

**Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado. Maestrías en Madera, Celulosa y Papel**

*Maestranda*  
**Ana Leonor Sánchez Fernández**

## **Copolimerización graft de lignosulfonatos presentes en licores residuales del proceso NSSC**

**Tesis de Maestría presentada para obtener el título de “Magíster en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel”**  
OCyP

*Directora*  
**Dra. María Cristina Area**

**Posadas, 1999**



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES**

**COPOLIMERIZACIÓN GRAFT DE LIGNOSULFONATOS  
PRESENTES EN LICORES RESIDUALES DEL PROCESO NSSC**

**ANA LEONOR SÁNCHEZ FERNÁNDEZ**

**Tesis presentada a la  
Universidad Nacional de  
Misiones como exigencia  
parcial de la Maestría en  
Madera, Celulosa y Papel.**

**Directora: María Cristina Area**

**Octubre 1999**

---

**A mis padres y a mi  
abuelo, por el apoyo  
brindado.**

## AGRADECIMIENTOS

A mi directora de Tesis, Msc. María Cristina Area, por todo el apoyo brindado.

A Fernando E. Felissia, un reconocimiento especial por su valiosa ayuda.

A los integrantes del PROCYP, por toda la colaboración ofrecida en la realización de mi Maestría.

Al laboratorio de Efluentes, por facilitarme el uso del equipamiento necesario para el desarrollo de la parte experimental.

Por último y no por ello menos importante, a mis compañeros de Maestría y a todos mis amigos, por la amistad brindada.



## ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>ii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS</b> .....	<b>x</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Pulpado Semiquímico</b> .....	<b>1</b>
1.1.1. Pulpado semiquímico al sulfito neutro (NSSC).....	<b>2</b>
<b>1.2. Caracterización de licores residuales NSSC y lignosulfonatos</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3. Químicos presentes en licores residuales</b> .....	<b>4</b>
1.3.1. Licores residuales NSSC.....	<b>4</b>
<b>1.4. Recuperación de los licores residuales NSSC</b> .....	<b>8</b>
<b>1.5. Utilización de los licores residuales NSSC</b> .....	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>12</b>
<b>OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1. Propuesta de trabajo</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2. Objetivos</b> .....	<b>12</b>
2.2.1. Objetivo general .....	<b>12</b>
2.2.2. Objetivos particulares .....	<b>12</b>
<b>2.3. Justificación</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. Proceso NSSC .....	<b>13</b>
2.3.2. Aprovechamiento de ligninas .....	<b>14</b>
2.3.3. Polímeros .....	<b>16</b>
<b>2.4. Plan de Trabajo</b> .....	<b>17</b>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>18</b>
<b>Polímeros y reacciones de polimerización</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1. Introducción</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2. Definiciones</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3. Clasificación de los polímeros.</b> .....	<b>20</b>
<b>3.4. Estructura macromolecular</b> .....	<b>22</b>
<b>3.5. Caracterización de macromoléculas</b> .....	<b>23</b>
<b>3.6. Polimerización</b> .....	<b>26</b>
3.6.1. Clasificación de las reacciones de polimerización.....	<b>26</b>
3.6.2. Polimerización radicalica .....	<b>28</b>
<b>3.7. Síntesis de copolímeros graft</b> .....	<b>40</b>

---

3.7.1. Copolimerización de ligninas con diferentes monómeros .....	41
3.7.2. Copolimerización graft de lignosulfonatos: antecedentes .....	42
3.7.3. Copolímeros graft de ligninas kraft .....	44
3.7.4. Copolimerización graft de madera y pulpas .....	44
<b>Capítulo 4.....</b>	<b>46</b>
<b>Parte experimental.....</b>	<b>46</b>
4.1. Materiales .....	46
4.3. Copolimerización graft.....	46
4.3.1. Método 1 (sistema redox $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) .....	47
4.3.2. Método 2 (sistema Meister, $CaCl_2/H_2O_2$ ).....	47
4.3. Separación y caracterización de los productos de reacción.....	48
4.3.1. Cromatografía de permeación por gel.....	48
4.3.2. Ultrafiltración.....	50
4.3.3. Extracción con solvente .....	51
4.4. Caracterización de los polímeros .....	51
4.4.1. Viscosidad.....	51
4.4.2. Ensayos de floculación.....	51
4.4.3. Turbidez .....	52
4.4.4. Demanda catiónica .....	52
4.4.4. Conductividad .....	52
4.4.5. Identificación de los grupos fenólicos libres presentes .....	53
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>54</b>
<b>Análisis de los Resultados .....</b>	<b>54</b>
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>69</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>71</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>77</b>
<b>Métodos experimentales de análisis de macromoléculas.....</b>	<b>77</b>
Parámetros de medida del tamaño molecular .....	77
<b>Peso Molecular .....</b>	<b>77</b>
Peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ) .....	78
Peso molecular en peso ( $M_w$ ).....	80
Peso molecular viscosimétrico ( $M_v$ ).....	80
Peso molecular promedio en Z ( $Z + Z + 1$ ) .....	81
<b>Cromatografía de exclusión. ....</b>	<b>82</b>
Fase móvil .....	86
Aplicaciones de cromatografía de exclusión.....	86
Mecanismos de permeación de geles.....	87
<b>Titulación coloidal.....</b>	<b>88</b>
Metodología para la titulación coloidal .....	89
<b>Viscosidad.....</b>	<b>90</b>
<b>Determinación espectrofotométrica de los grupos fenólicos. ....</b>	<b>91</b>
<b>Anexo 2.....</b>	<b>94</b>
<b>Modelos de Espectrogramas.....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1.1: SUB-PRODUCTOS DE LICORES RESIDUALES AL SULFITO Y CONDENSADOS ..	7
TABLA 5.1: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE FLOCULACIÓN (JAR TEST) DEL HOMOPOLÍMERO Y COPOLÍMEROS.....	65
TABLA 5.2: ENSAYOS DE FLOCULACIÓN DEL COPOLÍMERO 1-B OBTENIDO A PARTIR DE LS PURIFICADOS M/LS = 480.....	66
TABLA 5.3: VISCOSIDADES INTRÍNSECAS Y RELATIVAS DE MUESTRAS CON DIFERENTES R MON/LS.....	67

## LISTA DE FIGURA

FIGURA 5.1: COMPARACIÓN DEL CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTE AL HOMOPOLÍMERO A CON RESPECTO AL COPOLÍMERO 1 A (SEPHADEX G 50).....	54
FIGURA 5.2: COMPARACIÓN DEL CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTE AL HOMOPOLÍMERO 1-B CON RESPECTO AL COPOLÍMERO 1 B (SEPHADEX G 50).....	54
FIGURA 5.3: COMPARACIÓN DE LAS ELUCIONES: FASE ESTACIONARIA: SEPHADEX G-50 Y G-100 .....	55
FIGURA 5.4: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA 275 NM).....	56
FIGURA 5.5: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA UV 275 NM) .....	56
FIGURA 5.6: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA UV 275 NM) .....	57
FIGURA 5.7: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA UV 275 NM) .....	57
FIGURA 5. 8: RESIDUALES DE LIGNOSULFONATOS Y MONÓMEROS OBTENIDOS POR EL MÉTODO 1. ....	58
FIGURA 5. 9: RESIDUALES DE LIGNOSULFONATOS Y MONÓMEROS OBTENIDOS POR EL MÉTODO 2. ....	58
FIGURA 5 .10: CURVA DE CONVERSIÓN DE LOS LS EN LA POLIMERIZACIÓN.....	59
FIGURA 5.11: CURVA DE CONVERSIÓN DE LOS MONÓMEROS EN LA POLIMERIZACIÓN .....	59
FIGURA 5.12: CURVA DE ELUCIÓN DE LA REACCIÓN 1-A. ....	60
FIGURA 5.13: CURVA DE ELUCIÓN DE LA FRACCIÓN RETENIDA POR LA MEMBRANA YM10. 61	
FIGURA 5.14: CURVA DE ELUCIÓN DE LA FRACCIÓN RETENIDA POR LA MEMBRANA YM2... 61	
FIGURA 5.15: CURVA DE ELUCIÓN DE LA FRACCIÓN RETENIDA POR LA MEMBRANA YCO5. 62	

FIGURA 5.16: CURVA DE ELUCIÓN DE LAS FRACCIONES CORRESPONDIENTES AL COPOLÍMERO 1-B SEPARADO UTILIZANDO ACETONA.....	63
FIGURA 5.17: CURVA DE ELUCIÓN DE COPOLÍMEROS 1-B FORMADOS CON DIFERENTES RELACIONES MONÓMERO/LS.....	63
FIGURA 5.18: CURVA DE ELUCIÓN DE COPOLÍMERO FORMADO DE LS PRESENTE EN LA FRACCIÓN YM3.....	64
FIGURA 5.19: ENSAYOS DE FLOCULACIÓN CON COPOLÍMERO DE DIFERENTES RELACIONES MONÓMERO /LS .....	66
FIGURA A.1: DIAGRAMA DEL PROCESO DE SEPARACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DENTRO DE LAS COLUMNAS EN GPC .....	83
FIGURA A.2: CROMATOGRAMA DE EXCLUSIÓN DE TRIGLICERIDOS.....	84
FIGURA A.3: CROMATOGRAMA DE EXCLUSIÓN DE UNA MEZCLA DE PATRONES DE POLIESTIRENO. ....	85
FIGURA A.4: CROMATOGRAMA DE EXCLUSIÓN DE UNA MUESTRA DE POLI(METACRILATO DE METILO) .....	85
FIGURA A.5: ESTRUCTURAS FENÓLICAS PRESENTES EN LA MOLÉCULA DE LA LIGNINA.....	92
FIGURA A.6: MODELO DE ESPECTROGRAMA DE LIGNOSULFONATOS NSSC.....	94
FIGURA A.7: MODELO DE ESPECTROGRAMA DE MONÓMERO B .....	94
FIGURA A.8: MODELO DE ESPECTROGRAMA DEL COPOLÍMERO 1-B.....	95
FIGURA A.9: MODELO DE ESPECTROGRAMA DE HOMOPOLÍMERO B.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

$\mu\text{S/cm}$ : microsiemen/centímetros.  
[M]: concentración del monómero  
ABC: poliacrilonitrilobutadieno-estireno  
Absv. Espec.: absortividad específica  
Absv.: absortividad  
Ca: calcio  
 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ : cloruro de calcio/peróxido de hidrógeno  
Cl: cloro  
 $\text{Cl}^-$ : ión cloruro  
CMP: pulpado quimimecanico  
 $\text{Co}^{2+}$ : ión cobalto  
Conv. monómero: conversión del monómero  
 $\text{Cr}^{2+}$ : ión cromo  
CTMP: pulpado químitermomecanico  
 $\text{Cu}^{2+}$ : ión cobre  
DAMA: análisis dinámico mecánico  
D.C: demanda catiónica  
DBO: demanda bioquímica de oxígeno  
 $\text{DBO}_5$ : demanda bioquímica de oxígeno al transcurrir 5 días  
DP: grado de polimerización  
DSC: calorimetría diferencial de barrido  
E-g: equivalente gramo  
 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ : sulfato ferroso  
 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ : ferroso/peróxido de hidrógeno  
 $\text{g/cm}^3$ : gramos/centímetros cúbicos  
g/L: gramos/litro  
g: gramos  
G-100: fase estacionaria Sephadex G-100  
G-50: fase estacionaria Sephadex G-50  
GJ: gigajulius

---

GPC: cromatografía de permeación por gel  
HC: hemicelulosas  
K: potasio  
L/g cm: litro /gramo centímetro  
LS/ST: relación lignosulfonatos/sólidos totales  
LS: lignosulfonatos  
M: molar  
meq: miliequivalente  
mg/L: miligramos/litro  
mg: miligramo  
MME: masa molar equivalente  
Mn: promedio numérico de peso molecular  
monómero A: cloruro de trimetilamonioacrilpropilamida: solución al 50 %, masa molecular 220  
monómero B: cloruro de trimetilamonioacrilato: solución al 80 %, masa molecular 208  
Mv: promedio viscosimétrico de peso molecular  
Mw: promedio numérico de peso molecular  
Mz: peso molecular promedio en Z  
Mz+1: peso molecular promedio en Z+1  
N: nitrógeno  
N<sub>2</sub>: nitrógeno  
Na: sodio  
NSSC: pulpa semiquímica al sulfito neutro  
NTU: unidades de medidas de turbidez  
°C: grados centígrados  
PA: poliamidas  
PC: policarbonatos  
PDVC: policloruro de vinilideno policloruro clorado  
PM: peso molecular  
POM: polióxido de metileno  
POM: polióxido de metileno  
ppm: partes por millón  
PROCYP: programa de celulosa y papel

PS: poliestireno  
PSSNa: sulfonatos de poliestirenos de sodio  
PTFE: politetrafluoruro – etileno  
PVAc/Pv: acetato de polivinilo/polivinilo  
PVC-P o PVC flexible: policloruro de vinilo plastificado  
PVC-U o PVC rígido: policloruro de vinilo no plastificado  
PVDF: polidifloruro de vinilo  
PVF: polifluoruro de vinilo  
ResidLS/M: relación residual LS/ monómero  
RYM3: retenido por la membrana YM3  
S: sulfuro  
SO<sub>2</sub>: dióxido de azufre  
SBR o HIPS: polibutadieno-estireno  
seg: segundo  
Si: silicio  
TMA: análisis térmico mecánico  
u.m.a: unidades de masa atómica  
UV: ultravioleta  
YCO5: membrana YCO5  
YM10: membrana YM10  
YM2: membrana YM2  
YM3: membrana YM3

---



## RESUMEN

La dificultad fundamental del proceso NSSC que aún no ha sido resuelta, reside en el aprovechamiento de sus licores residuales. Por ello, el presente trabajo tiene como objetivo la *obtención de copolímeros graft a partir de los lignosulfonatos presentes en licores residuales del proceso NSSC, utilizando como iniciador un sistema redox*. Para lograr el objetivo planteado se realizaron las copolimerizaciones graft de licores residuales con y sin purificación. La caracterización de los compuestos formados se realizó mediante cromatografía de permeación por geles (GPC), determinándose la distribución de pesos moleculares. Los resultados a los que se han arribado indican que los lignosulfonatos (LS) purificados químicamente y separados por ultrafiltración poseen la capacidad de copolimerizarse por los dos métodos iniciadores probados. La reacción transcurrió más rápidamente a través del sistema iniciador  $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  (llamado método 1) con el cloruro de trimetilamonometacrilato, una sal de amina cuaternaria (nombrada monómero B), generando compuestos de mayor peso molecular (máxima conversión de LS, aproximadamente 100%). Al realizar la ultrafiltración para separar los compuestos finales de la reacción se encontró que la fracción del retenido en la membrana YM10 (cut off = 10 000 D) contiene la mayor parte de copolímero y probablemente lignina asociada, el retenido de la YM2 (cut off = 2 000 D) aparentemente contiene una pequeña cantidad de copolímero y algo de homopolímero de baja masa molecular y el retenido de la YCO5 (cut off = 500 D) está compuesto principalmente de monómero residual. Se probó además la separación con solvente (acetona) no evidenciándose una total separación de los productos finales. La mayor parte separada en la fase acuosa, corresponde al copolímero, mientras que en la fase cetónica se encuentran el homopolímero y el monómero. En el caso de las polimerizaciones en las que se aumentó la cantidad de lignina en el sistema, se observó que la masa molecular del copolímero se incrementó a medida que la solución fue enriquecida en monómero. Al efectuar los ensayos de floculación se comprobó la eficiencia de los copolímeros como floculantes. Al añadir 0,35% del copolímero en la composición de fabricación se produjo una reducción importante de la turbidez y la demanda catiónica. Por otra parte, en la copolimerización graft con licores sin purificar químicamente no se verificó la reacción. Sin embargo, cuando se

---

utilizaron los retenidos de estos licores residuales en la membranas YM2 e YM3, se logró la formación de copolímeros solamente con la fracción YM3. (cut off = 3000 D).

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Pulpado Semiquímico

El pulpado semiquímico combina métodos químicos y mecánicos, con un rango de rendimiento que oscila entre 70 % a 85% distinguiéndolo de otros procesos de alto y ultra alto rendimiento. Las pulpas son empleadas fundamentalmente para la producción de cartón corrugado de latifoliadas e incluye principalmente el semiquímico al sulfito neutro (NSSC) (1).

El proceso cuenta con dos etapas. La primera consiste en un leve tratamiento químico de los chips, aserrín u otros materiales lignocelulósicos cuyo objetivo radica en debilitar las uniones entre las fibras extrayendo algunas hemicelulosas y una porción de lignina. La segunda etapa es un tratamiento mecánico que convierte el material tratado químicamente en fibras individuales y haces fibrosos produciendo en general poca rotura de fibras, lo que lo hace que se asemeje más a una pulpa química que a una mecánica (2).

Las pulpas semiquímicas pueden prepararse a partir de cualquier proceso químico comercial reduciendo la cantidad de químicos, tiempo de pulpado, temperatura o alguna combinación de estos factores. El blanqueo de las mismas no es práctico, debido a su elevado requerimiento de energía, así como el costo del tratamiento de los efluentes (1).

---

### **1.1.1. Pulpado semiquímico al sulfito neutro (NSSC)**

El pulpado NSSC se utiliza preferentemente para la producción de pulpas de latifoliadas con el fin de ser utilizadas para la producción de corrugado medio. Prácticamente todas las latifoliadas pueden ser utilizadas excepto aquellas demasiado densas o con muy alto contenido de extractivos o ligninas. Las coníferas no pueden emplearse por su alto contenido de lignina, que hace que se incremente el consumo de energía en el desfibrado y presenta además serios problemas de pitch por el elevado contenido de resinas (2).

La preparación de los chips es similar a la de los procesos químicos. En los casos en que la corteza es muy difícil de extraer se incluyen en los mismos. Esto puede traer una disminución del rendimiento, de la resistencia, y elevado consumo de químicos. Los chips deben ser de menor espesor que los del pulpado Kraft, ya que la concentración de químicos es menor (1).

### **1.2. Caracterización de licores residuales NSCC y lignosulfonatos**

Los licores negros del proceso NSSC son intensamente coloreados, su olor es más suave que el de los pulpados Kraft y sulfito convencional, y suelen contener productos tóxicos, dependiendo principalmente de la madera. Poseen significativa demanda biológica de oxígeno (DBO), debida en más del 50% a las sales de sodio de los ácidos grasos. Poseen entre 10 y 13 g/L de ácido acético en forma de acetato de sodio y pequeñas cantidades de formato de sodio (2).

Las características generales de los licores residuales son:

pH: 6,5 – 8,5

---

Sólidos totales: 8 - 22%

Sólidos volátiles: 43- 52%

DBO<sub>5</sub>: 16.000 – 50.000 p.p.m.

Azúcares (principalmente pentosas): 5 – 10 g/L

Lignina: 25.000 – 85.000 p.p.m. (3).

Un análisis de la fracción de polisacáridos presentes en los licores negros industriales indica que contienen hemicelulosas principalmente degradadas con DP de 100 – 150. El contenido de pentosanos es de 16,7 – 19,3% de las sustancias orgánicas totales presentes (4).

Estudios realizados sobre la influencia de la temperatura (170-180°C) y el tiempo (1 a 3 horas) sobre la viscosidad y la degradación de las hemicelulosas solubilizadas en licores residuales NSSC (contenido de sólidos secos: 10,8 %; pH: 6,9; viscosidad: 0,00439 Pa-sec. a 20°C; DP de las hemicelulosas: 112 y contenido de hemicelulosas: 21,1 g/L), indican que el máximo decrecimiento de la viscosidad (64%) se produce al calentar a 180 °C por 3 horas. El aumento de temperatura entre 170 y 180 °C conlleva a una aumento de la degradación de hemicelulosas presentes en un 200%. La viscosidad del licor fue proporcional a la concentración de hemicelulosas y su DP. El DP de las hemicelulosas presentes y la viscosidad de los licores NSSC base sodio fue significativamente mayor que el de base amonio (5).

Una composición química reportada de un licor negro al sulfito neutro de eucaliptos (resultados en base a sólidos totales secos) es de: 29 % de Lignosulfonatos; 6,4% de azúcares no hidrolizados; 17,3% de compuestos degradados; 41,6 % de cenizas (donde: S (6,4%); Na (15,2%); Cl (2,2%); N (0,31%); Si (0,16%); K (0,18%); Ca (0,12%); cantidades mínimas de otros a un pH de 7,0 – 7,5 (3).

Una inversión para una sistema de recuperación de los licores NSSC como el caso del pulpado kraft no se justifica por el bajo potencial calorífico de los mismos (6,3 a 12,7 GJ) y el insignificante volumen de producción de licores usados. Los licores son altamente tixotropicos, tendiendo a gelificarse en reposo, pero volviendo a fluidisarse con agitación moderada (2), la viscosidad es mayor que la de los pulpados kraft y sulfito. Pueden ser concentrados en evaporadores estándares hasta

50% de sólidos, pero a 60% son extremadamente viscosos, y producen depósitos compuestos de: sulfito, sulfato, carbonato, u oxalato de calcio con 15-20% de materia orgánica (6).

### **1.3. Químicos presentes en licores residuales**

Prácticamente todos los procesos necesitan vapor y energía eléctrica (7). En el caso de la producción de pulpas kraft y sulfito, éstos pueden ser generados de los sólidos disueltos en los licores residuales. De acuerdo con la tecnología moderna pueden producirse considerables cantidades en exceso de energía, las cuales pueden usarse durante el blanqueo químico, derivarse a una fábrica integral de papel o al consumo externo.

Los sólidos orgánicos presentes en los licores representan un considerable valor de energía y la combustión es parte integrante de la recuperación de químicos orgánicos.

#### **1.3.1. Licores residuales NSSC**

La mayoría de los materiales orgánicos presentes en licores residuales del proceso al sulfito neutro provienen de la lignina (lignosulfonatos) y de las hemicelulosas. El valor de los lignosulfonatos como combustible es muy alto, aproximadamente la mitad que el petróleo, mientras que el valor calorífico de la fracción de carbohidratos es mucho menor, aproximadamente una tercera parte de la del petróleo.

---

Varios productos útiles son generados industrialmente tanto a partir de los lignosulfonatos como de los carbohidratos (tabla 1.1). Tradicionalmente, los métodos de fermentación han tenido un rol dominante en el procesamiento industrial de la fracción de carbohidratos. En muchos casos la separación en compuestos simples de estos licores no es posible sin el uso de métodos de separación complejos. Sin embargo, el valor del producto final puede ser suficientemente elevado como para compensar los costos causados por la separación.

### **1.3.1.1 Lignosulfonatos**

Los lignosulfonatos pueden ser aislados de los licores residuales del proceso al sulfito neutro en forma más o menos pura por diferentes métodos.

Por simple adición de hidróxido de calcio al licor, los lignosulfonatos pueden precipitar como sales de calcio. Las sales de amonio cuaternaria pueden ser utilizadas como agentes precipitantes. Más recientemente se comenzaron a utilizar los procesos de membranas y las técnicas de exclusión por tamaño. El uso de la ultrafiltración fue encontrado como muy útil para el fraccionamiento de los lignosulfonatos de acuerdo con sus pesos moleculares. Posteriormente se aísla y purifica la solución concentrando por evaporación. Usualmente los lignosulfonatos son preparados en forma de polvo por medio de un secado-spray.

Los lignosulfonatos son empleados en un gran número de aplicaciones especialmente a causa de sus propiedades de adhesión y dispersión. Reducen la viscosidad cuando son añadidos a suspensiones minerales y lodos secantes. También se utilizan en lodos de perforación de pozos petrolíferos, y como ligantes en la fabricación de alimentos animales peletizados.

Los licores residuales concentrados también pueden encontrar utilidad como polvo ligante de materiales de construcción de rutas y carreteras. Otra posibilidad interesante es la preparación de intercambiadores iónicos a partir de lignosulfonatos.

No obstante, los productos resultantes desarrollados no son comercialmente atractivos, no pudiendo competir con las resinas sintéticas de intercambio iónico, por ser insatisfactorios con respecto a la capacidad de intercambio e insolubilidad.

Otra categoría de químicos que pueden obtenerse a partir de lignina son los productos de degradación de bajo peso molecular. El más importante comercializable es la vainillina, que se obtiene por oxidación alcalina de lignosulfonatos de madera blanda. La lignina proveniente de madera dura no es útil para la producción de la vainillina.

#### **1.3.1.2. Carbohidratos y ácidos alifáticos**

El uso industrial de los carbohidratos presentes en los licores NSSC está limitado a los procesos de fermentación. El mayor producto es el etanol fermentado de las hexosas por levaduras (*saccharomyces cerevisiae*), que es separado posteriormente por destilación. Otros posibles productos aunque menos comunes pueden ser: la acetona, el n-butanol y el ácido láctico, los cuales pueden ser producidos por microorganismos.

El proceso de fermentación no solo consume hexosas sino que también pentosas, ácidos aldónicos, y ácido acético. El valor de éstos con respecto a sus costos de producción es bajo, pero estos procesos de fermentación reducen eficientemente la carga de contaminantes de las fábricas.

Los licores de cocción de pulpados NSSC de madera dura contienen cantidades apreciables de ácido acético, el cual se puede extraer con un solvente orgánico después de acidificar el licor residual. El ácido fórmico se encuentra en pequeñas cantidades y puede removerse por destilación azeotrópica si se necesita el producto puro. La principal razón de la recuperación del ácido acético es evitar los problemas de contaminación causados por la descarga de los condensados al efluente. Varios monosácaridos y sus productos de degradación, tales como el

---



No obstante, los productos resultantes desarrollados no son comercialmente atractivos, no pudiendo competir con las resinas sintéticas de intercambio iónico, por ser insatisfactorios con respecto a la capacidad de intercambio e insolubilidad.

Otra categoría de químicos que pueden obtenerse a partir de lignina son los productos de degradación de bajo peso molecular. El más importante comercializable es la vainillina, que se obtiene por oxidación alcalina de lignosulfonatos de madera blanda. La lignina proveniente de madera dura no es útil para la producción de la vainillina.

#### **1.3.1.2. Carbohidratos y ácidos alifáticos**

El uso industrial de los carbohidratos presentes en los licores NSSC está limitado a los procesos de fermentación. El mayor producto es el etanol fermentado de las hexosas por levaduras (*saccharomyces cerevisiae*), que es separado posteriormente por destilación. Otros posibles productos aunque menos comunes pueden ser: la acetona, el n-butanol y el ácido láctico, los cuales pueden ser producidos por microorganismos.

El proceso de fermentación no solo consume hexosas sino que también pentosas, ácidos aldónicos, y ácido acético. El valor de éstos con respecto a sus costos de producción es bajo, pero estos procesos de fermentación reducen eficientemente la carga de contaminantes de las fábricas.

Los licores de cocción de pulpados NSSC de madera dura contienen cantidades apreciables de ácido acético, el cual se puede extraer con un solvente orgánico después de acidificar el licor residual. El ácido fórmico se encuentra en pequeñas cantidades y puede removerse por destilación azeotrópica si se necesita el producto puro. La principal razón de la recuperación del ácido acético es evitar los problemas de contaminación causados por la descarga de los condensados al efluente. Varios monosácaridos y sus productos de degradación, tales como el

---

furfural, pueden ser aislados de estos licores. Sin embargo, esto está muy limitado desde el punto de vista práctico a causa de lo complejo y costoso de las técnicas de separación.

**Tabla 1.1: Sub-productos de licores residuales al sulfito y condensados**

Producto	Cantidad (kg/ton pulpa)	Método de separación	Utilización
LS	400-550	Evaporación, precipitación, ultrafiltración, electrodiálisis, exclusión por tamaño.	Aditivos, agentes dispersante y ligante, materia prima para la producción de la vainillina.
Azúcares y ácidos aldonicos	300-450	Evaporación, ultrafiltración, intercambio ionico, electrodiálisis.	Alimentos y químicos industriales.
Etanol	40-60	Fermentación, destilación.	Alimentos y químicos industriales (Solvente y materia prima).
Proteínas	90-110	Fermentación.	Alimentos y cereales industriales.
Acido acético	30-80	Extracción destilación.	Alimentos y químicos industriales (solvente y materia prima).
Furfural	10-15	Adsorción, destilación.	Plásticos e industria de lacas.
Butanol, Acetona, ácido láctico	30-40	Fermentación, extracción, destilación.	Plásticos e industria de lacas.
Cymene	0,3-1	Destilación.	Plásticos e industria de lacas.

#### 1.4. Recuperación de los licores residuales NSSC

Las dificultades que presenta la recuperación de químicos de los licores residuales NSSC pueden atribuirse en parte a sus propiedades, que difieren de los del sulfito o kraft, particularmente debido a su elevada relación entre sustancias orgánicas e inorgánicas.

En un estudio comparativo de licores industriales de la fábrica S. Kiraedzhiev, se determinaron densidades de licor a temperaturas de 20-90°C a un contenido de sólidos secos entre 5 y 50%; viscosidades en el mismo rango de temperaturas y concentración; y corrosividad para el acero. Se demostró que la densidad del licor NSSC es menor que la del licor kraft para un contenido de sólidos de hasta 40%, y mayor para valores superiores. La viscosidad del licor NSSC es mayor y la diferencia aumenta al aumentar la concentración y disminuir la temperatura. La corrosividad se mostró mayor también aún luego de su neutralización a pH 9. Sin embargo, la corrosividad de una mezcla 60:40 de ambos licores muestra un nivel aceptable, indicando que puede realizarse la recuperación conjunta de ambos licores (8).

Económicamente no se justifica un proceso de recuperación de químicos como se realiza en un proceso kraft por el tamaño de la fábrica, el bajo contenido de materia orgánica y la baja capacidad calorífica. No obstante hay algunas fábricas en las que se realiza la recuperación. Por ejemplo, la fábrica de corrugado medio de Gres Ay Packaging Inc en Green Bay, instaló en 1996 una planta de combustión de lecho fluido para incinerar los licores negros concentrados (9). Sin embargo, en la mayoría de los casos estos licores se envían como efluente directo a las corrientes de agua. Por tal motivo varios trabajos reportados en la literatura buscan utilizar las ligninas residuales con el fin de disminuir la contaminación y aumentar la rentabilidad del proceso.

Suele realizarse la llamada recuperación cruzada (cross-recovery), en algunos casos donde la fábrica NSSC se encuentra cerca de una kraft. Ésta consiste en agregar los licores NSSC (que poseen Na y S) al sistema de recuperación kraft en reemplazo de los químicos del make-up. Esto requiere la regulación de los químicos

iniciales del proceso NSSC, de forma tal que los residuales de S y Na no superen los requerimientos del proceso de recuperación global kraft (2).

Un método usado para lograr la recuperación de aproximadamente el 70% del azufre presente en estos licores de los procesos semiquímicos en forma de SO<sub>2</sub>, incluye su acidificación y evaporación (10). El gas emitido contiene solo dióxido de azufre y vapor de agua, pudiendo reciclarse directamente a la preparación del licor blanco.

Los licores residuales pueden ser descartados o tratados (por ejemplo quemados) hasta lograr 100% de recuperación. El análisis económico indicó un periodo de recuperación de 2,6 años cuando el licor remanente se descarta y 1,7 años cuando se quema en combustión oxidativa en lecho fluidizados.

### **1.5. Utilización de los licores residuales NSSC**

Los esfuerzos por encontrar utilidad a los licores continúan, pero aparentemente sin gran éxito, ya que pese a los diferentes estudios reportados, hasta el momento la recuperación cruzada (en los casos que es posible) es el único emprendimiento a nivel industrial. A continuación se citan algunos ejemplos de ello.

Se estudió el uso de ligninas como reguladores de crecimiento de plantas (preparaciones conteniendo 0,1-10 mg/L de diferentes ligninas en cultivos de estacas y semillas). Se demostró que poseen cierta utilidad en el aumento de tejido seco de estacas y aumento de retención de agua en las células de las semillas, en particular las ligninas provenientes del pulpado NSSC base amonio (11).

En otro trabajo se examinó el efecto de impregnar las astillas con licores residuales NSSC, previamente a pulpado kraft de alto rendimiento. Se obtuvieron mejores propiedades finales de las pulpas con poca pérdida de rendimiento (12).

Varias publicaciones de origen ruso presentan un conjunto de estudios sobre la utilización de las hemicelulosas presentes en los licores residuales NSSC, comenzando por su caracterización en licores provenientes de pulpados a diferentes temperaturas (5).

Pulpas kraft de Larix se trataron con licores negros NSSC (densidad: 1,059 g/cm.<sup>3</sup>, conteniendo de sólidos: 133 g/L, pentosanos: 20 g/L), a una consistencia de 10% durante 1,5 horas a 80°C con 4 ml/g bps. Se obtuvieron rendimientos de 38,4-56,7% y grados de deslignificación de 20,9-131,1 unidades de permanganato. Se verificó el aumento del rendimiento, mejorando simultáneamente sus propiedades. Los mejores resultados se obtuvieron con las pulpas que poseían menor contenido de lignina (13). Sobre esta base, se trataron pulpas kraft con licores gastados NSSC en las mismas condiciones, pero con el objetivo de mejorar la calidad de las mismas. La adsorción de hemicelulosas del licor NSSC aumentó el rendimiento en 1,9-2,7%, y el contenido de pentosanos en 2,7 – 4,0% mejorando las propiedades de la pulpa (14).

Otros autores presentaron la utilización de un licor residual NSSC enriquecido con las sales de los extractivos del licor como plastificador de concreto. Los extractivos se encontraron totalmente saponificados después de la cocción, y los jabones se separaron y agregaron a otro licor residual, alterando su tensión superficial, viscosidad y conductividad (15).

Un estudio realizado sobre las propiedades surfactantes de los licores gastados NSSC (capacidad dispersante, estabilizante, y la reducción de tensión superficial) indicó que el mismo puede ser utilizado en la formulación de estabilizantes de emulsiones encolantes de parafina, con adición de sustancias macromoleculares tales como PVAc/Pv y para suspensiones de fertilizantes sintéticos, del tipo fosfato de monoamonio con adición de bentonita de sodio (16).

Como subproductos de la combustión de los licores negros concentrados se obtiene sulfato de sodio que se comercializa como make-up para ciclo de recuperación kraft (17).

El licor negro se evapora a 40% de sólidos, se acidifica con ácido sulfúrico, y los ácidos acético y fórmico formados a partir de las hemicelulosas se extraen con 2-

butanona. La separación involucra la destilación azeotrópica única. El ácido acético se vende en grado glaciado, pero el fórmico ya no se produce.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO**

#### **2.1. Propuesta de trabajo**

La propuesta de este trabajo consiste en la utilización de la lignina presente en los licores residuales del proceso NSSC; para lo cual se llevará a cabo la copolimerización graft con monómeros sintéticos. Los copolímeros graft catiónicos obtenidos como productos de reacción podrían ser empleados como floculantes y reutilizarse en la propia fábrica productora de pulpas NSSC para el tratamiento de sus efluentes, o también comercializarse.

#### **2.2. Objetivos**

##### **2.2.1. Objetivo general**

Obtener copolímeros graft a partir de los lignosulfonatos presentes en los licores residuales del proceso NSSC, utilizando como iniciador un sistema redox.

##### **2.2.2. Objetivos particulares**

1. Obtener copolímeros graft probando dos métodos:  $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  y Meister ( $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

2. Identificar las variables que afectan a la reacción de copolimerización.
3. Verificar cual de los métodos probados muestra mayor eficiencia.
4. Encontrar métodos de caracterización y separación de los copolímeros graft obtenidos.
5. Realizar la copolimerización con los licores residuales del proceso NSSC.

## **2.3. Justificación**

### **2.3.1. Proceso NSSC**

Dentro de los procesos de pulpado “tradicionales”, el proceso semiquímico al sulfito neutro sobrevive y mantiene su vigencia. Incluso sobre sus bases se desarrollaron los procesos quimimecánicos modernos (CMP Y CTMP) (18).

Las pulpas de este proceso son utilizadas en general para la fabricación de corrugado medio, aunque recientemente han comenzado a comercializarse como reemplazantes parciales de pulpas kraft en la fabricación de liner y bolsero (19, 20).

Con el pulpado al sulfito neutro se obtienen pulpas de muy buena calidad. La dificultad fundamental aún no resuelta de este proceso reside en el aprovechamiento de sus licores residuales. Si esto se resolviera se elevaría su rentabilidad y al mismo tiempo se transformaría en más “amigable” hacia el medio ambiente.

La recuperación de químicos de los licores residuales presenta dificultades que están dadas por sus propias características, particularmente su elevada relación entre sustancias inorgánicas y orgánicas (21). Además, son extremadamente viscosos y altamente corrosivos. Debido a su baja capacidad calorífica no se justifica económicamente un proceso de recuperación de químicos similar al del kraft. En la mayoría de las fábricas, los licores residuales de este proceso se envían como efluente directo a las corrientes de agua. Por este motivo se reportan en la literatura



varios trabajos en los que se busca la utilización de las ligninas residuales para disminuir la contaminación y aumentar la rentabilidad del proceso.

De los licores residuales pueden obtenerse una gran variedad de subproductos a partir de la lignina presente, y de los demás materiales disueltos.

La solución a los problemas de protección del medio ambiente y la pérdida de las fuentes de energía causadas por el consumo de combustibles fósiles, involucra a menudo la utilización de biomasa. La mayor parte de este material lo constituyen los polímeros naturales más abundantes: celulosa y lignina.

### **2.3.2. Aprovechamiento de ligninas**

La lignina es un subproducto de los procesos de pulpado de la madera que continúa siendo hoy en día un recurso valioso casi sin explotar. Se estima que aproximadamente 50 millones de toneladas de la misma son producidas anualmente, de las cuales cerca del 95% se utiliza como combustible. La utilización presente y futura de este polímero está basada en sus propiedades dispersantes, adhesivas y su superficie activa, siendo éste un campo creciente de importancia a escala internacional. Su aprovechamiento sin embargo es limitado con respecto a su potencial (22, 23). Esto está dado por:

- ◆ Su estructura compleja y la de sus derivados.
  - ◆ Su gran de polidispersidad y heterogeneidad.
  - ◆ Su elevada cantidad de impurezas.
  - ◆ El elevado contenido de azufre de los lignosulfonatos.
- 
- ◆ El alto costo de purificación y procesamiento de los licores.

- ◆ Su elevado contenido de oxígeno y su higroscopicidad.

Podemos citar, sin embargo, algunos factores positivos que facilitan su utilización química:

- ◆ Grandes cantidades disponibles.
- ◆ Buena compatibilidad con gran cantidad de químicos básicos importantes.
- ◆ Excelentes propiedades coloidales y reológicas (especialmente en el caso de lignosulfonatos), propiedades adsorbentes y adhesivas.
- ◆ Fuente directa de compuestos aromáticos y fenólicos.
- ◆ Alto contenido energético de los núcleos aromáticos.
- ◆ Múltiples reacciones en el esqueleto de carbono.

Uno de los campos de utilización de las ligninas que presenta gran potencial es su aprovechamiento como compuesto polimérico. Al respecto existen diferentes estudios para el uso de las ligninas.

Se conoce que los polielectrolitos aniónicos (caso de las ligninas presentes en los licores residuales), poseen determinadas características para facilitar la floculación de partículas, pero siempre dejan turbidez residual (24). Por el contrario, los polielectrolitos catiónicos son capaces de extraer la turbidez y el color.

Para el tratamiento de agua pueden utilizarse polielectrolitos ramificados, asegurando una completa distribución del mismo en el agua mediante una agitación vigorosa o una bomba centrífuga, con posterior agregado de un formador de floc.

En el caso de espesado de efluentes industriales, las partículas en suspensión se encuentran cargadas negativamente, por lo cual es necesario el uso de floculantes

---

catiónicos, que neutralicen la superficie de las partículas, permitiendo su floculación (25).

Mediante la generación de compuestos modificados químicamente, la lignina podría ser utilizada como floculante. La efectividad de la lignina puede aumentar si se aumenta el tamaño de la molécula y simultáneamente se disminuye o revierte su carácter aniónico. Esto se logra con el desarrollo de los copolímeros graft. La efectividad de los mismos a relativamente bajos pesos moleculares se fundamenta en que estos copolímeros catiónicos además de neutralizar la carga de las partículas, también poseen propiedades surfactantes, provocando que el agua repela la porción de lignina de la macromolécula hacia la superficie de las partículas.

### 2.3.3. Polímeros

Los compuestos macromoleculares se clasifican en: homopolímeros y copolímeros, dependiendo de que estén constituidos por unidades (monómeros) iguales o diferentes.

Las reacciones que conducen a la formación de estas macromoléculas (copolímeros) se dividen en dos tipos de acuerdo a su comportamiento cinético y al mecanismo de reacción:

- ↳ Polimerización por etapas o policondensación.
- ↳ Polimerización en cadena.

Dentro del segundo tipo de polimerización, en la literatura se hace referencia fundamentalmente a dos métodos para la formación de copolímeros graft:

1. Sistema  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$
2. Método patentado por Meister.

En la mayoría de los trabajos reportados sobre graft copolimerización de lignosulfonatos, (ya sea aislados, en licores negros, o en fibras de madera o pulpas), la reacción se realizó empleando el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$  (cloruro o sulfato ferroso), en medio orgánico o acuoso. Usando este método se graft-copolimerizaron lignosulfonatos en licores sulfíticos (26).

El segundo método desarrollado por Meister ha sido utilizado preferentemente en ligninas en polvo y libres de azufre. La reacción se produce al mezclar el monómero en el solvente orgánico saturado de nitrógeno o en un solvente acuoso/orgánico, conteniendo lignina, cloruro de calcio y peróxido de hidrógeno. El peróxido reaccionaría con el  $\text{Cl}^-$  formando un átomo de Cl, que toma H de la lignina, generando de esta forma radicales libres, que son los encargados de iniciar la polimerización.

#### **2.4. Plan de Trabajo**

1. Realización de la copolimerización graft con los lignosulfonatos procedentes de licores residuales de procesos NSSC aislados y purificados químicamente, lo que incluye la reacción utilizando los dos métodos y probando dos monómeros catiónicos sintéticos.
2. Identificación del homopolímero y copolímero graft mediante GPC y técnicas espectroscópicas.
3. Caracterización de los copolímeros graft y homopolímeros obtenidos: distribución de pesos moleculares y viscosidad.
4. Realización de los puntos anteriores (1, 2, 3) con lignosulfonatos separados de licores residuales NSSC mediante ultrafiltración.
5. Realización de ensayos de floculación y verificación de la calidad del copolímero como floculante.

## CAPÍTULO 3

### POLÍMEROS Y REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

#### 3.1. Introducción

Las moléculas de muy alto peso molecular son denominadas macromoléculas (27). Algunas de ellas existen en la naturaleza formando compuestos vitales. Entre ellos, los polisacáridos, almidón y celulosa, que proporcionan vestuario y techo; las proteínas, que forman parte importante del cuerpo animal, lo estructuran y lo hacen funcionar; y los ácidos nucleicos que controlan la herencia a nivel molecular.

También hay macromoléculas sintetizadas por el hombre. Las primeras síntesis se realizaron a partir de macromoléculas naturales como caucho y seda, pero posteriormente se desarrollaron numerosas tecnologías que en la actualidad producen centenares de sustancias que carecen de analogía con las naturales.

Los compuestos sintéticos incluyen elastómeros (que tienen una elasticidad particular, característica del caucho); fibras alargadas y delgadas en forma de hilos muy resistentes a lo largo de la fibra, (característica del algodón, la lana y la seda), y plásticos, que pueden moldearse por extrusión en laminas y tubos, transformarse en pinturas para superficies o moldearse para formar numerosas piezas y objetos.

Lo que hace especiales a las macromoléculas es su gran tamaño, lo que les permite cierta complejidad estructural, no solo a nivel molecular sino también a nivel secundario (que contempla la disposición de las moléculas entre sí) (28).

---

### 3.2. Definiciones

Cualquier sustancia natural o sintética que posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10 000 u.m.a., es denominada sustancia macromolecular o polímero (29). Etimológicamente la palabra polímero está constituida por raíces griegas, *poli* significa muchos y *mero* significa parte, son entonces moléculas de alto peso molecular integradas por muchas partes o elementos, unidos entre sí por enlaces covalentes.

Los polímeros se forman por la repetición de pequeñas y simples moléculas denominadas monómeros (30). En algunos casos la repetición es lineal, en otros ramificada, o bien las unidades se encuentran interconectadas de forma tridimensional.

Como consecuencia, se define como monómero a una molécula que se combina con otras moléculas iguales o diferentes para formar un polímero.

Un oligómero consiste en un polímero de bajo peso molecular que contiene al menos 2 unidades de monómeros.

Se denomina homopolímero a una macromolécula derivada de un mismo monómero, mientras que un copolímero contiene 2 o más unidades estructurales diferentes.

La longitud del polímero se especifica a través del grado de polimerización, que no es más que el número de unidades repetidas en la cadena. El peso molecular del polímero se calcula como el grado de polimerización por la masa molecular de la unidad repetida.

### **3.3. Clasificación de los polímeros.**

Pese a que la característica fundamental de todos los polímeros es el gran tamaño de las moléculas, existen diferentes formas de agruparlos. Sin embargo, las técnicas de caracterización no dependen de estas clasificaciones (29).

Las macromoléculas pueden ser clasificadas de acuerdo a diferentes criterios:

1. En función de su origen se subdividen en:

- a) Naturales
- b) Sintéticos

Dentro del primer tipo se agrupan todos aquellos productos de los reinos animal, vegetal y mineral, así como los derivados de ellos. En el segundo grupo se encuentran todos los derivados del petróleo.

3. Por su comportamiento térmico mecánico:

- a) Termoplásticos
- b) Termofijos

Los primeros pueden suavizarse, procesarse y reprocesarse mediante la aplicación de la temperatura y presión, lo que permite darles la forma deseada. Por otra parte existen materiales que no se transforman con la aplicación de las fuentes anteriormente mencionadas (termofijos) ya que tienen estructuras reticulares que no se modifican por estos medios.

4. Por su composición química se agrupan de la siguiente manera:
  - a) Poliolefinas: polietileno, polipropileno, polibutadieno.
  - b) Polímeros de cloruro de vinilo: policloruro de vinilo no plastificado (PVC-U o PVC rígido), policloruro de vinilo plastificado (PVC-P o PVC flexible), policloruro de vinilideno (PDVC), policloruro clorado (PVCC).
  - c) Polímeros de estireno: poliestireno (PS), polibutadieno-estireno (SBR o HIPS), poliacrilonitrilobutadieno-estireno (ABC).
  - d) Polímeros fluorados: polifluoruro de vinilo (PVF), polidifluoruro de vinilo (PVDF), politetrafluoruro - etileno (PTFE).
  - e) Heteropolímeros: poliamidas (PA), polióxido de metileno (POM), policarbonatos (PC).
  
5. Existe una clasificación basada en la relación producción-costo:
  - a) Polímeros de gran tonelaje.
  - b) Polímeros de ingeniería.
  - c) Polímeros de especialidad.

Los primeros son los polímeros básicos de gran volumen de consumo y precio bajo, los principales de este grupo son el polietileno, polipropileno, poliestireno y policloruro de vinilo.

Por otra parte, los que se utilizan en ingeniería son materiales procesables que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, y que presentan una relación de bajo volumen de producción con respecto a su alto precio.

Por último se encuentran los que presentan propiedades especiales de superficie, optoelectrónicas, conductividad eléctrica entre otras teniendo una relación (producción/alto costo) inferior a los de ingeniería antes mencionados.



Un tipo reciente de materiales poliméricos denominado “mezclas” (blends) se define como la combinación de dos polímeros químicamente diferentes para obtener un producto con propiedades definidas. Esta clasificación puede ser dividida de la siguiente manera:

1. Mezcla: combinación de polímeros o copolímeros químicamente diferentes.
2. Aleaciones: mezcla que presenta propiedades que ninguno de los componentes tiene por separado.
3. Mezclas miscibles: mezclas que se comportan como sistemas de una sola fase hasta el nivel molecular.
4. Mezclas compatibles: término utilizado para designar mezclas comercialmente atractivas; generalmente sistemas homogéneos a simple vista y con propiedades mejoradas.
5. Mezcla de ingeniería: mezclas o aleaciones que poseen propiedades similares o que contienen en su composición al menos un polímero de ingeniería.

### **3.4. Estructura macromolecular**

Los diferentes estudios acerca de polímeros han demostrado que presentan una estructura en forma de cadena, integrada por unidades repetitivas unidas entre sí por medio de enlaces covalentes (29).

La estructura de las cadenas poliméricas puede ser lineal, ramificada o entrecruzada.

Los polímeros lineales y ramificados son solubles en los solventes orgánicos y fundibles, presentando un comportamiento termoplástico, es decir, son líquidos a altas temperaturas y sólidos a bajas. Los reticulares constituyen estructuras tridimensionales insolubles e infundibles (31).

En general, un polímero grande no existe en forma totalmente cristalina. Cuando comienza la solidificación aumenta la viscosidad del material, obstaculizando el movimiento de las moléculas, y dificultando el arreglo regular necesario para la formación del cristal. Se enredan en cadena, y el cambio de la forma de la cadena implica necesariamente rotaciones en torno a sus simples enlaces.

### **3.5. Caracterización de macromoléculas**

La caracterización química y física de las macromoléculas comprende diferentes métodos y técnicas de evaluación de parámetros. La caracterización química de estos compuestos difiere de la de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Esto se debe fundamentalmente a las modificaciones de solubilidad, y a la capacidad de reacción de determinados sitios. Los métodos usuales por grupos funcionales y análisis elemental son generalmente aplicables, así como otras técnicas analíticas estándares. Las reacciones químicas de éstos también proveen métodos de análisis químicos, igualmente que sus reacciones de degradación (28).

A continuación son enumerados algunos métodos de caracterización fisico-química de las macromoléculas (29):

#### **1. Caracterización química:**

- ✓ Análisis elemental: determinación de composición química.

- ✓ Resonancia magnética nuclear de alta resolución y carbono trece: determinación de microestructura (ramificaciones y secuencias en copolímeros).
- ✓ Espectroscopía infrarroja: composición química, ramificaciones, cristalinidad en algunos polímeros y estructura química.
- ✓ Cromatografía de gases: se utiliza para el análisis de compuestos volátiles en polímeros, caracterización por degradación térmica de polímeros, pureza de monómeros y disolventes, identificación y cuantificación de aditivos volátiles.

#### Determinación de Pesos Moleculares

- ✓ Osmometría de membranas: determinación del promedio numérico de peso molecular ( $M_n$ ).
  - ✓ Dispersión de la luz: promedio de peso molecular ponderado por peso ( $M_w$ ): parámetros estadísticos de tamaño (radio de giro y distancia de extremo a extremo), forma de macromoléculas en solución, determinación de ramificaciones.
  - ✓ Ultracentrifugación: promedios de peso molecular promedio en Z ( $M_z$  y  $M_{z+1}$ ).
  - ✓ Viscosimetría de soluciones: promedio viscosimétrico de peso molecular  $M_v$ , viscosidad intrínseca, ramificaciones.
  - ✓ Cromatografía de permeación en gel (GPC): distribución de pesos moleculares y promedio de peso molecular.
-

- ✓ Correlaciones: diferentes promedios.

### 3. Orden en estado sólido.

- ✓ Microscopía electrónica de transmisión: estudio de la forma de cristales, estructuras fibrilares.
- ✓ Difracción de rayos X: porcentajes de cristalinidad, medida de dimensiones de cristales, estudio de fases en mezclas poliméricas, agregados moleculares.

### 4. Comportamiento térmico.

- ✓ Calorimetría diferencial de barrido (DSC): temperaturas de transición en polímeros, determinación de capacidades caloríficas, estabilidad térmica, cristalinidad, evaluación de antioxidantes.
- ✓ Análisis termogravimétrico: cuantificación de sustancias volátiles, estudios de termoestabilidad, y cuantificación de cenizas.
- ✓ Análisis térmico mecánico (TMA): cambios de volumen en función de la temperatura, transición de fases, módulo tensil, punto de reblandecimiento.
- ✓ Análisis dinámico mecánico (DAMA): estudios de propiedades viscoelásticas de polímeros, determinación de transiciones de segundo orden.

### 3.6. Polimerización

Las macromoléculas, tanto naturales como sintetizadas por el hombre, deben su gran tamaño al proceso de polimerización (27). Esto consiste en una reacción química en la cual las moléculas del producto son capaces de crecer indefinidamente en tamaño y longitud hasta que los reaccionantes se agotan.

La polimerización puede ocurrir si el monómero involucrado en la reacción posee un número de sitios capaces de lograr el enlace con otras moléculas bajo las condiciones específicas de la polimerización.

#### 3.6.1. Clasificación de las reacciones de polimerización

Se distinguen dos mecanismos de síntesis de polímeros: La policondensación o polimerización por etapas, y la polimerización en cadena, o de radicales libres. La mayoría de los procesos industriales desarrollan estos dos métodos de síntesis (27).

- ✓ Policondensación de los polímeros por etapas.

Este tipo de reacción constituye una extensión de las reacciones químicas de condensación de las macromoléculas desarrolladas por la química orgánica (31). La misma consiste en una serie de reacciones que son independientes entre sí.

A través de este mecanismo, cualquier especie molecular presente puede reaccionar, desapareciendo el monómero rápidamente e incrementándose uniformemente el peso molecular del polímero a lo largo de la reacción. Para la obtención de polímeros de alto peso molecular se requiere de un tiempo prolongado de reacción.

Los polímeros sintetizados por esta vía son generalmente de composición química y masa molecular homogénea (28).

Los policondensados presentan propiedades termomécánicas y de resistencia química superiores a la de los polímeros vinílicos, constituyendo la mayoría de los polímeros de ingeniería que se utilizan en aplicaciones específicas de alta tecnología.

✓ Polimerización en cadena.

En la reacción de polimerización en cadena se produce una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y produce una similar, por lo cual cada reacción individual depende de la anterior. Dichas partículas reactivas son centros activos y pueden ser radicales libres, aniones o cationes (31). Estos centros reactivos se adicionan a un gran número de moléculas de monómero en un lapso de tiempo muy corto, generalmente inferior al segundo, ( $10^3$  a  $10^5$  moléculas por segundo).

En una polimerización en cadena generalmente se forman macromoléculas que están constituidas por 1000 a 10 000 unidades. Esto se desarrolla en un lapso de tiempo extremadamente corto ( $10^{-1}$  a 10 segundos).

La concentración del monómero decrece durante el tiempo de la reacción formándose inmediatamente polímeros de alto peso molecular (28). Los de peso variable se forman lentamente a lo largo de la reacción. Cuando se utilizan largos tiempos de reacción se obtienen rendimientos elevados, pero también aumenta la formación de compuestos de bajo peso molecular.

Los materiales orgánicos obtenidos a través de este método constituyen el 85% del total de polímeros fabricados. Estos presentan buenas propiedades termoplásticas, usándose comúnmente como plásticos.

De acuerdo con la naturaleza del centro activo que provoca la adición y las sucesivas modificaciones, la polimerización en cadena se puede clasificar en los subgrupos siguientes (32):

- ↳ Polimerización radicalica.
  
- ↳ Polimerización aniónica.
  
- ↳ Polimerización catiónica.
  
- ↳ Polimerización por coordinación (iniciación por dos complejos de metales de transición).

### 3.6.2. Polimerización radicalica

La polimerización por radicales libres constituye el mecanismo más comúnmente usado en los procesos de síntesis de polímeros, siendo el menos sensible al efecto de impurezas dentro de las reacciones de crecimiento de cadena (28).

En esta reacción interviene una molécula que presenta un centro reactivo, portador de un electrón desapareado. Esta especie de gran reactividad se obtiene generalmente por ruptura homolítica de la unión covalente en la molécula del iniciador y del monómero (32).

Para un gran número de polimerizaciones, tanto el polímero como el monómero son solubles en el sistema de reacción. Este tipo de sistema se conoce como homogéneo. Por el contrario, existen otras polimerizaciones en las que ambos son parcialmente solubles en el solvente. Este es el caso de la polimerización heterogénea (31).

En general, en la polimerización homogénea interviene el monómero y un iniciador, que es una molécula capaz de generar radicales libres bajo la acción de la luz o el calor.

---

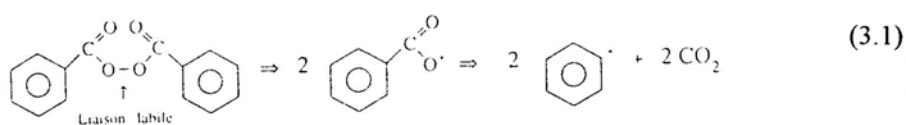
El mecanismo de reacción comprende tres etapas principales:

- ◆ Iniciación.
- ◆ Propagación.
- ◆ Terminación.

### 3.6.2.1. Iniciación

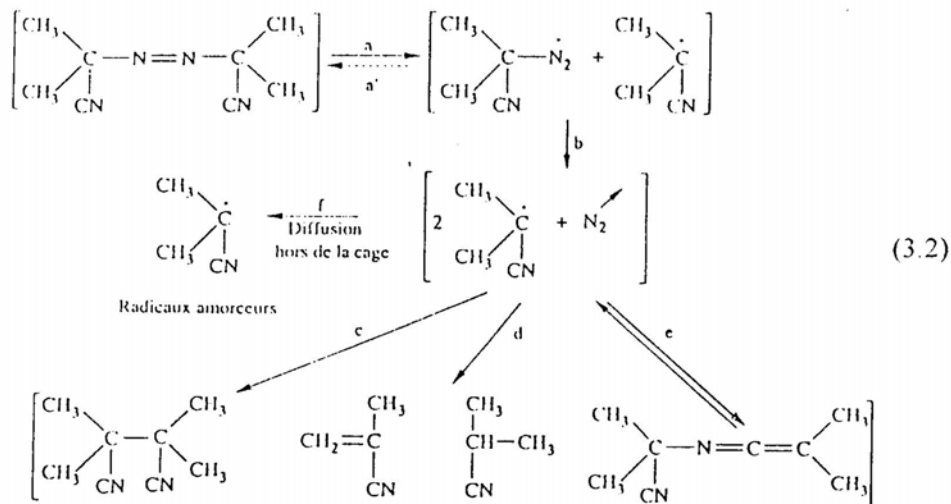
La iniciación constituye la etapa en la que se forman los radicales libres que permiten el comienzo de la reacción (31). Para su formación se necesita un aporte energético destinado a romper la unión química covalente del iniciador. Generalmente estos son compuestos inestables, que se descomponen con facilidad. Existen dos grandes grupos de familias de iniciadores: los peróxidos y los derivados Azo.

En el caso de los peróxidos, la ruptura de las uniones O-O bajo la acción del calor origina la formación de radicales (reacción 3.1)



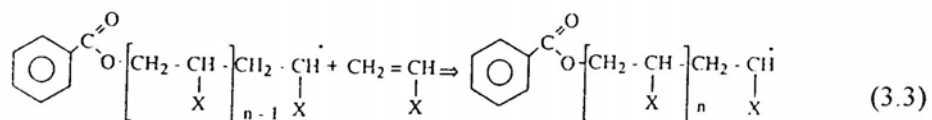


La descomposición térmica de los derivados Azo se presenta mucho más compleja. La ruptura se produce por los dobles enlaces N=N, generando una gran variedad de productos secundarios.



### 3.6.2.2. Propagación

La propagación de la cadena representa la principal etapa de la polimerización. En el curso de la misma se forma la macromolécula. Esta etapa ocurre  $10^3$  a  $10^4$  veces más frecuentemente que la iniciación o la terminación, produciéndose por adición o transferencia de átomo.

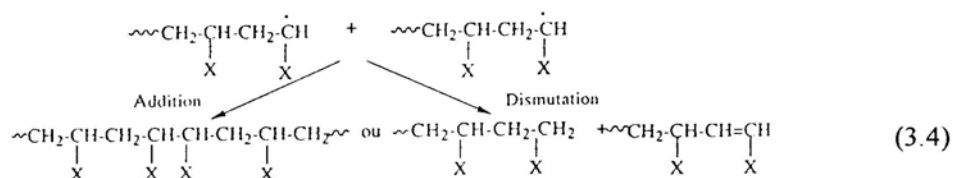


Los factores que influyen en la regioselectividad de la adición son:

- ◆ La estabilización por resonancia de las formas radicálicas.
- ◆ Los efectos estéricos
- ◆ La polaridad.

### 3.6.2.3. Terminación

La polimerización constituye un proceso aleatorio que termina por el encuentro y la desactivación, dos a dos, de los radicales propagados. La terminación ocurre tanto por un mecanismo de adición como de dismutación (ecuación 3.4).



Durante la adición ocurre una colisión entre dos radicales propagados formándose uniones  $\sigma$ .

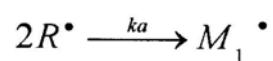
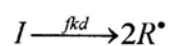
La dismutación se produce cuando un átomo de hidrógeno unido al penúltimo carbono de un radical, es capturado por otro radical del polímero en crecimiento. Se forman así dos moléculas, donde una posee un extremo insaturado.

La proporción relativa de la adición y de la dismutación varia de acuerdo al monómero y a las condiciones de la polimerización.

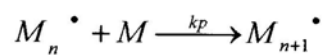
### 3.2.2.4. Cinética de la reacción

A continuación se muestra el esquema general del mecanismo de polimerización radicalica (31):

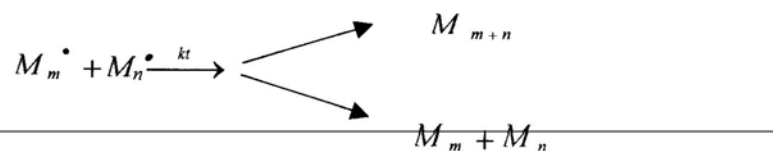
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Para calcular la expresión cinética de partida de este esquema se supone que la reactividad del radical no depende del largo de cadena polimérica. Por lo tanto, la velocidad de polimerización se representa por la ecuación siguiente:

$$V_p = -\frac{d(M)}{dt} = k_a (R^\bullet)(M) + k_p \sum_i (M)(M_i^\bullet)$$

En la expresión  $k_a$  corresponde a la constante de velocidad para la reacción de formación del radical,  $k_p$  la constante de la etapa de propagación, y el resto de los términos representan la concentración de los reaccionantes.

### 3.6.2.5. Influencia de diferentes mecanismos de iniciación en la cinética de la reacción

↳ Iniciación fotoquímica:

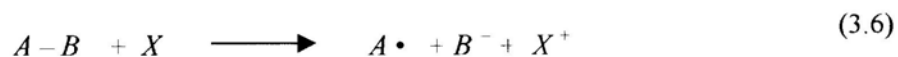
La iniciación fotoquímica representa un fenómeno complejo que puede ser el resultado de varios mecanismos. A continuación se ejemplifica un caso simple de obtención radicales por descomposición fotoquímica.

La absorción luminosa por el fotoiniciador no se produce sin que la serie espectral de la fuente luminosa corresponda a la banda de absorción del mismo. El tiempo de vida del estado excitado es inferior a  $10^{-6}$  seg.

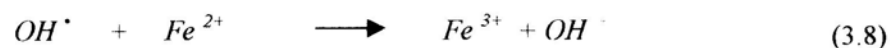
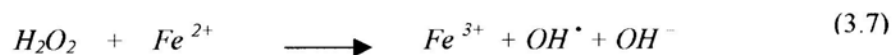
Los radicales iniciadores son producto de dos mecanismos: por ruptura de la cadena intramolecular, o por transferencia de hidrógeno entre las especies excitadas y un donador.

↳ Iniciación por sistema redox.

Se utilizan reacciones de oxidación-reducción para iniciar la polimerización por radicales libres (32). Para acelerar la descomposición de los peróxidos y hacer posible su utilización a la temperatura base, se realiza la descomposición inducida por un par redox. Comúnmente se emplean metales de transición. Los más usados son:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ , y  $\text{Cu}^{2+}$ .



Entre los sistemas clasificados se encuentra la combinación del ferroso con el peróxido de hidrógeno.



La constante de velocidad de la iniciación de un sistema redox es proporcional a la concentración del oxidante y del reductor.

$$V_i = k_i (Ox)(Re)$$

Para el caso más simple, la expresión cinética de la etapa de propagación y de terminación se muestra a continuación. Esta se puede aplicar igualmente en medio acuoso y no acuoso.

$$V_p = k_p (M) \left[ \frac{k_i (Ox)(Re)}{k_t} \right]^{0.5}$$

#### ↳ Iniciación Térmica

Un gran número de monómeros polimerizan espontáneamente por calor en ausencia de iniciador (aún cuando han sido sometidos a un buen proceso de purificación para eliminar trazas del iniciador). El mecanismo de descomposición térmica no es muy conocido. La reacción de iniciación presenta una cinética de tercer orden respecto a la concentración del monómero.

$$V_i = k_{th} (M)^3$$

La expresión de la cinética global de este proceso es la siguiente:

$$V_p = \frac{k_p k_{th}^{0.5} k_t^{0.5} (M)^{2.5}}{k_t^{0.5}}$$


---

### 3.6.2.6. Influencia de la temperatura

Aplicando la relación de Arrhenius a la constante de velocidad aparente de la polimerización radicalica, iniciada por descomposición, se obtiene la siguiente relación:

$$k = 2f^{0,5} \frac{k_p k_d^{0,5}}{k_t^{0,5}} = A \exp\left[-\frac{E_p + 0,5E_a - 0,5E_t}{RT}\right]$$

Donde  $A$  representa el factor de frecuencia de las colisiones,  $E_p$  la energía de activación de la propagación,  $E_a$  la energía de activación de la descomposición del iniciador y  $E_t$  la energía de terminación.

En la práctica, esta expresión significa que al aumentar 10°C la temperatura de la reacción de iniciación térmica, se multiplica la constante en un factor de 2,5. En las reacciones fotoquímicas, la constante de velocidad no depende de la temperatura, variando muy poco la energía de activación. El caso de la iniciación redox es bastante similar, sobre todo cuando se realiza a temperatura ambiente o menor.

### 3.6.2.7. Cinética de la tasa de conversión. Efecto autocatalítico

La derivada en función del tiempo de la tasa de conversión  $M/M_0$  sigue una exponencial decreciente. Esto se observa generalmente en polimerizaciones en solución, donde la concentración del monómero no supera el 40%.

Por el contrario, para una concentración inicial del monómero igual o superior al 60% se pone de manifiesto el fenómeno de autocatálisis, produciéndose un incremento en la velocidad de la reacción.

A tasas de conversión muy elevadas, la velocidad de reacción disminuye progresivamente para detenerse cuando la conversión es prácticamente igual al 100%, (excepto en algunos casos, en que se interrumpe a tasas comprendidas entre 80% y 90%). La tasa crítica de conversión es función de la naturaleza y de la masa molecular de la cadena en crecimiento (33).

Si la concentración del iniciador no varía mucho durante el curso de la polimerización y la eficiencia del mismo es independiente de la concentración de monómero, la reacción procede según una cinética de primer orden, es decir, la velocidad de polimerización es proporcional a la concentración del monómero (28).

Cuando se utilizan soluciones concentradas de monómeros, se produce una desviación del comportamiento correspondiente a la cinética de primer orden, en la dirección de un aumento de la velocidad de la reacción y del peso molecular. Este fenómeno denominado autoaceleración o efecto gel, (independiente del iniciador), se debe a la disminución de la velocidad con que las moléculas del polímero difunden a través del medio viscoso, y a la baja capacidad de dos radicales de cadena larga para unirse y terminar.

La terminación de la reacción es de hecho controlada por la difusión para la mayoría de las polimerizaciones en fase líquida (aún a baja conversión). La velocidad de difusión depende de la viscosidad del medio, produciendo el efecto gel, a concentraciones elevadas de polímeros, con polímeros de alto peso molecular, o con la presencia de solutos inertes que aumenten la viscosidad.

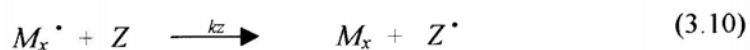


### 3.6.2.8. Inhibición y retardación

Un inhibidor se define como una sustancia que puede reaccionar con el radical en crecimiento para formar un compuesto incapaz de adicionarse al monómero, impidiendo la formación del polímero (31).

La adición de ciertos compuestos puede modificar drásticamente el proceso de polimerización. Al añadir alguna sustancia que puede reaccionar con el radical libre en crecimiento y formar uno nuevo (que no es lo suficientemente reactivo como para adicionarse al monómero), se termina una cadena de reacción, pero empieza otra. Algunas impurezas pueden actuar como agente de transferencia o inhibidor, por lo que los monómeros y otros reaccionantes deben tener un alto grado de pureza.

La presencia de un inhibidor o retardador de la reacción fue descrita a través de la siguiente ecuación (28):



Siendo  $Z$  el inhibidor. No se conoce exactamente el modo en que actúan, pero es evidente que se convierten en radicales libres. En lugar de adicionarse al monómero, se combinan, sufren desproporciones, o bien se combinan con otro radical en crecimiento y detienen la segunda reacción en cadena.

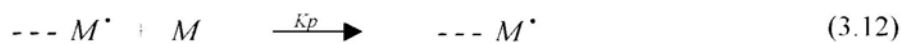
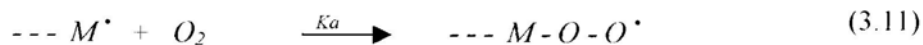
Este fenómeno se pone de manifiesto en la reacción por radicales libres, apareciendo una especie radicalica mucho más estable que el radical formado por la polimerización. Este radical estabilizado impide la formación de una nueva macromolécula, interrumpiéndose la cadena cinética y haciendo más lenta la polimerización.

Se considera inhibidor a una sustancia que se encuentra en pequeñas cantidades (0,1 a 0,01 %) (30). El mecanismo de inhibición es complejo. Las

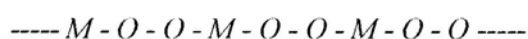
sustancias que son capaces de bloquear la polimerización durante un tiempo determinado son llamadas agentes retardadores, mientras aquellas que detienen completamente la reacción son denominadas inhibidores (31).

Igualmente, existen algunos reactivos que combinan ambos comportamientos. Comienzan reaccionando con los monómeros, bloqueando completamente la polimerización, y en un estado posterior, los productos finales de esa reacción funcionan como agentes retardadores de la misma.

El oxígeno puede reaccionar y actuar como inhibidor al comienzo de la reacción. Este se comporta como un diradical, perturbando fuertemente la polimerización. Su rol es complejo, comportándose de la misma forma que un inhibidor (o retardador) y en ciertos casos como iniciador.



Este mecanismo representa la competencia entre la reacción de adición del oxígeno y la reacción de propagación, siendo la propagación mucho más lenta que la adición ( $k_a/k_p=1,5 \cdot 10^4$ ). La polimerización no se inicia hasta que todo el oxígeno es consumido. Los radicales del peróxido reaccionan lentamente con la molécula del monómero formando un copolímero alternativo de pequeña masa molecular:



Este copolímero alternativo es un peróxido que puede llegar a descomponerse a temperaturas suficientemente elevadas, trayendo consigo algunas reacciones de descomposición incontrolables, y causando inestabilidad en los polímeros formados.

### 3.7. Síntesis de copolímeros graft

La copolimerización graft es parte importante en la síntesis de polímeros, siendo utilizada en numerosos procesos industriales. El mecanismo empleado para el desarrollo de los polímeros se basa fundamente en el ataque por radicales libres (34).

En la literatura consultada se encuentran diferentes técnicas utilizadas para la obtención de copolímeros graft (35):

1. Grafting de radicales libres por transferencia de cadena: Este es uno de los métodos más empleados y consiste en llevar a cabo la polimerización por generación de radicales en monómeros, en presencia de polímeros formados a partir de diferentes monómeros. Un requisito muy importante para esta síntesis es la presencia de un centro activo en el polímero durante el curso de la reacción, lo que ocurre en la etapa inicial. Este proceso consta de tres etapas; iniciación, propagación y terminación.

La eficiencia de esta reacción depende fundamentalmente de:

- ↳ La competencia entre los diferentes materiales presentes en la reacción tales como: monómero, solvente y polímero. Esto incluye la competencia entre el crecimiento en cadena y la transferencia de cadena por parte de cualquier otra especie presente.
- ↳ La competencia entre los procesos de terminación, tales como desproporción y la transferencia de cadena.

2. Reacción de grafting de radicales libres para la formación de polímeros con dobles enlaces. Los dobles enlaces carbono-carbono son sitios potenciales para el ataque de radicales libres, y los hidrógenos en carbonos adyacentes son sitios potenciales para la transferencia de cadena.
3. Preparación de copolímeros graft con ayuda de macromonómeros: los métodos de transferencia de cadena para preparar copolímeros graft presentan como desventajas su baja eficiencia y la contaminación con homopolímero. La eficiencia se incrementa con el uso de macromonómeros (monómero de alto peso molecular).
4. Iniciación de la polimerización en el esqueleto de polímeros: cuando la polimerización es iniciada en el esqueleto del polímero se obtiene un alto grado de grafting. Esto se puede lograr formando peróxidos en la estructura del polímero. La descomposición de tales peróxidos puede producir la iniciación radicalica. Un ejemplo de esto es la preparación de copolímero graft de poliestireno.
5. Formación de copolímero graft con ayuda de alta energía de radiación.

### **3.7.1. Copolimerización de ligninas con diferentes monómeros**

En los trabajos de copolimerización graft encontrados, los autores utilizaron: ligninas de diferentes procesos de producción de pulpas (procesos Organosolv) (36), de pulpas de alto rendimiento de álamo (37), ligninas kraft de Pinus (38), lignosulfonatos de calcio comerciales (39), lignosulfonatos de licores residuales de

pulpados al sulfito de coníferas(40) y latifoliadas (39), ligninas kraft de bagazo (41), lignosulfonatos de gramíneas (42).

En esos casos, los monómeros sintéticos más empleados para realizar las copolimerizaciones son: metacrilato de metilo (41), acrilonitrilo (36, 38, 42), anhídrido maleico (42), ácido acrílico (26, 41, 43), acrilamida (41), estireno (42) y mezclas de acrilonitrilo-estireno (36).

### **3.7.2. Copolimerización graft de lignosulfonatos: antecedentes**

Se realizó la copolimerización graft de lignosulfonatos de caña de azúcar con ácido acrílico usando sistema redox ion ferroso-HOOH, analizándose el efecto de diferentes cantidades de ácido acrílico con respecto al peso molecular y propiedades dispersantes del copolímero. Los resultados se mostraron comparables a los de lignosulfonatos de latifoliadas. Las condiciones de reacción fueron: 105 g de lignosulfonatos de caña de azúcar; 0,3 g de sulfato de hierro heptahidratado; pH = 3,0-3,5; temperatura 30°C; 7,13 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 20%-75% de ácido acrílico (sobre peso de lignosulfonatos). La reacción se llevó a cabo mediante procesos continuo y discontinuo. En el primer caso el monómero fue añadido a la solución de lignosulfonatos antes que el iniciador. En el segundo caso, monómero e iniciador fueron continuamente y separadamente alimentados a la solución de lignosulfonatos. La viscosidad de los copolímeros se incrementó con el aumento de la cantidad de monómero, y la capacidad de dispersión de los lignosulfonatos aumentó en forma pronunciada después de la reacción graft. Se produjo además un aumento del peso molecular con el incremento de la carga del monómero (42).

Otros trabajos estudiaron la copolimerización graft de LS con acrilonitrilo y metacrilato de metilo, con y sin ozonización. El iniciador empleado fue H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>. La conversión del monómero y la eficiencia del grafting dependen del medio de reacción. La selección del medio de reacción se basó en la polaridad de los monómeros empleados (estireno: con sustituyentes electropositivos y acrilatos con

sustituyentes electronegativos), y en la concentración de peróxido. Un aumento de la cantidad de peróxido incrementa la conversión de monómero, pero disminuye el peso molecular de los homopolímeros acrílicos, mientras que la eficiencia del grafting y el grado de LS que reaccionaron alcanza ciertos límites. La ozonización genera sitios en la macromolécula de lignina en donde el monómero acrílico puede ser copolimerizado. Se obtuvo mayor eficiencia con la ozonización de los lignosulfonatos (43).

Se realizó la copolimerización de LS provenientes de licores residuales al sulfito ácido con monómeros acrílicos: (acrilato de metilo, metacrilato de metilo, ácido metacrílico). Los LS se purificaron por ultrafiltración. El iniciador fue  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$  en medio acuoso y no acuoso bajo atmósfera de nitrógeno. Las variables analizadas fueron: medio de reacción, tiempo de reacción, relación LS/Monómero, pH, y carga de peróxido. Las mejores condiciones de reacción fueron: agua como medio, 3% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y relación lignina/monómero de 1:3 (40).

Otros autores describieron una técnica para alterar la longitud de la cadena de los polímeros graft lineales, y afectar así sus propiedades reológicas y de inhibición del crecimiento del cristal de los copolímeros. La copolimerización se realizó mediante procedimientos continuo y discontinuo. La forma en que se añadió el monómero y el iniciador influyó en la reacción así como en sus propiedades reológicas y el rendimiento de los copolímeros resultantes. Los procesos continuos dieron soluciones de menor viscosidad que los discontinuos, y menor peso molecular (44).

En otro trabajo se realizó la copolimerización de LS provenientes de licores residuales del pulpado al sulfito con monómeros acrílicos (acrilamida y ácido acrílico), usando iniciadores redox. Se estudió el efecto de algunas variables de reacción (composición del medio, relación lignina/monómero, concentración del iniciador) con respecto a la eficiencia de la copolimerización y a las características del copolímero. Se encontró que los LS de sales de contraiones bivalentes dieron mejores rendimientos en la copolimerización que los univalentes. Los copolímeros graft presentaron alta viscosidad y una gran estabilidad durante el almacenamiento. Se sugirió el uso de estos como agentes de espesamiento (39).

---

En 1990 se patentó un método de formación de copolímeros graft de LS con monómeros vinílicos, donde, tanto el iniciador como el monómero son alimentados en forma continua. Esto conduce a la formación de homopolímeros de menor peso molecular. Esta metodología es muy útil para producir soluciones de copolímeros graft de baja viscosidad con propiedades superiores a los productos anteriores (26).

### **3.7.3. Copolímeros graft de ligninas kraft**

En ensayos de copolimerización graft de lignina kraft de bagazo y lignina kraft sulfonada con acrilamida en presencia de peróxido de hidrogeno y  $Fe^{2+}$ , se demostró que la lignina sulfonada posee una mayor cantidad de centros activos, lo que hace que sea más reactiva que la lignina sin sulfonar (38).

Existen algunas publicaciones donde se hace referencia a la copolimerización de lignina kraft de la caña de azúcar, pero con iniciación térmica (41).

### **3.7.4. Copolimerización graft de madera y pulpas**

Meister desarrolló un método de grafting para la obtención de copolímeros de lignina catiónicos solubles en agua, utilizando lignina kraft de Pinus. Como iniciador se empleó el sistema cloruro de calcio - peróxido de hidrógeno. La polimerización se realizó por vía de radicales libres (45).

Los derivados de lignina de la pulpa de madera pueden combinarse con monómeros olefinicos para producir los copolímeros graft. Estos son usados como surfactantes y termoplásticos biodegradables (25).

---

Otros autores realizaron la copolimerización conjuntamente con la deslignificación, lo que es llamado “pulpado graft”. Se estudió este tipo de grafting con monómeros vinílicos: (acrilonitrilo y estireno) y pulpa de madera álamo (pulpado con solvente alcohol). Se indicó que los mejores resultados se obtuvieron al agregar una mezcla de los monómeros (36).

Se investigó la copolimerización graft de pulpa de madera latifoliada utilizando acrilonitrilo como monómero sintético, y como iniciador, un sistema redox de ión ferroso y peróxido de hidrógeno. Se identificaron los efectos de algunas condiciones de reacción sobre el grafting: pH inicial, concentración de peróxido, relación pulpa/monómero, y además se compararon los resultados con pulpas de latifoliadas. Se examinó el efecto de la concentración de lignina residual en las pulpas. Los resultados finales muestran un mínimo de grafting a 6-8 % de lignina. Las condiciones óptimas de la reacción, (con lo que se logró para este caso de estudio casi un 100% de eficiencia en el grafting) fueron: pulpa/monómero 6:1 (relación de peso);  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 8g/L; pH inicial: 5; monómero: acrilonitrilo; 14% de lignina, rendimiento de la pulpa: 90%;  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (0.004 %): 150 mL (46).

---



## CAPÍTULO 4

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1. Materiales

Todas las experiencias se efectuaron utilizando una solución de lignosulfonatos de sodio provenientes de licores residuales del proceso NSSC obtenidos de cocciones realizadas en la planta piloto del PROCYP (Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones). La purificación de los mismos se llevó a cabo en el laboratorio químico del Programa.

Los monómeros utilizados fueron (Scientific Polymer Products, Inc.):

- ◆ Cloruro de trimetilamonioacrilpropilamida: solución al 50 %, masa molecular 220 (nombrado como monómero A).
- ◆ Cloruro de trimetilamonioacrilato: solución al 80 %, masa molecular 208 (nombrado como monómero B).

#### 4.3. Copolimerización graft

La copolimerización graft se realizó en medio acuoso, iniciada por un sistema redox y conducida bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, con agitación y se mantuvo la temperatura del sistema a 40°C. La atmósfera de nitrógeno permitió eliminar la presencia de oxígeno inhibidor de la polimerización.

De acuerdo con la literatura consultada se establecieron las condiciones de reacción, las cuales fueron variadas en estos ensayos a fin de mejorar la eficiencia de

---

nuestro sistema. Entre ellas se probaron: diferentes tiempos de aplicación directa del nitrógeno, de pH, de tiempo de reacción, y de relación lignosulfonatos/monómero. Esta última variación fue incrementada de 0,066 hasta 0,48.

#### **4.3.1. Método 1 (sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

En un recipiente adecuado se añadió la solución de lignosulfonato de sodio y sulfato férrico amónico burbujeándose  $\text{N}_2$  de 10 a 15 minutos aproximadamente, para lograr su disolución. Se ajustó su pH entre 2,5 y 3,5 con un ácido mineral y posteriormente se añadió peróxido de hidrógeno para formar los radicales libres en la molécula de lignosulfonato. En otro recipiente por separado se colocó el monómero saturándolo por 10 minutos en  $\text{N}_2$ , luego se mezclaron ambas soluciones. Se mantuvo la atmósfera de  $\text{N}_2$  durante todo el tiempo de reacción y la temperatura en  $40^\circ\text{C}$ .

Las condiciones de reacción fueron las siguientes: solución de LS 1,5 g de sólidos (1g de lignosulfonatos corregido), temperatura  $40^\circ\text{C}$ , 15 mg de cloruro ferroso, 40 mg de peróxido de hidrógeno, 2,15 g de monómero (relación LS/Monómero = 0.48), volumen total de reacción 20 mL, y el pH = 2,5.

Este método se aplicó de la misma forma para efectuar la reacción de homopolimerización

#### **4.3.2. Método 2 (sistema Meister, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

En un recipiente adecuado se añadió la solución de lignosulfonato de sodio y cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) burbujeándose  $\text{N}_2$  de 10 a 15 minutos aproximadamente para lograr la disolución. Se ajustó su pH entre 2,5 y 3,5 con un ácido mineral y posteriormente se añadió peróxido de hidrógeno para formar los radicales libres en la

molécula de lignosulfonato. En otro recipiente por separado se saturó el monómero por 10 minutos en  $N_2$ , luego se mezclaron ambas soluciones. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno durante todo el tiempo de reacción y la temperatura en  $40^\circ C$ .

Las condiciones utilizadas para este método fueron las mismas que para el anterior en cuanto a cantidad de LS, temperatura, pH y el volumen total de reacción. Por el contrario, la cantidad de cloruro férrico se reemplazó por 340 mg de cloruro de calcio, el peróxido por 195 mg y la cantidad de monómero por 2,7 g (relación LS/monómero 0,37).

### **4.3. Separación y caracterización de los productos de reacción**

Con el propósito de caracterizar los productos formados se aplicó la cromatografía de permeación por gel con detección UV, que permite determinar la distribución de pesos moleculares. Las separaciones se realizaron por GPC, extracción con solventes (acetona) y ultrafiltración.

#### **4.3.1. Cromatografía de permeación por gel**

Las primeras curvas de GPC fueron obtenidas a través de una columna (flujo de 1,5 mL/min) de fase estacionaria Sephadex G-50 y posteriormente se utilizó Sephadex G-100. El eluyente usado fue cloruro de sodio 0,1 M.

La columna se calibró con varias soluciones patrones de peso molecular conocido. Se utilizaron sulfonatos de poliestirenos de sodio (PSSNa, Scientific Polymer Products, Inc.) de masas moleculares: 34700, 16600, 7950, 4950 y 1540. A las fracciones de muestra eluidas se les midió absorbancia en un espectro UV a 207 y 275 nm.

---

La absorptividad específica de los monómeros a 207 nm se determinó siendo de 49,6 L/g cm para el monómero A y de 40,74 L/g cm para el monómero B. Para el caso de los LS fue a 207 nm de 110 L/g cm y a 275nm de 13L/g cm. La ecuación aplicada para él calculo de concentraciones (g/L) se dedujo de la forma siguiente:

$$[\text{Concentración (g/L)}] = \text{Absorbancia} / \text{absortividad}$$

$$A_{L\lambda} + A_{M\lambda} = A_{T\lambda}$$

$$C_L * a_{L275} + C_M * a_{M275} = A_{T275} \quad (1)$$

$$C_L * a_{L207} + C_M * a_{M207} \quad (2)$$

Considerando que la absorptividad de los monómeros a 275 nm es cero, entonces se tiene de (1):

$$C_L \text{ (g/L)} = A_{T275} / a_{L275} = A_{T275} / 13$$

Reemplazando en (2), obtenemos:

$$A_{T275} * (a_{207}/a_{275}) + C_M * a_{M207} = A_{T207}$$

$$C_M = [-A_{T275} (a_{L207} / a_{L275}) + A_{T207}] / a_{M207}$$

$$a_{L207} / a_{L275} = 110 / 13 = 8,46$$

Finalmente obtenemos la siguiente ecuación:

$$[M] = (A_{T207} - A_{T275} * 8,46) / a_{M207} \text{ (monómero A ó B)}$$

La estimación de los % de monómeros y LS sin reaccionar se realizó por integración gráfica de los cromatogramas de los copolímeros a partir de un volumen donde comienza la elución de los mismos (260 mL). Este volumen se determinó eluyendo monómeros y LS separadamente por la misma columna.

---

La curva de calibración se calculó por los estándares de PSSNa nombrados y eluidos.

$$\text{Log}_{10} Mw = 5,39 - 0,01 * \text{volumen de elución}$$

#### 4.3.2. Ultrafiltración

Los productos de reacción fueron purificados y fraccionados por ultrafiltración a través de un equipo a escala de laboratorio marca AMICON tipo TCF10 utilizando 3 membranas hidrofílicas diferentes: YM10 (cutoff = 10 000 dalton), YM2 (cutoff = 2 000 dalton) y YCO5 (cutoff = 500 dalton). El esquema se muestra en la figura 4.1. La solución acuosa de los productos de reacción fue circulada a través del sistema equipado con membranas. La ultrafiltración se detuvo cuando la solución alimentada se redujo en 70% del volumen inicialmente cargado. Tanto los permeatos obtenidos como los retenidos de las membranas fueron pasados por la columna cromatográfica y posteriormente las muestras leídas por UV.

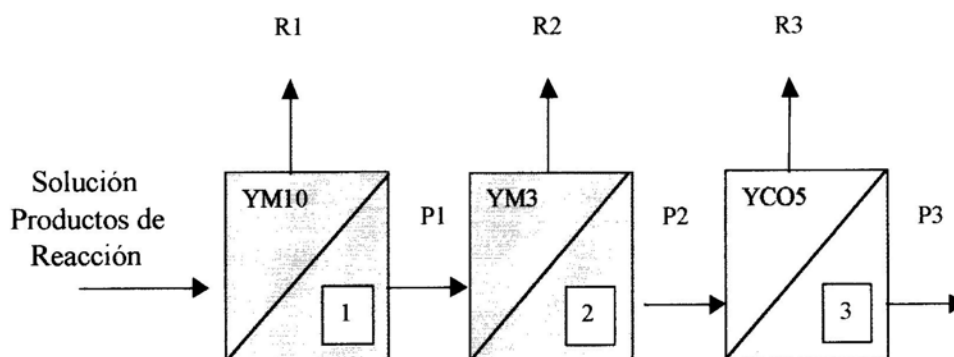


Figura 4.1: Esquema de la ultrafiltración

### **4.3.3. Extracción con solvente**

Se utilizó la acetona para separar los productos polímeros obtenidos. La solución del producto de reacción se centrifugó por 10 minutos a 3000 r.p.m., obteniéndose un precipitado y un sobrenadante. Se añadieron al precipitado 2 volúmenes iguales de acetona, y se centrifugó, realizándose el mismo procedimiento anterior. El sobrenadante se unió al obtenido inicialmente, eliminándose la acetona por destilación y concentrándolo. Tanto el sobrenadante concentrado como el precipitado redisoluto se pasaron respectivamente por GPC Sephadex G-100.

## **4.4. Caracterización de los polímeros**

### **4.4.1. Viscosidad**

Las viscosidades de las soluciones poliméricas al 5% en cloruro de sodio 0,001 M fueron medidas usando un viscosímetro Cannon-Fenske en un baño de agua a 20°C. Se determinó la viscosidad dinámica en centipoise y la viscosidad relativa (realizándose las determinaciones por quintuplicado).

### **4.4.2. Ensayos de floculación**

El ensayo de la floculación se realizó sobre suspensión de pulpa al 0,5% de consistencia empleando el método convencional de jar test a una temperatura de

---

50°C. Las dosificaciones de polímeros se cuantificaron sobre la base de pulpa seca. Después de 10 minutos de agitación se dejó decantar por 30 minutos y se tomaron muestras del sobrenadante a los que se les determina turbidez, demanda catiónica y conductividad.

#### **4.4.3. Turbidez**

La turbidez se midió con un turbidímetro marca HACH 2100P de un rango de 0,1 a 1000 NTU.

#### **4.3.4. Demanda catiónica**

La titulación se realizó de la misma manera que las ácido-base utilizando un indicador (orto-toluidina) para conocer el punto de equivalencia.

Esta técnica se fundamenta en que la carga de una determinada dispersión puede ser neutralizada mediante adición de una cantidad equivalente de un coloide de carga opuesta, para ello se utilizan polímeros perfectamente caracterizados, de carga positiva o negativa según sea el carácter del agente de retención (catiónico o aniónico).

#### **4.4.4. Conductividad**

La conductividad se midió con un conductímetro marca Horiba D24.

---

#### 4.4.5. Identificación de los grupos fenólicos libres presentes

Se preparó una solución de licores purificados por YM3 y YM2 (0,1-0,3 g en 100 mL de buffer pH = 12, se tomaron 2 mL de esta solución y se llevó a 50 mL con el mismo buffer (solución alcalina). Por otra parte, a 2 mL de la solución inicial se le añadió 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y buffer pH = 6 (solución neutralizada).

Se determinó la diferencia de absorbancias de la solución alcalina y la neutralizada.

Se calculó el contenido de hidroxilos fenólicos de las muestras de LS a partir de  $\Delta$  absorbancia<sub>máx</sub> empleando las siguientes expresiones:

$$[OH_I] = \frac{\Delta a_2' * 1700}{4000} = 0,425 * \Delta a_2'$$

$$[OH_{II}] = \frac{\Delta a_2'' * 1700}{21000} = 0,081 * \Delta a_2''$$

Los valores de  $\Delta a$  se calculan de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta a = D/C * l$$

Donde:

*D*: densidad óptica

*C*: concentración de lignina en solución (mg/mL)

*l*: ancho de la cubeta (cm)



## CAPÍTULO 5

### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Los resultados de la caracterización de los productos obtenidos por el método 1 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) se muestran en las figuras 5.1 a 5.3. Los espectros del homopolímero y copolímero son mostrados en anexos 2.

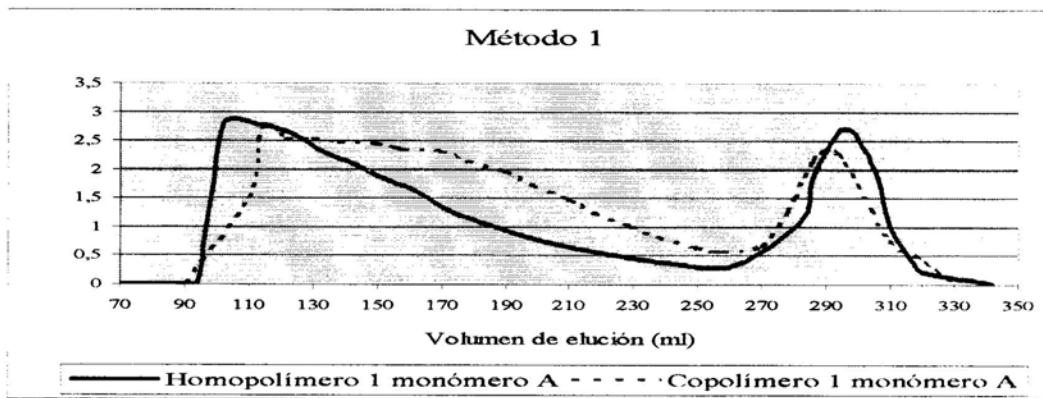


FIGURA 5.1: COMPARACIÓN DEL CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTE AL HOMOPOLÍMERO A CON RESPECTO AL COPOLÍMERO 1 A (SEPHADEX G 50).

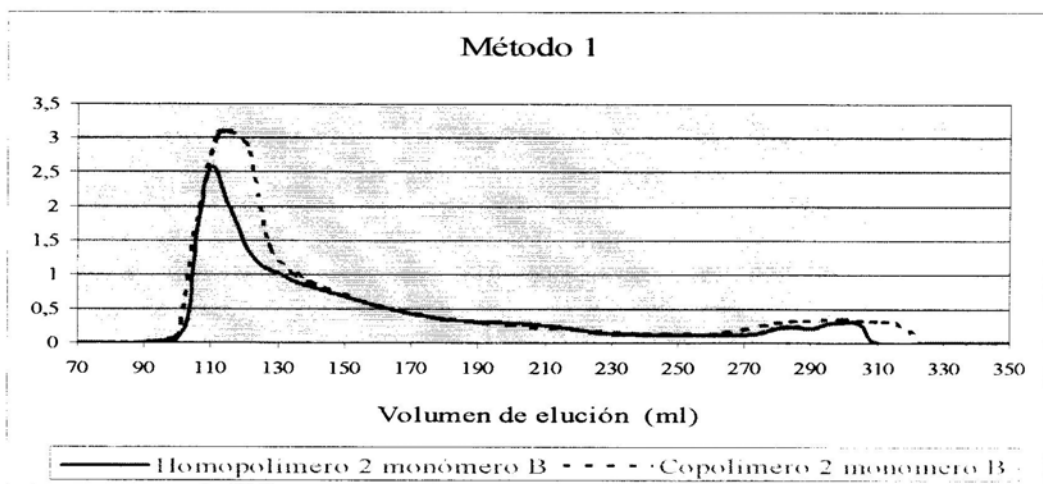


FIGURA 5.2: COMPARACIÓN DEL CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTE AL HOMOPOLÍMERO 1-B CON RESPECTO AL COPOLÍMERO 1 B (SEPHADEX G 50).

De la comparación de los cromatogramas de las figuras 5.1 y 5.2 se observa que el monómero B generó compuestos de mayor peso molecular que el monómero A, mientras que los copolímeros de éste último presentaron una mayor dispersión.

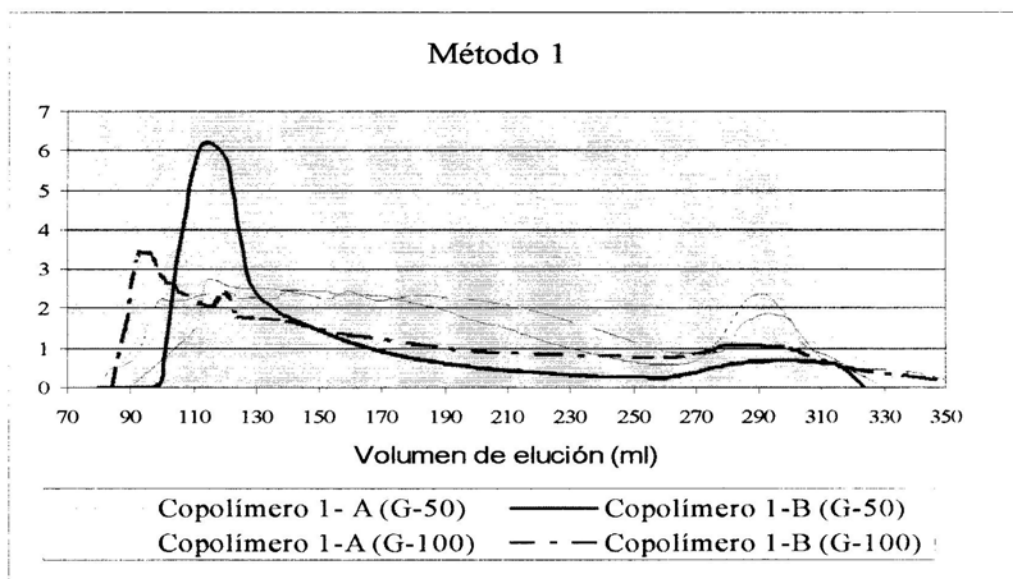


FIGURA 5.3: COMPARACIÓN DE LAS ELUCIONES: FASE ESTACIONARIA: SEPHADEX G-50 Y G-100

Debido a que los productos obtenidos muestran elevados pesos moleculares, se probó la fase estacionaria G-100, la cual demostró ser la más apropiada para el sistema en estudio (figura 5.3).

Las figuras 5.4 a la 5.7 representan la evolución de la reacción de copolimerización durante 48 horas. El volumen de exclusión determinado para esta columna (obtenido a partir de utilizar el Blue Dextran, de masa molecular 2 000 000) fue de 90 mL. La presencia de fracciones de elevado peso molecular evidenció la capacidad de la reacción de grafting en los dos sistemas probados.

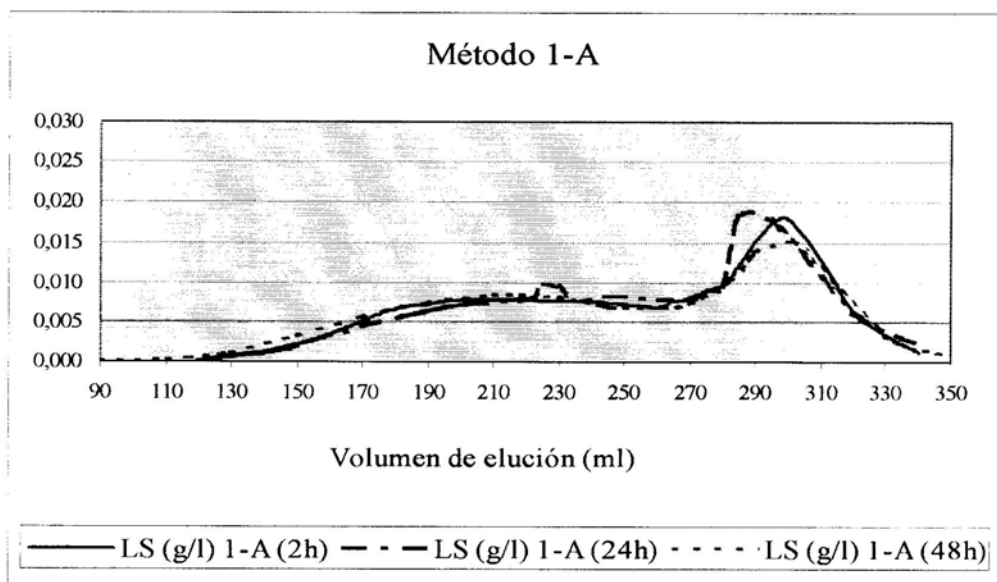


FIGURA 5.4: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA 275 NM).

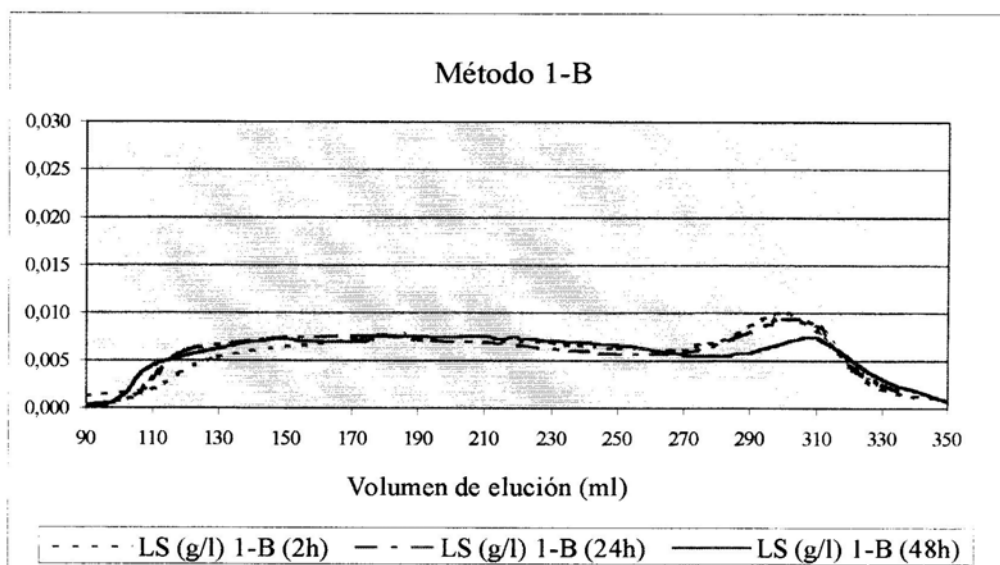


FIGURA 5.5: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA UV 275 NM).

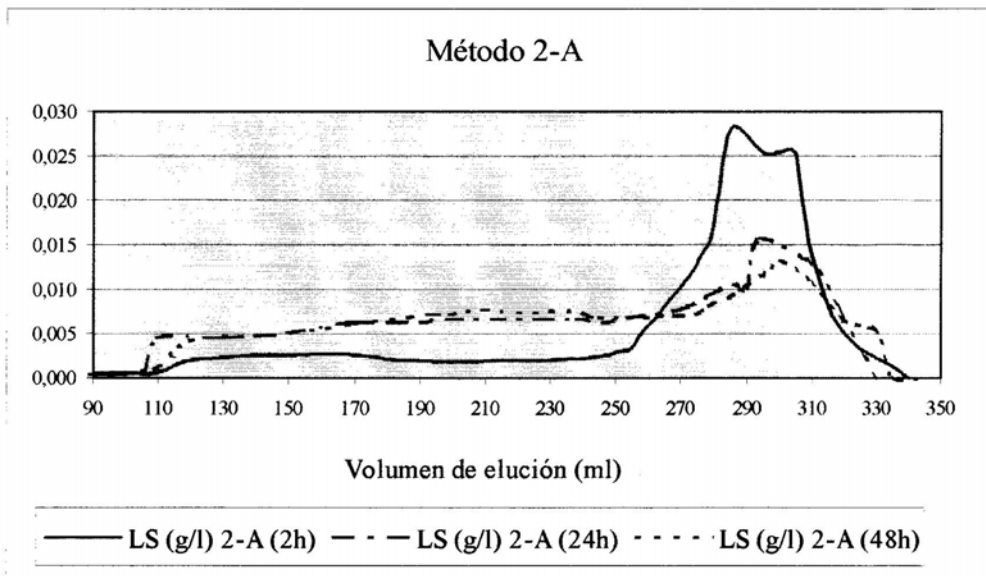


FIGURA 5.6: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA UV 275 NM).

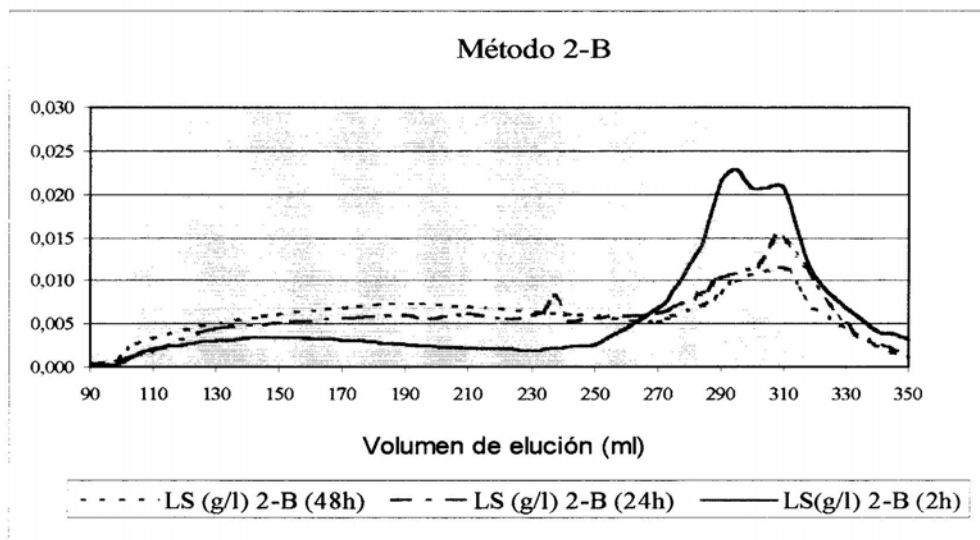


FIGURA 5.7: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LS VS. VOLUMEN DE ELUCIÓN (ABSORBANCIA UV 275 NM).

Las figuras 5.8 a 5.11 muestran la tasa de conversión de LS y de los monómeros. La copolimerización por el método 1 transcurrió más rápidamente. Los niveles de conversión obtenidos por el método 2 se mantuvieron casi iguales desde el primer momento de la reacción hasta las 48 horas.

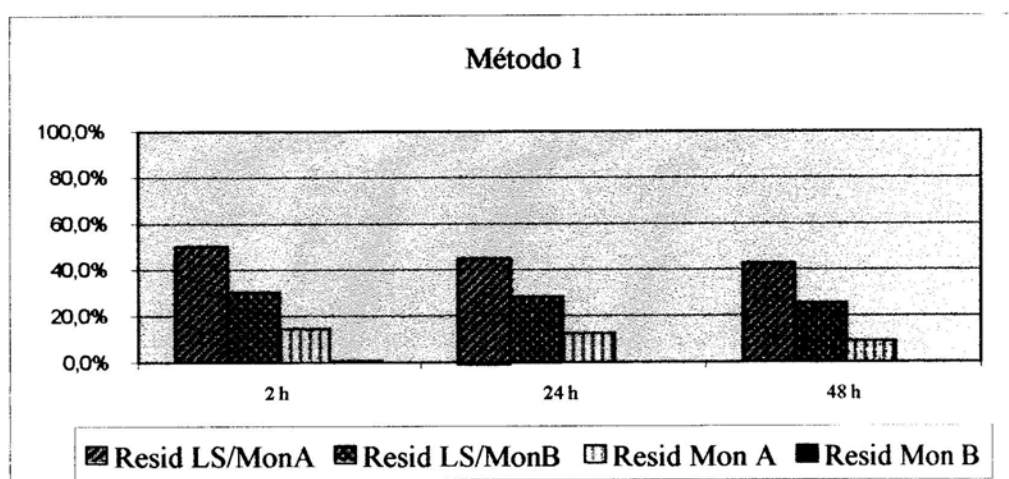


FIGURA 5. 8: RESIDUALES DE LIGNOSULFONATOS Y MONÓMEROS OBTENIDOS POR EL MÉTODO 1.

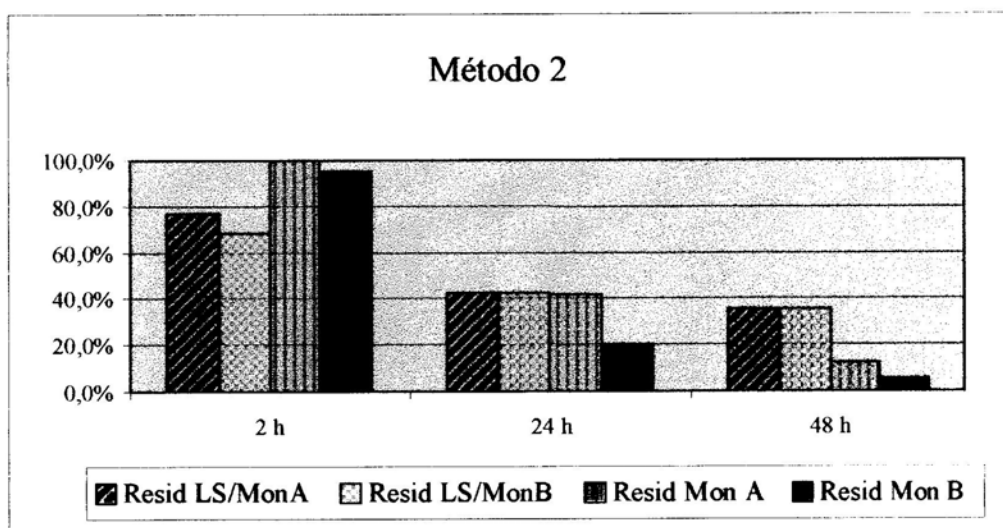


FIGURA 5. 9: RESIDUALES DE LIGNOSULFONATOS Y MONÓMEROS OBTENIDOS POR EL MÉTODO 2.

La conversión máxima de los lignosulfonatos fue de 80% aproximadamente por el método 1 con el monómero B (figuras 5.10 y 5.11). Este mostró una mayor reactividad que el monómero A, agotándose en las primeras horas de reacción por el método 1 (conversión total del monómero: 100%).

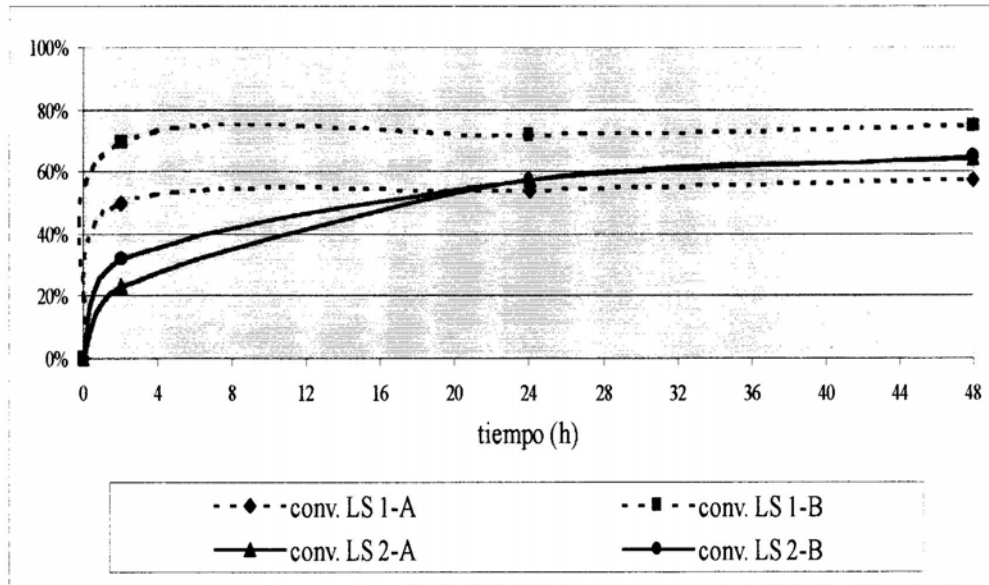


FIGURA 5.10: CURVA DE CONVERSIÓN DE LOS LS EN LA POLIMERIZACIÓN

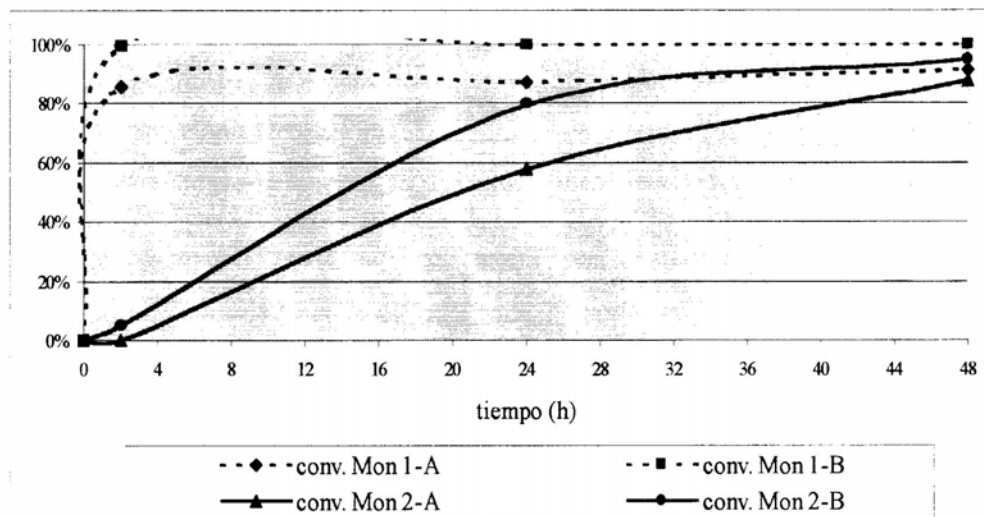


FIGURA 5.11: CURVA DE CONVERSIÓN DE LOS MONÓMEROS EN LA POLIMERIZACIÓN

La figura 5.12 representa la curva de elución del producto final de la reacción de copolimerización utilizando el método 1 con el monómero A. Se observa una gran dispersión de pesos moleculares, tanto en el cromatograma a 207 nm como a 275 nm.

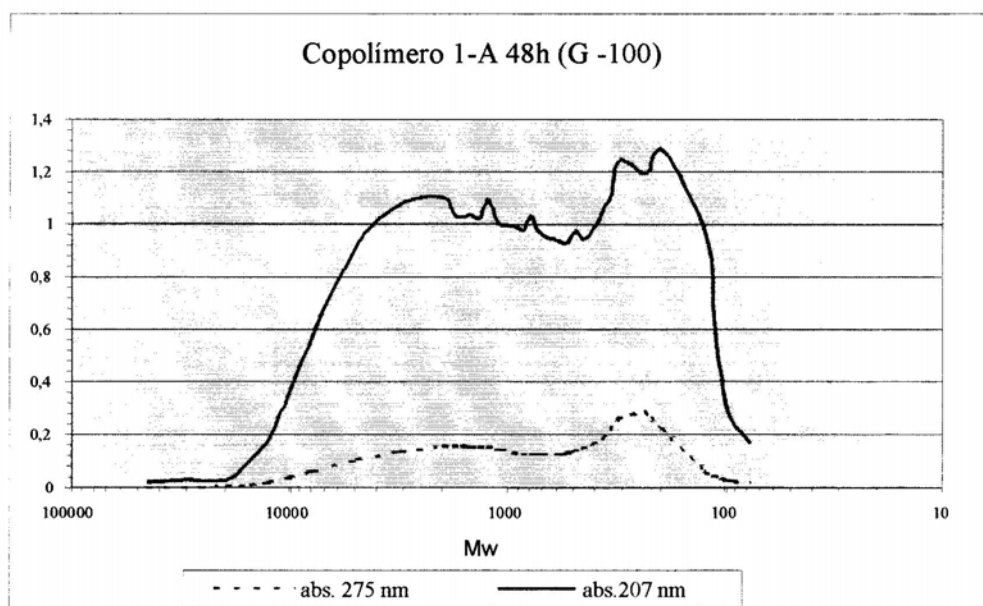


FIGURA 5.12: CURVA DE ELUCIÓN DE LA REACCIÓN 1-A.

Los resultados de la separación por ultrafiltración de los productos finales de la copolimerización efectuada por el método 1-A se muestran en las figuras 5.13 a 5.15. En las mismas se observan las diferentes fracciones de pesos moleculares.

La membrana YM10 retuvo a la fracción de pesos moleculares elevados (figura 5.13). Se atribuye a esta fracción la mayoría del copolímero formado. Se evidencia que queda cierta cantidad de lignosulfonato de bajo peso molecular que no reaccionó.

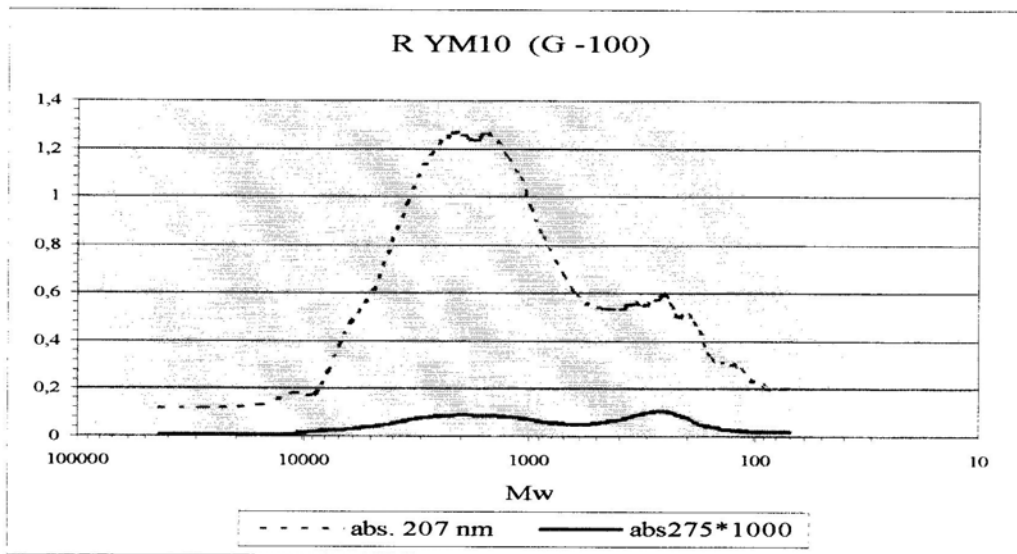


FIGURA 5.13: CURVA DE ELUCIÓN DE LA FRACCIÓN RETENIDA POR LA MEMBRANA YM10.

El retenido de la membrana YM2 parece contener una pequeña cantidad de copolímero, y homopolímero de bajo peso molecular (figura 5.14).

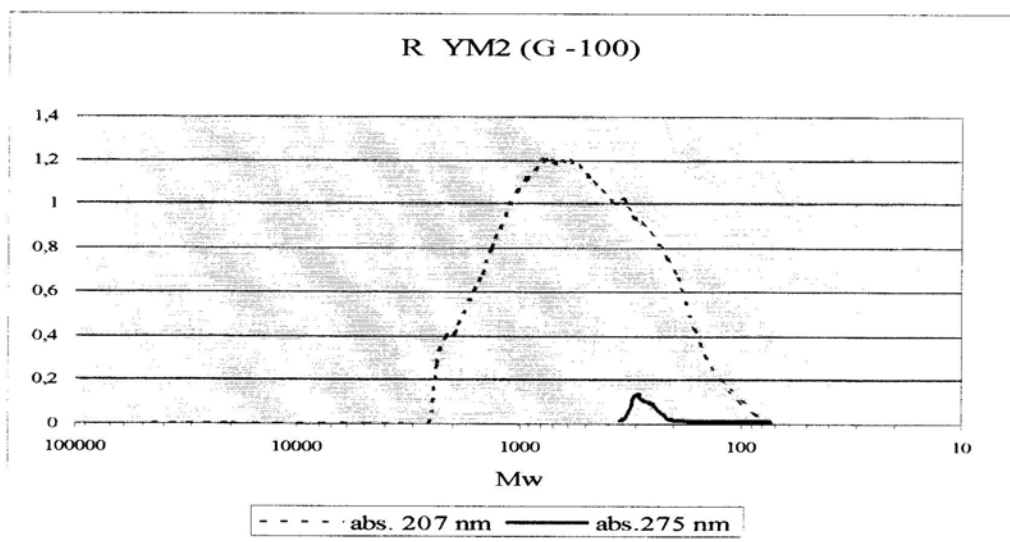


FIGURA 5.14: CURVA DE ELUCIÓN DE LA FRACCIÓN RETENIDA POR LA MEMBRANA YM2.



El retenido de la membrana YCO5, por el contrario, está compuesto casi enteramente de monómero (figura 5.15). Una etapa de separación posterior al paso del copolímero por esta membrana podría servir para recuperar el monómero residual.

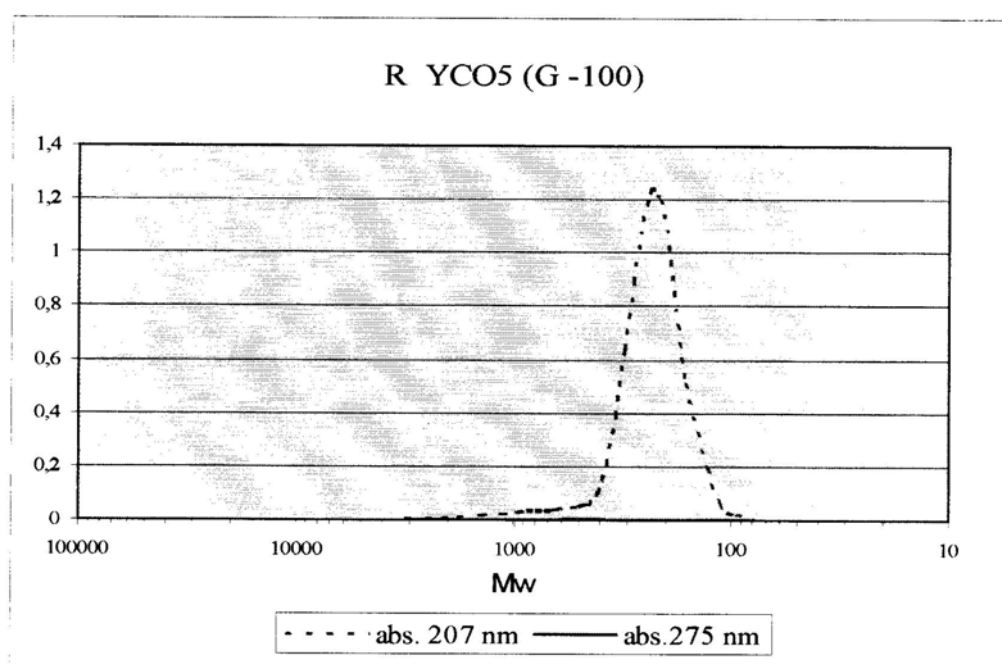


FIGURA 5.15: CURVA DE ELUCIÓN DE LA FRACCIÓN RETENIDA POR LA MEMBRANA YCO5.

Otro método empleado para lograr la separación de los productos de reacción fue la extracción con solventes. Se aprovechó la diferencia de solubilidades de los materiales presentes en acetona, ya que se verificó que el homopolímero y los monómeros son preferentemente solubles en este solvente.

La figura 5.16 muestra que en la fase acuosa la mayor cantidad de compuestos corresponde al copolímero, y en la fase acetónica al homopolímero y monómero. Sin embargo, este método no permite la total separación de los productos de reacción.

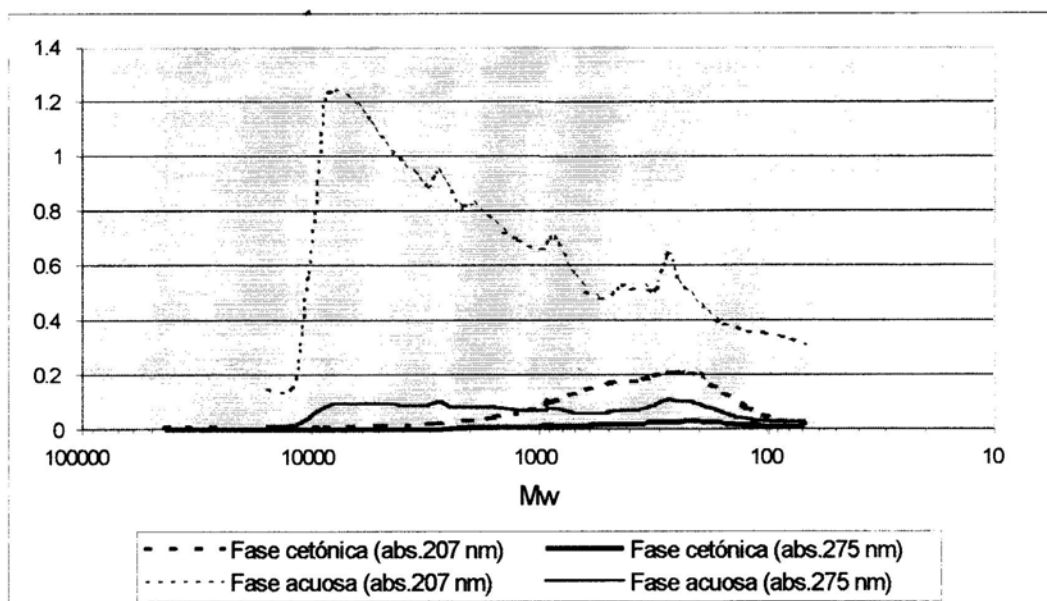


FIGURA 5.16: CURVA DE ELUCIÓN DE LAS FRACCIONES CORRESPONDIENTES AL COPOLÍMERO 1-B SEPARADO UTILIZANDO ACETONA.

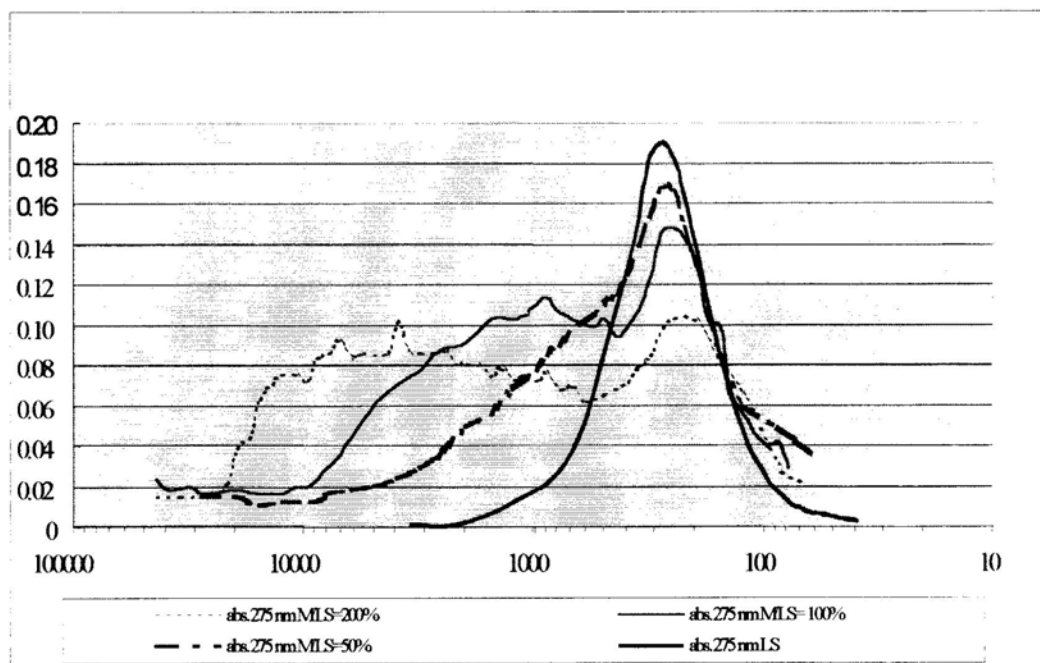


FIGURA 5.17: CURVA DE ELUCIÓN DE COPOLÍMEROS 1-B FORMADOS CON DIFERENTES RELACIONES MONÓMERO/LS.

En el caso de las polimerizaciones en que se aumentó la cantidad de lignina en el sistema (figura 5.17), se observa que la masa molecular del copolímero se incrementó a medida que la solución fue enriquecida en monómero. Al modificar la relación monómero/LS, los compuestos formados presentan diferentes pesos moleculares.

En todas las experiencias descritas hasta aquí se utilizaron LS purificados. En las siguientes, se emplearon los licores residuales del proceso.

La reacción de grafting con los licores residuales NSSC sin purificación no se verificó. Por lo tanto, se ultrafiltraron los licores empleando las membranas YM3 y YM2. Los dos retenidos obtenidos se probaron como fuente de lignosulfonatos de baja y elevada masa molecular.

Los resultados demostraron que la fracción retenida por la membrana YM2 no reaccionó. Esto podría estar originado, por un lado, por la pequeña masa molecular promedio de la fracción, que fue inferior a 300 u.m.a aproximadamente (siendo inclusive menor que la del monómero de la lignina). También es posible que la lignina retenida no contenga los grupos hidroxilos fenólicos libres imprescindibles para concretar esta reacción.

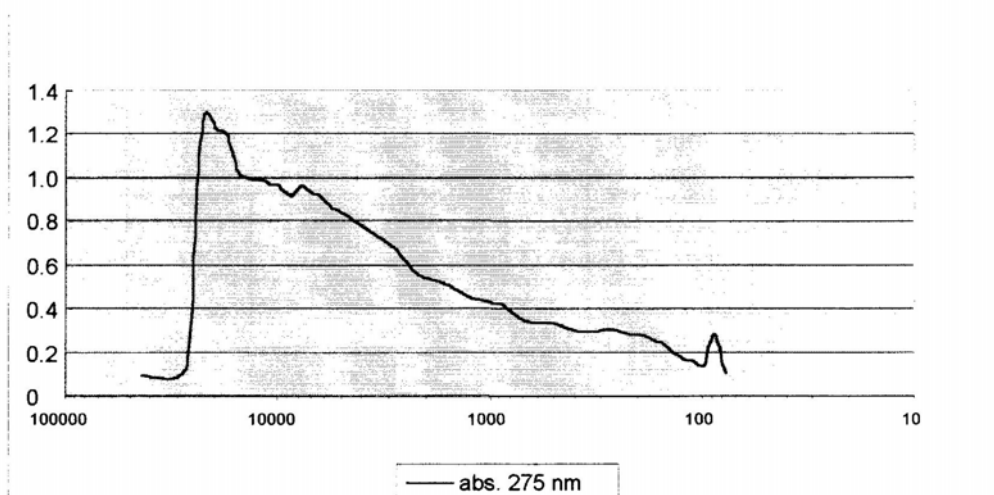


FIGURA 5.18: CURVA DE ELUCIÓN DE COPOLÍMERO FORMADO DE LS PRESENTE EN LA FRACCIÓN YM3.

Por el contrario, los LS contenidos en la fracción retenida en YM3 (LS/ST: 67%) experimentaron la copolimerización (figura 5.18). La conversión de monómero fue de 94% y la de lignina del 86%. Además, se evidenció la presencia de productos de pesos moleculares comprendidos entre 300-100 que podrían consistir en impurezas presentes en los licores.

Las hemicelulosas contenidas en esta fracción podrían influir negativamente en la reacción de copolimerización. Las experiencias de ultrafiltración (membranas YM10 y YM3) realizadas con el objetivo de separar los copolímeros de las hemicelulosas no brindaron resultados positivos. La naturaleza fuertemente catiónica de los copolímeros evidentemente neutraliza la carga aniónica de las hemicelulosas. Esto podría ser aprovechado en la composición de la fabricación de papel, si se los agrega como agentes floculantes.

Los resultados de los ensayos de floculación (jar test) del homopolímero y copolímero se muestran en la tabla 5.1 y en la figura 5.19.

**Tabla 5.1: Resultados de los ensayos de floculación (jar test) del homopolímero y copolímeros.**

% Adicionar	Homopolímero B		Copolímero B (M/LS = 480%) LS purificados		Copolímero B (M/LS = 200%) LS purificados		Copolímero B (M/LS = 100%) RYM3 licor residual	
	Turbidez (NTU)	C.D (µeq/L)	Turbidez (NTU)	C.D (µeq/L)	Turbidez (NTU)	C.D (µeq/L)	Turbidez (NTU)	C.D (µeq/L)
0	51	-22,0	51	-22,0	51	-22,0	51	-22,0
0,05	17,9	-3,5	16,5	-3,6	38	-15,3	47,3	-12,5
0,1	3,6	0	2,85	-0,9	-	-	44,2	-10,7
0,15	-	-	-	-	15,8	-9,0	-	-
0,3	0,9	0	1,8	0	-	-	24	-3,6
0,35	-	-	-	-	2,1	-2,4	-	-
0,5	1,34	0	1,57	0	-	-	12,4	-1,8
0,75	-	-	-	-	1,1	-0,6	-	-
1,0	-	-	-	-	-	-	2,59	0

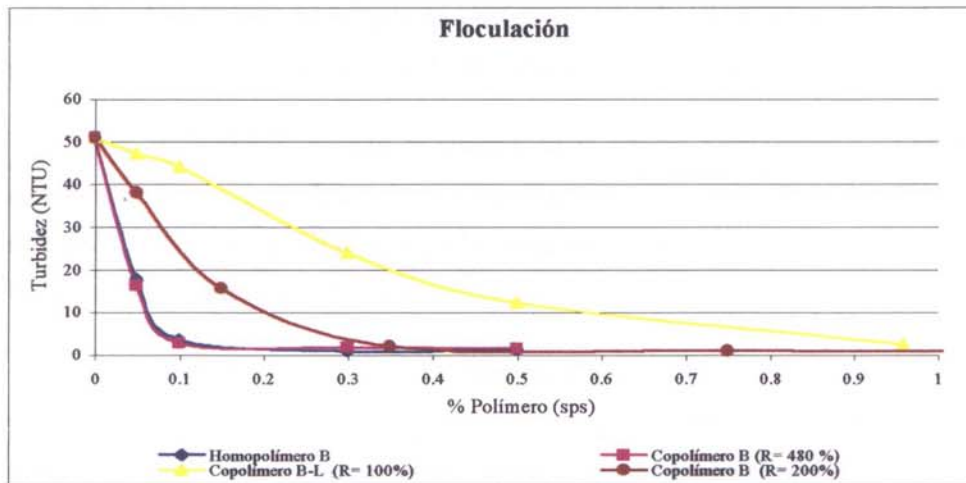


FIGURA 5.19: ENSAYOS DE FLOCULACIÓN CON COPOLÍMERO DE DIFERENTES RELACIONES MONÓMERO /LS

En la tabla 5.2 se muestran los resultados de los ensayos de floculación del copolímero obtenido a partir de LS purificados químicamente con la incorporación de hemicelulosas en el sistema. La consistencia de la pasta fue del 0,5% y el pH de 7,5. El copolímero se añadió directamente de la solución de reacción sin purificación.

**Tabla 5.2: Ensayos de floculación del copolímero 1-B obtenido a partir de LS purificados M/LS = 480**

HC (%)	Copolímero (%)	Turbidez (NTU)	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Demanda Catiónica ( $\mu\text{eq}/\text{L}$ )
0	0	52,6	6,8	-22,0
0	0,35	4,0	15,6	-12,0
1,5	0	47,0	31,0	-80,0
1,5	0,10	49,0	32,0	-68,0
1,5	0,25	46,8	41,0	-66,0
1,5	0,35	46,5	41,0	64,0
1,5	0,50	40,5	44,0	-62,0
1,5	0,75	35,0	58,0	60,0
1,5	1,00	29,5	65,7	-58,0
1,5	2,00	7,4	62,0	-26,0

La primera fila de valores de la tabla 5.2 corresponde a la pulpa tal cual. Los resultados demuestran una reducción en la turbidez y en la demanda catiónica del sistema quedando demostrado el poder floculante del polímero.

Por el contrario, cuando al sistema se le añadió hemicelulosas (1,5%), el copolímero funcionó preferentemente como secuestrante aniónico. Por lo que, la turbidez disminuyó más lentamente y la carga negativa de la mezcla de fabricación fue neutralizada a mayor velocidad.

Por lo tanto, se necesita adicionar un 2% de polímero para obtenerse una disminución considerable de la turbidez y la demanda catiónica. El incremento de la conductividad del sistema puede atribuirse a sales presentes en el medio reaccionante de la copolimerización.

Los valores de viscosidades para LS, homopolímero B, y copolímeros formados a partir de diferentes relaciones de monómero/ LS se muestran en la tabla 5.3.

**Tabla 5.3: Viscosidades dinámicas y relativas de muestras con diferentes R Mon/LS.**

Muestra	viscosidad dinámica (cp)	viscosidad relativa
LS NSSC	3,8233	3,5897
Homopolímero B	1,7385	1,6427
Copolímero B R Mon/LS = 480%	2,5184	2,3734
Copolímero B R Mon/LS = 200%	1,4407	1,3601
Copolímero B R Mon/LS = 100%	1,3417	1,2620
Copolímero B R Mon/LS = 50%	1,2798	1,2015
Copolímero B (RetYM3) R Mon/LS = 100%	2,1398	2,0161

Para verificar la presencia de los grupos hidroxilos fenólicos libres se realizó la determinación del porcentaje de los mismos en las fracciones del retenido por la membrana YM3 y YM2, siendo los resultados los siguientes:

Para el retenido YM3:

$$[OH_I] = 0,425 * (0,1935/0,02846) = 2,88 \%$$

$$[OH_{II}] = 0,01 * 0,0485 / 0,02846 = 0,14\%$$

Para el retenido YM2:

$$[OH_I] = 0,425 * (0,313/0,0343) = 3,88\%$$

$$[OH_{II}] = 0,081 * 0,0755 / 0,0343 = 0,18\%$$

De acuerdo a los valores obtenidos se puede descartar la alternativa de que el bajo porcentaje de estos grupos sea la causa de la baja eficiencia de la reacción de copolimerización.

Se recomienda la realización de una caracterización química exhaustiva de ambas fracciones de los retenidos, para determinar la causa de este comportamiento.

## 6. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados del presente trabajo, en el que se estudió la capacidad de copolimerización de los lignosulfonatos presentes en licores residuales del proceso NSSC con monómeros sintéticos mediante el uso de iniciadores redox, se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

1. Se demuestra la capacidad de copolimerización graft de los lignosulfonatos NSSC, previamente purificados por ultrafiltración, con los métodos ensayados.
  2. Se comprueba que el monómero B genera compuestos de mayor masa molecular que el monómero A, este último muestra una gran dispersión de pesos moleculares.
  3. La reacción por el método 1 ( $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) transcurre más rápidamente que por el método 2 ( $\text{CaCl}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$ , patentado por Meister).
  4. La máxima conversión de LS lograda es de 80% aproximadamente, por la combinación del método 1 con el monómero B.
  5. La conversión del monómero B por el método 1 es del 100%.
  6. La fracción de masas moleculares del retenido por la membrana YM10 contiene la mayor parte de copolímero y probablemente lignina asociada.
  7. El retenido de la membrana YM2 aparentemente comprende una pequeña cantidad de copolímero y algo de homopolímero de baja masa molecular.
  8. El retenido de la membrana YCO5 está compuesto principalmente de monómero residual.
  9. Las masas moleculares de los copolímeros formados se incrementa con el aumento de la cantidad de monómero.
-



10. La reacción de copolimerización con los licores residuales NSSC sin previa purificación no se verifica.
  11. Cuando se realiza la copolimerización con los dos retenidos de los licores residuales (membranas YM3 y YM2), no se verifica la reacción con el retenido de la YM2. Por el contrario, la fracción retenida por YM3 copolimeriza.
  12. Los resultados de los ensayos de floculación demuestran el poder floculante del copolímero, al añadir 0,35% del copolímero se produce una reducción importante de la turbidez, y demanda catiónica en la composición de fabricación.
-

## BIBLIOGRAFÍA

1. Worster, H.E, "Semichemical Pulping for Corrugating Grades", Vol.4, Sulfite Science and technology, (TAPPI-CPPA Eds.), 3th, pág. 130-158, (1985).
2. Area, María C., "Procesos de Pulpado y Pulpas Alto Rendimiento", Maestría en Madera, Celulosa y Papel, PROCyP, UNaM, (1997).
3. Vénica, A., "Composición química del producto lignosulfonato Masuh", comunicación personal, (1992).
4. Sukhanova, G. P.; Novozhilov, E. V.; Bogomolov, B. D.; "Hemicelluloses in Spent Liquors after Semichemical Pulping", Khim. Drev. (Riga) N° 2, pág. 62-65, March/April (1998).
5. Kamakina, N. D.; Novozhilov, E. V.; Bogomolov, B. D., "Effect of Hemicellulose on the Viscosity of Spent Liquors Semichemical Pulping", Izv. VUZ, Lesnoi Zh N°5, pág. 79-81, (1987).
6. Ingruber, O.V., "Recovery of Chemical and Heat in Pulp and Paper Manufacture", Vol.4, Sulfite Science and technology, (TAPPI-CPPA Eds.), 3th, pág. 244-300, (1985).
7. Sjöstrom, E., "Chemical from Pulping Liquors", Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, 2th Eds., Academic Press, Inc. Pág. 236- 240, (1993).
8. Neveda, S.; Valesilev, V.; Marinkova, T.; Dzhangozova, K.; Lindova, M., "Physicochemical Properties of Spent Neutral Sulfite Liquor", Novosti Tselul.-Khart. Prom.16, N° 1, pág. 11-13, (1986).
9. Jayne, J. E.; Walraven, G. O.; "White Water System Closure in NSSC Corrugating Medium manufacture", NTRI (Pretoria) Symp. Forest. Prods. Res. Int., Proc. Vol. 2, Paper N° 5-6, April 22-26, (1985).

10. Norman, J. C.; Sell, N. J., "Recovery of Sulfur from Spent Semichemical Pulping Liquors" TAPPI Eng. Conf.) Proc. (book 1), pág. 405-410, Hnashville, TN, Sept. 30-Oct. 3, (1991).
11. Liskova, D.; Kosikova, B., Drev.Vysk. 39,Nº1/2, pág. 51-58, June (1994).
12. Iozef, R. S.; Luzina, L. Y. "High-Yield Kraft Pulping with Spent Liquors from Semichemical Pulp manufacture", Tsellyu. Bum. Karton, Nº3, pág. 24-25, March (1993).
13. Novozhilov, E. V., "Sortion Hemicelluloses from NSSC Spent Liquor by Larchwood Pulp of Varing Lignin Content", Mezhvuz. Sb. Nauch. Tr., Khim. Tekhnol. Drev. (Kiprianov, AS. I., et al). pág. 57-60, Leningrand (1986).
14. Sukhanova, G. P.; Novozhilov, E. V.; Bogomolov, B. D., Sokolov, O. M., "Comparition of Two Methods of Treatment of Fibrous Pulps after Digesting", Bumazh. Prom., Nº1, pág. 7-9, Jan., (1989).
15. Ginter, O.V.; Sokolov, O.M. Kochergina, G. G; Gusakova, M. A.; "Composition of Extractives and Properties of Neutral Sulfite Spent Liquor Enriched with Their Salts", Girdroliz. Lesokhim. Promst., Nº1, pág.15-18, (1992).
16. Gyorgy-Edelenyi, J. ; Ban, S.; Kobor, L.; Papp, J. "Possibilities for Utilization of NSSC Spent Liquor", Papiripar 32, Nº4, pág. 114-118, (1988).
17. Odom, J.J.; Sotech, Inc., "Sulfite Pulping: Probable Replacement of Kraft Process", TAPPI Pulping Conf., (Book 2), pág. 597-602, Orlando, Nov. (1991).
18. Von Koeppen, A., "Chemimechanical Pulp from Hardwood Using the NSSC" [Neutral Sulfite Semichemical] Process, Peper Trade J. 170, Nº 11 pág. 49-51, Nov., (1986).
19. Phillip, F.H.; Logan, A. F.; Balodis, V.; Ward, J.V, J.V., "Studies on Pulp wood Resources in Southern Tasmania (2), Kraft-AQ, and NSSC Pulp", Appita J. 44, Nº3, pág.173-178, (1991).

20. Farrigton, A.; Hickey, B. L., "Wood Source for the Port Huon Mill: NSSC Pulping of some Young Eucalyptus Species", *Appita* 42, Nº6 pág. 419-423, (1989).
21. Nedeva, S.; Vasilev, V.; Marnkova, T.; Dzhangozava, K.; Lindova, M. "Physicochemical Properties of Spent Neutral Sulfite liquor", *Novosti Tselul Khart. Prom.* 16, Nº1 pág 11-13, (1986).
22. Lindberg, J.J; Kuuseela, T.A.; Levon, K.; "Specialty Polymers from Lignin", *LIGNIN: Properties and materials*", Chapter 14, pág. 190-204, (1993).
23. Faix, O., "New Aspects of Lignin Utilization in Large Amounts", *Helf* 12, pág. 733-738, (1992).
24. Gutcho, S.; "Waste Treatment with Polyelectrolytes", Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, pág. 52-55, 107-108, 176-178, (1972).
25. Meister, J.J.; Chen, M.J., "Make Polymers from Biomass", *CHEMTCH* 22, Nº7, pág. 430-435, July (1992).
26. Lin, S.Y.; Bushar, L.L., "Process for Graft-copolymerization Lignin with Vinylic Monomers using Separate Streams of Initiator and Monomer", *Daishowa Chemical Inc.*(Wausau: Wi: USA), U.S pat 4,891,415. Issued Jan. 2, 1990. 8p. CI 527/400. Filed: U.S. applin. 299,131, Jan. 23, (1989).
27. Morrison, R. T., and Boyd, R. N., "Química Organica", Capítulo 36, pág. 1211-1214, Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., (1990).
28. Billemeier, Fred W, "Textbook of Polymer Science", 2th Eds. (1971).
29. Sánchez, A., "Caracterización Fisicoquímica de Polímeros", editorial Limusa, S.A de C.V., 1ra. Edición (1994).
30. Rudin, A., "The Elements of Polymer Science and Engineering", Academic Press, Inc., (1982).
31. Mercier, J.P., and Maréchal, E., "Traité des Matériaux", Chapitre 1, pág. 1-4, (1993).

32. Naudin, C. A., "Nomenclature, clasification et formules chimiques des polymers, Techiques de l'Ingenieur, traite Materiaux non metalliques", pág. 3040-2 a la 3040-7.
  33. Hayde, P., Melville, H., Journal Polymers Science 43, pág 201, (1960).
  34. Young, R. J.; Lovell, P.A., "Introduction to Polymers", Chapther 2: Synthesis, pág. 43-68, 2tha Eds., (1991).
  35. Ravve, A., "Principles of Polymer Chemistry", Chapther 8, pág. 454-465, (1995).
  36. Young, R. A., "Graft Pulping in Organosolv Systems", Journal of Wood Chemistry and technology, Vol. 12, Nº4, pág. 485-510, (1992).
  37. Meister, J. J., "Process for making Graft Copolymers from Lignin and Vinyl Monomers", U.S pat. 5,138,007. Issued Aug.11, 1992.
  38. Lee, Y.; Chen, J., "Study on graft Copolymerization of Bagasse Kraft Lignin with Acrylamide", Cellulose Chem. Technol., 24, pág.611-616, (1990).
  39. Chen, R., Kokta, B. V.; and Valade , J. L., "Some Water-soluble Copolymers from Lignin", Journal of Applied Polymers Science, Vol.32, pág. 4815-4826, (1986).
  40. Chen, R.,Kokta, B. V., "Graft Copolymerization of Lignosulfonate with Methacrylic Acid and Acrylate Monomers", Graft Cop. Of LS Fib., David N. S., Ed. ASC Symposim Semi.187, (1982).
  41. Liu, H., Chen, J., "Study on Graft Copolymerization of Bagasse Kraft Lignina with Maleic Anhydride", Cellulose Chem. Technol 25, pág. 79-84, (1991).
  42. Xue, J.; Tai, D., "Studies on Copolymerization of Lignosulfonate", 7º Int. Symp. Wood Pulp. Chem., Vol. 3, Beijing, (1993).
  43. Chen, R.,Kokta, B. V.; and Valade , J. L., "Study on Graft Copolymerization of Lignosulfonate and Acrylic Monomers", "Journal of Applied Polymers Science, Vol. 25, pág. 2211-2220 (1980).
-

44. Lin, S. Y., "Graft Polymerization de LS an Investigation of Reaction Mechanism and Its Relation to property Modication", 7° Int. Symp. Wood Pulp. Chem. V.I.; pág. 16-23, Beijing, (1993).
  45. Meister, J.J. Li, C.T., "Synthese and Properties of Several Cationic Graft Copolymers of Lignin", *Macromolecules* 1992, Vol. 25, pág. 611 - 616, (1992).
  46. Kokta, B.V.; Lo, R.C.; and Danealt C., "The Xanthate Method of Grafting. Part IX: Grafting of Acrylonitrile onto High-Yield Hardwood Pulp", *Graft Copolymerization of Lignocellulosic Fibers*. Dorid N:S Hon, Ed. ASS Symposium Series, pág. 269 - 283, (1982).
  47. Meister, J.J.; Glen, R., "Determination of Polymer's Molecular Weight Distribution by Analitical Ultracentrifugation", *Lignin: Properties and materials*, Chapter 5, pág. 58 - 81, (1989).
  48. Rudin, A., "The Elements of Polymers Science and Engineering: An Introductory Text for Engineers and Chemists", Chapers 2 and 3. Academic Press, Inc., (1982).
  49. Yamakama, H., "Modern theory of polymer solution", Harper and Row Publishers N.Y, (1971).
  50. Informe técnico de Waters Corporation sobre cromatografía líquida.
  51. Mutjé Pujol, P., "Los agentes de retención en la fabricación del papel", *Ingeniería Química*, N°145, (abril 1981).
  52. Senju, R. Sakama, I., *Journal Japan Tappi*, (1953).
  53. Mutjé Pujol, P. y Torres, Lopéz, A.L.; "Aplicación de la técnica de titulación coloidal para la caracterización de productos químicos auxiliares en la fabricación de papel", *Los productos Químicos Auxiliares en la industria papelera*, (1984).
  54. Onabe, F. "Interfacial Properties of Polyelectrolyte Cellulose" Tesis Doctoral, Tokyo University (1979).
-

55. Zakis, G. F., "Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives", TAPPI PRESS, 1th Edd, pág. 43 - 49, (1994).
56. Goldschmid, O., "Determination of Phenolic Hydroxyl Content of Lignin: Preparations by Ultraviolet Spectrophotometry", Analytical Chemistry, Vol. 26. N°9, pág. 1421 – 1423 (1954).

## ANEXO 1

# MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS DE MACROMOLÉCULAS

En este anexo se explican brevemente los métodos fundamentales para lograr la caracterización de los compuestos poliméricos.

### **Parámetros de medida del tamaño molecular**

El tamaño de las moléculas poliméricas define las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las mismas (29). A continuación se analiza el concepto de peso molecular y algunas formas para determinarlo.

### **Peso Molecular**

El peso molecular se utiliza como criterio para determinar tamaño molecular ya que a mayor peso corresponde generalmente un mayor tamaño (47). El mismo se calcula multiplicando el grado de polimerización por el peso de una unidad repetitiva.

---



Donde  $N_i$  representa el número de moles de soluto de las especies  $i$ . El peso total de la muestra  $W$  puede expresarse como:

$$W = \sum_{i=1}^n w_i \quad (\text{A. 2})$$

Donde  $w_i$  es el peso en gramos de las especies  $i$ . Dado que el número de moles por el peso molecular es igual al peso en gramos se tiene que:

$$W = \sum_{i=1}^n N_i M_i \quad (\text{A. 3})$$

El peso molecular numérico ( $M_n$ ) se define como el peso total en gramos del polímero, dividido por el número de todas las especies que están presentes en el soluto.

$$M_n = \frac{W}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (\text{A. 4})$$

Finalmente, combinando las ecuaciones A.3 y A.4 se llega a.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (\text{A. 5})$$


---

### Peso molecular en peso (Mw)

Para la determinación de este peso molecular se utiliza la técnica de dispersión de la luz, que proporciona resultados relacionados con el tamaño de las moléculas del soluto. Se calcula según:

$$M_w = \frac{\sum M_i W_i}{\sum W_i} \quad (\text{A. 6})$$

Donde  $W_i$  representa el peso de las especies  $i$ , cuyo peso molecular es  $M_i$ . Esto puede expresarse de acuerdo con la ecuación A.4:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (\text{A. 7})$$

### Peso molecular viscosimétrico (Mv)

Se han realizado diferentes estudios que tratan de correlacionar la viscosidad intrínseca ( $n$ ) con el tamaño molecular (48). La relación entre estos parámetros se determina por la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[n] = KM^a \quad (\text{A. 8})$$

---

O de acuerdo con Kreeven:

$$[\eta] = 32k\phi \left( \frac{M}{1000} \right)^a \quad (\text{A. 9})$$

El peso molecular viscosimétrico  $M_v$  se define por medio de la siguiente ecuación:

$$M_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (\text{A. 10})$$

### **Peso molecular promedio en Z ( $Z + Z + 1$ )**

Estos promedios son muy poco utilizados y se obtienen a partir de experimentos de sedimentación o difusión por ultracentrifugación. Sus ecuaciones por definición son:

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (\text{A. 11})$$

$$M_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^5}{\sum N_i M_i^3} \quad (\text{A. 12})$$


---

Debido a las diferentes potencias del peso molecular en las ecuaciones de promedios de peso molecular, se tiene la siguiente relación (49):

$$M_n < M_v < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Siendo estos valores iguales para muestras homogéneas y diferentes para muestras heterogéneas.

### **Cromatografía de exclusión.**

La cromatografía de permeación por gel (GPC) se utiliza para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias. Se emplea fundamentalmente en la determinación de pesos moleculares y polidispersidades (47).

La técnica se desarrolló inicialmente para la separación de productos biológicos en medio acuoso, sobre geles (microesferas) de dextrano reticulados con epíclorhidrina, por lo que se denominó filtración sobre geles (50).

Un significativo avance en su desarrollo resultó cuando se aplicó para la separación de polímeros disueltos en disolventes orgánicos utilizando rellenos de poliestireno. Este tipo de separación se denominó por algún tiempo “Cromatografía sobre geles permeables” (GPC, en inglés). Puesto que el fundamento de las dos técnicas es el mismo actualmente se les denominan con el mismo término cromatografía de exclusión (HPSEC).

Las aplicaciones de la GPC o HPSEC han aumentado extraordinariamente en la última década. Limitada en un principio a columnas de geles orgánicos blandos alimentados lentamente por gravedad, en la actualidad la cromatografía de exclusión es capaz de operar con rapidez, a presiones elevadas. Además se desarrollan continuamente nuevos rellenos con tamaños de poros muy precisos y con resistencia

mecánica suficiente para soportar altas presiones. Entre estos nuevos geles rígidos se destacan los de tipo divinilbenceno (Shodex), que pueden utilizarse tanto para sustancias solubles en disolventes orgánicos como, en forma sulfonada, para compuestos hidrosolubles.

El relleno de las columnas de cromatografía de exclusión se comporta como un tamiz. Se consigue así que las moléculas más pequeñas penetren en los poros del relleno mientras las que muestran mayor tamaño que el diámetro del poro se excluyen. Por tanto, las moléculas mayores pasan rápidamente a través de la columna, mientras que las menores aparecen posteriormente, pues tiene que difundirse al interior y al exterior de los poros, además de recorrer el espacio vacío de la columna. (Figura A.1)

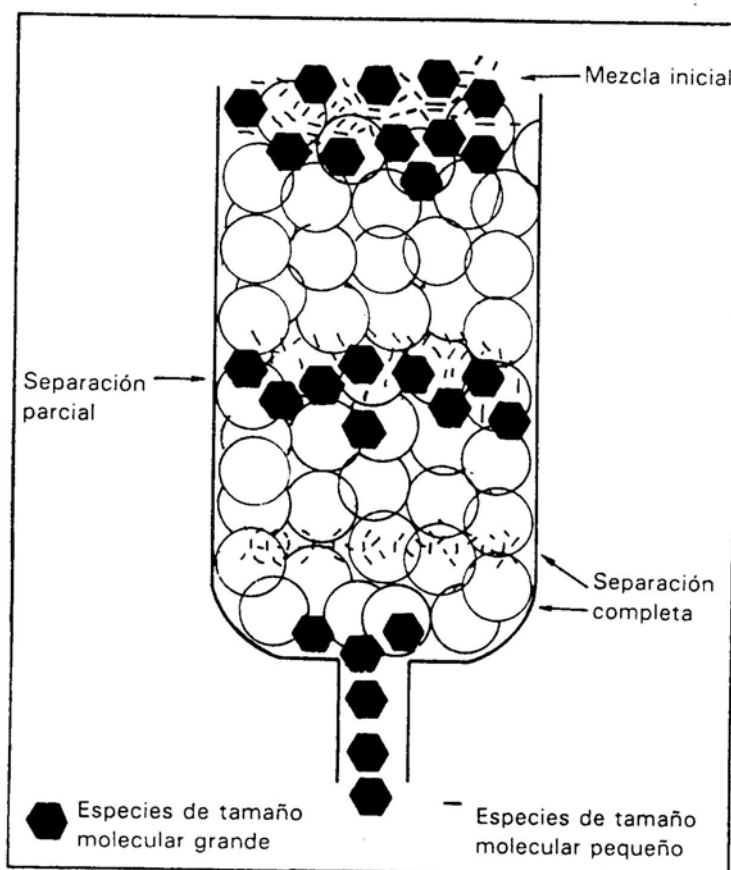


Figura A.1: Diagrama del proceso de separación de las moléculas dentro de las columnas en GPC

La curva resultante de este proceso se denomina cromatograma, en el cual las moléculas de mayor tamaño forman los picos iniciales y las de menor tamaño los finales (4). Al estar relacionado el tamaño con el peso molecular, el tiempo (o volumen) de elución de determinado pico puede proporcionar una idea aproximada de su peso molecular. Por supuesto que esto depende de la forma de la molécula.

En cromatografía no suelen presentarse picos individuales, salvo en el análisis de mezclas de compuestos de peso molecular bien definido. (Figuras A.2 y A.3)

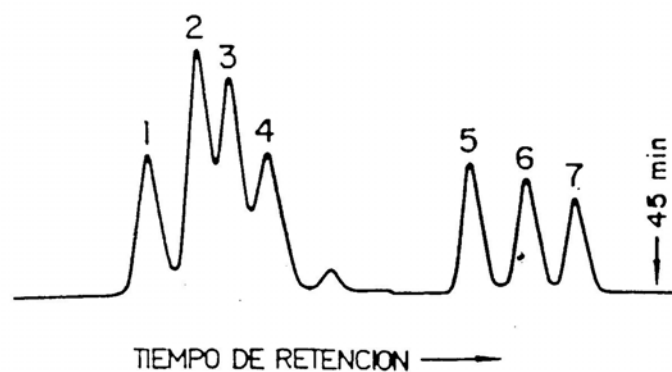


Figura A.2: Cromatograma de exclusión de triglicéridos.

Picos: 1 triestearina (P. M. = 891,5), 2 trimiristina (723,2), 3 trilaurina (639,0); 4 tricaprina (554,9), 5 tributirina (302,4), 6 tripropionina (260,3), 7 triacetina (218,2).

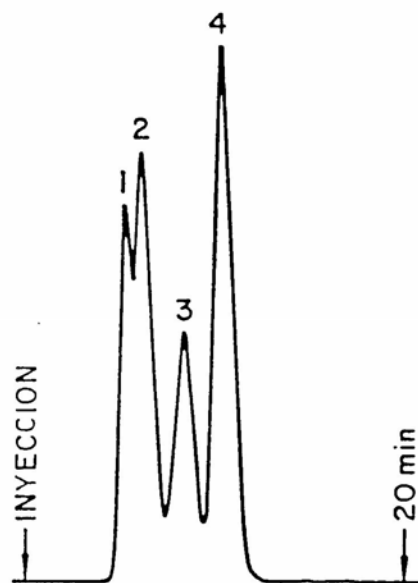


Figura A.3: cromatograma de exclusión de una mezcla de patrones de poliestireno.

Picos: poliestirenos con pesos moleculares de 1: 2 300 000, 2: 451 000, 3 34 500 y 4: 3 550

La aplicación más general de este tipo de cromatografía es la determinación de distribuciones de peso molecular de polímeros. Los cromatogramas constan de uno o más picos amplios. (Figura.A.5)

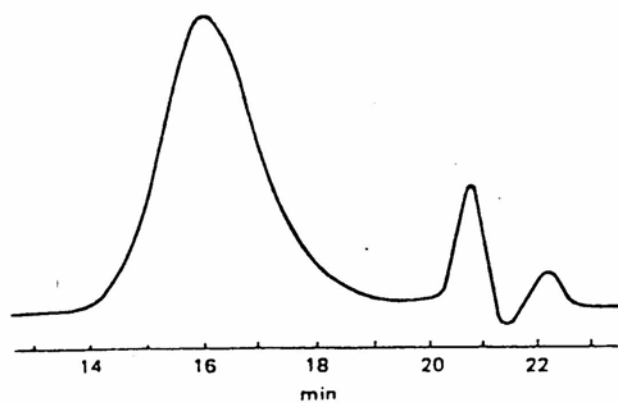


Figura A.4: cromatograma de exclusión de una muestra de poli(metacrilato de metilo)

Generalmente estos cromatogramas se evalúan mediante la determinación de los pesos moleculares que corresponden a cada tiempo o volumen de retención, con la ayuda de las curvas de calibración. Para ello se analizan mezclas patrones con componentes de peso molecular conocido. En el análisis de una muestra real, los pesos moleculares correspondientes a determinados tiempos o volúmenes de retención, pueden leerse directamente de esta curva de calibración.

### **Fase móvil**

El eluyente debe simplemente arrastrar a la muestra, sin interactuar con ella ni con el relleno de la columna. La muestra idealmente debe ser muy soluble en la fase móvil, pues lo contrario puede producir problemas de adsorción o reparto, lo cual puede falsear los valores de pesos moleculares.

Muchos líquidos pueden usarse como fase móvil en cromatografía de exclusión. En rellenos de fase orgánica se suele utilizar cloruro de metileno, cloroformo, tolueno y tetrahidrofurano, mientras que en los de fase acuosa se emplea agua, y ocasionalmente alcoholes.

El fraccionamiento de los polímeros entre la fase móvil y estacionaria es función del peso molecular(50).

### **Aplicaciones de cromatografía de exclusión**

Las aplicaciones más importantes que se podrían citar son: el análisis por distribución de tamaños y la separación de especies de bajo peso molecular (50).

↳ Análisis por distribución de tamaños



Esta técnica se utiliza para el pretratamiento y fraccionamiento de mezclas complejas de las que se recogen fracciones de distintos intervalos de pesos moleculares. También para el control de la calidad de polímeros de elevado peso molecular.

El conocimiento sobre la distribución de pesos moleculares de un polímero es la mejor forma de predecir sus propiedades físicas, entre ellas: fuerza, flexibilidad, rigidez, fragilidad.

Como se mencionó anteriormente, los cromatogramas de muestras poliméricas rara vez contienen diversos picos como otros tipos de cromatografía. Por el contrario, se observa un pico ancho que corresponde a la distribución de pesos moleculares de las diferentes moléculas presentes en el polímero.

#### ↳ Separación de especies de bajo peso molecular

La técnica de GPC fue utilizada en sus inicios por M.J.C. Moore de la Dow Chemical Company en 1960, como una modalidad en HPLC para separación de las moléculas de acuerdo a su tamaño efectivo en solución

GPC se emplea también en la separación de moléculas pequeñas de matrices que contienen compuestos que interfieren en la separación como por ejemplo en el caso de alimentos, en el análisis secuencial de diferentes mezclas, en el que se separa en principio de acuerdo a sus pesos moleculares.

#### **Mecanismos de permeación de geles**

La técnica de GPC, consiste en la separación de moléculas en solución y la subsecuente detección por diferentes detectores tales como Índice de refracción, Ultravioleta, etc.

---

La cromatografía de exclusión por tamaño de copolímeros presenta dos requerimientos básicos: la capacidad de detectar selectivamente la concentración de los componentes del copolímero de la solución eluida, y la habilidad para obtener una calibración adecuada para determinar el tamaño y la composición del fraccionamiento.

### **Titulación coloidal**

Un agente de retención puede ser cualquier producto químico, generalmente un polímero, capaz de formar flóculo con otros elementos del sistema (fibras, finos y cargas). La formación del flóculo puede darse por el efecto de neutralización de la carga eléctrica de los componentes del sistema por parte del polímero, o bien por su actuación como puente químico entre partículas de la misma carga (51).

La titulación coloidal se encuentra dentro de los métodos cuantitativos de evaluación desde el punto de vista de ionogeneidad de un agente de retención, antes de su aplicación en máquinas de fabricación de papel. Fue utilizada por primera vez por Terayama en 1948 y posteriormente modificada y perfeccionada por Senju y Sakama en 1953 (52). Este método también ha sido aplicado con éxito para la caracterización de aguas residuales y en general en dispersiones coloidales (53, 54); sin embargo, se aplicó recientemente para la caracterización de la carga superficial de las suspensiones fibrosas y productos auxiliares en la fabricación de papel.

La técnica se fundamenta en que la carga de una determinada dispersión puede ser neutralizada mediante adición de una cantidad equivalente de un coloide de carga opuesta.

Para la neutralización de la carga superficial del agente de retención se utilizan polímeros perfectamente caracterizados, de carga positiva o negativa según sea el carácter del agente de retención (catiónico o aniónico).

---

La titulación se realiza de la misma manera que las de tipo ácido-base, utilizando un indicador para conocer el punto de equivalencia o bien la aparición de un precipitado.

### Metodología para la titulación coloidal

1. Determinación del porcentaje de sólidos del agente de retención.
2. Preparación de una muestra de agente de retención diluida de concentración  $C_1$  y volumen  $V_1$  siendo el peso sólido igual:  $C_1 V_1/100$  (g).
3. Titulación:

↳ Datos:

$N_2$ : normalidad de la disolución del polímero.

$V_2$ : volumen en mL de polímero consumido en la titulación.

$f_2$ : factor de actividad del polímero.

↳ Cálculos:

$$E - g(\text{polímero}) = N_2 * \frac{V_2}{1000} * f_2 = E - g(\text{grupos - catiónicos}) \quad (\text{A. 13})$$

$$\frac{E - g(\text{grupos - catiónicos})}{g - \text{agente - retención}} = \frac{N_2 * V_2 * f_2}{1000} * \frac{100}{V_1 * C_1} = \frac{V_2 * N_2 * f_2}{V_1 * C_1} * \frac{1}{10} \quad (\text{A. 14})$$


---

#### 4. Resultado: Masa Molecular Equivalente

Por definición consideramos la masa molecular equivalente como gramos de agente de retención necesarios para que haya un equivalente gramo de grupos catiónicos.

$$MME = \frac{10 * C_1 * V_1}{V_2 * N_2 * V_2} \quad (A. 15)$$

Ésta es una técnica válida para la caracterización de los polielectrolitos utilizados como agentes de retención en la fabricación de papel. Presenta además ventajas con respecto a los otros métodos usualmente empleados, basados principalmente en la movilidad electroforética.

Sus principales ventajas son:

↳ Simplicidad:

↳ Bajo costo

↳ Confiabilidad

Si bien el método requiere un tiempo ligeramente superior que la medida del potencial  $Z$ , sin embargo este inconveniente en la práctica no tiene demasiada influencia, debido a las ventajas mencionada que presenta la titulación coloidal.

### **Viscosidad**

Las moléculas poliméricas pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas. En el caso específico de una molécula reticulada, ésta no puede ser disuelta debido a los enlaces covalentes que constituyen la red, y solo podrían dispersarse mecánicamente en un disolvente produciendo suspensiones cuyas propiedades de

---

flujo estarían en función de la distribución del tamaño y la forma de las partículas, así como de la interacción entre ellas. Por otra parte, en el caso de las moléculas lineales y ramificadas, su estructura interna y tamaño determinan las características de flujo (47).

Para medir las viscosidades de las soluciones diluidas de polímeros se emplean diferentes métodos (47):

1. Métodos en tubos capilares.
2. Métodos mecánicos
3. Medidas de creep
4. Medidas de relajación de esfuerzos

En el primer caso se incluyen diferentes viscosímetros capilares, ampliamente utilizados para determinar la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  y su correlación con el peso molecular o número y tipo de ramificaciones presentes en la cadena.

El viscosímetro más sencillo es el de tipo "U" o de Ostwald, y su variante, el tipo Cannon-Fenske. En ambos, el flujo de líquido se origina por gravedad, y la presión está en función de la diferencia de niveles. Debido a esto, y a que los brazos del aparato están comunicados, se necesita siempre el mismo volumen de líquido para poder realizar las determinaciones.

### **Determinación espectrofotométrica de los grupos fenólicos.**

Este método se basa en el corrimiento batocrómico de la banda del espectro UV de los compuestos fenólicos después de ionizarse (55). Se realiza la diferencia del espectro de la muestra en estudio en medio alcalino y en medio neutro.

El contenido de grupos hidroxilos fenólicos ionizados puede ser cuantificado por comparación de los valores de  $\Delta\epsilon$  de las sustancias estudiadas con respecto al valor de  $\Delta\epsilon$  de los respectivos compuestos modelos.

---

Con respecto a la lignina se simplificó el procedimiento obteniéndose el  $\Delta\epsilon$  por medidas directas del coeficiente de extinción en solución alcalina (pH= 12) de la lignina y de los modelos de sustancias usando soluciones neutras (pH= 6) (56). El espectro diferencial de la lignina presenta tres máximos específicos: 250, 300 y 350-360 nm. Los dos primeros máximos incluyen el corrimiento batocrómico de las bandas bencilo y el tercero corresponde con la banda K de las unidades estructurales que contiene grupos carbonilos.

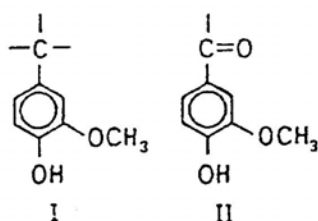


Figura A.5: Estructuras fenólicas presentes en la molécula de la lignina.

Para el cálculo del contenido (porcentaje) de los grupos OH se utilizan las siguientes expresiones matemáticas (56):

$$[OH_I] = \frac{\Delta a_2 * 1700}{4000} = 0,425 * \Delta a_2 \quad \text{A.16}$$

$$[OH_{II}] = \frac{\Delta a_2 * 1700}{21000} = 0,081 * \Delta a_2$$

Los valores de  $\Delta a$  se calculan de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta a = D/C * I \quad \text{A.17}$$

Donde:

*D*: densidad óptica

*C*: concentración de lignina en solución (mg/mL)

*L*: ancho de la cubeta (cm)

## ANEXO 2

### MODELOS DE ESPECTROGRAMAS

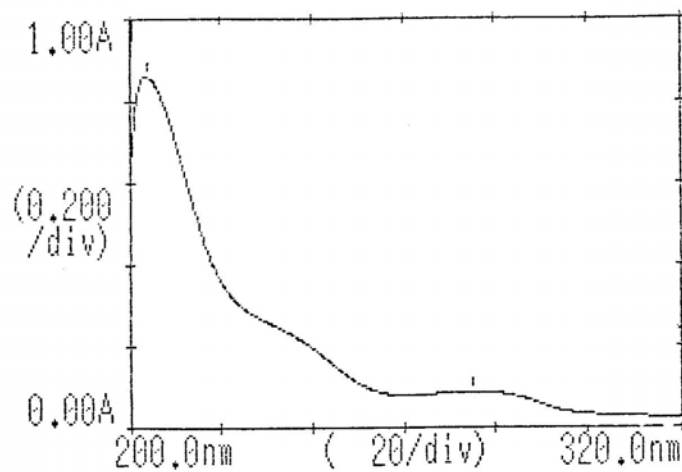


Figura A.6: Modelo de espectrograma de lignosulfonatos NSSC.

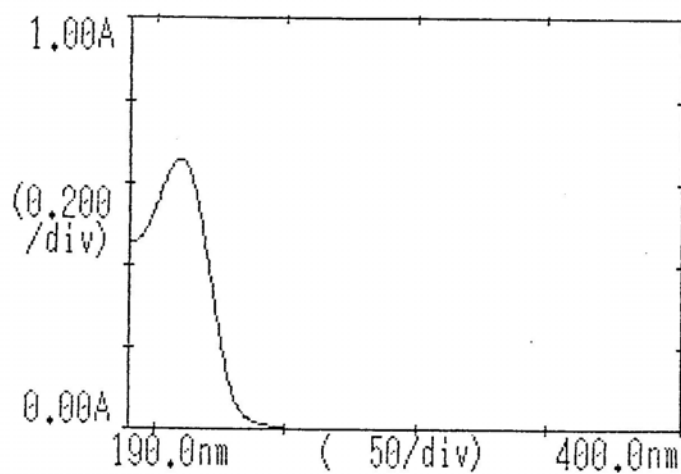


Figura A.7: Modelo de espectrograma de monómero B



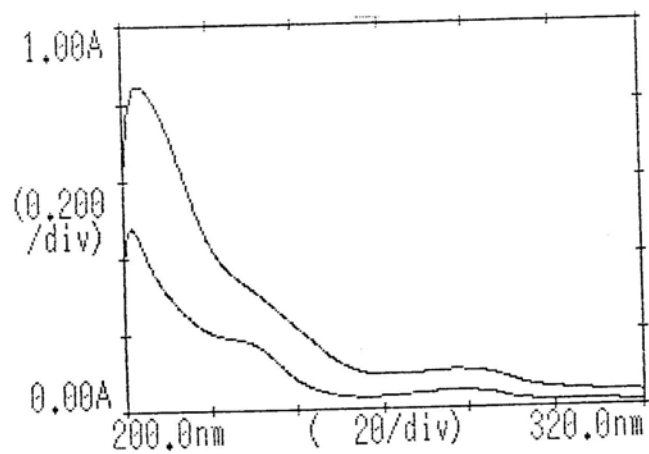


Figura A.8: Modelo de espectrograma del copolímero 1-B.

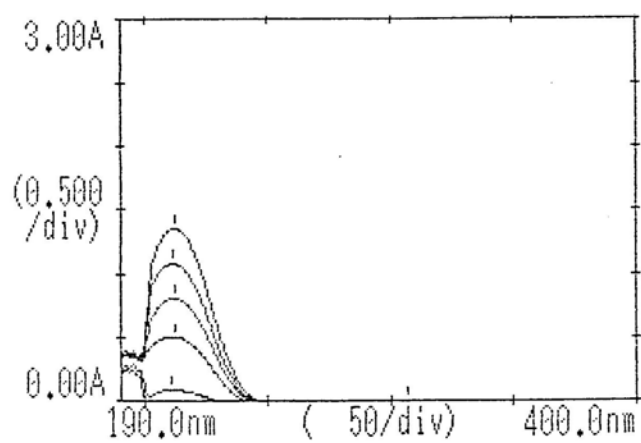


Figura A.9: Modelo de espectrograma de homopolímero B.