Science & Engineering*, 7(3): 229-239.

Barzyk D., Page D.H. y Ragauskas A. (1997). Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength. *J. Pulp Paper Sci.*, 23(2): 59-61.

Bourbonnais R. y Paice M. (1996). Enzymatic delignification of kraft pulp using laccase and a mediator. *Tappi J.*, 79(6): 199-204.

Bourbonnais R., Paice M.G., Freiermuth B., Bodie E. y Borneman S. (1997). Reactivities of various mediators and laccases with kraft pulp and lignin model compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63(12): 4627-4632.

Chakar F.S. y Ragauskas A.J. (2000). The kismet of residual lignins during LMS delignification of high-kappa kraft pulps. *Holzforschung*, 54(6): 647-653.

Diesen M. (1998a). Chapter 1: Main characteristics of the global forest industry. En: Diesen M. (Ed.) *Economics of Pulp and Paper Industry. Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 1, p.11.

Diesen M. (1998b). Chapter 4: Raw material resources- secondary fiber supply. En: Diesen M. (Ed.) *Economics of Pulp and Paper Industry. Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 1, pp.52-54.

Diesen M. (1998c). Chapter 4: Raw material resources- secondary fiber supply. En: Diesen M. (Ed.) *Economics of Pulp and Paper Industry. Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 1, p.56.

Formento J.C., Maximino M.G., Adell A.M. y Taleb M.C. (2003). Selective refining actions on repulped long-fiber kraft paper. *Tappi J.*, online exclusive, 2(9). www.tappi.org

Fors C. (2000). The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia.

Freeland S.A. y Hrutfiord B.F. (1994). Caustic treatment of OCC for strength improvement during recycling. *Tappi J.*, 77(4): 185-191.

GMC 52/99 - Norma Grupo Mercado Común. Mercosur.

Götttsching L. (2000). Chapter 1: General aspects and basic statistics. En: Götttsching, L y Pakarinen, H. (Eds.). *Recycled fiber and deinking. Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 7, p.13.

Gurnagul N. (1995). Sodium hydroxide addition during recycling: Effects on fiber swelling and sheet strength. *Tappi J.*, 78(12): 119-124.

- Haynes K.K. (1998).** Physical properties of laccase-mediator delignified pulps. Doctoral thesis, *Institute of Paper Science & Technology (IPST)*, Atlanta, Georgia, Estados Unidos.
- IPPC. Integrated Pollution Prevention and Control (2001).** Documento de referencia de las BAT en la Industria de la pulpa y el papel.
www.eper.cec.eu.int/eper/EMISSIONS_source_category.asp?j=
- Lassus A. (2000).** Chapter 7: Deinking chemistry. En: Göttching, L y Palarinen, H. (Eds.) *Recycled fiber and deinking. Papermaking Science and Technology*. PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 7, pp. 261-262.
- Long P.X. y Hsieh J.S. (1998).** Kinetic study of ozone treatment on recycled pulp. *1998 Pulping Conference-TAPPI Proceedings*, pp. 1227-1236.
- McKee R.C. (1971).** Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics. *Paper Trade J.*, 155(21): 34-40.
- Sarkar J.M., Cosper D.R. y Harting E.J. (1995).** Applying enzymes and polymers to enhance the freeness of recycled fiber. *Tappi J.*, 78(2): 89-95.
- Scallan A.M. (1983).** The effect of acidic groups on the swelling of pulps: A review. *Tappi J.*, 66(11): 73-75.
- Schneider P. (1995).** Enhancement of laccase reactions. Patent WO 95/01426, NOVO Nordisk.
- Scott G.M. y Abubakr S. (1994).** Evaluation of long soaking times for rehydration of recycled fibers. *Proceedings, 1994 Recycling Symposium*, Tappi Press, Atlanta, pp. 127-130.
- Stenius P. y Laine J. (1994).** Studies of cellulose surface by titration and ESCA. *Applied Surface Science*, 75: 213-219.
- Whitsitt W. (1978).** Effect of ozonation on recycled fiber properties. Progress Report Project 2697-53 IPC, Appleton, Wisconsin, September 24.
- Wong Y., Anderson K.B. y Kibblewhite R.P. (1999).** Effects of the laccase-mediator system on the handsheet properties of two high kappa kraft pulps. *Enzyme and Microbial Technology*, 25: 125-131.
- Zhang M. (2003).** Preventing strength loss of unbleached kraft fibers. Doctoral thesis, *North Carolina State University*, Estados Unidos.

CAPÍTULO 2: ASPECTOS GENERALES

- Ackermann C., Gottsching L. y Pakarinen H. (2000).** Chapter 10: Papermaking potential of recycled fiber. En: Götttsching,L y Pakarinen, H. (Eds.), *Papermaking Science and Technology*, Libro 7, pp. 359-438.
- Alanko K. (1993).** Recyclability of thermomechanical fibers. M.Sc. thesis, *Helsinki University of Technology, Department of Fores Products Technology*, Espoo, Finlandia.
- Bouchard J. y Douek M. (1993).** The effects of recycling on the chemical properties of pulps. *2nd Research Forum on Recycling*, CPPA, Montreal, p. 23.
- Bonner J. y Galston A.W.(1969).** Principios de fisiología vegetal. 4^{ta} Ed.Aguilar, Madrid, España.
- Cao B., Tschirner U. y Ramaswamy S. (1998).** Impact of pulp chemical composition on recycling. *Tappi J.* 81(12): 119-127.
- Eklund D. y Lindström T. (1991).** Chapter II: The fibre and its behaviour during papermaking. En: Eklund, D. y Lindström, T.(Eds.). *Paper Chemistry. An Introduction*. DT Paper Science Publications Grankulla, Finland, pp. 8-52.
- Fellers C., Htun M., Kolman M. y de Ruvo A. (1978).** The effect of beating strategy in the manufacture of board from recycled fibers. *Svensk Papperstidning*, 14: 443-446.
- Feng Z. (2001).** Alkaline pulping of non-wood feedstocks and characterization of black liquors. Doctoral thesis, *Jyväskylä University*, Finlandia.
- Fors C. (2000).** The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate thesis, *Royal Institute of Technology*, Estocolmo, Suecia.
- Gurnagul N., Ju S. y Page D.H. (2001).** Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, 27(3): 88-91.
- Horn R.A. (1975).** What are the effects of recycling on fiber and paper properties?. *Paper Trade J.*, 24(2): 78-82.
- Jang H.F. , Howard R.C. y Seth R.S. (1995).** Fiber characterization using confocal microscopy. The effects of recycling. *Tappi J.*, 78(12): 131-137.
- Jayme G. (1944).** Mikro-Quellungsmessungen an zellstoffen. *Wochenbl. Papierfabr.*, 72(6): 187-194.
- Kibblewhite R.P. (1988).** Some properties of kraft and neutral sulphite-anthraquinone pulps of yields 49 to 69 per cent. *Appita*, 41(6): 451-455.
- Kiviranta A. (2000).** Chapter 2: Paperboard grades. En: Gullischsen y Paulapuro (Eds.), *Paper & Board Grades - Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 18, p. 55-72.

- Klofta J. y Miller M.L. (1993).** Effects of deinking on the recycle potential of papermaking fibers. *1993 CPPA 2nd Research Forum on Recycling*, CPPA, Montreal, p. 207.
- Koljonen K. (2004).** Effect of surface properties of fibres on some paper properties of mechanical and chemical pulp. Doctoral Thesis. *Helsinki University of Technology*, p.12.
- Laine J., Hynynen R. y Stenius P. (1997).** The effect of surface chemical composition and charge on the fibre and paper properties of unbleached and bleached kraft pulps. En: *The fundamental of papermaking materials. Transactions of the 11th Fundamental Research Symposium*, Ed. Pira-International, Cambridge, vol.2., pp. 859-892.
- Laivins G.V. y Scallan A. M. (1993).** The mechanism of hornification of wood pulps. En: Baker, C.F. (Ed.) *Products of Papermaking: Transactions of the 10th Fundamental Research Symposium*, Oxford, Vol. 2, Pira, Leatherhead, Inglaterra, 2, pp. 1235-1260.
- Lundberg R. y de Ruvo A. (1978).** The effect of lignin removal on the recovery of mechanical properties in recycled papers. *Svensk Papperstidning*, 8: 266-269.
- Mohlin, U.-B., Dahlbom, J., Hornatowska, J. (1996).** Fibre deformation and sheet strength. *Tappi J.*, 79(6): 105.
- Nazhad M.M. y Paszner L. (1994).** Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi J.*, 77(9):171-179.
- Page D.H., Seth R.S., Jordan B.D. y Barbe M.C. (1985).** Curl, crimps, kinks, and microcompressions in pulp fibres-Their origin, measurement and significance. En: Punton, V (Ed). *Papermaking raw materials. Transactions of the 8th Fundamental Research Symposium held at Cambridge Sept. 1985*, Mechanical engineering Publications Ltd. London, 1986, vol. 1, pp. 183-227.
- Parham R.A. y Gray R.L. (1990).** Chapter 2: Formation and structure of wood. En: Parham R.A. y Gray R.L. (Eds.) *The Practical Identification of Wood Pulp Fibers*, Tappi Press, p. 6.
- Rydholm S.A. (1965).** Chapter 9: Chemical Pulping. Parte II: Preparation of unbleached pulp. En: Rydholm, S.A. (Ed.), *Pulping Processes*, Interscience Publishers, Londres, p. 647.
- Salmén, L. y Ljunggren, S. (1996).** Physicochemical aspects of fibre processing. En: Kennedy J.F., Phillips G.O. y Williams P.A. (Eds.) *The chemistry and processing of wood and plant fibrous materials*. Woodhead, Cambridge, pp. 173-181.
- Scallan A.M. y Tigerstrom A.C. (1992).** Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibers. *J. Pulp Paper Sci.*, 18(5): 188-192.
- Sjöström E. (1993).** Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. Second Edition. Academic Press Inc., San Diego, California.

- Sjöström E. y Westermark (1999).** Chapter 1: Chemical composition of wood and pulps: Basic constituents and their distribution. En: Sjöström, E. y Alén, R. (Eds). *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Nueva York, p. 17.
- Smook G.A. (1990).** Capítulo 7: Pulpeado kraft. En: Kocurek, M.J. (Ed.). *Manual para técnicos de pulpa y papel*. Tappi Press, Atlanta, USA, p. 73.
- Stenius P. y Laine J. (1994).** Studies of cellulose surface by titration and ESCA. *Applied Surface Science*, 75: 213-219.
- Stone J. E. y Scallan A.M. (1968).** A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibers based on their accessibility to macromolecules. *Cellulose Chem. Technol.*, 2(3): 343-358.
- van de Ven T.G.M. (2000).** A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15(5): 494-501.
- Weise U. (1998).** Hornification mechanisms and terminology. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 80(2): 110-115.
- Widsten P. (2002).** Oxidative activation of wood fibers for the manufacture of medium-density fiberboard. Doctoral thesis, *Helsinki University of Technology*, Espoo, Finlandia.
- Zhang M. (2003).** Preventing strength loss of unbleached kraft fibers. Doctoral thesis, *North Carolina State University*, Estados Unidos.

CAPÍTULO 3: MÉTODOS GENERALES

- Dence C.W. (1992).** Chapter 2.2.: The determination of Lignin. En: Lin S.Y. y Dence C.W. (Eds) *Method in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, pp. 39-40.
- Fors C. (2000).** The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate thesis, *Royal Institute of Technology*, Estocolmo, Suecia.
- Giertz, H.W. (1986).** Brightness and Opacity. En: Seminario de pulpeado termomecánico y quimimecánico aplicados a papeles de impresión. 22º Congreso ATIPCA.
- Goldschmid, O. (1954).** Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 26(9):1421-1423.
- Gomide J.L. y Demuner B.J. (1986).** Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. *O Papel*, 4(8): 36-38.
- Guerra A. (2002).** Biodegradação de *Pinus taeda* por *Cerioporiopsis subvermispora*: Caracterização dos polímeros residuais. Tesis doctoral, *Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Universidad de San Pablo*, San Pablo, Brasil.

- Guillén F., Martínez A.T. y Martínez M.J. (1992).** Substrate specificity and properties of the aryl-alcohol oxidase from the ligninolytic fungus *Pleurotus eryngii*. *Eur. J. Bioche.*, 209: 603-611.
- Gurnagul N., Ju S. y Page D.H. (2001).** Fibre-Fibre bond strength of once-dried pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, 27(3): 88-91.
- Haynes K.K. (1998).** Physical properties of laccase-mediator delignified pulps. Doctoral thesis, Institute of Paper Science & Technology (IPST), Atlanta, Georgia, Estados Unidos.
- Katz S., Beatson R.P. y Scallan A.M. (1984).** The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps. *Svensk Papperstidning*, 87(6): 48-53.
- Li J. (1999).** Towards an accurate determination of lignin in chemical pulps. Doctoral thesis, *Royal Institute of Technology* (KTH), Estocolmo, Suecia.
- Lloyd J.A. y Horne C.W. (1993).** The determination of fibre charge and acidic groups of *Radiata* pine pulps. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 8(1) 48-57.
- Normas Tappi 2004-2005** (disponibles en CD-room)
- Page D.H. (1969).** A theory for the tensile strength of paper. *Tappi J.*, 52(4): 674-681.
- Ragnar M. (2000).** Chapter 1: Introduction. En: On the importance of radical formation in ozone bleaching. Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia, noviembre, p.22-23.
- Scallan A.M. y Grignon J. (1979).** The effects of cations on pulp and paper properties. *Svensk Papperstidning*, 2: 40-47.
- SCAN Test Methods.** *Scandinavian pulp, paper and board. Testing Committee.*
- Vuorinen y Alén (1999).** Chapter 3: Carbohydrates. En: Sjöström, E. y Alén, R. (Eds). *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Nueva York, p.39.
- Wexler, A.S. (1964).** Characterization of liginosulfonates by ultraviolet spectrometry. Direct and Difference Spectrograms. *Analytical Chemistry*, 36(1): 213-221.
- Zakis G.F. (1994).** Functional Analysis of lignins and their derivatives. *Tappi Press*, Atlanta, Georgia, Estados Unidos.
- Zanuttini, M, Citroni, M., Martinez, M.J. y Marzocchi, V. (1996).** Caracterización del hinchamiento alcalino de la madera de álamo. *Información Tecnológica*, 7(6), 185-192.

CAPÍTULO 4: DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS.

Adamson A.W. (1990). Chapter XI: The solid liquid interface-adsorption from solution. En: Physical chemistry of surfaces. Fifth edition. John Wiley & Sonc, Inc., pp. 430-432.

Barzyk D., Page D.H. y Ragauskas A. (1997). Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength. *J. Pulp Paper Sci.*, 23(2): 59-61.

Blaakmeer J., Böhmer M.R., Cohen Stuart M.A. y Fler G.J. (1990). Adsorption of weak polyelectrolytes on highly charged surfaces. Poly(acrylic acid) on polystyrene latex with strong cationic groups. *Macromolecules*, 23: 2301-2309.

Brunauer S., Emmett P.H. y Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Chem. Soc.*, 60 (2): 309-313.

Buchert J., Teleman A., Carlsson G., Tenkanen M., Laine J., Harjunpää V. y col. (1995). Effects of pulping and bleaching on the surface composition of kraft pulps. The 8th international symposium on wood and pulping chemistry, Helsinki, Finland, p. 567.

Busker L.H. y Cronin D.C. (1982). The relative importance of wet press variables in water removal. *International Water Removal Symposium*, Vancouver, p. 25.

Eklund D. y Lindström T. (1991). Chapter V: Colloidal Stability”. En: Eklund, D. y Lindström, T.(Eds.), *Paper Chemistry. An Introduction*, DT Paper Science Publications, Grankulla, Finlandia, p. 132.

Falk M., Ödberg L, Wågberg L. y Risinger G. (1989). Adsorption kinetics for cationic polyelectrolytes onto pulp fibers in turbulent flow. *Colloids and Surfaces*, 40: 115-124.

Fler G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J. M. H. M., Cosgrove T. y Vicent B. (1993). Chapter 7: Electrostatic effects: Charged surfaces and polyelectrolyte adsorption. En: *Polymers at Interfaces*, Chapkman & Hall, London, pp. 343-375.

Fors C. (2000). The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia.

Hansen R.S., Fu Y. y Bartell F.E. (1949). Multimolecular adsorption from binary liquid solutions, *J. Phys. Colloid Chem.* 53: 769-785.

Hedborg F. (1992). Chemical aspects of the adsorption, retention and sizing processes in fine paper stocks containing calcium carbonate. Licenciate thesis, *Royal Institute of Technology*, Estocolmo, Suecia.

Hedborg F. y Lindström T. (1993). Adsorption of cationic starch on bleached softwood cellulosic fibres. *Nordic Pulp Paper Research J.* , 8 (2): 258-263.

- Hesselink F.T. (1977).** On the theory of polyelectrolyte adsorption. The effect on adsorption behavior of the electrostatic contribution to the adsorption free energy. *J. Colloid Interface Sci.*, 60(3): 448-466.
- Kam S. y Gregory J. (1999).** Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration. *Colloid and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(1): 165-179.
- Laine J. (1996).** The effect of cooking and bleaching on the surface chemistry and charge properties of kraft pulp fibres. Dissertation thesis, *Helsinki University of Technology*.
- Laine J., Buchert J., Viikari L. y Stenius P. (1996).** Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung*, 50(3): 208-214.
- Laine J., Hynynen R. y Stenius P. (1997).** The effect of surface chemical composition and charge on the fibre and paper properties of unbleached and bleached kraft pulps. En: The fundamental of papermaking materials. *Transactions of the 11th Fundamental Research Symposium*, Ed. Pira-International, Cambridge, vol.2., pp. 859-892.
- Lindström T. y Carlsson G. (1982).** The effect of chemical environment on fiber swelling. *Svensk Papperstidning*, 14-20.
- Marton J. y Marton T. (1976).** Wet end starch: adsorption of starch on cellulosic fibers. *Tappi J.*, 59(12): 121-124.
- Masadome T. (2003).** Determination of cationic polyelectrolytes using a photometric titration with crystal violet as a color indicator. *Talanta*, 59: 659-666.
- Moeller H.W. (1966).** Cationic starch as a wet-end strength additive. *Tappi J.*, 49(5): 211-214.
- Nedelcheva M.P. y Stoilkov G.V. (1978).** Cationic starch adsorption by cellulose: I. *J. Colloid Int. Science*, 66(3): 475-483.
- Oliveira Jr. O.N. (2005).** Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Departamento de Física e Ciência dos Materiais. IFSC-USP. Comunicación personal.
- Page D.H. (1969).** A theory for the tensile strength of paper. *Tappi J.*, 52(4): 674-681.
- Raposo M., Mattoso L. y Oliveira O. (1998).** Adsorption isotherms of poly(o-methoxyaniline)". *Thin Solid Films*, 327-329.
- Rice M. y Roeraade J. (2003).** Continuous filtration and titration apparatus for real time monitoring of polyelectrolyte concentration and cationic demand of a paper furnish. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 18(1): 95-107.

- Scallan A.M. y Grignon J. (1979).** The effects of cations on pulp and paper properties. *Svensk Papperstidning*, 2: 40-47.
- Scallan A.M. (1983).** The effect of acidic groups on the swelling of pulps: A review. *Tappi J.*, 66(11): 73-75.
- Scallan A.M. y Tigerstrom A.C. (1992).** Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibers. *J.Pulp Paper Sci.*, 18(5): 188-192.
- Sjödin U. y Ödberg L. (1996).** The influence of metal ions on polyelectrolyte adsorption. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 116: 269-275.
- Sjöström, E. (1989).** The origin of charge on cellulosic fibers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 4(2): 90–93.
- Sjöström E. (1993).** Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. Second Edition. Academic Press Inc., San Diego, California.
- Stenius P. y Laine J. (1994).** Studies of cellulose surface by titration and ESCA. *Applied Surface Science*, 75: 213-219.
- Stenius P. y Vuorinen T. (1999).** Chapter 6: Direct characterization of chemical properties of fibers. En: Sjöström, E. y Alén, R. (Eds). *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Nueva York, 185-186.
- Stone J. E. y Scallan A.M. (1968).** A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibers based on their accessibility to macromolecules. *Cellulose Chem. Technol.*, 2(3): 343-358.
- van de Steeg H.G.M., Cohen Stuart M.A., de Keizer A. y Bijsterbosch B.H. (1992).** Polyelectrolyte adsorption: A subtle balance of forces. *Langmuir*, 8: 2538-2546.
- van de Ven T.G.M. (2000).** A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15(5): 494-501.
- Wågberg L., Winter L., Ödberg L. y Lindström T. (1987).** On the charge of stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulose materials. *Colloids and Surfaces*, 27: 163-173.
- Wågberg L., Ödberg L. y Glad-Nordmark G. (1989).** Charge determination of porous substrates by polyelectrolyte adsorption. Part 1: Carboxymethylated, bleached cellulosic fibers. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 4(2): 71-76.
- Wågberg L. (2000).** Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres- A review. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15(5): 586-596.
- Wågberg L. y Hägglund R. (2001).** Kinetics of polyelectrolyte adsorption on cellulosic fibres. *Langmuir*, 17(4): 1096-1103.

Wassmer K-H, Schroeder U. y Horn D. (1991). Characterization and detection of polyanions by direct polyelectrolyte titration. *Makroml. Chem*, 192: 553-565.

Winter L., Wågberg L., Ödberg L. y Lindström T. (1986). Polyelectrolytes adsorbed on the surface of cellulosic materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2): 537- 543.

CAPÍTULO 5: TRATAMIENTOS OXIDATIVOS ENZIMÁTICOS

Bourbonnais R. y Paice M. (1992). Demethylation and delignification of kraft pulp by *Trametes versicolor* laccase in the presence of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate). *Applied Microbiol. Biotechnol*, 36(6): 823-827.

Bourbonnais R., Paice M.G., Lanthier P. y Yaguchi M. (1995). Lignin oxidation by laccase isozymes from *Trametes versicolor* and role of the mediator 2,2'-Azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonaate) in kraft lignin depolymerization. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(5): 1876-1880.

Bourbonnais R. y Paice M. (1996). Enzymatic delignification of kraft pulp using laccase and a mediator. *Tappi J.*, 79(6): 199-204.

Bourbonnais R., Paice M.G., Freiermuth B., Bodie E. y Borneman S. (1997). Reactivities of various mediators and laccases with kraft pulp and lignin model compounds. *Appl. Environ. Microbiol.* , 63(12): 4627-4632.

Call H.P. (1994). PCT. World patent Application WO 94/29510. Diciembre 1994. Process for modifying, breaking down or bleaching lignin, materials containing lignin or like substances.

Chakar F.S. y Ragauskas A.J. (2000). The kismet of residual lignins during LMS delignification of high-kappa kraft pulps. *Holzforschung*, 54(6): 647-653.

Claus H. (2004). Laccase: Structure, reactions, distribution. *Micron* 35: 93-96.

Fors C. (2000). The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia.

Freeland S.A. y Hrutfiord B.F. (1994). Caustic treatment of OCC for strength improvement during recycling. *Tappi J.*, 77(4): 185-191.

Fuentes J.K. y Robert M. (1988). Procède de Traitement D'une pate papetiere por une solution enzymatique. European Patent 262040.

Goldschmid, O. (1954). Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 26(9):1421-1423.

Goring D.A.I. (1985). Some recent topics in wood and pulping chemistry. *Appita*, 38(1): 31-40.

- Grönqvist S., Buchert J., Rantanen K., Viikari L. y Suurnäkki A. (2003).** Activity of laccase on unbleached and bleached thermomechanical pulp. *Enzyme and Microbial Technology*, 32: 439-445.
- Gurnagul N. (1995).** Sodium hydroxide addition during recycling: Effects on fiber swelling and sheet strength. *Tappi J.*, 78(12): 119-124.
- Gutierrez A., del Rio J.C., Rencoret J., Ibarra D. y Martinez A.T. (2006).** Main lipophilic extractives in different paper pulp types can be removed using the laccase-mediator system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72(4): 845-851.
- Haynes K.K. (1998).** Physical properties of laccase-mediator delignified pulps. Doctoral thesis, *Institute of Paper Science & Technology (IPST)*, Atlanta, Georgia, Estados Unidos.
- Heinzkill M. y Messner K. (1997).** Chapter 8: The ligninolytic system of fungi. En: T. Anke (Ed.). *Fungal Biotechnology*, Chapman & Hall, Weinheim, pp. 213-218.
- Jackson S.L., Heitmann J.A. y Joyce T.W. (1993).** Enzymatic modifications of secondary fiber. *Tappi J.*, 76(3): 147-154.
- Jackson L.S., Joyce T.W., Hetman J.A., Giesbrecht T.G. (1996).** Enzyme activity recovery from secondary fiber treated with cellulose and xylanase. *J. Biotechnology*, 45: 33-44.
- Katz S., Beatson R.P. y Scallan A.M. (1984).** The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps. *Svensk Papperstidning*, 87(6): 48-53.
- Kawai S., Nakagawa M., Asukai M., Ohya N. y Ohashi H. (1999).** *10th Int. Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proceedings*, Yokohama, Japan, 3: 72-75.
- Kleen M., Ohra-aho T., Tamminen T. (2003).** On the interaction of HBT with pulp lignin during mediated laccase delignification-a study using fractionated pyrolysis-GC/MS. *J. Anal. Pyrolysis*, 70: 589-600.
- Kondo R., Harazono K. y Sakai K. (1994).** Bleaching of hardwood kraft pulp with manganese peroxidase secreted from *Phanerochaete sordida* YK-624. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(12): 4359-4363.
- Laine J., Buchert J., Viikari L. y Stenius P. (1996).** Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung*, 50(3): 208-214.
- Lloyd J.A. y Horne C.W. (1993).** The determination of fibre charge and acidic groups of *Radiata pine* pulps. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 8(1): 48-57.
- Lund M. y Felby C. (2001).** Wet strength improvement of unbleached kraft pulp through laccase catalyzed oxidation. *Enzyme Microb. Technol.*, 28: 760-765.

- Majcherczyk A. y Johannes C. (2000).** Radical mediated indirect oxidation of PEG-coupled polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) model compound by fungal laccase. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1474(2): 157-162.
- McDonough T.J. (2001).** New developments in bleaching technology: A roadmap for the new millennium?. 7th *Brazilian Symposium on the chemistry of lignins & other wood components*, Belo Horizonte –MG, Brasil., 187-201.
- Nelson P. , Chin, C.W.J., Viikari L. y Tenkanen, M. (1998).** The use of a laccase mediator stage in bleaching eucalyptus kraft pulps. *Appita J.*, 51(6): 451-455.
- Paice M.G., Bourbonnais R. y Reid I.D. (1995).** Bleaching kraft pulps with oxidative enzymes and alkaline hydrogen peroxide. *Tappi J.*, 78(9): 161-169.
- Poppius-Levlin K., Wang W., Tamminen T., Hortling B., Viikari L. y Niku-Paavola M.L. (1999).** Effects of laccase/HBT treatment on pulp and lignin structure. *J. Pulp Paper Sci.*, 25(3): 90-94.
- Ragauskas A. y Elder T. (2004) Informe N°: DE-FC36-99GO10374.** Departamento de Energía. Oficina de Información científica y técnica (OSTI), EEUU.
www.osti.gov/bridge/servlets/purl/828216-XGmGBx/native/828216.pdf
- Saparrat M.C.N. (2000).** Estudio de la producción de lacasa fúngicas extracelulares en diferentes cepas autóctonas. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, La Plata, Argentina.
- Scott G.M. y Abubakr S. (1994).** Evaluation of long soaking times for rehydration of recycled fibers. *Proceedings, 1994 Recycling Symposium*, Tappi Press, Atlanta, pp. 127-130.
- Sealey J. y Ragauskas A.J. (1998).** Residual lignin studies of laccase-delignified kraft pulps. *Enzyme Microb. Technol.*, 23: 422-426.
- Sealey J.E., Runge T.M. y Ragauskas A.J. (2000).** Laccase N-hydroxybenzotriazole full sequence bleaching with hydrogen peroxide and chlorine dioxide. *Tappi J.*, 83(9): 66-70.
- Shleev S., Christenson A., Serezhenkov V., Burbaev D., Yaropolov A., Gorton L. y Ruzgas T. (2005).** Electrochemical redox transformations of T1 and T2 copper sites in native *Trametes hirsuta* laccase at gold electrode. *Biochemical Society*, 385: 745-754.
- Thurston F. (1994).** The structure and function of fungal laccase. *Microbiology*, 140: 19-26.
- Viikari, L. (2006).** New fibre properties through enzymatic treatments.
www.ecotarget.com/news/New_fibre_properties_through_enzymatic_treatments_Viikari.pdf
- Wexler, A.S. (1964).** Characterization of liginosulfonates by ultraviolet spectrometry. Direct and Difference Spectrograms. *Analytical Chemistry*, 36(1): 213-221.

Widsten P., Qvintus-Leino P., Tuominen S. y Laine J.E. (2003). Manufacture of fiberboard from wood fibers activated with Fenton's reagent ($H_2O_2/FeSO_4$). *Holzforschung*, 57(4): 447-452.

Wong K.K.Y, Anderson K.B. y Kibblewhite P. (1999). Effects of the laccase-mediator system on the handsheets properties of two high kappa kraft pulps. *Enzyme and Microbial Technology* 25: 125-131.

Wong Y. y Yu J. (1999). Laccase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Wat. Res*, 33: 3512-3520.

Xu F., Kulys J.J., Duke K. , Li L. et al. (2000). Redox chemistry in laccase-catalyzed oxidation of N-Hydroxy compounds. *Applied and Environmental Microbiology*, (4): 2052-2056.

CAPITULO 6: TRATAMIENTOS OXIDATIVOS QUÍMICOS

Abadie-Maumert F.A. y Soteland N. (1985). Utilization of ozone for the treatment of recycleable papers. *Ozone: Science & engineering* 7(3): 229-239.

Chapman A.A., Nguyen K.L. y Cook R.A. (1999). On-line measurement of ozone consumption rate during high-consistency bleaching. *Tappi J.*, 82(10): 141-148.

Chen Z., Hetimann J.A. y Chang H. (1998). Secondary fibre quality enhancement. Alkaline and oxygen treatment. *Paper Technology*, (11): 45-49.

Chirat C. y Lachenal D. (1997). Effect of hydroxyl radicals on cellulose and pulp and their occurrence during ozone bleaching. *Holzforschung*, 51(2): 147-154.

Gellerstedt G. y Li J. (1996) An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydrate Res.*, 294: 41-51.

Gierer J. (1997). Formation and involvement of superoxide (O_2^-/HO_2^-) and hydroxyl (HO) radicals in TCF bleaching processes: A review. *Holzforschung*, 51(1): 34-46.

Gurnagul N., Ju S. y Page D.H. (2001). Fibre-Fibre bond strength of once-dried pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, 27(3): 88-91.

Lachenal D. y Bokström M. (1986). Improvement of ozone prebleaching of kraft pulps" *J. Pulp Paper Sci.*, 12(2): 50-53.

Le My N., Sahgal P.N. (1989). Generation of ozone in two-dielectric ozonizer. *The Chemical Engineering Journal*, 40: 175-179.

Long P.X. y Hsieh J.S. (1998). Kinetic study of ozone treatment on recycled pulp. *1998 Pulping Conference-TAPPI Proceedings*, pp. 1227-1236.

- Page D.H. (1969).** A theory for the tensile strength of paper. *Tappi J.*, 52(4): 674-681.
- Procter (1973).** Ozone gas treatments of high kappa number kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*, Vancouver, Canadá. 111-116
- Ragnar M. (2000).** Chapter 2: Model studies. En: On the importance of radical formation in ozone bleaching. Doctoral thesis, *Royal Institute of Technology*, Estocolmo, Suecia, noviembre, pp. 33-74.
- Roncero M.B., Colom J.F. y Vidal T. (2003).** Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments?. *Carbohydrate Polymers*, 52: 411-422.
- Wang H.H., Hunt K. y Wearing J.T. (2000).** Residual lignin distribution in bleached kraft pulp fibres. *J. Pulp Paper Sci.*, 25(2): 76-81.
- Widsten P., Hortling B. y Poppius-Levlin K. (2004).** Ozonation of conventional kraft and SuperBatch residual lignins in methanol/water and water. *Holzforschung*, 58: 363-368.