

MODIFICACION SUPERFICIAL DE FIBRAS CELULÓSICAS POR ADSORCIÓN DUAL DE POLIELECTROLITOS SINTÉTICOS Y NATURALES

M. Verónica Galván, Paulina Mocchiutti, Carla N. Schnell, Miguel A. Zanuttini

Instituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de litoral, Santiago del Estero 2654 S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

vgalvan@fig.unl.edu.ar

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de formación de multicapas de polielectrolitos sobre superficies consiste en la adsorción consecutiva de polielectrolitos de carga opuesta, y es ampliamente utilizada para modificar las propiedades interfaciales de diferentes materiales [1, 2].

Recientemente se han realizado estudios que involucran la formación de una doble capa [3, 4] o de multicapas [5] sobre fibras celulósicas, encontrándose mejoras en las propiedades de resistencia del papel. Para ello se utilizaron polielectrolitos sintéticos como el PAH (poli(hidrocloruro de alilamina)) y el ácido poliacrílico, y naturales como los xilanos y la carboximetilcelulosa.

El PAH es un polielectrolito catiónico débil que presenta grupos aminos primarios las cuales en su estado ionizado pueden electroadsorberse sobre las cargas negativas de las fibras celulósicas, y en su estado no ionizado tienen la potencialidad de formar enlaces puentes de hidrógeno con las fibras [6].

El lignosulfonato (LS) es un polielectrolito natural, derivado de la lignina por diferentes reacciones químicas producidas en el proceso de pulpado al sulfito ácido. Debido a la presencia de grupos ácidos carboxílicos y sulfónicos, el LS presenta un comportamiento aniónico [7].

En este trabajo se modificaron las propiedades de la superficie de fibras kraft no blanqueadas recicladas de coníferas por la adsorción dual de PAH y LS. Primero se caracterizó la pulpa y el LS utilizado, luego se construyeron y analizaron las isotermas de adsorción del LS sobre pulpas sin tratar y previamente tratadas con PAH a diferentes fuerzas iónicas. Se consideraron los efectos del dosaje de PAH y LS sobre la adsorción. Para determinar la cantidad de LS adsorbido se utilizaron distintos métodos. Finalmente se obtuvieron hojas de ensayo a las cuales se le evaluó la uniformidad de la formación y se observaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización de la pulpa y del LS

Se caracterizó químicamente la pulpa kraft no blanqueada reciclada de coníferas mediante la determinación del contenido de lignina total ($13,4 \pm 0,1\%$ sobre pulpa), el contenido de grupos ácidos totales ($105,8 \pm 1,7 \mu\text{eq/g}$ pulpa) y grupos ácidos superficiales ($21,0 \pm 0,50 \mu\text{eq/g}$ pulpa). Por otro lado, el LS suministrado por Tembec fue clasificado, liofilizado y caracterizado químicamente a través de la determinación del contenido de grupos ácidos carboxílicos ($0,48 \text{ meq/g LS}$) y sulfónicos ($1,49 \text{ meq/g LS}$) utilizando la titulación conductimétrica.

3.2 Determinación de la concentración de LS por diferentes métodos

Se utilizaron dos métodos: a) espectroscopía de absorción UV directa a 280 nm [8] y b) el método modificado de Pearl-Benson a 430 nm [9]. La **Figura 1** muestra una regresión lineal que indica una aceptable correlación entre ambos métodos.

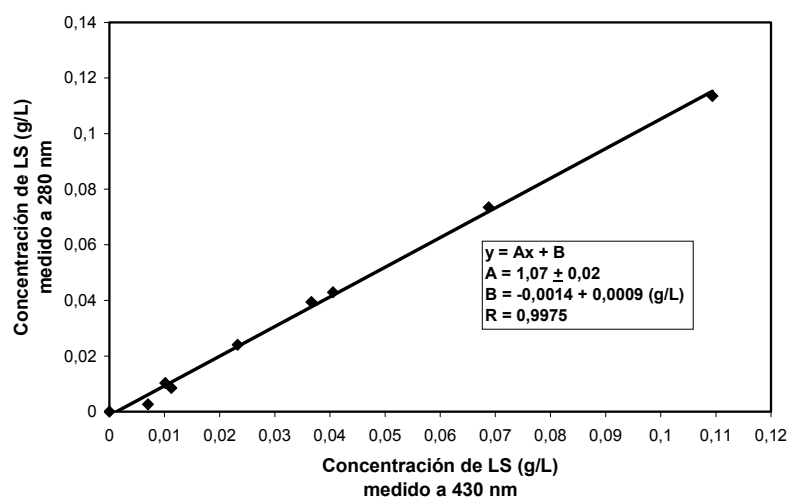
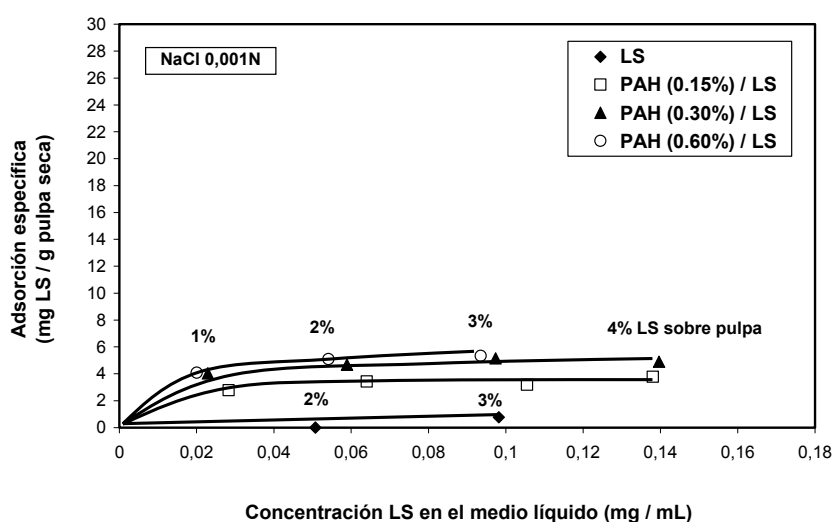


Figura 1. Concentración LS determinado a 280 nm y por el método de Pearl-Benson (430 nm).

3.3 Isotermas de adsorción

La **Figura 2** muestra las isotermas de adsorción de LS obtenidas a diferentes fuerzas iónicas por el agregado de cantidades crecientes de LS sobre la pulpa sin tratar y previamente tratada con distintas cantidades de PAH.

Se observa que la cantidad de LS directamente adsorbida sobre la pulpa no tratada fue bajo. Sin embargo, aumentó significativamente cuando la pulpa fue previamente tratada con PAH y cuando se aumentó la fuerza iónica del medio.



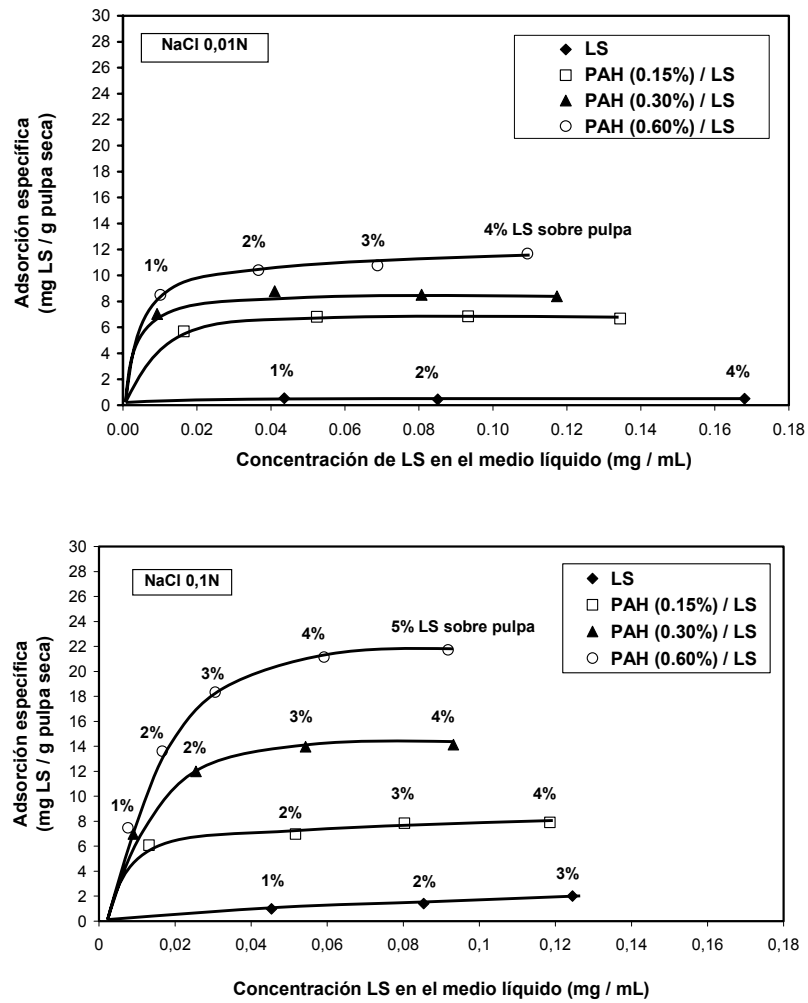


Figura 2. Adsorción de LS sobre pulpa sin tratar y previamente tratada con PAH en función de la concentración LS a pH 7,5 y distintas fuerzas iónicas (0,001N; 0,01N y 0,1N NaCl). Se indican los dosajes de PAH (0,15%; 0,30% y 0,60% PAH sobre pulpa) y de LS (% LS sobre pulpa).

3.4 Observación de las hojas

La **Figura 3** muestra las fotografías de las hojas obtenidas luego de los distintos tratamientos. La adición de PAH en cantidades correspondientes a la saturación de las cargas de las fibras produce floculación de las mismas y la uniformidad de las hojas disminuye. Sin embargo, con el agregado de LS como segunda capa, la uniformidad mejora significativamente.

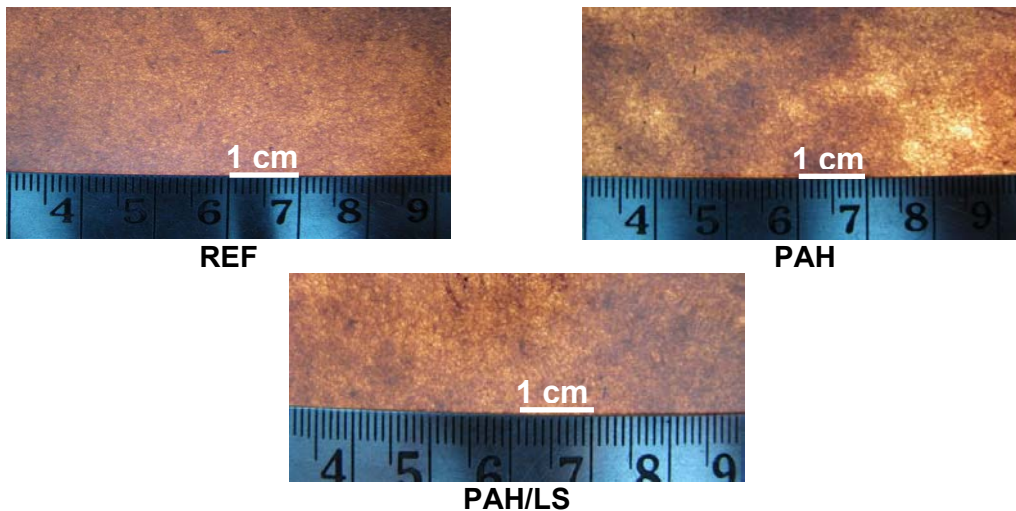


Figura 3. Fotografías de las hojas de ensayo con iluminación inferior. (REF: pulpa de referencia, PAH: 0.30% PAH sobre pulpa, PAH/LS: 0,30% PAH y 1% LS sobre pulpa).

Por último las hojas se observaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La **Figura 4** muestra que la adición de PAH y LS produce floculación de las fibrilas y las hacen más visible al microscopio.

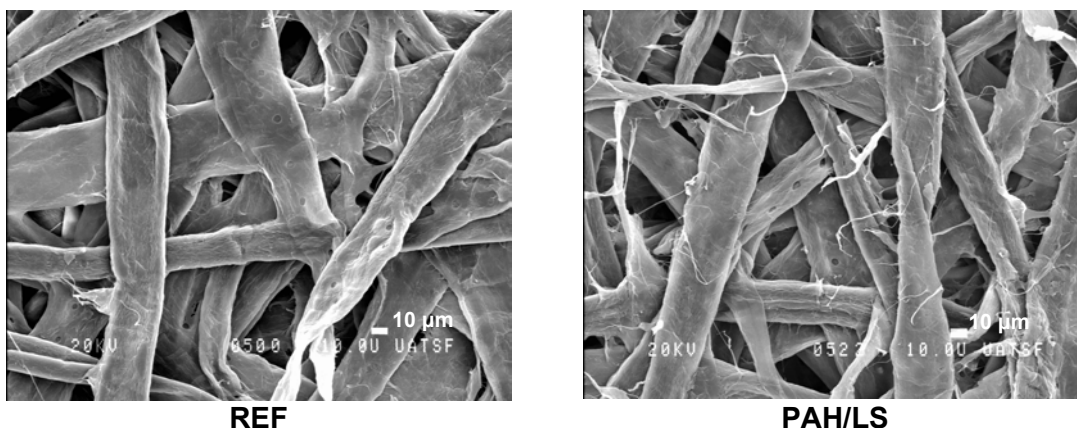


Figura 4. Fotografías correspondientes a REF: pulpa referencia y PAH/LS: 0,30% PAH y 1% LS sobre pulpa.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de la determinación de la concentración de lignosulfonato en solución por el método de espectroscopia UV directa a 280 nm y por el método modificado de Pearl-Benson fueron similares, sugiriendo la conveniencia del método UV, el cual es más simple y rápido.

Las isotermas de adsorción de LS sobre pulpas muestran dos posibles mecanismos: a) a bajas fuerzas iónicas predomina la electrosorción, donde los grupos aniónicos del LS compiten con los grupos aniónicos de las fibras por las cargas positivas del PAH adsorbido, b) a alta fuerza iónica, las cargas se apantallan y por lo tanto el LS además se puede adsorber por afinidad no electrostática, posiblemente entre los grupos hidrofóbicos de éste y la cadena principal del PAH.

La adición de LS sobre pulpas tratadas con PAH previamente aumenta la uniformidad de las hojas formadas comparadas con pulpas tratadas con PAH con dosajes correspondientes a niveles de saturación de las cargas de las fibras.

5. REFERENCIAS

- [1] Toutianoush A., Jin W., Deligöz H, y Tieke B. (2005). *Applied Surf. Sci.* 246, 437-443.
- [2] Yamada M. y Shiratori S.S. (2000). *Sensor and Actuators B: Chemical.* 64(1), 124-127.
- [3] Hubbe M.A., Jackson T.L. y Zhang M. (2003). *Tappi J.* 2(11), 7-12.
- [4] Galván M.V., Mocchiutti P., Cornaglia L.M y Zanuttini M.A. (2012). *BioResources.* 7(2), 2075-2089.
- [5] Eriksson M., Torgnydotter A., Wågberg L. (2006). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5279-5286.
- [6] Galván M.V. (2012). Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina, marzo.
- [7] Liu H., Fu S., Li H. y Zhan H. (2009). *Ind. Crops & Prod.* 30, 287-291.
- [8] Deng. Y., Wu Y., Qian Y., Ouyang X., Yang D. y Qiu X. (2010). *BioResources,* 5(2), 1178-1196.
- [9] Barnes C.A., Collias E.E., Felicetta V.F., Goldschimid O. y col. (1963). *Tappi Journal.* 46(6), 347-354.