



## 1. Introducción

La introducción de grupos funcionales con carga positiva en las fibras de celulosa ofrece virtudes demostradas para la industria textil: mejora la retención de tintes aniónicos y reduce la dependencia de electrolitos en el baño de tintura [1]. Extrapolando a la industria papelera, Sang y Xiao [2] consiguieron aumentar la retención de cargas minerales con fibras cargadas positivamente, sin prescindir para ello de los aditivos comúnmente usados en la fabricación de papel. Para otras aplicaciones, tales como la eliminación de sólidos en suspensión en aguas residuales, distintos investigadores han presentado la cationización de celulosa como un medio para la obtención de floculantes, generalmente pulverulentos y solubles en agua [3]. Y no solamente en temas de retención y floculación parecen ser útiles las fibras catiónicas: Bessemer y otros [4] patentaron su producción a partir de peryodatos y reactivo de Girard (además de, evidentemente, una pasta celulósica o algodón) con el fin de ser empleadas como agentes de fuerza.

La celulosa, el polímero más abundante sobre la faz de la Tierra, consta de unidades de anhidroglucosa unidas linealmente mediante un enlace  $\beta$ -1,4-glucosídico. Los grupos hidroxilo de su estructura tienen una pequeña tendencia a ionizarse. En las pastas empleadas para fabricar papel, incluso después de la cocción y el blanqueo, se encuentran ácidos urónicos procedentes de la fracción hemicelulósica, que unitariamente contribuyen en mayor medida que un grupo hidroxilo a la carga negativa de la suspensión de fibras [5].

La Figura 1 muestra un esquema del proceso de cationización cuando el agente cationizante es cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil)trimetilamonio (CHPTAC). Una base (NaOH o KOH) convierte la molécula de CHPTAC en epoxipropiltrimetilamonio (EPTAC), que es el auténtico agente cationizante pero presenta problemas de estabilidad para su almacenamiento (a). La celulosa, nativamente un polímero muy resistente a modificaciones químicas, también se activa con el hidróxido (b), propiciando la sustitución del grupo hidroxilo sobre el carbono 6 con EPTAC (c). Cuando las condiciones son muy severas, también ocurre degradación de EPTAC por hidrólisis alcalina del epóxido (d).

Nuestros estudios cinéticos previos han mostrado que el grado de sustitución alcanzado depende en mayor medida del pretratamiento sobre la celulosa que de las condiciones de operación [6,7], pero en la literatura es frecuente encontrar altos valores de tiempo de reacción y de concentración de CHPTAC [8-10]. Pese al indudable valor de estas contribuciones, la implantación de procesos similares en una fábrica integrada de pasta y papel resulta impensable. El presente trabajo incluye 24 pretratamientos diferentes de pasta kraft de madera de eucalipto, empleando ácido fosfórico, sosa cáustica, complejo de tartrato-hierro, tiocianato amónico y urea. La cationización posterior, con CHPTAC, tiene lugar bajo condiciones suaves, con el objeto de producir fibras catiónicas suficientemente sustituidas.

## 2. Experimental

El material celulósico de partida es pasta kraft de eucalipto blanqueada (BEKP), que fue proporcionada por RAIZ (Portugal). Panreac AppliChem es el proveedor de una solución de ácido ortofosfórico (85% w/w), así como de urea en perlas, tiocianato amónico en polvo, tricloruro de hierro en polvo y tartrato de sodio dihidratado en polvo.

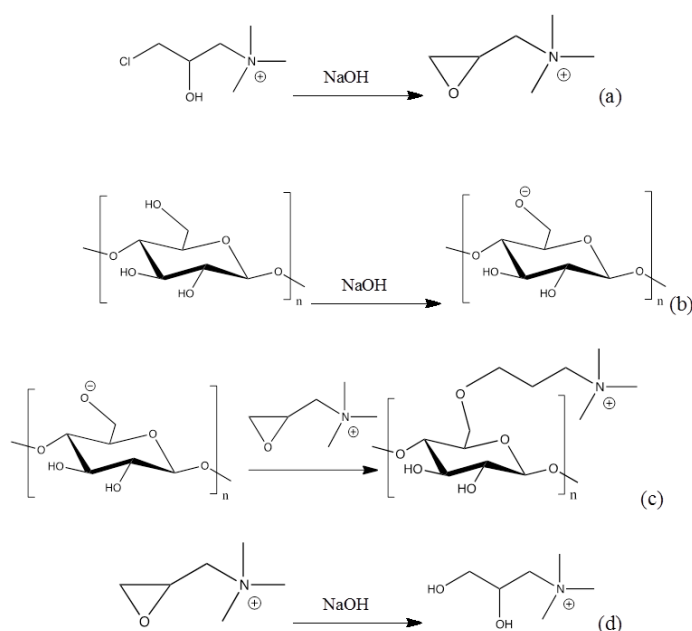


Figura 1. Mecanismo de la cationización de celulosa con CHPTAC.

Para preparar el complejo de hierro-tartrato (en adelante, FeTNa), 20 g de  $\text{FeCl}_3$  y 96 g de tartrato de sodio dihidratado se disolvieron en 200 mL de agua. La disolución se agitó suavemente (200 rpm) durante 30 min. Al añadir 300 mL de acetona (antidisolvente), precipitó rápidamente el complejo en forma de polvo con tendencia a compactarse. Líquido y sólido se separaron por filtración, removiendo el sólido con una espátula para evitar que formara una torta impermeable.

Las condiciones experimentales para los 24 pretratamientos se muestran resumidamente en la Tabla 1. Nótese que todos los agentes químicos empleados son potenciales disolventes de celulosa, pero estos valores de temperatura y concentración son suficientemente bajos para que, en vez de disolventes, puedan funcionar como promotores de la cationización posterior.

La pasta BEKP se desintegró de acuerdo con la norma ISO 5263 y su consistencia se ajustó a un valor próximo al 10% mediante filtración. Los pretratamientos tuvieron lugar a temperatura constante y con agitación a 600 rpm, por medio de una placa Agimatic-E de Selecta y una termosonda Pt-100 de Sensotherm. Al cabo de 60 min, la suspensión acuosa se vertió sobre un volumen similar de etanol para regenerar partículas disueltas. La mezcla con etanol se mantuvo en frío durante dos horas, procediendo seguidamente a su filtración.

En todos los casos, la cationización ocurrió a 65 °C, con agitación a 200 rpm y con un tiempo de reacción igual a 60 min. La relación molar CHPTAC/AGU fue igual a 1,6 y se añadieron 1,2 moles de NaOH por cada mol de CHPTAC.



Tabla 1. Planificación de los pretratamientos.

Código	Agentes químicos	T (°C)
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 20% w/w	30
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 20% w/w	60
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 20% w/w + Urea 2.5% w/w	30
4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 20% w/w + Urea 2.5% w/w	60
5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 40% w/w	30
6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 40% w/w	60
7	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 40% w/w + Urea 2.5% w/w	30
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 40% w/w + Urea 2.5% w/w	60
9	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 60% w/w	30
10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 60% w/w	60
11	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 60% w/w + Urea 2.5% w/w	30
12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq.) 60% w/w + Urea 2.5% w/w	60
13	NaOH (aq.) 10% w/w	30
14	NaOH (aq.) 10% w/w + Urea 2.5% w/w	30
15	NaOH (aq.) 20% w/w	30
16	NaOH (aq.) 20% w/w + Urea 2.5% w/w	30
17	FeTNa 10% w/w in NaOH (aq.) 3% w/w	30
18	FeTNa 20% w/w in NaOH (aq.) 3% w/w	30
19	FeTNa 10% w/w in NaOH (aq.) 6% w/w	30
20	FeTNa 20% w/w in NaOH (aq.) 6% w/w	30
21	NH <sub>4</sub> SCN (aq.) 45% w/w	30
22	NH <sub>4</sub> SCN (aq.) 45% w/w	60
23	NH <sub>4</sub> SCN (aq.) 45% w/w + Urea 2.5% w/w	30
24	NH <sub>4</sub> SCN 45% w/w in NH <sub>3</sub> (aq.) 25% w/w	30

El grado de sustitución se determinó mediante análisis elemental en el equipo LECO CNS-2000I, que proporciona los porcentajes de nitrógeno y de carbono. El dispositivo *Charge Analysis System* de AFG permitió la medida de la densidad de carga en cada caso, ejecutando valoraciones potenciométricas inversas con polivinilsulfato de sodio (PVSNa) como polielectrolito aniónico en exceso y cloruro de dialildimetilamonio (PDADMAC) como polielectrolito catiónico valorante.

### 3. Resultados y discusión

El grado de sustitución mostrado en la Tabla 2 ha sido calculado a partir de los porcentajes de nitrógeno y de carbono:

$$\%N / \%C = \frac{14 \cdot DS}{144 \cdot DS + 72 \cdot (1 - DS)} \quad (1)$$



En la Ecuación 1, 14 es el peso atómico del nitrógeno, 144 es doce veces el peso atómico del carbono (monómero sustituido) y 72 es seis veces dicha masa (monómero no sustituido).

Por otro lado, la densidad de carga presentada es resultado de dividir el número de miliequivalentes en el analito, determinado con la valoración potenciométrica, entre la masa de la muestra sin humedad.

Un grado de sustitución superior a 0,3 es excesivo para fibras catiónicas [4], resultando en la pérdida de material por disolución, pero una densidad de carga positiva menor que 0,2 meq/g no sería suficiente, ya que la mezcla de fibras catiónicas y celulosa nativa mantendría la carga negativa.

Todos los pretratamientos consiguen un incremento en la cationización respecto al caso base. Este incremento es mayor en los procesos alcalinos (con NaOH).

*Tabla 2. Caracterización de las 25 muestras cationizadas, incluyendo las 24 con pretratamiento y la pasta original.*

<b>Pasta</b>	<b>Grado de sustitución</b>	<b>Densidad de carga (meq/g)</b>
No pretratada	0,020	0,081
1	0,043	0,404
2	0,052	0,466
3	0,046	0,459
4	0,050	0,474
5	0,051	0,522
6	0,061	0,583
7	0,047	0,495
8	0,062	0,558
9	0,040	0,545
10	0,066	0,638
11	0,038	0,441
12	0,070	0,597
13	0,082	0,683
14	0,099	0,855
15	0,089	0,786
16	0,101	0,851
17	0,037	0,632
18	0,046	0,663
19	0,057	0,655
20	0,052	0,682
21	0,030	0,176
22	0,038	0,255
23	0,033	0,244
24	0,065	0,428



Los pretratamientos acuosos con tiocianato amónico, por otra parte, depararon los peores resultados en la cationización posterior. La conversión mejoró notablemente cuando se empleó un medio amoniacal, aumentando el pH y propiciando la fibrilación interna del material celulósico. De hecho, volviendo a una analogía con el sector textil, es sabido que la mercerización de algodón con amoniaco ofrece un resultado similar a la mercerización con hidróxidos de metales alcalinos [11].

La función del ácido fosfórico es doble. Cuando la concentración es superior al 30%, los tratamientos con ácido fosfórico consiguen hidrolizar la celulosa hasta cierto punto, reduciendo su grado de polimerización, al mismo tiempo que efectúan una amorfización parcial, activándola [12]. Estos tratamientos fueron más efectivos a la mayor temperatura, 60 °C, como muestra la Figura 2. La temperatura tiene un impacto positivo sobre la cinética de una esterificación transitoria de la celulosa con el ácido; la reacción inversa libera el anión  $PO_4^{3-}$  y produce celulosa amorfa, termodinámicamente menos estable.

La urea, de acuerdo con la hipótesis de Lindman [13], propicia la eliminación de las interacciones hidrofóbicas. Ello favorece la reducción de la cristalinidad y, por lo tanto, la activación de la celulosa, pero también su solubilidad en agua, que no es una consecuencia deseada en los objetivos de este trabajo. La presencia de urea en el medio resultó beneficiosa en los tratamientos con NaOH, principalmente con una concentración baja (Figura 3), pero fue contraproducente con ácido fosfórico a alta concentración (60%). Este ácido solamente se considera un disolvente de la celulosa cuando su concentración es, al menos, del 79%, pero la adición de urea provocó la disolución y la pérdida de la parte menos estable termodinámicamente y, por lo tanto, más reactiva para la cationización posterior. De hecho, si bien el rendimiento fue aproximadamente del 100% para casi todas las reacciones, con  $H_3PO_4$  al 60% y urea la pérdida ascendió al 13%.

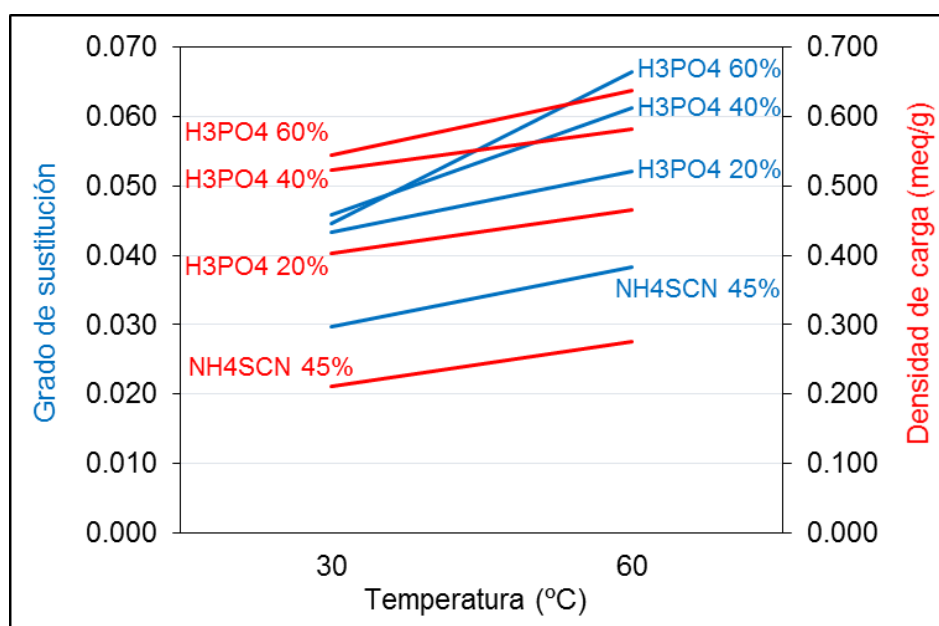


Figura 2. Influencia de la temperatura del pretratamiento en el grado de sustitución (azul) y en la densidad de carga (rojo).

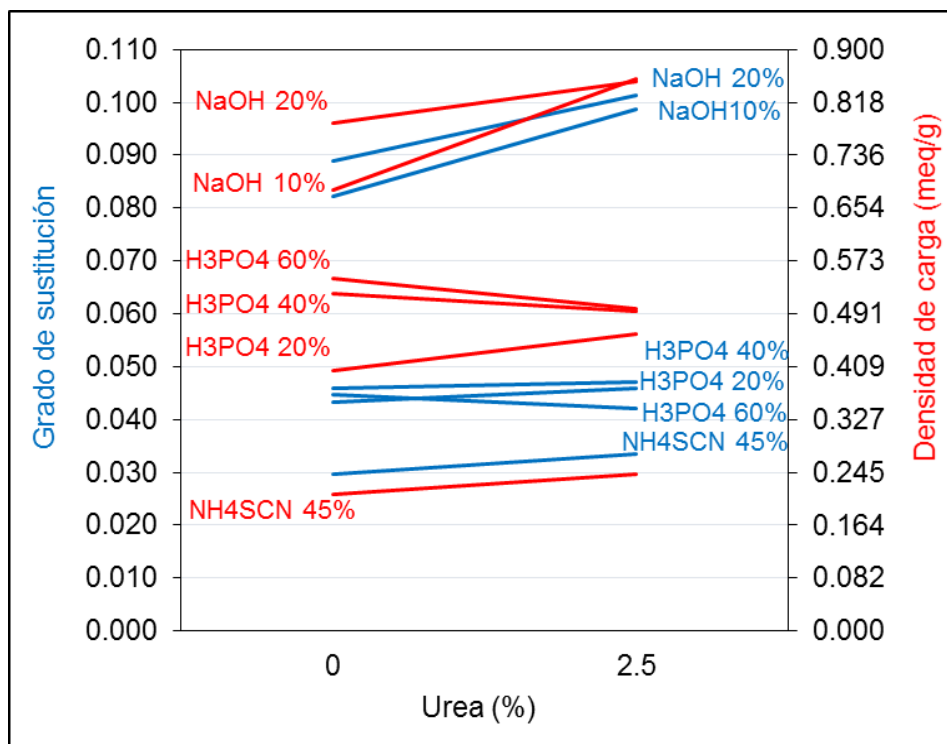


Figura 3. Influencia de la adición de urea en el grado de sustitución (azul) y en la densidad de carga (rojo).

#### 4. Conclusiones

Bajo las suaves condiciones de reacción ensayadas en la cationización de pasta blanqueada de eucalipto (CHPTAC/AGU 1,6; NaOH/CHPTAC 1,2; 65 °C; 60 min), el grado de sustitución alcanzado es muy bajo: menor de 0,02. Sin necesidad de una mayor severidad en las condiciones de cationización, ciertos tratamientos previos logran que se alcance un grado de sustitución de un orden de magnitud superior. Sin embargo, únicamente los pretratamientos alcalinos resultaron en fibras con más de diez cargas positivas por cada cien monómeros de anhidroglucosa.

#### 5. Referencias

- [1] Schwarzinger, C., Pfeifer, A., Schmidt, H., 2002. Determination of the nitrogen content of cationic cellulose fibers by analytical pyrolysis. *Monatsh. Chem.* 133, 1-7.
- [2] Sang, Y., Xiao, H., 2009. Preparation and application of cationic cellulose fibers modified by in situ grafting of cationic PVA. *Colloids Surf. A* 335, 121-127.



- [3] Yan, L., Tao, H., Bangal, P.R., 2009. Synthesis and Flocculation Behavior of Cationic Cellulose Prepared in a NaOH/Urea Aqueous Solution. *CLEAN* 37(1), 39-44. DOI: 10.1002/clen.200800127
- [4] Besemer, A.C., Verwilligen, Thiewes, H.J., Van Brussel-Verraest, D.L., 2005. Cationic fibers. US6849156 B2.
- [5] Claesson, P.M., 2003. Chapter 7: Interactions between surfaces coated with carbohydrates, glycolipids, and glycoproteins. En: Malmsten, M. (Ed.), *Biopolymers at Interfaces*, 2ª edición, Marcel Dekker, Nueva York, 165-190.
- [6] Moral, A., Aguado, R., Ballesteros, M.M., Tijero, A., 2015. Cationization of alpha-cellulose to develop new sustainable products. *Int. J. Polym. Sci.* 2015, ID 283963, 9 pages. DOI: 10.1155/2015/283963
- [7] Moral, A., Aguado, R., Tijero, A., 2016. Cationization of native and alkaline cellulose: Mechanism and kinetics. *Cellulose Chem. Technol.* 50(1-2), 109-115.
- [8] Sirviö, J., Honka, A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., Hormi, O., 2011. Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent. *Carbohydr. Polym.* 86, 266-270. DOI: :10.1016/j.carbpol.2011.04.046
- [9] Acharya, S., Abidi, N., Rajbhandari, R., Meulewaeter, F., 2014. Chemical cationization of cotton fabric for improved dye uptake. *Cellulose* 21(6), 4693-4706. DOI: 10.1007/s10570-014-0457-2
- [10] Song, Y., Sun, Y., Zhang, X., Zhou, J., Zhang, L., 2008. Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers. *Biomacromolecules* 9, 2259-2264.
- [11] Bober, H.L., Cuculo, H.A., Tucker, P.A., 1987. Effects of ammonia/ammonium thiocyanate on cotton fabric. *Polym. Chem.* 25(8), 2025-2032.
- [12] Vinogradov, V.V., Mizerovskii, L.N., Akaev, O.P., 2002. Reaction of cellulose with aqueous solutions of orthophosphoric acid. *Fibre Chem.* 34(3), 167-171.
- [13] Lindman, B., Medronho, B., 2015. The subtleties of dissolution and regeneration of cellulose: Breaking and making hydrogen bonds. *BioResources* 10(3), 3811-3814.