

APENDICES**APENDICE I****Determinación de azúcares elementales por HPLC*****Aplicación***

La aplicación de la cromatografía líquida de alta resolución permite separar y cuantificar azúcares elementales provenientes de las hidrólisis ácidas de materiales lignocelulósicos. También se pueden analizar los azúcares provenientes de oligómeros solubilizados en el proceso de pretratamiento hidrolítico o de los extractivos acuosos (Saeman et al., 1945; Montané D. et al., 1994)

Procedimiento***Preparación de las muestras***

El volumen filtrado proveniente de la hidrólisis secundaria realizada en la determinación de lignina Klason (ASTM D-1106-84) o del filtrado procedente de la posthidrólisis de los oligómeros solubles que se comenta en el siguiente apartado, se cuantifica con una probeta de 100mL. De este líquido se toman 25mL en un vaso de centrifuga de 100mL, adicionando con una pipeta 2mL de manitol (disolución acuosa de mannita de concentración conocida situada alrededor de 15-16mg/mL) que actúa como patrón interno para poder cuantificar la disolución producida en el transcurso de la neutralización de la solución de hidrolizados.

Esta solución ácida se neutraliza adicionando 3.2g de Ba(OH)_2 sólido, manteniendo la mezcla en perfecta agitación durante una hora con la ayuda de un agitador magnético. Transcurrido este tiempo y sin dejar de agitar, se ajusta el pH entre 5 y 7 adicionando H_2SO_4 o Ba(OH)_2 según sea conveniente y controlando la medida con un pH-metro (CRISON MICRO-pH 2001) calibrado a temperatura ambiente.

Una vez neutralizada la muestra se centrifuga a 2000rpm (es este caso se utilizó una centrifuga SELECTA MEDITRONIC) durante 10 minutos con el objeto de separar el BaSO_4 precipitado durante la reacción de neutralización de la fase líquida donde restan los monosacáridos a cuantificar.

El líquido se pasa por un filtro MILLIPORE de $0.45\mu\text{m}$ hasta recoger suficiente muestra para llenar un vial épendorf. La muestra etiquetada se congela hasta que se realice el análisis por HPLC.

Análisis de las muestras

El cromatógrafo HPLC utilizado es un BECKMAN System Gold provisto de un módulo de bombas BECKMAN 126, un detector de índice de refracción BECKMAN 156 termostatizado a 20°C y una interface analógica-digital BECKMAN 406. La columna empleada, BIORAD Aminex HPX-87P (300x7.5mm) es termostatizada a 85°C con un horno de columnas BIORAD y una precolumna de intercambio iónico BIORAD deashing cartridge, situada fuera del horno. La fase móvil empleada es agua desonizada MILLIPORE.

Al inicio de la operación con el cromatógrafo, se purga el módulo de bombas fijando un caudal de la fase móvil de 0.1mL/min. Con este mismo caudal se procede a la termostatización de la columna a 85°C. A continuación el flujo eluente se incrementa hasta un caudal de 0.6mL/min en 20 min, dejando que el equipo se estabilice en estas condiciones.

Una vez comprobado que el equipo se encuentra a régimen y monitoreada la línea base, se procede a la inyección de 20µL de cada muestra de al loop.

Cálculos

El programa instalado en el sistema cromatográfico es el que realiza el cálculo de concentraciones de los azúcares a partir de las rectas de calibrado obtenidas con patrones de concentración conocida, oscilando entre 0.1 y 12 mg/mL.

Los tiempos de retención para cada uno de los azúcares se especifican en el método de análisis considerando generalmente un margen de error del 10%. Los tiempos de retención típicos de los azúcares analizados se muestran en la tabla A.1 y un cromatograma típico de una solución de azúcares patrón en la figura A.1

Tabla A.1 Tiempo de retención de los azúcares analizados

Mono o disacárido	Tiempo de retención (min)
Celobiosa	10.4
Glucosa	13.3
Xilosa	14.4
Galactosa	15.1
Arabinosa	16.3
Mannosa	17.1
Mannitol	25.8

La cantidad total en masa de cada uno de los azúcares que contiene la muestra líquida se expresa según la siguiente ecuación:

$$\text{Azúcar(g)} = 27 \times F_{\text{dilución}} \times C_{\text{HPLC}} \frac{V_T}{V_{\text{alícuota}}} \times F_{\text{global}} \times 10^{-3} \quad (\text{A-1})$$

$$F_{\text{dilución}} = \frac{2 \times C_{\text{PIInicial}}}{27 \times C_{\text{PIHPLC}}} \quad (\text{A-2})$$

donde:

C_{HPLC} es la concentración de cada azúcar calculada para el sistema cromatográfico expresada en mg/mL.

$C_{\text{PIInicial}}$ concentración del patrón interno inicial antes de la neutralización.

V_T es el volumen total de la muestra líquida que se analiza.

$V_{\text{alícuota}}$ es el volumen que se toma como alícuota para realizar la neutralización.

$F_{\text{dilución}}$ es la corrección debida al volumen agregado para ajustar el pH del volumen formado por la alícuota y el patrón interno sobre los cuales se efectúa la neutralización.

F_{global} Es un factor corrector que tiene en cuenta tanto la degradación de los monosacáridos en la hidrólisis (factor de recuperación) como la variación en peso que experimentan los azúcares por efecto de la solvatación.

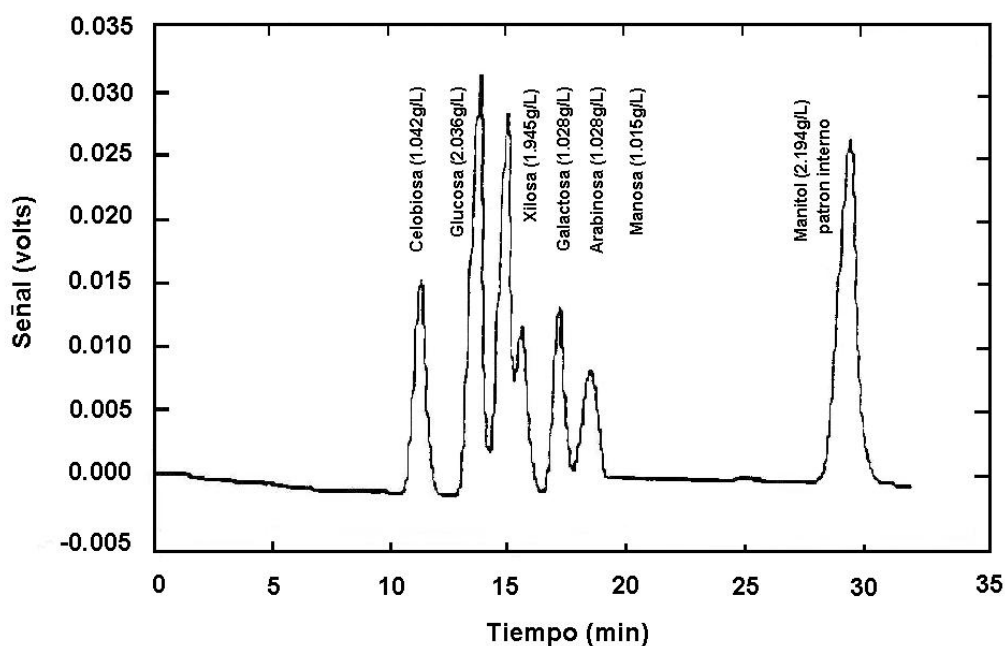


Figura A.1 Cromatograma HPLC de una solución patrón de azúcares elementales

Los factores de recuperación (Moore et al., 1967) y solvatación (Bouchard, 1986) correspondientes a los monosacáridos analizados se muestran en la tabla A.2

Tabla A.2. Factores de recuperación y solvatación correspondientes a los monosacáridos analizados

Monosacárido	Factor recuperación (1)	Factor solvatación (2)	Factor global (2/1)
Glucosa	0.993	0.90	0.965
Xilosa	0.860	0.88	1.023
Galactosa	0.957	0.90	0.940
Arabinosa	0.924	0.88	0.952
Mannosa	0.916	0.90	0.983

Conocida la cantidad total de cada uno de los azúcares, el porcentaje respecto a la muestra hidrolizada sobre la cual se realiza el análisis se calcula según la siguiente expresión:

$$\text{Azúcares(\%)} = \frac{\text{azúcares(g)}}{M \times \left(1 - \frac{H(\%)}{100}\right)} \times 100 \quad (\text{A.3})$$

donde:

- M es la masa de muestra húmeda a hidrolizar
 H es la humedad de la muestra húmeda a hidrolizar

BILIOGRAFIA

Bouchard, J. (1996). Procédures pour l'analyse de la biomasse, de la tourbe et de leurs produits. Département de Genie Chimique. Université de Sherbrooke, Canadá.

Montané D., Salvadó J. y Farriol X. (1994). Chemical analysis of partially hydrolyzed lignocellulosic biomass. *Afinidad*, **51**, 109

Moore W.E y Johnson D.B. (1967). Procedures for the chemical analysis of wood and wood products. U.S. Forest Products Laboratory, **67**, 45.

Saeman, J.F., Bulb, J.L. and Harris, E.E. (1945). Quantitative saccharification of wood and cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, **17** (1), 35.

APENDICE II

Preparación de las muestras por Microscopía de Barrido Electrónico

Esta técnica se basa en el bombardeo de electrones mediante un filamento de Tugsteno contra la superficie conductora de la muestra a analizar, excitando los electrones de la superficie y obteniéndose así la respuesta visual con zonas y relieves más o menos brillantes.

Procedimiento

Inicialmente las muestras se fijan con glutaraldehído al 6% y una solución tampón de fosfato 0.1M durante 2 h y 30 min. Seguidamente se realiza un primer lavado con tampón fosfato 0.1M durante 15 min repitiendo la operación una vez más. A continuación se realiza un tratamiento de solución al 1% de tetraóxido de osmio en tampón fosfato 0.1M dos veces más durante 15 min.

Se realiza un tratamiento de deshidratación tratando las muestras consecutivamente en soluciones de alcohol etílico de 30, 50, 70, 90 y 96^a durante 15 minutos en cada etapa. Después se realizan 4 tratamientos con alcohol etílico de 100° de 15 min cada uno.

Se tratan las muestras con etanol y amil-acetato en proporciones de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2:1:3 y 1:4 durante 15 min en cada caso y posteriormente con amil-acetato al 100% 4 veces durante 15 min cada una.

A continuación las muestras se secan sustituyendo el amil-acetato por CO₂ líquido aplicando el punto crítico (T =31°C, P=73.8 bar) mediante un equipo BALZERS CPD 030. Posteriormente el CO₂ pasa a fase gas y finaliza el proceso de secado.

Finalmente se procesa a la metalización con oro de las muestras con el metalizador (sputter coater) BALZERS SCD 004 aplicando un vacío de 0.05mbar y 3 tratamientos de 30s a 30mA y una distancia de 50mm.

Una vez finalizada esta fase ya se pueden hacer las observaciones en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.

BIBLIOGRAFIA

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig, Jr., A.D., Lyman, C.E., Fiori, C. y Lifshin, E. (1994) Sample preparation for biological, organic polymeric and hydrated materials. Em: Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. A text for Biologist, Materials Scientist and Geologists. Plenum Press, New York-London.

Mercer, E.H. y Birbeck, M.S.C (1979) manual de Microscopia Electrónica para Biólogos. Blume Ediciones, Madrid.

APENDICE III

Determinación del índice de cristalinidad

El espectro de difracción de rayos X aplicado a substratos celulósicos presenta un pico muy intenso a 22.6° que es consecuencia de su estructura cristalina. Así mismo muestra además un ruido de fondo o línea base causado fundamentalmente por la parte no cristalina o zona amorfa. En la determinación de esta propiedad se ha utilizado un difractómetro SIEMENS D-5000 provisto de un detector PSD (Position Sensitive Detector) que opera a una longitud de onda (k_α del Cu) de 1.5406Å, a 30Kv y 20mA.

Procedimiento

El espectro se registra para ángulos comprendidos entre 10 y 30° a una velocidad de barrido de 1° cada 10s. Se utilizan por otro lado cantidades de muestra no superiores a los 0.003g. para un mejor análisis de la muestra, ésta se prensa uniformemente evitando que existan irregularidades en la difracción de la misma.

Cálculos

El índice de cristalinidad se calcula empleando las intensidades de difracción de la estructura cristalina (plano 002, $2\theta=22.6^\circ$) y de la fracción amorfa ($2\theta=18.0^\circ$):

$$CrI = 100 \times \left(\frac{I_{002} - I_{amorfa}}{I_{002}} \right) \quad A-6$$

BIBLIOGRAFIA

Segal L., Creely J.J., Martin A.E. y Conrad C.M (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer., *Text. Res. J.* 29, 786-794.

APENDICE IV

Determinación del comportamiento reológico de las soluciones acuosas de carboximetilcelulosa sódica

En los capítulos III y IV se resalta el interés de realizar un estudio reológico de las soluciones de carboximetilcelulosa. A continuación se describe las metódicas seguidas en este trabajo.

Procedimiento 1

Se pesan de 1 a 4g de muestra de CMC húmeda en un vaso de precipitados de 200mL dependiendo de la concentración a la cual se quiere preparar la solución. La muestra se seca a 105°C hasta peso constante. En función del peso alcanzado se agrega agua hasta llegar a la solución de concentración deseada.

La mezcla de CMC y agua se disuelve mediante agitación magnética vigorosa siendo necesaria en algunas ocasiones ayudarse con una varilla de vidrio a causa de la elevada viscosidad del fluido.

Cuando la mezcla es homogénea, se trasvasa al recipiente de acero inoxidable del viscosímetro HAAKE VT550 donde se realizan las medidas. A continuación se procede al montaje del sensor y la termostatación del sistema usualmente a 25°C.

Una vez el equipo se pone en funcionamiento, se realizan las medidas por lectura directa de la velocidad de deformación y el esfuerzo tangencial comenzando por la velocidad de deformación inferior e incrementándola progresivamente.

Procedimiento 2

Se preparan varias disoluciones de CMC en NaCl 0.1M a diferentes concentraciones perfectamente conocidas. Las preparaciones se mezclan con un agitador magnético y cuando están completamente disueltas se dejan reposar y equilibrar durante unas horas.

La mezcla es homogénea se coloca sobre el plato-base del reómetro AR1000 Rheometer (France) y se fija la inercia del equipo y las características o geometría del cono utilizado. A continuación se hace descender el cono hasta tocar la muestra para empezar con las mediciones. Salvo en los experimentos que se requiere de una rampa de temperaturas, la temperatura de operación del equipo se fija a 20°C y se controla mediante un baño con agua termostatación.

Mediante el software TA Instruments del equipo, se realizan las medidas por lectura directa de la velocidad de deformación y el esfuerzo tangencial dentro de un rango de

velocidades de deformación que se incrementa progresivamente. Para el caso de medidas de movimientos oscilatorios, se fija un esfuerzo externo y después se hacen mediciones G' (módulo almacenamiento), G'' (módulo de pérdida) y $|\eta^*|$ (viscosidad) a diferentes frecuencias.

BIBLIOGRAFIA

Viscosímetro HAKKE VT550. Manual de operación

TA Instruments Rheometer AR1000. Manual de operación.

VI. BIBLIOGRAFIA

-A-

Abatzoglou, N., Bouchard, J., Chornet, E., y Overend, R.P. (1986) Dilute acid depolymerization of cellulose in aqueous phase: experimental evidence of the significant presence of soluble oligomeric intermediates. *Can. J. Chem. Eng.* 64 (5), 781-786.

Abatzoglou, N., Koeberle, P.G., Chornet, E., Overend, R.P. y Koukios, E.G. (1990) Dilute acid hydrolysis of lignocelulosics. An application to medium consistency suspensions of hardwoods using a plug flow reactor. *Can. J. Chem. Eng.* 64 (5), 781-786.

Abdul-Karim, L.A., Rab, A., Polyànsky, E. y Rusznàk, I. (1994). Optimization of process variables for production of dissolving pulps from wheat straw and hemp. *Tappi Journal*, 77 (6), 141-147.

Abott, J y Bolker, J. I (1982). Kinetics of soda-anthraquinone delignification. *Tappi Journal*, 65 (9), 127-130.

Aguilar-Vega, M. y Cruz-Ramos, C. (1995) Properties of Henequen Cellulosic Fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 56, 1245-1252.

Alcell can offer a Great solution. (1991). *Pulp and Paper International*, 33 (4), 55-61.

Almdal, K., Hvidt, J.D. y Kramer, O. (1993) Towards a Phenomenological Definition of the Term "Gel". *Polymer Gels and Networks*. Ed. Tonako. T. Elsevier Science. 1, 5-17.

Akaranta, O., Otaigbe, J.O.E., Onu, C.O. y Odozi, T.O. (1988) Carboxymethylcellulose from *Musanga cecropioides* wood. *Cellulose Chemistry and Technology*, 22, 315-319.

Akaranta, O. y Osuji, L.C. (1997). Carboxymethylation of Orange Mesocarp Cellulose and its utilization in drilling mud formulation. *Cellulose Chemistry and Technology*. (31), 193-198.

Alinec, B. (1976) partial carboxymethylation of rayon and its effect on interfiber bonding. *Svensk Papperstidning*. 8, 259-262.

Anderson, A. (1968) Water soluble Resins. Ed. Davidson, R. Capítulo 1. New York/London. 1-12.

Anglès, M.N., Reguant, J., Martínez, J.M., Farriol, X., Montané, D. y Salvadó J. (1997). Influence of the ash fraction on the mass balance during the summative analysis of high-ash content lignocelulosics. *Bioresource technology*, 59 (2-3), 185.

Annappure, U., Michael, M., Singhal, R. y Kulkarni, P. (1997) Low-fat papadams from black gram-tapioca blends. *International Journal of food Sciences and Nutrition*. 48 (4), 261-263.

Arola, D., Barrall, G., Powell, R., McCarthy, K. y McCarthy, M. (1997) Use of nuclear magnetic resonance imaging as a viscometer for process monitoring. *Chemical Engineering Science*. 52, 2049-2057.

Atchison, J. E. y McGovern, J.N. (1983) History of Paper and the Importance of Non-wood Plant Fibers. In *Pulp and Paper Manufacture Vol. 3, Secondary Fibers and Non-Wood Pulping*, 1-3.

-B-

Baehr, M., Führer, C. y Puls, J. (1991). Molecular weight distribution, hemicellulose content and batch conformity of pharmaceutical cellulose powders. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 37 (3), 136-141.

Baird, G. y Speicher, J. (1968) Carboxymethylcellulose. En: *Water Soluble Resins*. Ed. Davidson, R. New York/London. Capítulo 5. 91-108.

Banks, N.H., Cutting, J.G. y Nicholson, S.E. (1997) Approaches to optimising surface coating for fruits. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*. 25 (3), 261-272.

Barai, B.K., Singhal, R.S. y Kulkarni, P. (1997) Optimization of a process for preparing carboxymethylcellulose from water Hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Carbohydrate Polymers*. 32, 229-231.

Barba, C., Reguant, J., Farriol, X. y Montané, D. (2000) Carboxymethyl cellulose from waste lignocellulosic pulps produced by a fast soda/AQ Process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 20 (2), 185-204.

Barba, C., Montané D., Rinaudo, M. y Farriol, X. (2002a) Synthesis and Characterization of Carboxymethylcelluloses (CMC) From Non-Wood Fibers I. (Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis). Aceptado en *Cellulose* para su publicación.

Barba, C., Montané D., Rinaudo, M. y Farriol, X. (2002b) Synthesis and Characterization of Carboxymethylcelluloses (CMC) From Non-Wood Fibers II. (Rheological behavior of CMC in aqueous solutions). Aceptado en *Cellulose* para su publicación.

Barba C., Montané D., y Farriol, X. (2002c). H-NMR Characterization of non-wood carboxymethylcelluloses. Enviado a la revista *Cellulose* para su publicación.

Barba C., de la Rosa, A., Vidal, T., Colom, J.F., Farriol, X. y Montané, D. (2002d) TCF bleached pulps from *Miscanthus sinensis* by the impregnation rapid steam pulping (IRSP) process. Enviado a la revista *Journal of Wood Chemistry and Technology* para su publicación.

Barbesta, F., Bousfield, D. y Rigdahl, M. (2001) Modeling of rheological properties of coating colors. *Journal of Rheology*. 45 (1). 139-160.

Barbucci, R., Magnani, A. y Consumi, M. (2000) Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to cross-linking, pH, and charge density. *Macromolecules*. 33, 7475-7480.

Barbut, S. y Mittal, G. (1997) Effects of three cellulose gums on the texture profile and sensory properties of low fat frankfurters. *International Journal of Food Science and Technology*. 31, 241-247.

Begheto, L. (1998) The influence of carboxymethylation on the fiber flocculation process. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 13, 269-273.

Beignon, M., Bohic, S., Le Guennec, M., Le Goff, D., Roger, P. y Proutière, A. (1997) Molecular weight determination of macromolecules with a new simplified and coherent light scattering method. *Journal of Molecular Structure*. 443, 233-253.

Ben, Y.X., Liu, G.Z., Lee, Y.L., Yu, J.L. y Chen, J.X. (1989) Study on mechanism and topochemistries during wheat straw modified AS and NS continuous pulping. En: Tappi 1989 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes. Tappi Press, Atlanta, 671-677.

Benzion, O. y Nussinovitch, A. (1997) Physical Properties of hydrocolloid wet glues. *Food Hydrocolloids*. 11 (4), 429-442.

Bernar, B y Schuchardt, U. (1994). Eucaliptus acetosolv pulping. Optimization of cooking conditions and characterization of the pulp and lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28, 435-439.

Berthold, J., Olsson, R. y Salmén, L. (1998) Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid groups in carboxymethylcellulose (CMC) studied with NIR-spectroscopy. *Cellulose*. 5, 281-298.

Bianchi, E., Zambini, E. y Masioli, P. (1993) Determinazione di carbossimetil-cellulosa quale microingrediente nell'impasto di insaccati tipo würstel. *Industrie Alimentari*. XXXII, 270-274.

Billon, A., Bataille, B., Maury, L., Terol, A. y Jacob, M. (1999) Physicochemical investigation of the interaction between cellulose derivatives and plasticizers in control release forms: Application to spray-dried acetaminophen microparticulate systems. *S.T.P. Pharma Sciences*. 9, 169-174.

Bird, R. B., Stewart, W.E. y Lighfoot, E.N. (1992). Fenómenos de Transporte. ed. Reverté. 1-10.

Black N.P. (1991). ASAM alkaline sulfite pulping process shows potential for large scale application. *Tappi Journal*, 74 (4) 87-92

Blain, T.J (1983) Anthraquinone pulping: fifteen years later. *Tappi Journal*, 76 (3), 137

Blanch, H.W y Wilke, C.R. (1983). Sugars and chemicals from cellulose., Review. *Chemical Engineering.*, 1, 71-118.

Borsa, J., Reicher, J. y Rusznak, I. (1992) Studies on the structural aspects of carboxymethylcellulose of low degree of substitution. *Cellulose Chemistry and Technology*. 26, 261-275.

Bouchard, J., Nguyen, T.S., Chornet, E y Overend, R.P. (1991) Analytical methodology for biomass pretreatment. Part 2. Characterization of the filtrates and cumulative product distribution as a function of treatment severity. *Bioresource Technology*, 36, 121-131.

Bouchard J (1990) Etude sur la Depolymerisation de la Cellulose par des Procédés Hydrolytique et Solvolytique. Tesis Doctoral, Université de Sherbrooke. Quebec, Canadá.

Boursier, B., Bussiere, G. y Hughette, M. (1985). U.S. Patent 4,497,846. Sugarless hard candy.

Brandt, L. (1986). Cellulose Ethers. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A5. Gerhartz, W. De. VCH, Weinheim-New York, 461-487.

Braverman A. (1981). U.S. Patent 4,264,637. Microcrystalline cellulose in freezable-gel-confection compositions.

Brennan, A.H., Hoagland, W. y Schell, S.J. (1987). High temperature acid hydrolysis of biomass using an engineering-scale plug flow reactor: results of low solids testing., *Biotechnol. Bioeng.*, 17, 53-70.

Brown, J.P., Cartwright, R. y Snow, L.D. (1991). U.S. Patent 5,060,674. Sidestream smoke reducing cigarette paper with improved physicals and improved sidestream odor/aroma.

Browning, B.L. (1967a) Carboxymethylcellulose. *Methods of Wood Chemistry*. Vol II. Interscience New York/London 490-492.

Browning, B.L. (1967b) Holocellulose preparations. *Methods of Wood Chemistry*. Vol II. Interscience New York/London 389-397.

Browning, B.L. (1967c). *Methods of Wood Chemistry*. Vol I. Interscience New York/London 5-55.

Brugnerotto, J., Desbrières, J., Roberts, G. y Rinaudo, M. (2001) Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography. *Polymer* (en prensa).

Bryce, J.R. (1990a) Producción de pulpa alcalina. En: *Pulpa y papel: Química y tecnología Química*. Vol. 1. Casey, J.P. Ed Limusa, México, 29-64.

Bryce J.R. (1990b) Producción de pulpa al sulfito. En *Pulpa y papel: Química y tecnología Química*. Vol. 1. Casey, J.P. Ed Limusa, México, 29-64.

-C-

Cadoche, L. y López, G.D. (1989). Análisis comparativo de pretratamientos lignocelulósicos para la obtención de etanol., *Ingeniería Química*, noviembre, 199.

Cao, B. y Lee, Z.Z. (1996) The Effects on Hydrogen Peroxide and Anthraquinones on Soda Ash Pulping of Wheat Straw. *Holzforschung*. 50 (1), 62-66.

Caraschi, J.C., Campana, S.P. y Curvelo, A.S. (1998). Caracterização de carboximetilcelulose obtida de bagaço de cana de açúcar. Segundo congresso Brasileiro de Polímeros, Sao paulo, 87-92. Brasil.

- Carrington, A., Goff, H. y Stanley, D.** (1996) Structure and stability of the glass state in rapidly and slowly cooled carbohydrate solutions. *Food Research International*. 29, 207-213.
- Cartagena M. C.** (1996) La Biosfera IV. El árbol muerto como fuente de materias primas. En *Introducción a la Química Industrial*. Vian O.A. Ed. Reverté, Barcelona, 527-556.
- Carrasco, F., Chornet, E., Overend, R.P. y Heitz, M.** (1986). Fractionnement de deux bois tropicaux (Eucaliptus et Wapa) par traitement thermomecanique en phase aqueuse. Partie I. Conversion et profils de solubilisation., *Can. J. Chem. Eng.*, 64(6), 986-993.
- Carrasco, F.** (1988) Tratamiento termomecánico de polímeros naturales. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Departamento de Ingeniería Química y Metalúrgica. Barcelona.
- Carrasco, F., Garceu, J.J., Colom, J.F. y Kokta, B.V.** (1992). Pastas de Explosión. *Ingeniería Química*, abril, 103-111.
- Casey J.P** (1990). Pulpa y papel. Química y Tecnología Química. Ed. Limusa, México.
- Castelain, C., Doublier, J. y Lefebvre, J.** (1987) A study of the viscosity of cellulose derivatives in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*. 7, 1-16.
- Castellano, I., Gurruchaga, M. y Goñi, I.** (1997) The influence of drying method on the physical properties of some graft copolymers for drug delivery systems. *Carbohydrate Polymers*. 34, 83-89.
- Cheng, Q. y Cheng, Z.** (1989) Studies on soda-sulfite AQ pulping of Wheat Straw. En: Tappi 1989 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes. Tappi Press, Atlanta.
- Cheng F., Guifeng L., Feng J., y Zhang J.** (1996) Characterisitics of Carboxymethylcellulose Syntehsized in Two-Phase Medium C₆H₆-C₂H₅OH. I. Distribution of Substituent Groups in the Anhydroglucose Unit. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1831-1838.
- Chornet, E., Eugène, D. y Overend, R.P.** (1985). Fluidodynamic effects in the fractional solubilization of biomass leading to licuefaction. En: *Fundamentals of the Thermochemical Biomass Conversion.*, Elsevier Applied Science Publishers, 839-848.
- Chornet E. y Overend, R.P** (1987) Fractionation of Lignocellulosics. Teaching Manual. Centre Quebecois de Valorisation de la Biomasse. Quebec, Canadá.
- Chum, H.L., Johnson, D.K. y Black, S.K.** (1988) Organosolv pretreatment for the enzymatic hydrolysis of poplars. 1. Enzyme hydrolysis of cellulosic residues. *Biotech. Bioenergn.* 31, 643-649.
- Chum, H.L., Johnson, D.K., Black, S.K. y Overend, R.P** (1990). Pretreatment catalysis effects and the combined severity parameter., *Ind.Eng. Chem. Res.*, 29(2), 156-162.
- Claramma, N. y Mathew, N.** (1998) Rheological behaviour of prevulcanized Natural Rubber Latex. *Kautschunk Gummi Kunststoffe*. 51, 126-128.
- Clark, A.H. y Ross-Murphy, S.B.** (1987) Biopolimers. Ed. Springer-Verlag, 59. Citado en: Hiirien M. 1996. Tesis Doctoral. Grenoble Francia,

- Clark, T.A y Mackie, K.L** (1987). Steam explosion of the softwood *Pinus Radiata* with sulfur dioxide addition. I. Process optimization., *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 7 (3), 373-403.
- Clark, T.A., Mackie, K.L, Dare, P.H. y McDonald, A.G** (1989). Steam explosion of the softwood *Pinus Radiata* with sulfur dioxide addition. II. Process characterisation., *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 9 (2), 135-166.
- Clayton, D., Easty, D., Einspahr, D., Lonsky, W., Malcolm, E., McDonough, T., Schroeder, L y Thompson, N.** (1989) Process variables. A: Pulp and Paper Manufacture. Vol. 5 Alkaline Pulping. Joint Textbook Committee of the paper Industry, Atlanta, 74-78.
- Coffey, D., Bell, D. y Henderson, A.** (1995) Cellulose and cellulose derivatives. En: Food Polysaccharides and their applications. Ed. Alistar, M. S. Marcel Dekker Inc. Capítulo 5. 123-153.
- Collins, M., Crawford, R. y Clipper, D.W.** (1998). U.S. Patent 5,849,267. Stable desensitizing antitartar dentifrice.
- Coppen, J.J. W.** (1993). Xylem resin composition and chemotaxonomy of three varieties of *Pinus caribaea*. *Phytochemistry*. 33, 1103-1109.
- Corchaux, A., Robert, A., Marotte, F., Pla, F. y d'Aveni, A.** (1996a) Alkaline hydrolysis of cellulose. Part I.: without chemical additives. *Revue A.T.I.P.*, 50 (4), 148.
- Corchaux, A., Robert, A., Marotte, F., Pla, F. y d'Aveni, A.** (1996b) Alkaline hydrolysis of cellulose. Part II.:Alkaline hydrolysis with Anthraquinone. *Revue A.T.I.P.*, 50 (5), 191.
- Cornelis, G., Ginkel, V. y Gayton, S.** (1996) The biodegradability and nontoxicity of carboxymethylcellulose (DS 0.7) and intermediates. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 15, 270-274.
- Cowman, M.K., Hoefling J.M., Matsuodka S., y Balazs E.** (2000) Temperature effect on the dynamic rheological characteristics of hyaluronan, hylan A and Synvisc. *Hyaluronan* (in press).
- Croon, I. Y W.F.** (1990). Pasta mecánica en molinos de piedra., En: Pulpa y papel. Química y tecnología del papel. Vol I. Ed. Casey, J.P. Limusa, México, 29-64.
- Currah, J.E** (1979). Determining anthraquinone content. Analysis of pulp and paper type materials and pulping liquors by gas chromatography/mass spectrometry. *Tappi Journal*, 62 (8), 73-77.

-D-

- Dawsen, T.R.** (1994). Applications and limitations of LiCl/N,N—dimethylacetamide in the Homogeneous derivatization of cellulose. En: Cellulosic Polymers, blends and composites. Ed. Gilbert, D. Munich/New York, 157-171.
- de la Rosa, A., Vidal, T. y Colom, J.F.** (2000). Optimización de la Etapa O y Op en los Procesos de Blanqueo de Pastas Químicas de Kenaf. CIACICYP (Iguazú). Vol. 1, p. 280-286.

Delegido, J., Dolz, M., Hernández, M. y Pellicer, J. (1995) Pseudoplasticity and Thixotropy types of starch hydrogels prepared with microcrystalline cellulose-sodium carboxymethyl cellulose. *J. Dispersion Science and Technology*. 16, 283-294.

Desmarais, A. (1975) Hercules Incorporated. U.S. Patent 3,891,582.

Devic, M. y Schirmann, J.P (1988) Process for the preparation of anthraquinone dispersion and their use in alkaline wood digestion processes. U.S Patent 4,717,451.

Diamantoglou, M. y Kundinger, E. (1995) Derivatization of cellulose in homogeneous reaction. En: Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications. Ed. Kennedy, J.F., Phillips, O.G. y Williams, P.O., 141-152

Dimmel D.R., Althen, E., Savidakis, M., Courchene, C. y Bozell, J.J. (1999) New quinone-based pulping catalysts. *TAPPI Journal*, 82 (12), 83-89.

Djabourov, M. y Guenet, J. (1995) Pour la Science, 215, 50-57. Citado en: Hirrien, M. 1986. Tesis Doctoral. CERMAV, Grenoble, Francia.

Dolz, M., Herraéz, J., Sobrino, P., Belda, R. y Herraéz, M. (1991a) The effect of electrolyte concentration on the thixotropic behaviour of microcrystalline cellulose-sodium carboxymethyl cellulose gels. *J. Dispersion Science and technology*. 12, 453-466.

Dolz, M., Roldán, G., Herraéz, J. y Belda, R. (1991b) Thixotropy of different concentrations of microcrystalline cellulose: sodium carboxymethyl cellulose gels. *Journal of Pharmaceutical sciences*. 80, 75-79.

Dolz, M., Hernández, M. Pellicer, J. y Delegido, J. (1995) Shear Stress Synergism Index and relative thixotropic area. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 84, 728-732.

Dolz, M., Bugaj, J., Pellicer, J., Hernández, M.J. y Górecki, M. (1997). Thixotropy of High Viscous Sodium (Carboxymethyl)cellulose Hydrogels. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 86, 1283-1287.

Donnini, G.P., Blain, T.J., Holton, H.H. y Kutney, G.W. (1983) *Journal of Pulp Paper Science*, 9 (5): TR134.

Durso, D.F. (1976). Cellulose ethers directly from defibrated hardwoods. *Svensk papperstidning*, (2) 50-51.

Dyer, J. y Phifer, L.H. (1971). Application of GPC studies of the viscose process. II. The effects of steeping and alkali-crumb aging., *Separation Science*, 6 (1), 89-99.

Dyre, J. Hvidt, S. y Kramer, O. (1993) Towards Phenomenological Definition of the term "gel". *Polymer Gels and Networks* 1, 5-17.

-F-

Fagerström, P (1993) Control de Emisiones en las fábricas de pasta al sulfato. *Ingeniería Química*, abril, 161-168.

- Fahmy, Y. y Mansour, O.** (1966a) On carboxymethylation of cellulose: Part I. Study of dissolving carboxymethylation and analysis of the all-over dissolution rate. *Indian Pulp and Paper*. Marzo, 535-551.
- Fahmy, Y. y Mansour, O.** (1966b) On carboxymethylation of cellulose: Part II. Influence of the manner of addition of carboxymethylating chemicals, inert and non-inert solvents on the reaction rate in dissolving and non-dissolving carboxymethylation. *Indian Pulp and Paper*. Agosto, 143-151.
- Fan, L.T., Lee, Y.H y Gharpuray, M.M.** (1982). The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. *Advanced Biochemistry Engineering*. 23 157-187.
- FAO.** (2001) Situación actual de los bosques del mundo. Reporte década 1990-2000.
- FAOSTAT Statistics database** <http://apps.fao.org/>. (2001). Food and agriculture organization of the United Nations.
- Fengel, D y Wegener, G.** (1984) Wood. Chemistry, ultrastructure and reactions. Walter de Gruyter. Berlin/NewYork
- Fibers Futures organization** (2002). <http://www.fiberfutures.org/>
- Fiechter A.** (1983). Pentosan and lignin. *Advanced Biochemistry, Engineering and Biotechnology*. 27, 1-186.
- Finney, D.J. y Lipton, T.** (1976) U.S. Patent 3,993,793. Soft Ice cream.
- Focher, B., Marzetti, A y Crecenzi, V.** (1991) Proceedings of the International Workshop on the steam explosion techniques: Fundamentals and industrial applications, Milan, Italy, 20-21 October, 1988.
- Friedman, R.** (1973) Reversible Crosslinking of Polymers in Oil Recovery. En: Water Soluble Polymers. Ed. Bikales. N. Polymer Science and Technology, Volumen 2. 127-136.

-G-

- García-Hortal, J. A., Vidal, T. Y Colom, J.F.** (1984) Blanqueo de pastas en la industria papelera. E.T.S.I.I. de Terrassa. Publicaciones de la Universidad Politècnica de Catalunya.
- García-Hortal, J. A.** (1988) Constituyentes fibrosos de pastas y papales. Universitat Politècnica de Catalunya.
- García F., Martín F y Rodríguez J.J.** (1984) Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química. *Ingeniería Química*. 10, 249-254.
- Gastaldi, G., Capretti, G., Focher, B., y Consentino, C.** (1998) Characterization and properties of cellulose isolated from the *Crambe abyssinica* hull. *Industrial Crops and Products* 8, 205-218.
- Gelman, R.** (1982) Characterization of carboxymethylcellulose: Distribution of substituent Groups along the chain. *Journal of Applied Polymer Science*. 27, 2957-2964.

Genç, L., Oguzlar, C., y Güler, E. (2000) Studies on vaginal bioadhesive tablets of acyclovir. *Pharmazie*. 55, 297-299.

Gilbert, E., Rodríguez, B. y García, E. (1991). Blanqueo de pastas mecánicas con peróxido de hidrógeno. *Ingeniería Química*, abril, 129-134.

Giri, M., Simonsen, J. y Rochefort, W. (2000) Dispersion of pulp slurries using carboxymethylcellulose. *Tappi Journal*. Octubre. Peer reviewed.

Glasser, W.G. (1990). Lignina. En *Pulpa y Papel. Química y Tecnología Química.*, Vol. 1, Casey, J.P. Ed. Limusa, México, 71-88.

Goring, D. y Sitaramaiah, G. (1963) The dependence of the viscosity on the concentration of sodium carboxymethylcellulose in aqueous solutions. *Pulp and Paper Mag. Can.* 64, 7-14.

Gourang, I., Cassidy, R y Dence, C.W (1979). Reduction products of anthraquinone. Soda-anthraquinone pulping of Norway spruce. *Tappi Journal*, 62 (7), 43-47.

Greenway, T.M. (1994) Water-Soluble Cellulose Derivatives and their Commercial Use. En: *Cellulosic Polymers, Blends and composites*. Ed. Gilbert, R. Hanser Publishers. Viena/New York. 173-188.

Greninger, G.K. (1979). Cellulose derivatives, ethers. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberg, C.G. y Seaborg, G.T. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol V. A Wiley Interscience Publication, 143-161.

Guo, J., Skinner, G., Harcum, W. y Barnum, P. (1998) Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers. *Pharmaceutical Sciences and Technology*. 1, 254-261.

-H-

Hattula, T (1986) Crystallization and disordering of wood cellulose during hydrothermal treatment. *Paperi ja Puu*, 11, 847-850.

Hebeish, A., Kantouch, A. y Soliman, F. (1978a) Studies on partial carboxymethylated cotton. V. Novel application in the wet processing of cotton fabrics. *Cellulose Chemistry and Technology*. 12, 289-299.

Hebeish, A., Kantouch, A. y Soliman, F. (1978b) Studies on partial carboxymethylated cotton. VI. Behaviour of partially carboxymethylated cotton towards bleaching, dyeing and easy care finishing. *Cellulose Chemistry and Technology*. 12, 301-315.

Hebeish, A., Abdel-Thalouth, I. y El-Kashouti, M. (1992) Agricultural wastes as base materials for the synthesis of carboxymethyl cellulose. *Cellulose Chemistry and Technology*, 26, 277-288.

Heinze, T., Erler, U., y Klemm, D. (1995). Investigations on homogeneous synthesis of carboxy group-containing cellulose derivatives and the determination of the substituent distribution using HPLC. En: *Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications*. Ed. Kennedy, J.F., Phillips, O.G. y Williams, P.O., 161-168.

- Heinze, T.** (1998a). New ionic polymers by cellulose functionalization. *Macromol. Chem. Phys.* 199, 2341-2364.
- Heinze, T. y Liebert, T.** (1998b) Organic and sophisticated derivatives of cellulose – Promising tools in cellulose chemistry-. *Cellulose Chemistry and Technology.* 32 (1-2), 3-18.
- Heinze, T. y Pfeiffer, K.** (1999a) Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* 266, 37-45.
- Heinze, T.** (1999b) New ionic polymers by cellulose functionalization in different solvents. Proceeding of the 6th Symposium on Renewable Resources and 4th European Symposium on Industrial Crops and Products. 150-159.
- Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Henning, A., Klohr, E. y Koch, W.** (2000) Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 627-631.
- Heinze, U., Heinze, T. y Klemm, D.** (1999) Synthesis and structure characterization of 2,3-O-carboxymethylcellulose. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 896-902.
- Heitz, M., Capey-Ménard, E., Koeberle, P.G., Gagné, J y Chornet, E.** (1991). Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: optimization of the steam pretreatment conditions using the STAKE II technology. *Biores. Technol.*, 35, 23-32.
- Hernández, L. y Sánchez, J.** (1991) Tratamiento de las aguas de vertido en la industria del papel impresión/escritura. *Ingeniería Química*, enero, 181-185.
- Hernández, M., Reinoso, E., Iglesias, F y Sánchez, F.** (1989) Influencia del pH en la eficacia de la etapa dióxido-1 en el blanqueo de pasta kraft de eucalipto. *Ingeniería Química*, abril, 163-165.
- Hink, J.F., Casebier, R.L. y Hamilton, J.K.** (1985) Dissolving Pulp Manufacture. A Sulfite Science and technology. Ingruber, O.V. Kokurek, M. J. y Wong, A. (Eds). TAPPI, Atlanta.
- Hirrien, M.** (1996) Comportement des méthylcelluloses en relation avec leur structure. Tesis Doctoral. CERMAV-CNRS. Grenoble, Francia.
- Holtzapple, M.T., Jun, J.H., Ashok, G., Patibandla, S.L. y Dale, B.E.** (1991). The Ammonia Freeze Explosion (AFEX) process: a practical lignocellulose pretreatment., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28/29, 59.
- Hon D.N.S. y Shiraishi N.** (1991) Wood and Cellulose Chemistry. Marcel Dekker Inc. New York.
- Hon, D.N.S.** (2000) Pragmatic Approaches to Utilization of Natural Polymers: Challenges and Opportunities. *In Natural Polymers and Agrofibers Composites.* E. Frollini, A.L. Leao y L.H.C. Mattoso. 1-14.
- Holton H.** (1977a). Soda additive softwood pulping. A major new process., *Pulp and Paper Canada*, 78 (10), T218-T223.

Holton, H. (1977b). Delignification of lignocelulosic material with an alkaline liquor in the presence of a cyclic keto compound. U.S. patent 4,012,280.

Hoogendam, C., Keizer, A., Stuart, C., Bijsterbosch, B., Smit, J., van Dijk, P., van der Horst, P. y Batelaan, J. (1998) Persistence length of carboxymethylcellulose as evaluated from size exclusion chromatography and potentiometric titrations. *Macromolecules*. 31, 6297-6309.

Huber, C.S., Rowley, D.M. y Griffiths, J.W. (1989). U.S. Patent 4,826,656. Soft-frozen water ices.

Hultman, B (1993) La industria papelera y el medio ambiente. *Ingeniería Química*, abril 1993, 185-191.

Husband, J.C. (1998) Adsorption and rheological studies of sodium carboxymethylcellulose onto kaolin –effect of degree of substitution. *Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*. 134, 349-358.

-I-

Ichikawa, T., Mitsumura, Y. y Nakajima, T. (1994) Water-sorption properties of poly (ϵ -Lysine): Carboxymethylcellulose (CMC) dietary complex films. *Journal of Applied Polymer Science*. 54, 105-112.

Idarraga, G., Ramos, J., Zuñiga, V., Sahin, T. y Young, R. (1999) Pulp and Paper from Blue Agave Waste Tequila Production. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. 47, 4450-4455.

Iglesias, G., Bao, M., Lamas, J. y Vega, A. (1996) Soda Pulping of *Miscanthus sinensis*. Effects of operational variables on pulp yield and lignin solubilization. *Bioresource Technology*. 58 (1), 17-23.

Igue, R.S. y Taylor, R.J.(1983). U.S. Patent 4,374,155. Yogurt milk shake.

Izeboud E. (1992). Biocompatibility of cellulose and cellulose derivatives. *Das Papier* 12 , 722-725.

-J-

Jiang, Z., Diesheing, T. y Zhangzheng, L. (1989) Tappi International Symposium on Wood and pulping Chemistry Notes. Tappi Press. Atlanta

Jiménez, L y Sánchez P. (1989) Residuos agrícolas para la obtención de pastas celulósicas en España. *Ingeniería Química*, abril, 169-178.

Jiménez, L., López, F y Ferrer, J.L (1993). Evaluation of agricultural residues for paper manufacture. *Tappi Journal*, 76 (3), 164-173.

Jiménez, L y Maestre, F (1997). Disolventes orgánicos para la obtención de pastas de celulosa. Revisión Bibliográfica. *Afinidad* LIV, 467, 45-52.

Just, E.K. y Majewicz, T.G. (1985). Cellulose ethers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 3. Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberg, C. G. y Menges, G. John Wiley and Sons. New York, 226-269.

-K-

Kallavus, U y Gravitis, J. (1995) A comparative investigation of steam exploded wood with light, scanning and transmission electron microscopy. *Holzforchung*, 42 (2) 182.

Kaloustian, J. Pauli, A. y Pastor, J. (1996) Caracterisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques uns de ses derives etherifies. *Journal of Thermal Analysis*. 46, 91-104.

Katime, I. (1994). Química Física Macromolecular. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao. 243-260.

Kauffman, M. (1992). U.S. Patent 5,120,362. Coating and method for protecting feed.

Kaur, K. y Singh, N. (1999) Effect of acetic acid and CMC on rheological and baking properties of flour. *Journal of Food Quality*. 22, 317-327.

Kazi, K., Jollez, P. y Chornet, E. (1998) Preimpregnation: An important step for biomass refining processes. *Biomass and Bioenergy*. (15), 125-141.

Keller, J. (1984) Sodium carboxymethylcellulose. Special Report. *New York State Agricultural Experiment Station*. 53, 9-19

Kinstrey, R.B. (1993). An overview of strategies for reducing the environmental impact of bleach-plant effluents. *Tappi Journal*, 76 (3), 105-113.

Kirk, R.E. y Othmer, D.F. eds. (1949). Encyclopedia of chemical technology., Vol.III, Interscience. New York London, 357-390.

Kishore, H., Rawat, N., Panda, A., Roy, T.K. y Pant, R. (1994) Studies on Bleaching of Elephant Grass (miscanthus) Pulp. *IPPTA*. 6 (3), 89-94.

Kleinert, T. (1964). *Pulp Paper Mag. Can.* 65 (7) T275. En: Montané, D., Jollez, P., Salvadó, J., Farriol, X. y Chornet, E. 1996. Rapid soda pulping of wheat straw by the impregnation rapid-steam-pulping process. *TAPPI Journal*, (79) 3, 253-260.

Klemm, D. (1995a) Preparation of new unsaturated polysaccharide derivatives and investigation of crosslinking reactions. En: Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications. Ed. Kennedy, J.F., Phillips, O.G. y Williams, P.O., 169-176.

Klemm, D., Heinze, T. y Wagenknecht, W. (1995b) Properties of regioselectively substituted Anionic Cellulose Polyelectrolytes. Proceeding of Polyelectrolytes Potdam '95. 1rst. Symposium on Polyelectrolytes and International Bunsen-Discussion-Meeting, 730-733.

Klemm, D., Heinze, T., Philipp, B. y Wagenknecht, W. (1997) New approaches to advanced polymers by selective cellulose functionalization. *Acta Polymer*. 48, 277-297.

- Klemm, D.** (2000) Cellulose and cellulose derivatives molecular and supramolecular structure design. *Macromol. Chem. Phys.* 201, A-11.
- Kniewske, R., Kiesewelter.** y **Reinhardt, E.** (1995). U.S. Patent 5,463,036. Carboxymethylcellulose and its use in Textile Printing.
- Koeberle, P., Meloche, F., Chauvette, G., Ménard, H., Chornet, E., Heitz, M., Jaulin, L.** y **Overend R.P.** (1984). Lignocellulosic pretreatment leading to fractionation and hydrolysis via aqueous mechano-chemistry., 5th Canadian Bioenergy R&D Seminar., Elsevier Applied Science. Publications., 263-267.
- Kök, F., Arica, Y., Halicigil, C., Alaeddinogly, G.** y **Hasirci, V.** (1999a) Biodegradation of aldicarb in a packed-bed reactor by immobilized *Methylosinus*. *Enzyme and Microbial Technology.* 24, 291-296.
- Kök, F., Arica, Y., Gencer, O., Abak, K.** y **Hasirci, V.** (1999b) Controlled release of aldicarb from carboxymethylcellulose microspheres: in vitro and field applications. *Pesticide Science.* 55, 1194-1202.
- Kotka, B.** y **Vit, R.** (1987) 73rd CPPA Annual Meeting proceedings, CPPA, Montreal. p. A143.
- Kotka, B.** (1989) Process for preparing pulp for paper making U. S. Patent 4,798,651.
- Kotka, B.** y **Ahmed, A.** (1993) *Wood Science and Technology.* 27, 27. En: Montané, D., Montané, D., Jollez, P., Salvadó, J., Farriol, X. y Chornet, E. 1996. Rapid soda pulping of wheat straw by the impregnation rapid-steam-pulping process. *TAPPI Journal*, (79) 3, 253-260.
- Kokurek, M.J., Malcolm, E.** y **Grace, T. M.** (1993) Pulp and paper Manufacture. Vol. 3. Secondary Fibers and Non-Wood Pulping. Joint Text Committee of Paper Industry, Atlanta-Montreal.
- Kokurek, M.J.** (1989) Pulp and paper Manufacture. Vol. 5. Alkaline pulping, Joint Text Committee of Paper Industry, Atlanta-Montreal
- Kordsachia, O** y **Patt, R.** (1991) Suitability of Different Hardwoods and Non-wood Plants for Non-Polluting Pulp Production. *Biomass and Bioenergy.* 1 (4). 225-231.
- Kordsachia, O.** y **Seemann, A.** (1993) Fast growing Poplar and Miscanthus sinensis- Future raw materials for pulping in central Europe. *Biomass and Bioenergy.* 5 (2), 137-143.
- Kortelainen V.A** y **Backlund, E. A.** (1985). Experiences with extended delignification of hardwood and softwood kraft pulp in a continuous digester., *Tappi Journal*, 68 (11), 70-74.
- Kovasin, K.K** y **Tikka, P.O** (1993) Low-kappa kraft pulping and its advantages. *Paper ja Puu*, 75 (7), 491-497.
- Koyame, T.** (1988). U.S. Patent 4,784,848. Waving lotion composition.
- Kraftanlagen,** Heidelberg, Alemania. Departamento Técnico. Fabricación no contaminante de celulosa. La planta piloto del proceso ASAM. *Ingeniería Química*, abril, 1991, 113-119.

Kragten, E., Kamerling, J. y Vliegnerhart, J. (1992) Composition analysis of carboxymethylcellulose by high pH anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. *Journal of Chromatography*. 623, 49-53.

Krinstrey, R.B (1993) An overview of strategies for reducing the environmental impact of bleached-plant effluents. *Tappi Journal*, 76 (3), 105-113

Kulicke, W., Henning, A., Kull, W. y Thielking, H. (1996). Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer*. 37, 2723-2731.

Kulicke, W., Reinhardt, U., Fuller, G. y Arendt, O. (1999) Characterization of the flow properties of sodium carboxymethylcellulose via mechanical and optical techniques. *Rheological Acta*. 38, 26-33.

Kulkarni, A. G., Mathur, R.M y Panda, A. (1989a). Pretreatment of sawdust and its hydrolysis with immobilized enzymes. *Process Biochemistry*. Apr. 51-56.

Kulkarni, A.G., mathur, R.M y Panda, A. (1989b) Nature of spent liquors from pulping of non-woody fibrous materials. *Tappi 1989. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes*. Tappi Press, Atlanta, 179-184.

Kunze, J., Ebert, A. y Fink, P. (2000) Characterization of cellulose and cellulose ethers by means of ¹³C NMR spectroscopy. *Cellulose Chemistry and Technology*. 34, 31-34.

Kurata M y Tsunashima Y. (1989) In *Polymer Handbook*, 3rd edition. J. Brandrup and E.H Immergut (eds), Wiley Interscience-Publication. USA . VII/1-VII/60.

-L-

Lanchenal, D., de Choudens, C y Monzie, P. (1980). Chemical pulping without sulfur. *Tappi Journal*, 63 (11), 59-62.

Landucci, L.L (1980) Quinones in alkaline pulping. Characterisation of an anthraquinone-quinone methide intermediate. *Tappi Journal*, 63 (7), 95-99.

Liebert, T. y Heinze, T. (1998a) Synthesis path versus distribution of functional groups in cellulose ethers. *Macromol. Symp.* 130, 271-283.

Liebert, T. y Heinze, T. (1998b) Induced Phase Separation: A new synthesis concept in cellulose Chemistry. En: *Cellulose Derivatives. Modification, Characterization and Nanostructures*. Ed. Heinze, T. y Glasser, W. 61-72.

Lindberg, J., Sirviö, H. y Martinmaa, J. (1986). Rheological Studies on CMC. *Cellulose Chemistry and Technology*.

Lohmander, U. y Strömberg, R. (1963) Non-newtonian flow of dilute sodium carboxymethyl cellulose solutions at different ionic strengths and of dilute solutions of cellulose nitrate and polystyrene in moderately viscous solvents. *Makromol. Chem.* 65, 143-158.

Loras V (1990). Blanqueo. En *Pulpa y Papel. Química y Tecnología Química.*, Vol. 1, Casey, J.P. (Ed.). Limusa, México, 751-763.

Lu, Z. y Zhou, X. (2000) The waterproofing characteristics of polymer sodium carboxymethyl-cellulose. *Cement and Concrete Research.* 30, 227-231.

-M-

Mackie, K.L., Browell, H.H., West, K.L y Saddler, J.N. (1985) Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood., *J. Wood Chem. Technol.*, 5 (3), 405-425.

Maddern, K. y French, J. (1994) The potential application of non-wood fibres in papermaking: an Australian perspective. *Appita.* 48, 191-196.

Majewicz, T.G. (1981) Preparation of CMC with improved substituent uniformity using borax. U.S Patent 4,306,061.

Malinen, R. (1993) Recent trends in Kraft pulping in Finland., *Paperi ja Puu*, 75 (1-2), 14-19.

Mamdoug, T., Ghannam, M. y Nabil, E. (1997). Rheological Properties of Carboxymethyl cellulose. *Journal of Applied Polymer Science.* 64, 289-301.

Mann, G., Kunze, J., Loth, F., y Fink, H.P. (1998) Cellulose ethers with a block-like distribution of the substituents by structure-selective derivatization of cellulose. *Polymer.* 39, 3155-3165.

Mansour, O.Y., Nassar, M. y Elmeligy, M. (1997) Filling of Blend Pulps and Improving the Retention of Filler by the use of CMC. *Journal of Scientific and Industrial Research.* 56 (12), 740-744.

Marchessault, R.H., Malhotra, S.L., Jones, A.Y. y Perovic, A. (1983) The Wood Explosion Process. Characterization and uses of Lignin/Cellulose Products., En: Wood and agricultural residues. Research on use for feed, fuels and chemicals., Ed. E.J. Soltes, Academic Press, New York, 22-26.

Marder, H.L. (1980) Preparation of water-insoluble carboxymethylcellulose absorbents. U.S. Patent 4,200,737.

Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G. y Seaborg, G.T. (1985). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol 5. A Wiley Interscience Publication.

Mason, W.H. (1929) Apparatus for and process of explosion fibrillation of lignocellulosic material. U.S Patent 1655618.

McDonough, T.J. (1993). The chemistry of organosolv delignification. *Tappi Journal*, 76 (8), 186-193.

McGinnins, G.D. y Shafizadeh, F. (1990). Celulosa y hemicelulosa., En: Pulpa y papel. Química y tecnología del papel., Vol I., de J.P. Casey, Noriega Limusa, México. 29-64.

- McLeod, J.M** (1993) Extended delignification: a status report, *Appita Journal*, 46 (6), 445-451.
- Melia, C.** (1991) Hydrophilic Matrix sustained release systems based on polysaccharide carriers. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*. 8, 395-421.
- Meltzer, Y.** (1976) Water Soluble Resins and Polymers Technology and Applications. Chemical Technology Review 57. Estados Unidos. 92-118.
- Michailova, V., Titeva, St. Kotsilkova, R., Krusteva, E. y Minkov, E.** (1999) Influence of aqueous medium on viscoelastic properties of carboxymethylcellulose sodium, hydroxypropylmethylcellulose and thermally pre-gelatinized starch gels. *Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 149, 515-520.
- Milas M, Rinaudo, M. Knipper, M. y Schuppiser, J.L.** (1990) Flow and Viscoelastic properties of Xantan Gum Solutions. *Macromolecules* **23**, 2506-2511.
- Misra D.K.** (1993). Cereal Straw. Pulp and paper manufacture. Vol 3. Secondary Fibers and Non Wood Pulping. Joint Text book Committee of the paper Industry, Atlanta. 82-98
- Mizrahi, A., Prado, J.M. y Jiménez-Osornio, J.** (1996) Composition, structure and management potential of secondary dry tropical vegetation in two abandoned henequen plantations of Yucatan, Mexico. *Forest Ecology and Management* (96), 273-282.
- Montané, D.** (1992) Fraccionament de biomassa lignocel·lulòsica residual: Aplicació a la closa d'atmetlla. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, España.
- Montané, D., Salvadó J. and Farriol X.** (1994) Chemical Analysis of partially hydrolyzed lignocellulosic biomass. *Afinidad*. 51, 109.
- Montané, D., Salvadó, J., Farriol, X., Jollez, P. and Chornet, E.** (1994). Phenomenological kinetics of wood delignification: application of a time-dependent rate constant and a generalized severity parameter to pulping and correlation of pulp properties. *Wood Science and Technology*, 28 (6), 387.
- Montané, D., Salvadó, J., Farriol, X. y Chornet, E.** (1993). The fractionation of almond shells by thermomechanical aqueous-phase (TM-AV) pretreatment. *Biomass Bioenergy*, 4(6), 427-437.
- Montané, D., Montané, D., Jollez, P., Salvadó, J., Farriol, X. y Chornet, E.** 1996. Rapid soda pulping of wheat straw by the impregnation rapid-steam-pulping process. *TAPPI Journal*, (79) 3, 253-260.
- Montilla, L.M.** (1992) La contaminación en el blanqueo de pastas químicas. *Ingeniería Química*, abril, 97-100.
- Morris E.R, Cutler, A.N. Ross-Murphy, S.B. y Rees D.A.** (1981) Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers* **1**, 5-21.
- Morris, E.** (1995) Polysaccharide Rheology and In-mouth Perception. En: Food Polysaccharides and their applications. Ed. Alistar M. Stephen. Town Rondbosch, South Africa. 517-546.

Munk, L., Todorski, Z. y Bryce, J.R (1964) *Pulp Paper Mag Can.* 65 (7), T275. En: Montané, D., Jollez, P., Salvadó, J., Farriol, X. y Chornet, E. 1996. Rapid soda pulping of wheat straw by the impregnation rapid-steam-pulping process. *TAPPI Journal*, (79) 3, 253-260.

-N-

Nikitin, N. I. (1962) Cellulose Ethers. En: *The Chemistry of Cellulose and Wood*. Capítulo XIII. 307-358.

Neeta, J. y Rani, J. (1997) Studies on wood-to-wood bonding adhesives based on natural rubber latex. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 11, 225-232.

Nomori, H. y Horio, H. (1997). Gelatin-resorcinol-formaldehyde-glutaraldehyde glue-spread stapler prevents air leakage from the lung. *Annals of Thoracic Surgery*. 63 (2). 352-355.

-O-

Odozi, T.O., Dore R.O., Akaranta O. y Hart, A.E.(1986). Using Carboxymethylated Cassava (Manihot) Wastes as Thickeners for Latex Paint. *Carbohydrate Polymers* (6). 249-256.

Oggiano, N., Angelini, L.G. y Cappelletto, P. (1997). Pulping and paper properties of some fiber crops. *Industrial Crops and Products*. 7, 59-67.

Olaru, N., Steinberg, S., Schneider, E. y Asandei, N. (1977) Über den Einfluss der alkalisierung auf den substitutionsgrad der Na-carboxymethylcellulose. *Cellulose Chemistry and Technology*, 12, 373-379.

Olaru, N. y Olaru, L. (2001) Influence of organic diluents on cellulose carboxymethylation. *Macromol. Chem. Phys*, 202, 207-211.

-P-

Parker, H. (1970) Phillips Petroleum Company. U.S. Patent. 3,506,644.

Patt, R., Knoebauch, J., Faix, O., Kordsachia, O y Puls, J. (1991). Lignin and carbohydrate reactions in Alkaline Sulfite, Anthraquinone, Methanol (ASAM) pulping. *Das Papier*, 45 (7), 389-394.

Pedrola, J., Vidal, T y Colom, J.F. (1996). Optimization of Hydrogen Peroxide Stage in TCF Bleaching Sequences of Hardwood Kraft Pulps. *TAPPI Pulping Conference*. (Atlanta). p. 551- 557.

Peerson, T., Jarnstrom, L. y Rigdahl, M. (1997) Effect of method of preparation of coating colors on the rheological behaviour and properties of coating layers and coating papers. *Tappi Journal*. 80, 117-124.

Pennell, P.E., Blackmore, J.M. y Allen, M.D. (1992). U.S. Patent 5,156,839 Viscoelastic fluid for use in spine and general surgery and other surgery and therapies and method of using same.

Persson, T., Järnström, L. y Rigdahl, M. (1997) Effect of method of preparation of coating colors on the rheological behavior and properties of coating layers and coated papers. *Tappi Journal*. 80, 117-124.

Pezron, I. (1986) Tesis Doctoral. ParisVI. Citado en: Hirrien, M. 1996. Tesis Doctoral CERMAV. Grenoble, Francia.

Podlas, T.J. (1995). U.S. Patent 5,382,287. Clay and mica replacement with CMC in joint compound.

Priya, R., Singhal, R. y Kulkarni, P. (1996) Carboxymethylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose as additives in reduction of oil content batter based deep-fat fried boondis. *Carbohydrate Polymers*. 29, 333-335.

Pu, Q., McKean, W. y Gustafson, R. (1993). Pulping chemistry kinetics of RDH (rapid displacement heating process). *Appita Journal*, 46(4), 277-281.

Pye, E.K y Lora J.H. (1991). The AlcellTM process. A proven alternative to kraft pulping. *Tappi Journal*, 74 (3), 113-118.

-R-

Racz, I. y Borsa, J. (1997) Swelling of carboxymethylated cellulose fibres. *Cellulose*. 4, 293-303.

Reeve, D.W. (1989). Bleaching Technology. En *Pulp and Paper Manufacture*. Vol. 5. Alkaline Pulping. Joint textbook Committee of the Paper Industry, Atlanta-Montreal.

Reguant J. (1998) Obtenció de pastes de cel·lulosa per cocció ràpida a partir de materials residuales. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona., España.

Reguant, J., Barba C., Montané, D., Salvadó, J. y Farriol, X. Wheat straw pulps by fast soda/anthraquinone cooking. En *Proceedings of 6th Symposium on Renewable Resources and 4th European Symposium on Industrial Crops and Products*. Bonn, Alemania. 719-727.

Reguant J y Rinaudo M (2000). *Fibres Lignocel·losiques*. En *Iniciation á la Chimie et á la Physico-Chimie Macromoleculaires*. Première Edition. Volumen 13. Les polymères naturels: Structure, modifications, applications. Groupe Français d'études et d'applications des polymères, France.

Rinaudo, M. (1966) Etude physico-chimique des polyélectrolytes en solution: les o-carboxyméthyl-celluloses. Tesis de Doctorado. Université de Grenoble. Francia.

Rinaudo M. (1990) Physicochemical Properties of Polysaccharides in relation to their molecular structure. In *Viscoelasticity of biomaterials*. ASC Symposium Series.Nº 489. Edit. W.G. Glasser and H.Hatakeyama. 24-37.

Rinaudo, M., Danhelka, J. y Milas, M. (1993) A new approach to characterising carboxymethylcelluloses by size exclusion chromatography. *Carbohydrate Polymers*. 21, 1-5.

Rinaudo, M; Lowys, M.P y Desbrieres J. (2000) Characterization and properties of cationic cellulosic fibres. *Polymer* 41, 607-613.

Ringley M.B. (1986) Process for Delignification of Lignocellulosic material in the presence of anthraquinone in solution white and black liquors. U.S. Patent 4,574,032.

Robinson, J.V. (1990). Unión de las fibras. En: Pulpa y papel. Química y Tecnología química., Vol II. J.P. Casey, ed., Limusa, 137-195.

Rochas, C. (1982) Tesis Doctoral. Université Joseph Fourier. Grenoble, Francia. Citado en: Hirrien, M. 1996. Thesis Doctoral. CERMAV. Grenoble, Francia.

Rodríguez, J.J. y Solbes A.A (1989) Utilización de los subproductos agrícolas como materia prima celulósica. *Ingeniería Química*. Abril, 111-119.

Rodríguez J.J., García H.F y Cordero A.T. (1990). Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos. *Ingeniería Química*, mayo, 191-197.

Roncero, M.B.,Vidal, T.,Torres, A.L y Colom, J.F. (1996). Use of Xylanase in the Totally Chlorine-Free Bleaching of *Eucalyptus* Kraft Pulp. In Jeffries, T.W., Viikari, L. (ed). *Enzymes for Pulp and Paper Processing*. Washington, DC: ACS Symposium Series 655, p.219-227.

Roncero M.B., Colom, J.F y Vidal, T. (2000) Incremento de la Selectividad en el Blanqueo con Ozono de una Secuencia TCF del Tipo XOZP. *Afinidad*. LVII (486): 93-100.

Roure Isabelle (1997) Rhéologie et Dimensions des chaînes du hyaluronane en solution. Ph.D. Thesis. Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales, CNRS. Grenoble, France.

Rowell R.M., Sanadi, A.R., Caulfield, D.F. y Jacobson, R.E. Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, in "Lignocellulosic-Plastic-Composites". Leao A. L., Carvalho F.X. and Frollini E. (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 23.

Rubio, M., Heitz, M., Chauvette, G. y Chornet, E. (1986). Conversion and solubilization profiles of a prototype hardwood (populus tremuloides) following aqueous thermomechanical pre-treatment., *Biomass*, 10, 85-96.

Ryndholm, S.A (1995) Pulping Processes. John Wiley and Sons. Estados Unidos de Norteamérica.

-S-

Saeman , J.F., Bubl, J.L y Harris, E.E (1945) Quantitative saccharification of wood and cellulose. *Ind. Eng. Chem.*, 17 (1), 35-37.

Salvadó, J., Abatzoglou, N., Farriol, X., Overend, R.P. y Chornet, E. (1991). Effects of reactor material, acid impregnation and homogenization of the suspension during aqueous-

steam prehydrolysis of mixed softwoods sawdust using tubular reactors., *Biomass Bioenergy*, 1, 281.

Sanders, T. (1977) Henequen: the structure of agrarian frustration. *North Am. Ser. V* (3), 1-14.

Sarko A (1978). What is the crystalline structure of cellulose?. *TAPPI Journal*, Vol. 61, 2, 59-61.

Sauber, C.A. y Ruper, L.E. (1976). U.S. Patent 3,954,628. Preparation of sea water muds useful for earth drilling operations.

Schleicher, H. y Borrmeister, B. (1995). Charakterisierung des Lösungs-zustandes von Cellulose-derivatlösungen durch rheologische Messungen und fraktionierungen. *Das Papier*. 12, 709-714.

Scholes, S. y Unsworth, A. (2000) Comparison of friction and lubrication of different hip prostheses. *Proc. Instn. Mech. Engrs.* 214, 49-57.

Schroeter, M.C. (1991). Possible lignin reactors in the Organocell pulping process. *Tappi Journal*, 74, 197-2001.

Seeger, J.M., Kaelin, L.D., Staples, E.M., Yaacobi, Y., Bailey, J.C., Normann, S., Burns, J.W., y Goldberg, E.P. (1997). Prevention of postoperative pericardial adhesions using tissue-protective solutions. *Journal of Surgical Research*. 68 (1). 63-66.

Segal L., Creely J. J., Martin A.E y Conrad C.M (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*. 29, 786-794.

Sezgi, U.S., Abuhasan, M.J., Jameel, H. y Chang, H.M (1992) Effect on anthraquinone in rapid displacement heating kraft pulping. *Appita Journal*, 45(3), 173-178.

Sharma, H., Singhal, R., Kulkarni, P. y Gholap, A. (1999) Carboxymethylcellulose as an additive for oil reduction in deep-fat fried paneer. *International Journal of Dairy Technology*. 52, 92-94.

Sieger, C., Kroon, A. Batelaan, C. y Ginkel, V. (1995). Biodegradation of carboxymethylcellulose by *Agrobacterium* CM-1. *Carbohydrate Polymer*. 27, 137-143.

Smith, G.F. y Mössmer, M. (1996) FSA contributions 4: Agavaceae. *Bothalia*. 26, 31-35.

Singh, R.P (1979) The Bleaching of Pulp. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Inc. Tercera Edición.

Sjöström, E. (1981). Wood Chemistry. Fundamentals and applications. Academic Press. London 15-50.

Smith, A., June, H. y Noble, A. (1996) Effects on viscosity on the bitterness and astringency of grape seed tanning. *Food Quality and Preference*. 7, 161-166.

SNIACE. Bercero A. (1998). Comunicación personal.

Sroková, I., Talabal, P., Ebrigenová, A. y Balázová, A. (1999) Industrial polymers prepared from cellulose and its derivatives. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. april/june, 68-69.

Spasojevic, L.D., Majdanac, L.D., Petrovic, S.D. y Hrabar, J.P. (1997) *Cellulose Chemistry and Technology*, 31, 297-308.

Speller, C. (1993) The Potential for Growing Biomass Crops for fuel on Surplus Land in the UK. *Outlook on Agriculture*. 22, 23-29.

Stewart, D., Azzini, A., Hall, A. y Morrison, I. (1997) Sisal Fibers and their constituent non-cellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*. 6, 17-26.

Stone, J.E y Scallahan, A. M. (1967) The effect of component and commercial solvent based pulping processes. *Tappi Journal*, 76 (6), 71-74.

Stockburger, P. (1993) An overview of near commercial and commercial solvent based pulping processes. *Tappi Journal*, 76 (6), 70-74

Stugeoff, L.G. y Pitl, Y. (1994). Low-kappa pulping without capital investments: using anthraquinone.

Suganuma Hiroyuki. (1998) Method for preparing a solution of an alkali salt of anthraquinone. U.S. Patent 5, 750,743.

Sundquist, J. (1996). Chemical pulping based on formic acid. Summary of milox research. Paper ja puu, 78 (3), 92-96.

-T-

Tarchevsky, I.A y Marchenko, G.N. (1991) Cellulose: Biosynthesis and structure. Springer-Verlag, Berlin.

Taylor, R. y Wolsky, B. (1970) Atlantic Richfield Co. U.S. Patent 3,590,001.

Thonart, P.H., Marcoen, J.M. Desmons, P., Foucart, M y Paquot, M. (1983). Etude comparative de l'hydrolyse enzymatique et de l'hydrolyse par voie acide de la cellulose. *Holzforschung*, 37, 173-178.

Tihlarik, K. y Pasteka, M. (1988) Determination of the substitution degree of carboxymethylcellulose. *Cellulose Chemistry and Tecnology*. 22, 481-486.

Timpa, J.D. y Ramey, H.H. (1994). Relationship between cotton fiber strength and cellulose molecular weight distribution: HVI calibration standars., *Textile Reserch Journal*, 64 (10), 557-562.

Torabizadeh, H., Shojaosadati, S. y Tehrani, H. (1996) Preparation and characterisation of bioemulsifier from *Saccharomyces cervisiae* and its application in food products. *Food Science and Technology-Liebensmittel-Wissenschaft and Technologie*. 29,734-737.

Torregrosa, J.A., Beltran, J.H., González, M. S. y Merino, F. (1991) Aplicaciones industriales del dióxido de cloro. *Ingeniería Química*, mayo, 195-198.

Triana, F.C y López, D. A. (1972) Síntesis y evaluación del derivado químico carboximetilcelulosa a partir de bagazo de la caña de azúcar. *Cuba Azúcar*, enero-marzo.

Triana, O., Leonard, M., Saavedra, F., Gálvez, G. y Peña E. Atlas del bagazo de la caña de azúcar. 9. Geplacea Pnud ICIDCA. Cuba.

Tung, C. y Dynes P.J. (1982) *Applied Polymers Science*, 27, 569-564. Citado en: Hirrien, M. 1996. Tesis Doctoral. CERMAV. Grenoble, Francia.

-U-

Uda, Y. (1996). Method of determining the molecular weight distribution of carboxymethylcellulose or a salt thereof. U.S Patent 5,521,100.

-V-

Valadez, A.G., Cervantes, J.M., Olayo, R. y Herrera, P.J. (1999) Chemical Modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent. *Composites: Part B* 30, 321-331.

Vanderhoek N. y Nelson P.F. (1986) Pulping with quinones and hidroquinones. U.S. Patent Re. 32,203.

Vázquez, G., Antorrena, G., y González, J. (1995) Acetosolv pulping of Eucaliptus globulus wood. Part I. The effect of operational variables on pulp yield, pulp lignin content and pulp potential glucose content. *Holzforschung*, 49 (1), 69-73.

Vogt, S., Klemm, D. y Heinze, T. (1996). Effective esterification of carboxymethylcellulose in a new non-aqueous swelling system. *Polymer Bulletin*. 36, 549-555.

-W-

Walsh, M. (1997) Handbook on Miscanthus. Hyperion Energy Systems Ltd. Concerted Action on *Miscanthus*.

Wayman, M., Tallevi, A y Winsborrow, B. (1984). Hydrlysis of biomass by prehydrolysis of coniferous wood for ethanol production., *Biotechnology letters* 8 (10), 749-752.

Wayman, M., Parekh, S., Chornet, E. y Overend, R.P. (1986). SO₂-catalysed prehydrolysis of coniferous wood for ethanol production., *Biotechnology letters* 8 (10), 749-752.

Whistler, L.R. (1973) Sodium Carboxymethylcellulose. En: *Industrial Gums. Polysaccharides and their derivatives*. Academic Press. New York/London. Capítulo XXXI, 695-729.

White, G.A. y Cook, C.G. Inventory of Agro-Mass. Rowell R. M, Young R.A. y Rowell J.K., (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 7-12.

Williamson, P.N. (1987). Repap's ALCACELLTM process: How it works and what it offers Pulp and Paper Canada, 88 (12), 47-49.

Wenzel H.F.J. (1970) *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press. New York-London. 101-139.

Wong, L.A., Bacon, D.W. y Hsu, C.C. (1987). Statistical assessment of fluidized bed wood gasifier model., *Can. J. Chem. Eng.*, 65, 633-644.

-X-

Xu, J. (1993) Recherche de Procédés selectifs de blanchiment sans chlore de la pâte à papier kraft. Tesis Doctoral. Instituto nacional Politécnico de Toulouse. Francia.

-Y-

Yamashiki T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K y Sawada, T. (1990a) Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part1. Influence of cellulose resources on changes morphology, degree of polymerisation, solubility and solid structure., *British Polymer Journal*, 22, 73-83.

Yamashiki T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K y Sawada, T. (1990a) Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part2. Effect of treatment conditions on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility in aqueous hydroxide and supramolecular structure of soft wood pulp during steam explosion. *British Polymer Journal*, 22, 121-127.

Yilmaz, Y. (1995) Lime-soda-oxygen (LOS) pulping of wheat straw. Part 2. *Paperi Ja Puu*. 77 (8), 498-502.

Yin, X.C, Zhang, L.M. y Li, Z.M. (1998). Studies on new ampholytic cellulose derivative as clay-hydration inhibitor in oil field drilling fluid. *Journal of Applied Polymer Science*. 70 (5), 921-926.

Young, J (1992). Commercial organocell process comes online at Kelheim Mill. *Pulp and paper*, Sept, 99-103.

Young R.A. (1997) Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications in "Lignocellulosic-Plastic-Composites". Leao A. L., Carvalho F.X. and Frollini E. (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 1.

Yziquel, F., Moan, M., Carreau, P.J. y Tanguy, P. (1999) Nonlinear viscoelastic behavior of paper coating colors. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 14, 37-47.

-Z-

Zapico, J. (1991). U.S. Patent 4,990,609. Diaphragm wall construction gelatin composition.

Zhang, J., Li, Dongli., Zhang, X. y Shi, Y. (1993) Solvent effect on carboxymethylation of cellulose. Note. *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 741-746.

Zhang, L. (2001) New Water soluble cellulosic polymers: A review. *Macromol. Mater. Eng.* 286, 267-275.

Zorba, M. y Ova, G. (1999) An improved method for the quantitative determination of carboxymethylcellulose in food products. *Food Hydrocolloids*, 13. 73-76.

V. CONCLUSIONES

1. OBTENCIÓN DE PASTAS DE CELULOSA

1.1 Obtención de pastas de cocción rápida

- Los resultados obtenidos de las cocciones realizadas con paja de trigo a un factor H modificado de 270, 20% de NaOH y 0.1% de AQ (en base a paja de trigo seca), a una relación de paja inicial de 7.5:1 y agitación de 750rpm, muestran que se puede alcanzar el mismo grado de delignificación reduciendo el tiempo de residencia de 60 min a 150°C hasta 180°C durante 2.5 min. En este caso el número de kappa de la pasta producida es del orden de 13.
- La celulosa presente en la materia prima se preserva por arriba de un 90% disminuyendo apreciablemente el contenido de hemicelulosas. La selectividad en la eliminación de las hemicelulosas aumenta con el incremento de temperatura a pesar de que el rendimiento total en pasta disminuye ligeramente.
- La viscosidad límite de la pasta en solución disminuye linealmente con la temperatura de cocción para un mismo Hm. Sin embargo, debido a que se trabajó en rango de temperaturas más moderadas, la disminución no es muy acusada.
- En base a los resultados obtenidos es posible reducir el tiempo de cocción en un factor de 24. El hecho de reducir considerablemente el tiempo de residencia supone una mejora apreciable en la capacidad de producción del reactor.

1.2 Obtención de pastas de celulosa mediante el proceso (IRSP)

Pastas de *Miscanthus sinensis*

- El astillado de las cañas de *Miscanthus sinensis*, previo al proceso de impregnación, fue determinante en la cantidad de material incocido (fibras que no reaccionaron) al final de cada cocción. Al triturar las cañas se desmedulaban, eliminándose la mayor parte de los finos y permitiendo un mejor contacto directo entre las fibras y el licor de impregnación. De esta manera, al haber una mejora en la impregnación, el rendimiento neto aumentó disminuyendo la cantidad de fibras incocidas.
- De la serie de experimentos realizados con *Miscanthus sinensis* a diferentes temperaturas se puede deducir que las fibras cuyas cocciones se hicieron a menor temperatura (180°C) presentaban menor grado de deterioro. A medida que se aumentaba la temperatura de cocción (190-200°C), la viscosidad de las pastas disminuía considerablemente, degradándose la celulosa. Físicamente el daño en las fibras se pudo verificar mediante micrografías de barrido electrónico de pastas hechas a estas temperaturas.

- Los experimentos realizados a 180°C muestran que la concentración alcalina y la adición un derivado de antraquinona en el licor de impregnación, determinan el grado de delignificación de las pastas. Así las pastas que se impregnaron a 20% y 30% de NaOH, presentaron números de kappa superiores a 20. Este valor disminuyó hasta 15, al adicionar AQCA (derivado de la antraquinona parcialmente soluble en NaOH). Además gracias a la adición del catalizador, el rendimiento mejoró notablemente.

Pastas de henequén , bagazo de caña y *Miscanthus sinensis*. (Impregnación con presión y temperatura)

- En general, para las pastas hechas a partir de los tres tipos de materiales lignocelulósicos se muestra que la aplicación de presión y temperatura en el proceso de cocción, ocasiona una drástica disminución del número de kappa de las pastas y por tanto su contenido en lignina residual.
- En las pastas hechas a partir de *Miscanthus sinensis*, se comprobó que impregnando con presión, solo eran necesarios 4 minutos de cocción para alcanzar un número de kappa inferior a 5. Manteniendo la misma viscosidad ($\approx 1200\text{mL/g}$) de una pasta hecha a 180°C y 26 minutos de cocción cuyas fibras fueron impregnadas sin presión.
- La aplicación de presión en la impregnación de fibras de henequén y bagazo de caña de azúcar, dio como resultado una tendencia similar a la obtenida con *Miscanthus sinensis*. Al impregnar con presión y temperatura se efectúa una precocción de la fibras eliminando la mayor parte de la lignina sin llegar a degradar la celulosa, por esta razón, posteriormente no son necesarios largos tiempos de cocción.

2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBOXIMETILCELULOSA

2.1 Obtención de carboximetilcelulosa a partir de pastas de chopo, pino y paja de trigo

- Es posible obtener carboximetilcelulosa a partir de pastas de cocción rápida de frondosas, coníferas y plantas anuales con características semejantes a las de las CMCs comerciales.
- Es factible sintetizar carboximetilcelulosa a partir de pastas sin blanquear con características reológicas interesantes para ser aplicadas en lodos de perforación de la industria petrolera.
- Se encontró que el DS de las CMCs sintetizadas en el laboratorio dependen en gran medida de la morfología del material lignocelulósico del cual provienen y no de la

temperatura a la cual se hizo la cocción rápida. Con lo cual la paja de trigo presentó mayor facilidad para la eterificación, obteniéndose valores más elevados de DS que los obtenidos para el chopo y el pino. Todos los DS obtenidos se encuentran en el intervalo usual de los productos comerciales.

- De las CMCs sintetizadas a partir de pastas de pino sin blanquear se obtuvieron DS muy bajos, por lo que cabe la posibilidad de que la lignina residual de las pastas de cocción no favorezca la reacción de eterificación durante la síntesis de la CMC.
- El comportamiento reológico de las soluciones de CMC está relacionado con la viscosidad de las pastas de partida tanto blanqueadas como sin blanquear. De esta manera, las pastas que tenían un valor menor de viscosidad generaban CMCs con un comportamiento reológico cercano al newtoniano y por el contrario las CMCs que fueron sintetizadas a partir de pastas con mayor viscosidad, presentaban comportamientos pseudoplásticos.
- Los valores del peso molecular obtenido para las CMCs están estrechamente relacionados con la viscosidad de la pasta de partida, con lo cual las CMCs sintetizadas a partir de pastas de paja de trigo tienen pesos moleculares mayores a los obtenidos para CMCs a partir de chopo y pino. A pesar de que la obtención de los valores del peso molecular no se llevó a cabo mediante un método absoluto, los parámetros de Mark-Houwink-Sakurada obtenidos experimentalmente nos permiten tener una buena aproximación de los pesos moleculares de todas las muestras de CMC tanto comerciales como sintetizadas en el laboratorio cuyo DS se encuentre entre 0.7 y 0.9.

2.2 Obtención de carboximetilcelulosa a partir de pastas de plantas anuales

- Se analizaron las características físicas y químicas de diferentes pastas de celulosa para determinar su accesibilidad para ser derivadas. Se encontró que el contenido de α -celulosa fue mayor al 90% en todas las pastas, contenido encenizas y lignina residual muy bajo y únicamente el contenido en pentosanos estaba por arriba de lo normalmente aceptado para fabricar carboximetilcelulosa.
- El método usado para la eterificación de las pastas, da como resultado DS cercanos a 1 después de una eterificación y alrededor de 2 si se aplica un segundo tratamiento de eterificación. Con excepción de las CMCs fabricadas a partir de *Miscanthus sinensis*, se obtuvieron DS de 0.75 y 1.45 después de una y dos eterificaciones respectivamente.
- La pureza obtenida de todas las muestras de CMC fue del 99% y los pesos moleculares de muestras de CMC después de dos tratamientos de eterificación se encontraron entre 1.5×10^5 y 2.8×10^5 , que corresponden a valores de peso molecular para CMC comerciales de viscosidad media. La distribución de los pesos moleculares indicaba la presencia de una cantidad importante de material de bajo peso molecular en CMCs de sisal y *Miscanthus sinensis*.

- Las bajas propiedades finales de las CMC preparadas a partir de pastas de *Miscanthus sinensis* pueden deberse al alto contenido de material insoluble y a la baja accesibilidad de su estructura.
- Los resultados relacionados con la caracterización reológica de las muestras de CMC, muestran que es posible obtener derivados de celulosa de pastas no madereras con propiedades diferentes a las obtenidas por materiales comunes como la madera o linters de algodón. Estos nuevos materiales presentan un potencial importante para la producción de derivados de celulosa con características innovadoras para aplicaciones industriales específicas, especialmente la estabilidad de la viscosidad con la temperatura.
- De las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$, se definió el comportamiento Newtoniano, permitiendo determinar la viscosidad intrínseca de las muestras en un amplio rango de valores de $C[\eta]$. En el caso de las muestras de CMC derivadas dos veces, la tendencia de la curva se ajusta a la curva de Cowman, mientras que las muestras de CMC derivadas una sola vez, no siguen la misma tendencia debido a la presencia de agregados o partículas sin reaccionar en suspensión.
- A partir de las mediciones dinámicas, se demuestra que para bajas frecuencias y concentraciones de polímero, $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$, pero para valores altos de $\dot{\gamma}$ y concentraciones del polímero, esta relación no es válida obteniéndose $|\eta^*(\omega)| > \eta(\dot{\gamma})$, y observándose una fuerte relación entre la deformación de la superestructura al haber alta velocidad de deformación.
- Se estudiaron los módulos G' y G'' y se encontró que el cruce de f_0 varía con $C[\eta]$. Las muestras de CMC de abacá cuyas fibras iniciales no fueron bien derivadas (después de un primer tratamiento de eterificación) presentaban un comportamiento de gel ($G' > G''$) en un amplio rango de frecuencias, mientras que las muestras de CMC de abacá eterificadas dos veces presentaron un comportamiento de solución a pesar de que permanecían algunas pequeñas partículas insolubles.

3. RECOMENDACIONES

Los bajos valores de peso molecular obtenidos para la mayoría de las CMCs obtenidas en este trabajo, sugieren la optimización del método de pulpeo y la implantación de un método de blanqueo menos severos y más específico para cada tipo de material lignocelulósico empleado. Ya que los dos procesos forman parte importante de la preparación de la muestra para la posterior obtención del derivado, es imprescindible contar con método de pulpeo y de blanqueo que no degrade en gran medida las pastas y por lo tanto no se vea reflejado en el peso molecular del derivado.

Mediante el método IRSP se obtienen pastas de celulosa con alta viscosidad y bajo contenido de lignina residual en periodos de cocción muy cortos (>5min). Sin embargo, es

necesario optimizar la etapa de impregnación, aumentando la presión y disminuyendo el tiempo de impregnación para reducir el tiempo total del método. Las pastas IRSP presentaban números de kappa muy bajos (< 5) y se comprobó que su blanqueo mediante aplicaciones suaves de dióxido de cloro no degradaba en demasía la celulosa. Por esta razón se podría profundizar en etapas de blanqueo TCF más específico para cada material lignocelulósico utilizado en la preparación de pastas IRSP

Debido a que las propiedades y características de la CMC dependen en gran medida del material lignocelulósico de partida y del tipo de cocción que se lleve a cabo, sería interesante extender este estudio a la derivación de distintos derivados de utilizando como material de partida plantas anules y residuos agrícolas y forestales.

CONCLUSIONS

4. CELLULOSE PULP OBTAINING

4.1 Fast cooking pulps

- Pulps with a high degree of delignification and typical yields can be obtained by fast pulping pine, poplar and wheat straw at short pulping times and high temperatures.
- A constant H-factor ensures that the level of residual lignin in the pulps is the same. Pulping temperature plays an important role because pulp viscosity decreases almost linearly with temperature. We can therefore use pulping temperature to control the molecular weight of cellulose. This is the main factor for determining the rheological properties of cellulose derivatives.
- Wheat straw can be cooked at very short residence times and maintain a given degree of delignification. A shorter cooking time would mean that industrial reactor volumes could be smaller and that cooking could be reduced by a factor of 24.
- In this set of experiments, the kappa number was 13 and the overall yield was around 47%. The cellulose content was practically constant (90%) and hemicelluloses were partially lost. This means that the content of hemicelluloses decreases relative to the original content of raw material.

4.2 IRSP pulps

Miscanthus sinensis pulps

- Good quality, bleachable-grade pulps can be produced from *Miscanthus sinensis* by a two-step sequence that involves impregnating the chips with the pulping chemicals, then fast pulping by directly steaming them at high temperature.
- Pulp quality and screened yield improve if the impregnation is performed on *Miscanthus* canes that have been previously chipped and depithed.
- The concentration of alkali in the impregnation liquor determines the degree of delignification during pulping: a kappa number of below 20 is obtained by impregnation at an alkali charge of 30% NaOH + 0.1% AQCA and pulping at 180°C for 15 min. The resulting *Miscanthus* pulp is easily bleached by a TCF sequence based on ozone.
- The strength properties of the unbleached *Miscanthus* pulps obtained by the IRSP process are equivalent to those of conventional soda and soda/AQ pulps. The brightness and physical properties of the bleached pulps are similar to those of eucalyptus kraft pulps.

-
- The spent impregnation liquor still has a high concentration of alkali. When this concentration is adjusted with fresh NaOH solution, the liquor can be reused. Optimizing the impregnation conditions by applying pressure and temperature may further improve the kappa number and strength of the pulps.

Annual plant pulps (impregnated with pressure and temperature)

- The pressure applied to the fibers in the impregnation step notoriously reduces the kappa number and, therefore, the residual lignin of the pulps from the three substrates.
- For *Miscanthus sinensis* pulps, only 4 min of cooking were needed to achieve pulps with kappa numbers of less than 5 and the same viscosity (1200mL/g) of a pulp prepared at 180°C and 26 min whose canes were impregnated without pressure.
- The effect of applying pressure to the henequen and sugar cane fibers was similar to the effect of applying pressure to the *Miscanthus sinensis* fibers. When fibers were impregnated with pressure and temperature, they were softly pre-cooked and the great quantity of lignin was eliminated without degrading the cellulose. Long periods of pulping are therefore not necessary.

5. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBOXYMETHYLCELULOSE

5.1 Carboxymethylcellulose from fast cooking pulps

- Carboxymethylcellulose can be obtained from fast soda anthraquinone of softwoods, hardwoods and annual plants whose characteristics are similar to those of commercial CMC. It is also feasible that carboxymethylcellulose can be synthesized from unbleached pulps with rheological properties that could be used in oil recovery in the petroleum industry.
- The DS depended on the properties of the raw material and not on the cooking temperature of the pulp source. Wheat straw therefore had a greater DS and so a greater chance of being carboxymethylated than pine or poplar.
- The degree of substitution and rheological characteristics of CMCs from pine pulps (DS of 0.75) show that they could be used in paper and textile applications. CMCs from poplar (DS of 0.82) could be used in the manufacture of detergents, fertilizers and paints. Finally, CMCs from wheat straw (DS of 0.89) have potential as additives for and personal-care products products, and in biomedical applications.
- The rheological behavior of the CMC solutions is directly related to the viscosity of the pulps. It follows that pulps of lower viscosity produced CMCs whose rheological

behavior was similar to Newtonian behavior. On the other hand, the pseudoplastic behavior of CMC was obtained from pulps of higher viscosity.

- The CMC molecular weights were directly related to the viscosity of the pulps. The molecular weight of wheat straw CMC was higher than the molecular weights from pine and poplar pulps. Although the molecular weights were not obtained by an absolute method, the Mark Houwink empirical equation gave a good approximation of the molecular weight of all the CMC samples, including commercial samples.

5.2 Carboxymethylcellulose from annual plants

- The chemical and physical properties of bleached cellulose pulps from non-wood species were characterized to test their accessibility during carboxymethylation. The α -cellulose content of these pulps was above 90%, while the content of ashes and residual lignin was very low. Only the pentosan content was above the values normally accepted for the synthesis of dissolving pulps.
- The method we used in the etherification reaction yielded CMCs whose degree of substitution was close to 1 after one etherification reaction, and close to 2 when a second etherification reaction was performed under the same conditions. *Miscanthus sinensis* and sugar cane were the only exceptions because they yielded CMCs with DS of around 0.75 and 1.45 after one and two etherification treatments.
- We also measured DS by H NMR and found that we could obtain not only the degree of substitution of CMC sample per monomer unit but also a good measure of the amount of etherification in the different positions. C₆ was the greatest position substituted. Protons at the carboxymethyl groups at the C₂, C₃ and C₆ positions caused four characteristic peaks between 2.5 and 3ppm in the H NMR. Double etherified CMC samples had fewer carboxymethyl groups distributed in the C₂ position. This was reflected in the higher content at the C₆ position. DS measured by conductimetric titration was slightly higher but there was very good agreement with the results obtained by H NMR.
- The purity of the CMCs was always above 99%. After the second etherification step the average molar mass of the CMCs ranged from 1.5×10^5 to 2.8×10^5 , which corresponds to the values of molar mass for medium viscosity commercial CMCs. The distribution of molar mass indicated that there was a significant amount of low molar mass material for the CMCs of sisal and *Miscanthus sinensis*. The CMCs we synthesized had an intermediate molar mass and a high viscosity in solution.
- The inferior properties of the CMCs prepared from *Miscanthus* pulps may have been due to the high content of alkali soluble material and the low accessibility of the structure of *Miscanthus*. The high content of pentosan content did not seem to be a significant factor, since it was above the normal values for dissolving-pulp applications in all the pulps we studied. Our results show that abaca, sisal, jute, linen and *Miscanthus sinensis* pulps are suitable for preparing cellulose derivatives such as CMC.

- The rheological characterization of abaca, jute, sisal, linen and *Miscanthus sinensis* carboxymethylcelluloses show that cellulose derivatives obtained from non-wood fibers have interesting properties that are different from those of carboxymethylcelluloses produced from common materials such as wood or cotton linters.
- From flow curves $\eta(\dot{\gamma})$ we achieved Newtonian behavior with which we determined the intrinsic and specific viscosities in a large range of $C[\eta]$ values. For twice-derived CMC samples, the curve overlapped Cowman's curve well, but once-derived samples did not follow the same curve because of swollen aggregated particles in suspension.
- From dynamic measurements, we demonstrated that for low frequency and low polymer concentration, $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$. For high values of $\dot{\gamma}$ and polymer concentration, however, this relationship was not valid and we obtained $|\eta^*(\omega)| > \eta(\dot{\gamma})$. We believe this is related to the deformation of the superstructure during higher shear rate flow experiments.
- Finally, we considered the moduli G' and G'' and found that the crossover frequency f_0 changed as $C[\eta]$ changed. The behavior of abaca CMC samples whose initial cellulosic fibers were not well carboxymethylated (after the first etherification) was gel-like ($G' > G''$ in a wide range of frequency), while twice-etherified abaca CMC samples behaved as a solution even if some insoluble particles remained.
- Overall, our results show that non-wood fibers are potentially new raw materials for producing cellulose derivatives with novel characteristics like temperature stability that make them suitable for specific and tailor-made industrial applications.

6. FUTURE WORK

The medium-to-low molecular weights of most CMC samples suggest the optimization of less severe and more specific pulping and bleaching processes. As both processes are important for preparing samples for cellulose derivation, pulping and bleaching methods that do not strongly degrade the cellulose are essential if we want cellulose derivatives with high molecular weights.

With the IRSP process, we can obtain high viscosity and low residual lignin cellulose pulps in very short cooking periods (>5). However, the impregnation step must be optimized. This would increase the system pressure and reduce the total time of the whole process. The IRSP pulps had very low kappa numbers (>5). We also confirmed that they could be bleached by applying chlorine dioxide and that the pulps were not strongly degraded. It may therefore be interesting to make a detailed study of the more specific TCF bleaching steps for each lignocellulosic material used in the preparation of the IRSP pulps.

As the characteristics and final properties of CMC depend greatly on the source of the cellulose and the type of cooking, it would be interesting to extend this study to the synthesis of other cellulose derivatives from annual plants and crop and forest residues.

II. FUNDAMENTOS

1. MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

1.1 Situación actual

En los últimos años el interés hacia la utilización química y energética de los materiales lignocelulósicos (conjunto de materiales de origen forestal, agrícola o urbano) ha ido en constante aumento. El uso y aplicación de estos materiales ha mantenido la atención en dos áreas importantes (Rodríguez *et al.*, 1990; FAO, 2001):

- *La obtención de productos químicos y energéticos a partir de fuentes renovables que sustituyan parcial o totalmente la utilización de reservas fósiles como el petróleo, gas o el carbón.*

La materia lignocelulósica se emplea directamente para la obtención de productos energéticos secundarios por un proceso de pirólisis, de gasificación o de reformado catalítico con vapor, así como por hidrólisis química o enzimática y fermentación etanólica. Se trata de productos de bajo valor añadido que presentan una rentabilidad ligada a los precios de los combustibles convencionales.

- *El aprovechamiento de materiales residuales procedentes de los bosques y de los cultivos, así como de la industria maderera para la obtención de fracciones poliméricas y derivados químicos.*

Los polímeros constituyentes de los materiales lignocelulósicos; celulosa lignina y hemicelulosas se separan por fraccionamiento y posteriormente se purifican. A partir de estas fracciones se pueden obtener una amplia gama de productos de alto valor agregado como celulosas para usos textiles, alimenticios o farmacéuticos, fibras papeleras, paneles, derivados de la lignina usados como adhesivos y derivados hemicelulósicos como xilosa, manosa o furfural.

Dentro de estas áreas de aprovechamiento de la materia lignocelulósica, la madera es tradicionalmente el material lignocelulósico más empleado en aplicaciones como la fabricación de pastas papeleras, muebles y tableros de diversos tipos, además de los usos energéticos. El incremento continuado en la demanda de esta clase de materias primas aunado a problemas económicos y medioambientales, hace necesaria la investigación de otras fuentes alternativas de materiales lignocelulósicos distintos a la madera (Jiménez y Sánchez, 1989; Rodríguez y Solbes, 1989).

Cada año se pierden en el mundo 11 millones de hectáreas de superficie forestal, lo que equivale a la desaparición de un campo de fútbol cada 2 segundos. Entre las razones de

este declive se señalan además de la producción de madera para usos industriales y combustibles, la deforestación por la expansión de los pastos, cultivos y el desarrollo urbano. Las zonas del mundo con las tasas más elevadas de deforestación neta y las tasas más altas de aumento de la superficie de bosque durante el período 1990-2000, se muestra en la figura 2.1, (FAO, 2001).

La superficie de bosques existente en el mundo, se estima en 3 870 millones de hectáreas, el 95 por ciento de ella corresponde a los bosques naturales y el 5 por ciento a las plantaciones forestales. La deforestación tropical y la degradación de los bosques de muchas zonas del mundo afectan negativamente a la disponibilidad de bienes y servicios forestales. Si en los países desarrollados la superficie forestal se ha estabilizado y en conjunto ha experimentado un ligero aumento, la deforestación ha continuado en los países en desarrollo.

Dos tercios de los bosques del mundo están situados en sólo 10 países: la Federación Rusa, Brasil, Canadá, Estados Unidos, China, Australia, la República Democrática del Congo, Indonesia, Angola y Perú. Mientras que los países con una mayor pérdida neta de bosque durante el periodo 1990-2000 fueron Argentina, Brasil, República Democrática del Congo, Indonesia, Myanmar, México, Nigeria, el Sudán, Zambia y Zimbabwe. China, Bielorusia, Kazajistán, la Federación de Rusa y Estados Unidos conocieron el mayor incremento neto de la superficie del bosque.

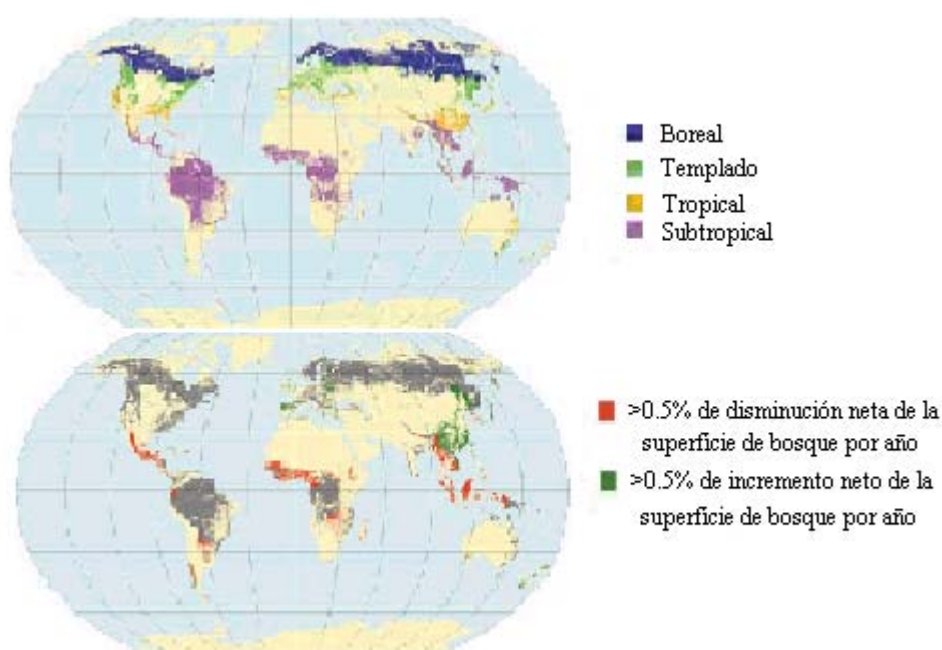


Figura 2.1. Ubicación de los bosques en los países con las tasas más elevada y más reducida de variación neta de la superficie forestal.

1.2 Materiales lignocelulósicos para la fabricación de pasta de celulosa

El consumo de fibras vegetales, en particular de madera, para fabricar pastas de celulosa es uno de los problemas más señalados a la hora de hablar de los impactos ambientales generados por la industria de fabricación de la celulosa. El principal motivo radica en que este consumo representa el 19% de la extracción mundial de madera, lo que supone que el 42% de toda la madera extraída para usos industriales -todos excepto el combustible- se destina a la fabricación de pastas de celulosa.

Según datos de la FAO, en 1998 el 55% de las fibras para la producción de pasta de celulosa procedían de madera virgen, 9% de otras fibras vegetales denominadas no madereras y 16% de papel recuperado (figura 2.2). En España la industria papelera consumió ese año 5 millones de m³ de madera y la tendencia es que este consumo siga aumentando.

Actualmente la mayoría de la madera procede de plantaciones forestales de especies de crecimiento rápido, aunque aún se siguen explotando los últimos bosques vírgenes boreales y tropicales que existen en el planeta.

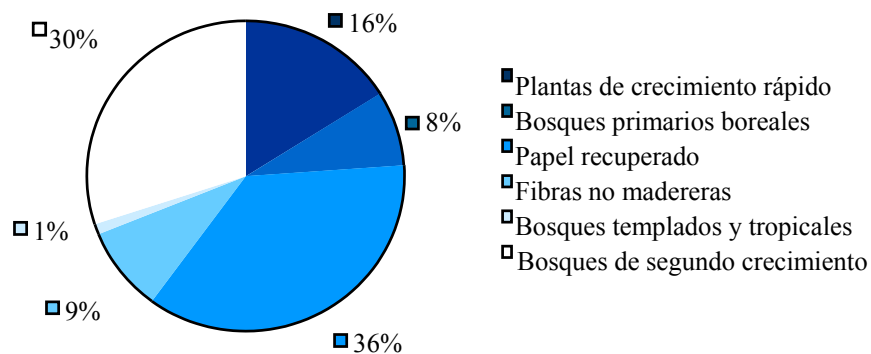


Figura 2.2 Procedencia de las fibras vegetales utilizadas por la obtención de celulosa a escala mundial

Las plantaciones forestales pueden ser una alternativa a la extracción de madera de los bosques, siempre que se gestionen con criterios sostenibles. Así, cualquier nueva plantación debería establecerse en terrenos realmente degradados, que no se puedan regenerar de forma natural, ni se cultiven y nunca deben sustituir a bosques autóctonos. Las plantaciones forestales realizadas en España a lo largo de este siglo han sustituido bosques autóctonos mediterráneos y atlánticos por especies de crecimiento rápido, como pino y eucalipto. Estos monocultivos forestales, con árboles de la misma edad, pierden la enorme

diversidad biológica y riqueza de los bosques, reducen la calidad del suelo y del paisaje, y, además, son más propensos a incendios, plagas y enfermedades.

Además, existen también recursos lignocelulósicos de origen residual con un gran potencial industrial que no han sido aprovechados hasta el momento, cuya utilización no contribuiría a la disminución de tala forestal inmoderada. Estos residuos se pueden agrupar en los siguientes tipos: residuos industriales (se trata principalmente de derivados de la fabricación de pasta, papel y transformados de madera), residuos forestales (son residuos procedentes de la limpieza y silvicultura, residuos agrícolas (son residuos de cultivos, frutos secos y cereales y excedentes de cosechas) y residuos urbanos (residuos de papeles, cartones y similares).

1.3 Fibras lignocelulósicas no madereras

Los materiales lignocelulósicos están constituidos por celulosa, lignina y hemicelulosa en una relación aproximada de 4:3:3 variando sensiblemente según las diferentes especies (Fengel y Wegener, 1984; Sjöström, 1981, Misra, 1993; Oggiano, 1997). Gracias a su origen renovable, a la biodegradabilidad de sus derivados y sus posibilidades de reciclaje, son una fuente idónea de materiales poliméricos de interés industrial.

Como se mencionó con anterioridad, de la gran variedad de fuentes de lignocelulósicas disponibles, la madera es el lignocelulósico más utilizado a escala mundial, especialmente a causa de su utilización para la fabricación de pastas papeleras, pastas de disolución, industria mobiliaria, industria de la construcción, así como combustible. En las regiones donde existe carencia de bosques, se ha desarrollado la producción de otros tipos de fibras que generalmente llamamos “fibras naturales”, y aunque este término califica también a las fibras que proceden de la madera, habitualmente sólo es utilizado para las fibras que proceden de plantas anuales.

Las principales dificultades que presentan la explotación de este tipo de materiales son su recolección y el almacenaje. Desde el punto de vista técnico, las plantas no madereras ofrecen una gran variedad de cualidades en sus fibras, que explotadas apropiadamente, se pueden utilizar en el desarrollo de pastas con propiedades innovadoras (Maddern y French, 1995).

Esencialmente tres categorías de plantas son usadas en la producción de fibras no madereras, aunque en teoría casi cualquier planta fibrosa puede ser utilizada; fibras procedentes de plantas anuales: hemp, kenaf, lino, yute, abacá; residuos agrícolas: paja de trigo, maíz, paja de arroz, bagazo de caña y sisal y hierbas silvestres: pastos, bambú, hierba elefante, etc.

Recientemente, el interés por encontrar nuevos usos para fibras procedentes de cosechas ha ido aumentando debido a la sobreproducción de residuos agrícolas y del área alimenticia. “En Estados Unidos, la mayoría de los granjeros son obligados a incinerar el

excedente de sus cosechas; aproximadamente 250 millones de toneladas de residuos agrícolas anualmente. La quema de los residuos agrícolas desprende partículas y emisiones tóxicas contribuyendo en gran medida a la contaminación ambiental y provocando serios riesgos y problemas en la salud de los granjeros y de las comunidades cercanas. La quema masiva de excedentes agrícolas, también contribuye a la pérdida de oportunidades de desarrollo económico de comunidades rurales, mientras grandes industrias como las productoras de pasta y papel continúan utilizando hasta un 70% del suministro total de fibra, madera virgen” fragmento extraído del informe anual de Fibers Futures Promotions, (Fibers Futures, 2002).

Si se comparan con la madera, las plantas no madereras generalmente tienen un menor contenido en lignina y mayor en sílice y cenizas, mientras que el contenido en celulosa es equivalente. (Atchison, y McGovern, 1983). Hasta ahora, el uso de estas fibras se ha enfocado únicamente en productos textiles y papeleros que compiten constantemente con fibras madereras y sintéticas, y la posibilidad de usar fibras naturales en otras aplicaciones no se ha desarrollado extensivamente (Aguilar-Vega and Cruz-Ramos, 1995; Valadez, *et al.*, 1999; Idarraga, *et al.*, 1999; Barba *et al.*, 2002a).

La mayoría de las fibras naturales provienen de plantas que se encuentran en países en vía de desarrollo, como la India, China y algunos países latinoamericanos. La producción es difícil de estimar a causa de la diversidad de fuentes y de especies, sin embargo se puede hacer una estimación a partir de referencias bibliográficas (Rowell, *et al.*, 1997; White, *et al.*, 1997). De este tipo de fibras, las que se encuentran con mayor disponibilidad son las pajas de cereales los tallos de maíz, de sorgo y el bagazo de caña de azúcar, tabla 2.1. (Speller, 1993; Maddern, y French, 1994; Young, 1997)

Tabla 2.1. Principales fibras disponibles a escala mundial.

Fuente de fibras	Miles de toneladas de fibras secas *
Madera	1 750 000
Paja (Trigo, arroz, avena, lino)	1 145 000
Tallos (maíz, sorgo, algodón)	970 000
Bagazo de caña de azúcar	75 000
Cañas o juncos	30 000
Bambú	30 000
Fibras de algodón	15 000
Tallos (yute, kenaf, hemp)	8 000
Papiro	5 000
Peliberianas (yute, kenaf, cáñamo)	2 900
Linters de algodón	1 000
Alfa, esparto	500
Hojas (sisal, abacá, henequén)	480
Hierbas y pastos (hierba elefante)	200

* disponible por año; la madera es principalmente utilizada en papelería

1.4 Composición Química de las fibras

Además de los constituyentes mayoritarios de fibras lignocelulósicas; celulosa, hemicelulosas y la lignina, existen algunos productos minoritarios como los extraíbles por solventes orgánicos, las proteínas, el almidón y otros productos inorgánicos (figura 2.3, Fengel y Wegener, 1984). La composición química de las fibras depende de la fuente de la cual procedan, pero de una manera general se puede decir que se existe una parte mayoritaria que corresponde a la celulosa, entre un 40 y 50%, aunque algunas veces es superior como en el caso de los linters de algodón, entre un 10 y 30% de lignina y de 20 a 30% de hemicelulosas. Estas últimas sustancias que son heteropolímeros presentan una gran variedad en composición según las diferentes especies. El contenido de cenizas varía de una manera sustancial como en el caso de la madera cuyo contenido es inferior al 1% o en el caso de fibras naturales cuyo contenido normalmente es superior. En el caso de ciertas pajas de cereales como en el trigo y avena, existen porcentajes superiores al 3% y en el caso particular del arroz, el orden es del 14%. Otras fibras como la hierba elefante hay un contenido de cenizas importante (Stewart, *et al.*, 1997; Reguant y Rinaudo, 2000; Hon, 2000) (tabla 2.2).

Tabla 2.2. Composición química de algunas fibras naturales

Tipo de fibra	Celulosa (%)	Lignina (%)	Hemicelulosas (Pentosas) (%)	Cenizas (%)	Sílice (%)
Fibras de pajas					
Arroz	28-36	12-16	(23-28)	15-20	9-14
Trigo	29-35	16-21	27(26-32)	4.5-9	3-7
Avena	31-37	16-19	(27-38)	6-8	4-6.5
Centeno	33-35	16-19	(27-30)	2-5	0.5-4
Fibras de caña					
Azúcar	32-44	19-24	22(27-32)	1.5-5	0.7-3.5
Bambú	26-43	21-31	15(15-26)	1.7-5	0.7
Fibras de hierbas					
Esparto	33-38	17-19	(27-32)	6-8	--
Hierba elefante	22	23.9	(24)	6	--
Fibras de tallos					
	44.75	22.8	20(20)	3	2
Fibras peroliberianas					
Lino	43-47	21-23	16 (24-26)	5	--
Kenaf	31-39	15-19	19(22-23)	2-5	--
Yute	45-53	21-26	15(18-21)	0.5-2	--
Fibras de hojas					
Abacá	60.8	8.8	20(15-17)	1.1	--
Sisal	43-56	7-9	12(21-24)	0.6-1	--
Henequén	77.6	13.1	4-8		--
Fibras de granos					
Linters de algodón	80-85	--	(1-3)	0.8-2	--
Fibras de madera					

Fundamentos

Coníferas	40-45	26-34	(7-14)	<1	--
Frondosas	38-49	23-30	(19-26)	<1	--

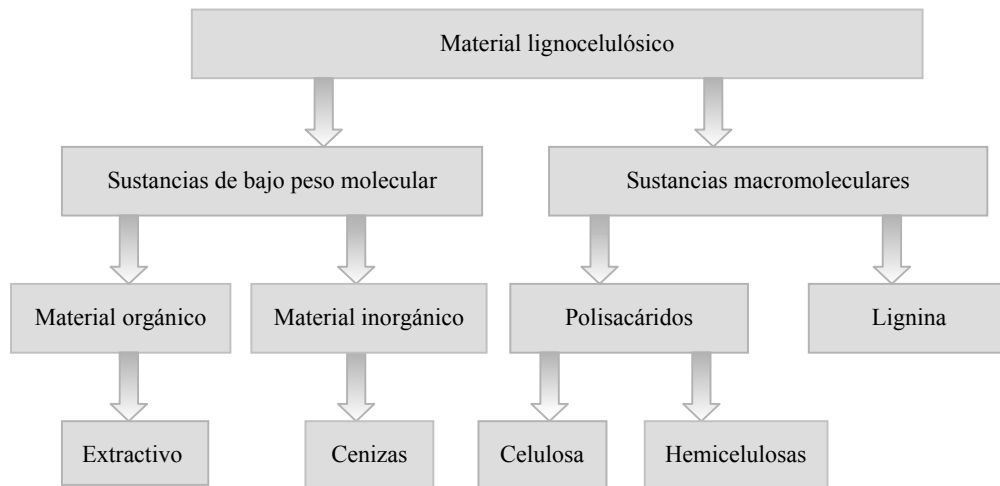


Figura 2.3 Esquema general de los componentes químicos de los materiales lignocelulósicos

Sustancias macromoleculares

De una manera más detallada se describen a continuación las sustancias macromoleculares que componen los materiales lignocelulósicos.

Celulosa

Es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos. Base estructural de las células vegetales, es la sustancia natural más importante, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico. Actualmente es la base de muchos productos de interés industrial (papel, fibras, aditivos, etc.)

La celulosa de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ es un homopolímero lineal constituido por unidades de β -glucosa unidas entre sí por enlaces 1-4. Estas moléculas se pueden hidrolizar con dificultad en medios catalizados por ácido. Entre las principales propiedades fisicoquímicas de la celulosa se encuentran el índice o grado de polimerización, la cristalinidad y la porosidad (Browning, 1967; Stone *et al.*, 1967; Sjöström, 1981; Fan *et al.*, 1982; Blanch *et al.*, 1983; Thonart *et al.*, 1983). La cadena de celulosa es alargada y las unidades de glucosa están dispuestas en un solo plano debido a la presencia del anillo glicosídico y a su conformación (Fengel y Wegener, 1984) (figura 2.4). La configuración más estable es en forma de silla con los grupos hidroxilos en posición ecuatorial. Los grupos OH que se encuentran en los dos extremos de la cadena muestran un comportamiento diferente. Mientras que el grupo OH del C1 que se encuentra a uno de los extremos es un grupo

aldehído y por tanto con propiedades reductoras, el grupo OH del grupo C4 que está situado al extremo opuesto de la cadena es un grupo hidroxil alcohol y en consecuencia no reductor.

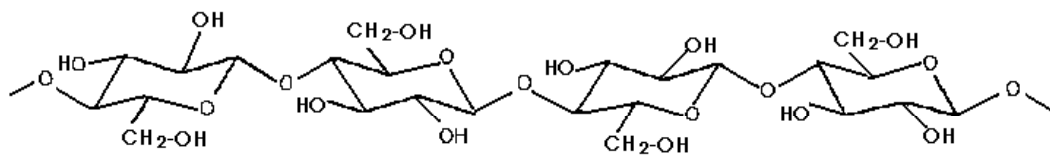


Figura 2.4 Estructura de la cadena de celulosa

Grado de Polimerización

El peso molecular medio de las cadenas de celulosa denominado también índice de polimerización DP (degree of polymerization) especifica el número de unidades de glucosa que constituyen la molécula lineal. Dependiendo del tipo de celulosa estudiada, este parámetro puede variar desde las 15000 unidades para algunas fibras de algodón hasta valores cercanos a 50 para ciertas celulosas microcristalinas.

Cristalinidad

Las cadenas lineales de celulosa se asocian en subunidades de aproximadamente 3x4nm, que a su vez se unen por enlaces de hidrógeno intermoleculares formando microfibrillas con un espesor aproximado a los 25nm. Estas microfibrillas se agrupan en haces mayores denominados fibrillas que representan las unidades básicas de las fibras de celulosa en la pared celular, figura 2.5.

Las fibrillas contienen secuencias alternadas de zonas con estructura cristalina y zonas amorfas. Los núcleos cristalinos denominados cristalitas, presentan una elevada resistencia química a las reacciones de hidrólisis por lo que éstas se desarrollan con diferente velocidad según sea la zona donde se produzca el ataque. Se conocen en la actualidad diferentes estructuras cristalinas adoptadas por la celulosa en función de los tratamientos que ha experimentado a lo largo de su aislamiento y purificación, así como en su proceso de derivación. Para caracterizar cuantitativamente la proporción de zonas cristalinas en una celulosa se utiliza el “índice de cristalinidad”, (Segal., *et al.*, 1959; Sarko, 1978).

Hemicelulosas o poliosas

Se engloban dentro de esta denominación el resto de los polisacáridos que se encuentran en los lignocelulósicos además de la celulosa. Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa están compuestas de diferentes azúcares formando cadenas más cortas y con ramificaciones. Los azúcares que forman las poliosas se pueden dividir en diferentes grupos

como las pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa), ácidos hexurónicos (ácidos glucorónico, metilglucorónico y galacturónico) y deoxihexosas (ramnosa y fucosa) (figura 2.6). la cadena principal de una poliosa puede consistir en una sola unidad (homopolímero) como por ejemplo los xilanos o en dos o más unidades (heteropolímero) como por ejemplo los glucomananos.

El contenido de hemicelulosas, tanto por cantidad como por variedad difiere mucho en función de las distintas especies, tanto si se trata de madera como de otros lignocelulósicos. En el caso de madera se puede apreciar una mayor cantidad de manosa y galactosa en las coníferas, mientras que la xilosa y los grupos acetil son más abundantes en las frondosas (Fengel y Wegener, 1984; Wenzl, 1970).

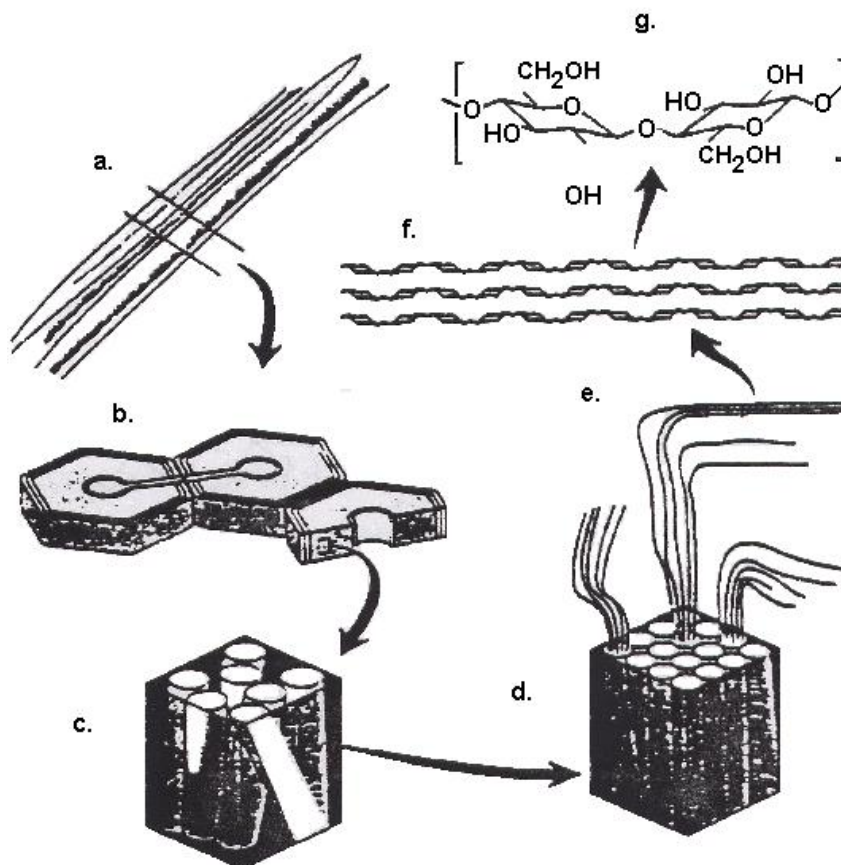


Figura 2.5 Estructura de la pared celular. a) Fibra vegetal; b) Sección de fibra mostrando las células; c) Fragmento de la pared secundaria donde aparecen las macrofibrillas de la celulosa y el espacio interfibrillar; d) Fragmento de la macrofibrilla donde se visualizan las microfibrillas celulósicas; e) cadenas individuales de celulosa; f) Fragmentos de la cadena celulósica y g) unidad repetitiva de celobiosa.

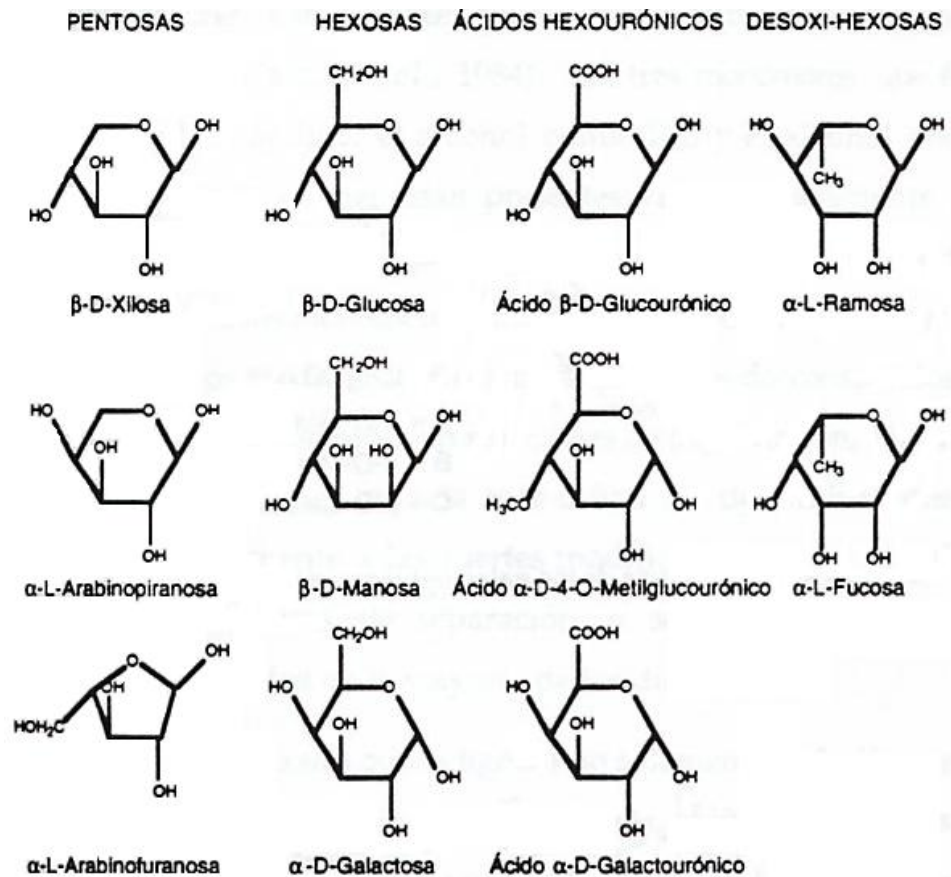


Figura 2.6. Monómeros precursores de las hemicelulosas (Fengel y Wegener, 1984).

Lignina

Después de la celulosa es el polímero más abundante en el mundo vegetal y su función es asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos además de actuar como elemento aglomerante de las fibras. Es un componente característico de las plantas superiores (gimnospermas y angiospermas), aparecen típicamente en los tejidos vasculares, especializados en el transporte de líquido y en dar resistencia mecánica (Fengel y Wegener, 1984). Químicamente la lignina es un polímero tridimensional amorfo constituido a partir de unidades fenilpropano que se unen entre sí por enlaces tipo alquil-aril-éter o

carbono-carbono (Fiechter, 1983; García, *et al.*, 1984). La estructura y composición, así como su contenido relativo en el lignocelulósico, dependen de las diferentes especies. Así las coníferas presentan generalmente un contenido más elevado en lignina que las frondosas. Además las ligninas provenientes de los dos tipos de material presentan también algunas diferencias estructurales. El peso molecular de la lignina es más difícil de determinar que el de la celulosa debido principalmente a las fuertes modificaciones que experimenta su estructura en los tratamientos de separación, a su baja solubilidad y a la tendencia a formar agregados en la mayoría de los disolventes (Fengel y Wegener, 1984; Hon y Shiraiishi, 1991; Tarchevsky y Marchenko, 1991)

Desde el punto de vista de la morfología de la pared celular, la lignina es una sustancia amorfa de estructura muy variable localizada en la lámina mediana y en la pared secundaria. La asociación entre la lignina y los polisacáridos es la que determina la rigidez y la resistencia estructural del material. Durante el desarrollo de las células se incorpora como el último componente de la pared celular, interpenetrando las fibrillas y en consecuencia reforzando la pared celular. Sin embargo, la lignina no se encuentra únicamente depositada sobre las fibras celulósicas sino que también existen enlaces covalentes entre la lignina y los carbohidratos como es el caso de la galactosa, la arabinosa o el ácido 4-O-metilglucurónico mecánica (Fengel y Wegener, 1984; Glasser, 1990).

Sustancias de bajo peso molecular

Estos componentes se encuentran proporcionalmente en menor cantidad pero tienen gran influencia en las propiedades y procesamiento de los lignocelulósicos. Protegen a la madera de los insectos, inhiben el blanqueo de las pastas de celulosa y son responsables del dar olor, color y gusto a la madera. Pertenecen a diferentes clases de compuestos químicos pero simplificando se pueden dividir en dos tipos.

Extractivos

Son los componentes orgánicos de bajo peso molecular. Se llaman así porque se pueden extraer de la madera por lavado con agua o con solventes orgánicos. Se incluyen dentro de este grupo carbohidratos de bajo peso molecular, terpenos, ácidos alifáticos y aromáticos, alcoholes, flavonoides, lignanos, taninos, alcaloides, ligninas solubles, ceras, etc. Sus funciones en la célula vegetal son de protección exterior y reserva de nutrientes (Coppen, 1993).

Cenizas

Son las sustancias inorgánicas que se pueden determinar por incineración del material entre 575 y 850°C. Fundamentalmente son las sales inorgánicas de calcio, potasio y magnesio, así como sílice en las maderas tropicales. Forman carbonatos, fosfatos, oxalatos y silicatos (Fengel y Wegener, 1984; Anglés *et al.*, 1997).

2. OBTENCION DE CELULOSA

2.1 Procesos de fabricación de pasta de celulosa

La separación de la lignina del resto de carbohidratos de la madera es esencial en la fabricación de pulpas celulósicas que se utilizan posteriormente para la producción de papel o de derivados (Casey, 1990; Rydholm, 1995; Wenzl, 1970; Cartagena 1996). Los procesos de fabricación de pasta de celulosa que se emplean habitualmente y que en consecuencia son objetivo de estudios más exhaustivos son los procesos para la fabricación de pastas papeleras y sus respectivos blanqueos. En el caso de aislamiento y purificación de pastas de disolución estos procesos se deben modificar las condiciones de operación en función de las especificaciones de la celulosa final que se desea obtener (DP, cenizas, y lignina, hemicelulosas residuales) (Casey, 1990; Kokurek *et al.*, 1989; Abdul-Karim *et al.*, 1994; Hinck *et al.*, 1995). La deslignificación se lleva a cabo por solubilización de la lignina y separación de las fibras. A gran escala no puede llevarse a cabo con facilidad mediante la utilización de disolventes orgánicos a pesar de que se pueden obtener buenos rendimientos, por lo que los procesos comerciales de deslignificación se basan en procedimientos que inducen a la lignina a hacerse soluble en medios acuosos. Y debido a que la lignina no es soluble en agua, estos procesos de delignificación, emplean en su mayoría ácidos o álcalis que incrementan las propiedades hidrofílicas de estos componentes.

El proceso de pulpeo u obtención de una suspensión de fibras en agua, consta de varias fases (Singh, 1979; Fengel y Wegener, 1984; García-Hortal *et al.*, 1984; Vian, 1996):

- Preparación de la materia prima: son operaciones tales como el lavado de troncos, corte, descortezado y astillado que facilitan el tratamiento posterior.
- Obtención de la pasta: se realizan de diversas formas (métodos químicos, mecánicos y químico-mecánicos), según la calidad que se desea obtener.
- Lavado: se realiza para eliminar las sustancias disueltas que acompañan la pasta.
- Depuración y acondicionamiento: las fibras se tratan para dejarlas sin sustancias extrañas y con un tamaño y espesor adecuado para procesos posteriores.
- Blanqueo: consiste en la eliminación de la lignina y componentes coloreados de la pasta.

Pastas mecánicas

El tratamiento mecánico tiene como finalidad la disgregación y separación física de las fibras. Las pasta así obtenidas tienen una coloración muy intensa y para atenuarla, se blanquean con reactivos químicos de tipo oxidante, generalmente agua de cloro.

Esta operación da como resultado pastas bastante claras aptas para la laminación de papel prensa o cartones que son sus aplicaciones más corrientes. Los papales obtenidos con estas pastas tienen el inconveniente de que acentúan su tono amarillento con el paso del tiempo. Sin embargo, la blancura y resistencia pueden aumentarse mezclándolos con fibras procedentes de pulpeo químico. Los cartones por el contrario, deben a la presencia de las impurezas buena parte de su resistencia mecánica.

El empleo de madera de frondosas en los tratamientos mecánicos proporciona directamente pastas relativamente blancas pero poco resistentes. La fabricación de pastas mecánicas ofrece la ventaja de no consumir vapor ya que no es preciso calentar, además da como resultado rendimientos elevados (90-95%) (Carrasco, 1988).

Pastas químicas

En el pulpeo o cocción química, la deslignificación se lleva a cabo con la ayuda de agentes químicos ácidos o básicos, en digestores o reactores a altas presiones y temperaturas.

Las ligninas y las hemicelulosas se pierden, por lo que los rendimientos no pasan de entre 40 y 60%. Por otra parte, las fibras se blanquean mejor y son más resistentes y de mayor calidad. Los métodos químicos se dividen en ácidos o alcalinos dependiendo del pH del reactivo. Los primeros son procesos más fuertes donde la separación de la celulosa es mejor y se pueden aplicar para fines químicos y para obtener papeles de buena calidad. Tienen el inconveniente de no poder emplear maderas resinosas, pues a pH bajos los fenoles y ácidos de las resinas se condensan con la lignina formando complejos insolubles y coloreados que manchan la pasta. Por el contrario, en los métodos alcalinos, esas sustancias se eliminan en las leñías residuales en forma de sales o fenolatos solubles.

Entre los procesos químicos más importantes tenemos:

Proceso Kraft o al sulfato

Es el proceso de fabricación de pasta de papel más extendido e importante, actualmente más de la mitad de la producción mundial de pasta se fabrica mediante este método (Wenzl, 1970; Fengel y Wegener, 1984; Bryce, 1990). Este procedimiento deriva del proceso a la sosa, sus rendimientos varían entre un 40 y 60% y ventajosamente requiere tiempos de cocción bajos además de ser poco selectivos en cuanto a la madera utilizada ya que se pueden emplear tanto leñosas como maderas blandas con contenidos importantes residuales.

El agente químico de pulpeo es una mezcla de NaOH y Na₂S. La resistencia de la pasta "Kraft", del alemán resistencia es la característica principal de la cual deriva su nombre. El sulfuro acelera la reacción y se forma por la reducción de sulfato de sodio adicionando por sustitución el álcali perdido durante el proceso. (Montané *et al.*, 1984;

Clayton *et al.*, 1989; Bryce, 1990a) Normalmente los digestores operan en discontinuo a temperaturas de 160 a 180°C con tiempos de residencia entre 4 y 6 horas. También se encuentran digestores en continuo que operan entre 190 y 200°C con tiempos de cocción de 15 a 30 min. (Kortelainen, *et al.*, 1985). Actualmente, se busca reducir las altas emisiones de compuestos azufrados generadas en las fábricas de pastas, así como las de SO_x de los gases de combustión y de compuestos que contienen azufre reducido (RS) que tienen sus orígenes en distintas etapas de fabricación de la pasta, (Fagerström, 1993).

Proceso a la sosa

Es el más antiguo y el más simple de los procesos químicos y continua utilizándose a escala reducida. Produce fibras cortas y fácilmente blanqueables pero abundantes en pentosas. También se emplea el método a la sosa tradicional en especies fácilmente delignificables como en el caso de las pajas de cereales, (Kokurek, *et al.*, 1989; Kulkarni, 1989a; Jiménez, *et al.*, 1993)

Proceso Sosa-AQ

Es un proceso reciente propuesto por Holton, (1977a) que deriva del proceso a la sosa en el cual se añade un catalizador, la antraquinona (AQ). Este aditivo presenta dos efectos fundamentales como son: la aceleración del proceso de delignificación alcalino y la estabilización de los carbohidratos, mejorando además los rendimientos respecto al proceso Kraft o sosa convencional en las mismas condiciones de operación. Las condiciones del proceso en cuanto a temperatura y tiempos de reacción, se encuentran típicamente en el mismo rango que el proceso Kraft. La antraquinona también se adiciona en ocasiones para mejorar el proceso Kraft (Stugeof, *et al.*, 1994) o en otras variantes como en el caso del proceso sosa-AQ-peróxido (Lanchenal, *et al.*, 1980). En cualquier caso, el uso de este catalizador se limita tan sólo a un 0.1% en base al lignocelulósico seco, que es el máximo nivel aceptado que la US Food and Drug Administration ha fijado para la producción de papel de uso alimenticio.

Delignificación con antraquinona

Otras quinonas han demostrado también un comportamiento positivo respecto a la mejora de la velocidad de delignificación y su rendimiento. Donnini *et al.*, trabajaron con 300 aditivos para el pulpeo alcalino (Donnini, *et al.*, 1983), mientras que algunos muestran efectos iguales o mejores que la AQ, la mejor relación costo/utilidad de la AQ hace que ésta sea la única dentro de la familia de productos que haya adquirido una aceptación comercial (Holton, 1977b; Ringley, 1986; Vanderhoek y Nelson, 1986; Devic y Schirmann, 1988; Suganuma, 1998; Dimmel, *et al.*, 1999).

En los últimos años, la delignificación prolongada ha sido una de las aplicaciones más populares de la AQ en lugares como América del Norte donde se produce la mayor

cantidad de pasta a escala mundial o el Japón, con numerosos proyectos o plantas ya en funcionamiento. De esta manera se pueden producir pastas con bajo contenido de lignina sin una reducción en el rendimiento o una degradación de las propiedades de la fibra, además contribuyendo a reducir la contaminación (Blain, 1993).

Las dos propiedades principales que definen la antraquinona son su capacidad de aceleración de la delignificación alcalina y de estabilización de los carbohidratos con la preservación del rendimiento (Corchaux, *et al.*, 1996a; 1996b).

La antraquinona además tiene atributos clave para conseguir ser un catalizador redox apropiado para las reacciones que se producen durante el proceso de cocción. Es estable a altas temperaturas (punto de fusión 282-285°C) y en presencia de una fuerte carga de álcali caliente. La antraquinona es inocua y no tiene ningún efecto medioambiental adverso. Además tiene un costo relativamente bajo. Por estas razones la AQ ha tenido éxito como agente delignificador.

Unas de las mayores ventajas medioambientales de la utilización de la AQ son: la disminución de la contaminación atmosférica a través de la reducción de la sulfidez o la eliminación total del azufre, y la reducción de la contaminación de las aguas de los efluentes de las plantas de blanqueo a causa de la delignificación prolongada que disminuye el número de kappa de la pasta a blanquear.

Además de los procesos NaOH/AQ y kraft/AQ, tres procesos no convencionales se emplean habitualmente o bien se encuentran en fase piloto. Estos son combinaciones de la AQ con iones sulfito o bisulfito, AQ en el proceso con polisulfuro y combinaciones de AQ con metanol.

La solubilización de la AQ se debe por la reducción electroquímica. Los electrones que provienen de los grupos aldehídos que se encuentran en las terminaciones de los polisacáridos de la fibra se transfieren a la molécula de AQ. La pérdida de electrones de los grupos aldehídos los convierte a estos en grupos carboxílicos. Esta transformación estabiliza los polisacáridos evitando la pérdida de rendimiento en el proceso conocida en inglés con el nombre de *peeling*. Este fenómeno consiste en la repetida depolimerización y degradación de los azúcares externos de las cadenas de polisacáridos. Dado que los polisacáridos son los constituyentes de la celulosa y hemicelulosa, la supresión del *peeling* durante la delignificación con antraquinona produce un incremento en el rendimiento preservando la integridad química de las fibras. Debido a la transferencia de electrones, la AQ pasa a la forma reducida, convirtiéndose probablemente en antrahidroantraquinona (AHQ). La AQ puede ser marginalmente solubilizada bajo las severas condiciones de delignificación, puede ser reducida por azúcares reductores desprendidos de la madera, o bien puede convertirse en ambas cosas. En cualquier caso, la AQ entra en contacto con las especies reductoras permitiendo que participen en la reacción redox.

El mecanismo general aceptado por la aceleración de la delignificación con AQ implica el ataque de la AHQ a las estructuras transitorias y reactivas de la lignina (Landucci, 1980). La transferencia de electrones de la AHQ a la estructura de la lignina provoca la

fragmentación de esta. En el proceso, se regenera la AQ a su forma oxidada. La naturaleza cíclica de este proceso sugiere que la misma molécula de AQ ocasiona la aceleración de la delignificación y estabilización de los polisacáridos. Esta teoría generalmente aceptada explica por qué una cantidad tan pequeña de AQ puede tener un efecto tan grande. La evidencia sugiere que la AQ puede oxidar también algunas partes de la lignina y por otro lado la AHQ puede reducir parte de los polisacáridos. Los mecanismos mencionados indican que la AQ ha de estar presente desde el inicio en la operación de delignificación para poder conseguir un efecto máximo. Los polisacáridos degradados antes de que la AQ los pueda estabilizar no se pueden recuperar. Las reacciones alternativas a los intermedios de reacción de la lignina provocan una pérdida en la probabilidad que se puede romper sus enlaces y promover la delignificación dado que hay un número limitado de puntos débiles en la lignina original.

La AQ no permanece siempre en el licor, se combina irreversiblemente con las partes reactivas de la estructura de la lignina. Los derivados electroquímicamente reducidos de la AQ que se forman en los licores pueden ser especies involucradas en las reacciones mencionadas de la misma manera que lo hacen la AQ y la AHQ como tales, (Gourang *et al.*, 1979). Al final de la cocción, la mayoría de la AQ permanece en el licor negro, casi toda se combina con la lignina en solución. Entre 10 y 25% de la AQ residual tiene efecto catalítico cuando una porción del licor negro agotado se recicla a la siguiente cocción en discontinuo, (Goel *et al.*, 1980). Una menor proporción permanece en las fibras de la pulpa, ya sea combinada con la lignina residual de las fibras o como AQ original. El blanqueo posterior elimina generalmente toda la AQ residual hasta niveles no detectables (Currah, 1979).

Procesos al sulfito ácido

Estos sistemas se fundamentan en una deslignificación con sulfitos y bisulfitos constituyendo el segundo grupo de los procesos papeleros químicos. El método al sulfito actualmente ha sido relegado en parte por el proceso kraft (Bryce, 1990b).

El licor de cocción es una disolución de ácido sulfuroso (H_2SO_3) y bisulfito de calcio ($Ca(HSO_3)_2$), que se prepara disolviendo dióxido de azufre en agua y haciéndola reaccionar con $CaCO_3$. Los digestores pueden ser continuos o batch, operando a temperaturas comprendidas entre los 125 y 180°C según la aplicación que se quiera dar al producto final (papel, cartón, etc.), dando como resultado pastas con rendimientos entre el 40 y 60%.

En estos procesos también se degradan los carbohidratos por separación hidrolítica de los enlace glicosídicos. Esto provoca un descenso del grado de polimerización aún mayor que en los procesos kraft y por lo tanto una menor resistencia de la pulpa resultante. Por el contrario estas pastas son más fáciles de blanquear aunque la recuperación de las lejías residuales es muy cara. Se han desarrollado otros métodos como el proceso sulfito alcalino o el sulfito en múltiples etapas, cuyos usos han ido decayendo a favor de los procesos alcalinos.

Otros procesos de delignificación

Proceso IRSP (Impregnation rapid steam pulping process)

Se basa en dos estudios realizados en la década de 1960 por Kleitner (1964) y Munk, et al., (1964) en el pulpeo kraft con vapor a escala de planta piloto. Este método incluye la impregnación de astillas de madera con licor de impregnación a bajas presiones, posterior drenaje del licor y calentamiento rápido de las astillas impregnadas con vapor saturado entre 175 y 185°C. El proceso ofrecía las siguientes ventajas sobre el proceso convencional kraft: Coccido uniforme de las astillas, reducción del tiempo total de pulpeo hasta 30-40min y reducción del consumo de álcali hasta 65-75% del consumo de un digestor convencional. Posteriormente se desarrolló el proceso *S-pulping* (Kotka y Vit, 1987; Kotka, 1989; Kotka y Ahmed, 1993), el cual se empleaban soluciones de NaOH/Na₂SO₃ para impregnar durante largos tiempo (24h) a 60°C y cocciones a 180-190°C en cortos períodos (4min), seguida de una desfibración por descompresión súbita. Con este proceso se obtuvieron altos rendimientos de pasta de celulosa, típicamente entre 80 y 95%,

Recientemente, Montané et al., (1996) desarrollaron el proceso IRSP utilizándolo en paja de trigo. Este proceso difiere del *S-pulping* en la naturaleza del licor de impregnación utilizando generalmente soluciones de NaOH, el uso de presiones moderadas y tiempos cortos durante la impregnación.

Procesos de delignificación prolongada (Extended delignification)

Se han introducido en los últimos años como una modificación del proceso kraft para obtener pulpas con un contenido menor de lignina residual. Entre los más extendidos se encuentran los siguientes (Kinstrey, 1983; Malinen, 1983; McLeod, 1993):

Proceso Kamyr's MCC® (modified continuous cooking)

Fue desarrollado por el Swedish Forest Products Research laboratory (STFI) y el Royal Institute of Technology de Estocolmo en 1983 con la puesta en marcha de un digestor en continuo en Varkaus, Finlandia. Este proceso incorpora múltiples adiciones de licor blanco (lejías) para mantener un contenido constante de álcali durante toda la cocción. Las características más destacables de este método son la reducción de la concentración efectiva de álcali al inicio de la etapa de impregnación y la reducción de la concentración de lignina al final de la cocción (Kortelainen y Backlund, 1985).

Proceso EMCC® (Extended modified continuous cooking)

Se trata de una versión corregida del proceso anterior. En este caso el 75% del licor blanco (solución de reactivos original) se agrega en la zona de cocción primaria mientras que

el 25% restante se adiciona en el licor de lavado a cola del digestor por cocción en contracorriente (McLeod, 1993).

Proceso Sunds's Super Batch®

Se trata de un proceso de un digestor discontinuo que incluye una sucesión de desplazamientos de licor, inicialmente negros (solución de lignina y reactivos residuales) y a continuación licor blanco o una mezcla de licor blanco y negro. Los desplazamientos de licor se producen desde el fondo en sentido ascendente (McLeod, 1993; Kovasin, *et al.*, 1993).

Proceso Beloit's RDH® (Rapid displacement heating)

El digestor tiene la misma concepción que el proceso anterior, se adiciona antraquinona que favorece el incremento de la velocidad de delignificación, el rendimiento en pasta y selectividad (McLeod, 1993; Pu, *et al.*, 1993; Sezgi, *et al.*, 1992).

Proceso Voest-Alpine's EnerBatch®

En un proceso similar en concepto a los anteriores, el desplazamiento se realiza en sentido descendente (McLeod, 1993).

Delignificación con oxígeno

Clásicamente existen dos variantes (Loras, 1990; Fengel y Wegener, 1984):

Proceso sosa-oxígeno en dos etapas

Consiste en una etapa inicial de cocción a la sosa que se interrumpe con un contenido relativamente alto de lignina, antes de alcanzar el punto de desfibrado y que se haya producido una degradación notable de la celulosa. A continuación se separan las fibras mecánicamente y se continua la delignificación con oxígeno en medio alcalino, empleando las técnicas aplicables al blanqueo con oxígeno. La calidad y el rendimiento de la pulpa dependen fundamentalmente del punto en que se da por terminada la primera etapa de cocción a la sosa. El rendimiento máximo se alcanza cuando el rendimiento de la primera etapa es muy alto, típicamente en un rango entre un 60 y 65%.

Proceso sosa-oxígeno en una sola etapa

La delignificación se realiza en soluciones ligeramente alcalinas (pH 7-9) con hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na₂CO₃) o bicarbonato (NaHCO₃), también en presencia de peróxido de hidrógeno a temperaturas entre 140 y 150°C y altas presiones de oxígeno entre 20 y 40 bares. La cocción a presión se realiza a baja consistencia para

mantener la temperatura. Para poder conseguir una buena penetración del oxígeno es necesario que las astillas de madera no superen 1.5mm.

Procesos solvóticos

Se basan en la utilización de solventes orgánicos en su mayoría que funcionan como agentes de cocción (Kinstrey, 1993; Stockburger, 1993; McDonough, 1993; Jiménez, y Maestre, 1997). Los más extendidos son los que utilizan alcoholes mezclados en ocasiones con otros agentes de cocción. En la actualidad los procesos más destacados gracias a su éxito comercial son:

Proceso ASAM® (Alkaline sulfite-anthraquinone-methanol)

Este proceso fue desarrollado por Patt y Kordsachia en la Universidad de Hamburgo y opera desde 1990. Emplea como reactivos el hidróxido de sodio (NaOH) y el carbonato de sodio (Na₂CO₃), sulfito de sodio (Na₂SO₃), metanol (CH₃OH) y una pequeña cantidad catalítica de anthraquinona. Permite obtener celulosas con características de resistencia comparables a las del proceso al sulfato y con grados de blancura similares a los del sulfito. Las numerosas pruebas de preparación de pasta de papel llevadas a cabo durante muchos años con una gran variedad de maderas frondosas y coníferas dieron resultados satisfactorios y además confirmaron la aptitud del proceso ASAM para el blanqueo sin la utilización de cloro, (Depto. Técnico de Kraftanlagen, Heidelberg, 1991).

Según algunos autores, este proceso no se considera un proceso típicamente solvótico dado que los reactivos inorgánicos son los principales responsables de la delignificación. El metanol y la antraquinona actúan nada más como aditivos. Este proceso se considera una modificación del proceso al sulfito alcalino (Black, 1991; Patt., *et al.*, 1991).

Proceso Organocell ®

Desarrollado por Organocell Thyssen GmbH, Alemania, opera desde 1987 (Young, 1992). Emplea hidróxido de sodio, metanol (en un rango de 25-30%) y cantidades catalíticas de antraquinona como reactivos de cocción (Schroeter, 1991). Inicialmente diseñado como un proceso con dos etapas, actualmente se ha reducido a una sola etapa de operación.

Proceso Alcell®

Desarrollado por Repap Enterprises, Inc. Montreal, emplea una mezcla de agua y etanol (CH₃CH₂OH) como medio de cocción a 180-200°C (Alcell, 1991; Pye, *et al.*, 1991; Williamson, 1987). Opera desde 1989 y se le ha denominado método de pulpeo petroquímico, “petrochemical pulping”, porque combina la tecnología de procesos de la

industria química con métodos tradicionales de la industria de la fabricación de pasta de celulosa.

Proceso Acetocell®

Utiliza como reactivo principal el ácido acético y ácido clorhídrico o sulfúrico como catalizador, se han realizado pruebas tanto en plantas anuales como en coníferas y frondosas. (Benar, y Schuchardt, 1994; Vázquez, *et al.*, 1995; Jiménez y Maestre, 1997).

Proceso Milox ®

Utiliza como reactivo principal el ácido peroxifórmico formado a partir de la reacción del ácido fórmico y el peróxido de hidrógeno. Deriva de otros procesos anteriores donde se utiliza el ácido fórmico (Sundquist, 1996).

Estos últimos procesos además del sosa-AQ han cobrado importancia debido a las presiones medioambientales que obligan a la reducción de las emisiones de azufre y de los contaminantes clorados en los efluentes de blanqueo. Además de que permiten construir plantas de producción más pequeñas que sean igualmente rentables.

Pastas de fraccionamiento

Los procesos de separación de las distintas fracciones que constituyen los lignocelulósicos parten de la dificultad que representa el aislamiento de cada una de estas fracciones sin alterar apreciablemente las otras. En los años 80 se introduce el concepto de fraccionamiento con la intención de solucionar la ambigüedad de la noción que se tenía sobre la separación de los componentes (Chornet *et al.*, 1987).

El objetivo principal del fraccionamiento es la separación y recuperación máximas de los constituyentes del material lignocelulósico, preservando al máximo sus propiedades para conseguir una utilización industrial independiente de cada una de las fracciones poliméricas. Para lograr este objetivo se pueden combinar unas condiciones de pretratamiento adecuadas con un tratamiento fisicoquímico posterior. El fraccionamiento para la fabricación de celulosa que básicamente incluye el pretratamiento y la delignificación, está orientado a la eliminación de la mayor parte de la lignina y la fracción de las hemicelulosas.

Pretratamientos fisicoquímicos

En los tratamientos fisicoquímicos se combina la acción hidrolítica de radicales ácidos con procesos de descompresión brusca que provocan la rotura de la estructura del lignocelulósico. Destacan los procesos de *steam-explosion* y el proceso AFEX.

Procesos steam-explosion o de explosión al vapor (TM-V Termomecánicos con inyección de vapor)

Operan con vapor de agua a altas presiones (30-40 kgcm⁻²) y temperaturas (160-260°C) durante un periodo de tiempo que no suele ser superior a algunos minutos. Al final del proceso se produce una descompresión súbita del material que provoca el resquebrajamiento de las estructuras lignocelulósicas por la expansión repentina que experimenta el vapor de agua condensado en el interior de los poros del substrato (Yamashiki *et al.*, 1990 a y b). A pesar de este proceso de disgregación y desfibramiento, la explosión de vapor parece no afectar la estructura cristalina o al peso molecular de la celulosa (Marchessault, 1993). Los procesos que incluyen explosión con vapor han sido citados por numerosos investigadores como tratamientos eficaces para aumentar la digestibilidad de los materiales lignocelulósicos en la alimentación animal además de favorecer la hidrólisis enzimática de estos lignocelulósicos por efecto el que producen sobre las uniones celulosa-lignina (Focher, *et al.*, 1991). Por otro lado, la inyección directa de vapor así como la posterior descompresión súbita permiten un calentamiento y enfriamiento casi instantáneos del medio de reacción, evitándose de este modo los tiempos excesivamente largos que otros procesos necesitan para alcanzar el sistema estacionario. Con ello, se favorece la recuperación de las hemicelulosas al no haber tiempo suficiente para que se produzcan reacciones de degradación (Brennan, *et al.*, 1997; Abatzoglou, *et al.*, 1990).

Del líquido que resulta al final del proceso, después de la descompresión se recogen los azúcares y fracciones despolimerizadas durante el tratamiento (Wong, 1986; Croon, *et al.*, 1987; Focher, *et al.*, 1991). Algunos lignocelulósicos, especialmente las coníferas requieren la adición de pequeñas cantidades de catalizador para incrementar la eficacia del proceso. El más utilizado en los sistemas TM-V es el SO₂ que actúa acidificando el medio, aunque también se incorpora una pequeña parte a la lignina formando lignosulfonatos (Clark, *et al.*, 1987, 1989; Wayman, *et al.*, 1984, 1986; Carrasco, *et al.*, 1992). El ácido sulfúrico se puede igualmente utilizar como catalizador impregnando las astillas del material antes del tratamiento con vapor (Mackie, *et al.*, 1985). A escala industrial se encuentran procesos discontinuos del tipo Masonite, figura 2.7 (Mason, 1929) y reactores en continuo como el proceso STAKE, donde el material lignocelulósico se alimenta con la ayuda de un anillo coaxial y de un pistón (Heitz, *et al.*, 1991).

Procesos TM-AV (termomecánicos con inyección de vapor en fase acuosa)

Son equivalentes a los procesos TM-V. El conjunto de reacciones químicas experimentadas por el substrato lignocelulósico a lo largo del tratamiento es el mismo, modificándose fuertemente la estructura física del substrato por aplicación del efecto de la descompresión. En este caso, sin embargo, el material se prepara en suspensiones acuosas de consistencia media en las que el tamaño de partícula resulta inferior a 1mm. De esta manera, se evitan problemas difusionales hacia el interior de los sólidos como ocurre en el proceso TM-V. Además, los tratamientos resultan más cortos con lo que disminuyen notablemente las reacciones de degradación y de recombinación de los productos solubilizados (Koeberle, *et al.*, 1984; Abatzoglou, *et al.*, 1986; Carrasco, *et al.*, 1986; Rubio, *et al.*, 1986; Focher, 1991;

Salvadó, *et al.*, 1991; Montané, *et al.*, 1993). Por el contrario se consume una gran cantidad de agua para desplazar el sólido a lo largo del reactor, incrementando consecuentemente el gasto de vapor así como el gasto energético a causa del proceso de molienda (Cadoche *et al.*, 1989; Montané, 1992). A su vez, también se han de tener en cuenta los problemas ocasionados por el transporte de sólidos en suspensión a través de las bombas de impulsión.

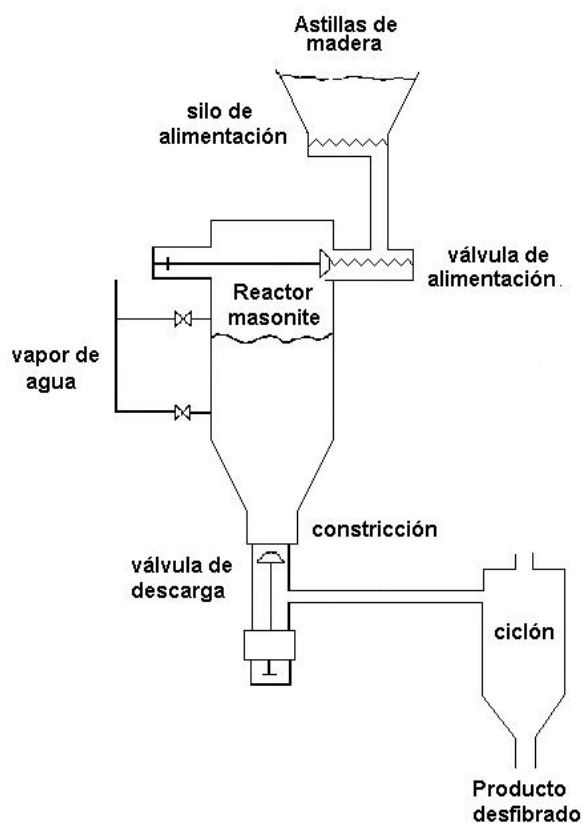


Figura 2.7 Esquema del proceso Masonite (discontinuo)

En estos procesos se puede adicionar directamente sobre la suspensión ácidos minerales como el sulfúrico o álcalis como la sosa, sin necesidad de realizar impregnaciones previas del sólido. Estos sistemas están basados en reactores tubulares que operan en continuo. La suspensión se calienta a la temperatura deseada por inyección de vapor de agua saturado, expansionándose después a través de una placa de orificio. Por otra parte, el hecho de trabajar directamente sobre la suspensión acuosa permite recuperar con más facilidad las fracciones degradadas de los materiales pretratados. Además, el efecto mecánico de la descompresión súbita se puede incrementar con la colocación de dispositivos especiales que generan esfuerzos cortantes elevados sobre la suspensión acuosa, mejorando así el desfibramiento del material, (Chornet *et al.*, 1985.)

Procesos TM-S (termomecánicos en fase orgánica)

Esta basado en un proceso termomecánico con incorporación de una descompresión súbita, similar a las dos descritas anteriormente, aunque en este caso las suspensiones se llevan a cabo con disolventes orgánicos. El efecto conseguido consiste en la disolución conjunta de la lignina y de las hemicelulosas permaneciendo insoluble una fracción sólida rica en celulosa. Los rendimientos del fraccionamiento son buenos pero el método presenta inconvenientes como son: la recuperación de los disolventes además de la separación entre sí de las dos fracciones resultantes (Chum, *et al.*, 1988 y 1990).

Procesos AFEX (Ammonia Freeze Explosion)

Este método consiste en someter el material que ha sido impregnado previamente con amoníaco a una presión elevada (40kgcm^{-2}) con temperaturas moderadas (hasta 175°C) para después despresurizarlo súbitamente. El procedimiento se basa en la acción que el efecto de la descompresión brusca produce sobre las estructuras tisulares ayudando además por el amoníaco, que a altas presiones de operación está solidificado actuando por lo tanto modo de cuña. Ha sido utilizado a nivel experimental para la producción de alimento para el ganado, porque a semejanza del tratamiento de steam-explosion, aumenta la digestibilidad de los materiales tratados aportando además una fuente de nitrógeno como el amoníaco que en las concentraciones utilizadas es tolerado por los rumiantes (Holtzapple *et al.*, 1991).

Delignificación

La delignificación de fibras pretratadas se puede llevar a cabo mediante los procesos de fabricación de pasta de celulosa anteriormente mencionados. Sin embargo, las condiciones de pulpeo deben ser menos severas, de lo contrario, las pastas resultantes serían de muy baja viscosidad y con malas propiedades físicas para la fabricación de papel.

Características de las pastas

Después de un tratamiento de fraccionamiento, la celulosa queda como residuo sólido con contenidos de lignina muy bajos. El rendimiento de la celulosa recuperada como sólido es similar al 100%. Las características de la celulosa producida (grado de polimerización, índice de cristalinidad, etc.) están íntimamente relacionadas con la severidad del tratamiento empleado.

Las hemicelulosas se despolimerizan y se separan en forma de monosacáridos y oligosacáridos solubles en fase acuosa. Los rendimientos de hemicelulosas solubilizadas varían entre 60 y 80%, conjuntamente con las hemicelulosas se recupera entre un 10 y un 15% de la lignina, por lo que los porcentajes de estas fracciones son muy bajo en la celulosa resultante.

La celulosa producida por tratamientos termomecánicos, TM-V y TM-AV, presenta en general una cristalinidad mayor y un grado de polimerización substancialmente inferior que el producto de partida. La estructura del material se ve fuertemente alterado por el tratamiento y la celulosa presenta una desfibración elevada, fibras cortas y un porcentaje considerable de fibras rotas. Estas características hacen que su utilización empleada en la fabricación de pastas papeleras sea muy difícil. Sin embargo, la celulosa puede utilizarse para fabricar celulosas regeneradas, algunos derivados celulósicos y/o celulosa microcristalina que utilicen como base de partida celulosa de bajo peso molecular.

2.2 Procesos de Blanqueo

En el proceso de blanqueo se trata químicamente la pasta de celulosa para eliminar la lignina residual que resta después del proceso de cocción o fabricación de la pasta (Singh, 1979; García-Hortal *et al.*, 1984; Kokurek, *et al.*, 1989; Reeve, 1989). Los componentes coloreados de la lignina son degradados y disueltos y/o decolorados. Todo el material coloreado, en el caso de pastas químicas no puede ser eliminado en una sola etapa, se trata por tanto de un procedimiento multietapas. En este proceso se emplean dos tipos de reactivos: *oxidantes* que se emplean para degradar y decolorar la lignina; y el *álcali* que se emplea para degradar la lignina para hidrolizar y para facilitar su disolución posterior. La extracción con álcali puede ser utilizada también para eliminar hemicelulosas si el objetivo es hacer pastas de disolución (Hinck *et al.*, 1985). Tradicionalmente, los reactivos se escogen por su economía y selectividad, así como su capacidad para el blanqueo de partícula (particle bleaching). En la actualidad, a causa de la imposición de límites estrictos en la emisión total de compuestos clorados orgánicos (TOCl: Total Organic Chlorides), de haluros orgánicos absorbibles y dioxinas en los efluentes de las plantas de blanqueo, se están imponiendo cada vez más las secuencias de blanqueo que eliminan parcialmente (ECF: elemental-chlorine free) o total (TCF: Totally Chlorine Free) el uso de compuestos clorados (Kinstrey, 1993).

Los principales reactivos de blanqueo comerciales son los que hacen referencia a los oxidantes, el cloro, oxígeno, hipoclorito, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno y ozono, que habitualmente en la bibliografía se expresan con los símbolos C,O,H,D,P y Z. El único álcali empleado comercialmente es el hidróxido de sodio, que se expresa con la letra E en una operación llamada también extracción cáustica o alcalina. Si se tuviera que establecer una clasificación jerárquica según las diferentes propiedades de los reactivos, podría ser la siguiente (Reeve, 1989):

Economía :	O>C>D>H>P>Z
Selectividad:	
Delignificación	D>C>O>Z
Blanqueo	D, P>H
Blanqueo de partícula	D>H>, C,O, P>Z

Debido a su costo inferior, el cloro y el oxígeno son empleados tradicionalmente como primera etapa de blanqueo para la eliminación de la lignina, pero no pueden emplearse de manera más prolongada a causa de su pobre selectividad que produce una degradación de la celulosa. Históricamente el cloro se ha empleado en todas las plantas de blanqueo de pastas químicas. El cloro era invariablemente seguido por una extracción para hidrolizar y disolver la clorolignina, la cual se ha mejorado en los últimos años concretamente a partir de la década de los 80 con la adición de oxígeno (etapa E₀). El dióxido de cloro, hipoclorito y peróxido se pueden utilizar en etapas posteriores de blanqueo debido a su mayor selectividad (Gilbert, *et al.*, 1991). Por un lado, el incremento de medidas de control y reducción de los compuestos organoclorados ha provocado la eliminación de la mayor parte de etapas donde interviene el hipoclorito, ya que produce cantidades significativas de cloroformo y el incremento en la utilización del dióxido de cloro en lugar de cloro (Hernández, *et al.*, 1989; Torregrosa, *et al.*, 1991; Xu, 1993). Actualmente, la tendencia es reducir al máximo la utilización de clorados especialmente si se trata de cloro elemental. Para conseguirlo hay dos estrategias principales: incrementar la delignificación de la pasta antes de que llegue a la planta de blanqueo y b) emplear secuencias y reactivos de blanqueo alternativos (Kinstrey, 1983). La depuración de las aguas de vertido en la industria del blanqueo de papel está adquiriendo cada día más importancia. Durante las etapas de cloración y extracción alcalina del blanqueo de pastas kraft, se producen de 45 a 90kg de material organoclorado por tonelada de pasta que se blanquea. De este material, la mayor parte son compuestos orgánicos de cloro de alto peso molecular, poniendo de manifiesto su toxicidad, (Hernández, y Sánchez, 1991; Montilla, 1992; Hultman, 1993).

3. DERIVADOS DE CELULOSA

La utilización de los materiales lignocelulósicos se asocia a gran escala a la producción de madera y de pasta para papel, así como las aplicaciones energéticas. Dada la diversidad de fracciones poliméricas que se pueden aislar a partir de distintos lignocelulósicos, cabe mencionar otras aplicaciones en el campo de los materiales derivados que además en la mayoría de los casos tienen un alto valor añadido. A continuación se describen los principales usos de la celulosa como fuente materia prima para la obtención de derivados.

3.1 Tipos de derivados.

Los derivados celulósicos constituyen uno de los grupos poliméricos más utilizados en las industrias de cosmética, alimentación farmacéutica y textil, así como en las industrias de fabricación de acetatos, pinturas, embalajes o ceras. Se pueden encontrar disponibles en el mercado dentro de una gran variedad de productos con un amplio margen de propiedades fisicoquímicas. Destacan entre otras, la utilización de celulosa como: i) componente de pastillas (aglomerantes, material de relleno, etc.); ii) reguladores de viscosidad en preparados semisólidos y en fórmulas en suspensión (cremas, geles, lociones, suspensiones, champús,

acondicionadores de cabello, productos alimenticios, pinturas, tintas, ceras y barros especiales etc.); iii) agentes enmascarantes de sabores y olores; iv) materiales de recubrimiento de pastillas y otras formas de dosificación; v) portadores para cosméticos y formulaciones tópicas; vi) materia prima para la fabricación de plásticos, hilos o ropa. Estos productos de origen celulósico se pueden agrupar en varios grupos según el tipo de tratamiento y reacción química utilizados en su formulación, los más importantes a nivel comercial tienen la siguiente clasificación, figura 2.8 (Nikitin, 1962; Greminger *et al.*, 1979; Hinck *et al.*, 1985; McGinnins *et al.*, 1990; Baehr *et al.*, 1991).

3.2 Factores que afectan las propiedades de los derivados

Las propiedades químicas y físicas del producto final dependen fundamentalmente de los siguientes parámetros:

- El grado de sustitución (DS) o número relativo de grupos hidroxilo sustituidos y libres.
- La uniformidad de la reacción.
- El grado de polimerización de las moléculas finales.
- La polidispersidad.

Grado de sustitución (DS). Resulta muy difícil sustituir totalmente todos los grupos hidroxilo de la celulosa en grupos derivados. Esto se debe principalmente a factores estéricos y de accesibilidad dado que las reacciones tienen lugar en condiciones heterogéneas. Además, no todos los grupos hidroxilo accesibles son igualmente reactivos.

Como regla general, la mayoría de los principales derivados de celulosa son productos de reacciones sólo parciales que contienen una cierta proporción de grupos hidroxilo no alterados.

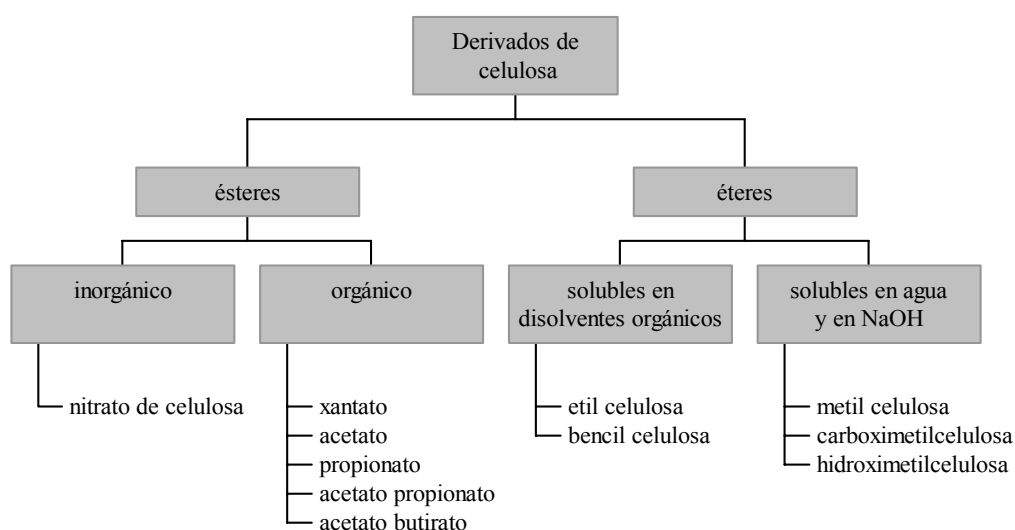


Figura 2.8. Clasificación de los derivados de celulosa más importantes a escala industrial

Las propiedades físicas y químicas de los derivados de celulosa se determinan en buena medida por el grado de sustitución (DS), entendido como el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos entre los tres disponibles de las unidades de anhidroglucosa. De entre las propiedades que resultan más afectadas al cambiar el grado de sustitución se encuentran la solubilidad del producto, la hinchazón y la plasticidad. Los derivados con un grado de sustitución bajo son con frecuencia más sensibles al agua que la celulosa original, pudiendo incluso disolverse en ella. Por el contrario, aquellos derivados que cuentan con un grado de sustitución elevado con grupos no polares presentan menos solubilidad en el agua así como una menor absorción de la misma, en tanto que aumenta la solubilidad en disolventes orgánicos. Por otra parte, la plasticidad aumenta por la sustitución de grupos no polares. Así, cuanto mayor sea la longitud de la cadena del grupo de sustitución, mayor es la plasticidad dado que las cadenas individuales son forzadas a separarse.

Uniformidad de la reacción. El grado de conversión de la reacción de derivación o de la formación del derivado celulósico también resulta muy importante en cuanto a las propiedades finales del producto obtenido. En este sentido, cualquier impureza que no reacciona completamente durante el proceso de conversión permanece con toda probabilidad insoluble en el medio de reacción, dificultando la fabricación de algunos derivados. Por ejemplo, el bloqueo de los orificios de los chorros de hiladura que tienen diámetros inferiores a 0.05 mm en el caso de la fabricación de hilos de acetato de celulosa, o bien aparecer como defectos en los artículos moldeados.

Grado de Polimerización (DP). El grado de polimerización medio o DP desempeña el papel más importante de todas las variables que toman parte en el proceso de fabricación de un derivado celulósico. No solamente las propiedades físicas y mecánicas están absolutamente relacionadas con la longitud media de las cadenas del polímero (fuerza de impacto, resistencia a la tensión y a la doblez, estiramiento, etc.) (Dyer et al., 1971; Hinck et al., 1985; Robinson, 1990; Timpa et al., 1994) si no que además el tipo del producto a obtener depende exclusivamente de este parámetro según sean las cualidades funcionales de cada uno de los derivados que se desee producir. Así, el papel necesita valores relativamente altos mientras que las lacas y pinturas precisan de valores bastante más bajos si se pretende conseguir disoluciones de elevada consistencia con viscosidades fácilmente manejables.

El valor mínimo de DP para obtener derivados útiles de celulosa se halla comprendido en el rango de 50-100. Por debajo de este margen no se han logrado fabricar fibras, plásticos o películas que fueran adecuados para su comercialización (Kirk et al., 1949). El grado de polimerización de la celulosa natural puede llegar hasta 15000 dependiendo del tipo de planta estudiada, aunque resulta imposible conocer con exactitud este valor porque las propias técnicas analíticas empleadas en su caracterización provocan a su vez degradación de estas fibras. El DP original se degrada por medios físicos, químicos o por combinación de los dos hasta alcanzar el valor requerido para la fabricación del polímero deseado, tabla 2.3. En este sentido, difícilmente se puede conseguir una repolimerización de la celulosa para obtener fibras con valores de DP superiores a los que corresponden al material de partida (Dyer et al., 1971).

La Polidispersidad (P). Este parámetro determina la dispersión de los pesos moleculares de todas las cadenas del polímero respecto a un valor central. Además de la polidispersidad, la curva de distribución de pesos moleculares está caracterizada por otra serie de valores denominados momentos, que hacen referencia a diferentes pesos medios según la zona de la curva que interesa estudiar. Destacan entre ellos, el peso molecular medio en número M_n , en peso, M_w y peso molecular viscoso M_v .

Muchas pastas de celulosa presentan cualidades diferentes a pesar de tener un mismo valor de viscosidad. Las razones de estas discrepancias se creen debidas a las distintas formas de degradación que pueden experimentar las fibras celulósicas dependiendo del tratamiento a las que se han sometido. De esta manera, ataques muy localizados sobre la fracción celulósica implican una menor resistencia de las propiedades mecánicas frente a los ataques realizados aleatoriamente sobre toda la estructura del polímero. Estas cualidades únicamente se pueden deducir a partir de la distribución de los pesos moleculares (Dyer *et al.*, 1971).

Contenido de α -celulosa. La producción de derivados de celulosa requiere en general de una materia prima que cuente con un elevado contenido de celulosa pura técnicamente denominada α -celulosa (90-98%). En la tabla 2.4 se muestran los contenidos requeridos para la fabricación de algunos derivados de celulosa.

Tabla 2.3. Valores del grado de polimerización medio en viscosidad para diferentes derivados de celulosa (Hinck *et al.*, 1985; Robinson *et al.*, 1991).

Material	Tipo	Aplicación	Rango DP
Ésteres de celulosa (inorgánicos)	Nitrocelulosa	Plásticos	1200-1500
		Películas	900-1200
Ésteres de celulosa (orgánicos)	Acetato	Plásticos, hilos	1700-1900
	Propionato	carga para plásticos	1200-1400
	Butirato		2100-2500
Éteres de celulosa (solubles en disolv. org)	Etilcelulosa	Plásticos	2300-2600
		Tintas	
Éteres de celulosa (solubles en agua y NaOH)	Carboximetilcelulosa	Detergentes, textil, cosméticos, lodos de perforación, alimentos.	800-1000
	Hidroxietilcelulosa	Pinturas, aceites.	
	Metilcelulosa	Alimentos pinturas.	
	Hidroxipropilcelulosa	Farmacia.	
	Carboximetilhidroxietil c.	Alimentos, farmacia.	
		Detergentes	

Tabla 2.4 Composición típica de algunos productos derivados de celulosa (Turbak *et al.*, 1983; Hink *et al.*, 1985; Baehr *et al.*, 1991). Los resultados de los análisis están expresados en (%) en peso. La concentración de los metales en mg/kg.

Componente	Papel	Celofán	Nitrocelulosa	Carga en plásticos	Rayón (textil)	Rayón (hilos)	Acetato (plásticos)	Elcema	Avicel
α -celulosa	87.1	89.7	91.8	86.7	95.2	98.2	97.0	91.2	97.2
β -celulosa	1.8	6.8	2.4	2.1	1.8	0.7	1.4	1.6	0.4
γ -celulosa	11.1	4.5	5.8	11.1	3.0	1.1	1.6	-	-
Xilanos	2.1	1.1	1.5	2.1	2.0	0.6	0.8	4.3	1.1
Mananos	6.7	1.5	2.3	6.7	1.1	0.7	1.0	3.0	1.3
Extractivos Orgánicos	0.10	0.16	0.13	0.11	0.01	0.001	0.003	-	-
Cenizas	0.16	0.19	0.15	0.16	0.09	0.08	0.01	-	-
SiO ₂	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	-	-
Fe	1.6	2.0	4.0	2.0	3.0	5.0	3.0	-	-
Cu	0.1	0.1	0.3	0.1	1.0	1.0	0.5	-	-
Mn	0.05	0.01	0.10	0.10	0.20	0.30	0.08	-	-
Brillantez	95.7	94.4	91.6	95.7	91.9	85.9	95.1	-	-

3.3 Esteres de celulosa.

Aunque son más de 100 los ésteres de celulosa preparados y descritos, destacan entre todos ellos el nitrato y el acetato de celulosa además del xantato de celulosa que es un producto intermedio en el proceso de obtención de rayón viscoso.

Los ésteres nitrados se preparan comercialmente haciendo reaccionar la celulosa con una mezcla de ácido nítrico además de ácido sulfúrico y agua que sirven para controlar el grado de sustitución y el grado de polimerización. También se añaden otras sustancias como el pentóxido de fósforo y el anhídrido acético para incrementar el contenido en nitrógeno del derivado celulósico.

La celulosa altamente nitrada (DS comprendido entre 2.4 y 2.8) se utiliza en la fabricación de explosivos y combustibles sólidos, mientras que los productos menos nitrados se emplean en la elaboración de películas, adhesivos, lacas y plásticos.

El acetato de celulosa cuenta con diferentes aplicaciones dependiendo de DS. En este sentido para valores de DS de 2.4 el acetato se utiliza para la fabricación de fibras o películas fotográficas. Valores superiores de DS ofrecen mejores propiedades mecánicas que en el caso anterior aunque la dificultad de su disolución en disolventes adecuados para la fabricación de filamentos o filmes ha limitado su utilización.

3.4 Éteres de celulosa.

Los éteres de celulosa comprenden una de las clases de derivados de celulosa. Estos derivados solubles en agua o en disolventes orgánicos, funcionan como espesantes, controladores del flujo de fluidos, suspensores, coloides, inhibidores de pérdida de agua. Sus propiedades los hacen idóneos para usarlos en una gran variedad de aplicaciones en diferentes industrias como alimentos, recuperación de aceites, papel, cosméticos, farmacia, adhesivos, impresión, agricultura, cerámica, textiles y materiales para la construcción. La producción total de éteres de celulosa en grados técnicos crudos y purificados durante 1999 fue de 387000 toneladas métricas (Anderson, 1968; FAOSTAT, 2001).

A pesar de que se han sintetizado muchos éteres de celulosa desde 1900, sólo algunos han ganado importancia comercial. El primer reporte que se tuvo de los éteres de celulosa fue en 1905, en 1912 aparecieron las primeras patentes. Para mediados de los años 30, la metilcelulosa y la bencilcelulosa se fabricaron en grandes cantidades. Hasta 1950 composiciones solubles en agua como la carboximetilcelulosa CMC, hidroxietilcelulosa HEC y metilcelulosa MC, crecieron en importancia comercial y ésta aumentó a finales de los años 60 y 70 cuando por intereses ambientales se empezó a dar más auge a los derivados solubles en agua. En la actualidad, los únicos éteres de celulosa que se disuelven en su totalidad en disolventes orgánicos que se encuentran disponibles son la etilcelulosa y la etilhidroxietilcelulosa. Estos derivados son producidos en pequeñas cantidades si se compara con los solubles en agua. La carboximetilcelulosa (CMC) es el éter soluble en agua más importante, su producción anual mundial en 2000 se calcula en 277000 toneladas.

Producción de éteres de celulosa

La figura 2.9 muestra un esquema general para la producción de éteres de celulosa. Estos pasos serán discutidos posteriormente con más detalle para la carboximetilcelulosa.

Todos los procesos industriales usan sistemas heterogéneos. La eterificación de soluciones de celulosa no es una operación económica debido al tiempo y volumen de los equipos que se requieren. Por esta razón, existe la posibilidad de escoger entre procesos continuos y discontinuos para cada paso individual o para todo el proceso.

Para la producción de éteres de celulosa de alta viscosidad, se utilizan linters de algodón debido a su alto grado de polimerización $DP \approx 4000$. Para la producción de éteres de celulosa con viscosidades menores que 50000 mPa s , las pastas que proceden de procesos al sulfito son más económicas como materia prima, casi no tienen lignina residual, son altamente purificadas, se blanquean con facilidad, tienen alto contenido en α -celulosa ($>86\%$). Es preferible que el origen de la pasta sea especialmente de pino y eucalipto, debido a su alto DP y contenido de α -celulosa,

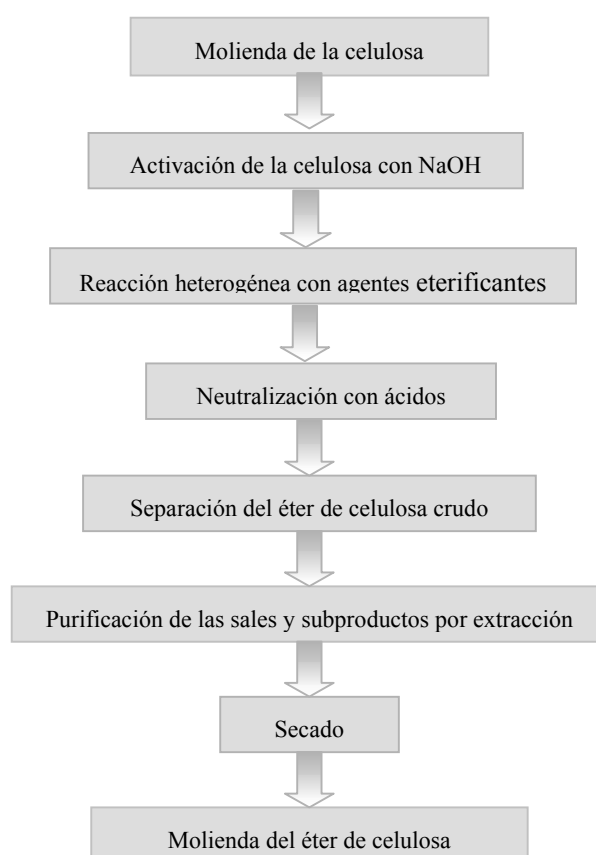


Figura 2.9 Esquema general para la producción de éteres de celulosa

Apariencia física

Los éteres de celulosa son sólidos blancos o con tonalidades amarillas. Se encuentran en forma de gránulos o polvo con un contenido de humedad de hasta 10%. Las densidades aparentes de los polvos varían entre 0.3 y 0.5g/cm³. Algunos productos fibrosos tienen densidades de menos de 0.2g/cm³. Se encuentran en diferentes grados de pureza que se han ajustado de acuerdo a las necesidades y aplicaciones comerciales que se requieran. Los productos puros son inodoros e insípidos. Los productos crudos pueden contener hasta un 40% en peso de sales, por lo general NaCl.

Estabilidad.

Los éteres de celulosa son muy estables. No son afectados por el aire, humedad, luz del día, calor moderado y contaminantes más comunes. Eteres sólidos son térmicamente estables hasta temperaturas de 80-100°C. A mayores temperaturas o tiempos prolongados de calentamiento, en algunos casos puede formar zonas o redes insolubles. Los éteres de celulosa en estado sólido se pueden degradar ligeramente al alcanzar temperaturas de 130 a 150°C. Una degradación mayor puede ocurrir cuando se calientan de 160 a 200°C dependiendo del tipo de éter y de las condiciones de calentamiento.

Manejo y Toxicología

Polvos muy finos de éteres de celulosa pueden formar mezclas explosivas en el aire. Por ejemplo, las concentraciones críticas para metilcelulosa e hidroximetilcelulosa se alcanzan a 28 g/m³.

Por lo general, los éteres de celulosa no muestran evidencia de toxicidad en ratas, cerdos y humanos. No irritan la piel ni la sensibilizan. Productos de alta pureza, han sido aprobados por la FDA (Food and Drug Administration) como aditivos de alimentos y cosméticos (Izeboud, 1992; Cornelis, *et al.*, 1996).

En aguas residuales, los éteres de celulosa son biodegradados por microorganismos. No producen toxicidad en los peces y son nutrientes pobres para la mayoría de los microorganismos (Sieger, *et al.*, 1995). Las aguas residuales de industrias textiles o de fabricación de papel, tienen bajo contenido de éteres de celulosa y no contribuyen en gran medida a aumentar el DBO (Demanda biológica de oxígeno) y DQO (Demanda química de oxígeno) del efluente.

4. CARBOXIMETILCELULOSA SODICA.

Históricamente, existen datos de la aparición de la carboximetilcelulosa sódica (CMC) durante la Primera Guerra Mundial en Alemania como un sustituto potencial de la gelatina. Sin embargo, por problemas técnicos y altos costos de manufactura evitaron la comercialización del producto en aquella época.

En 1935 se encontró que la CMC mejoraba el lavado al usar detergentes que la contuvieran, evitando la redeposición de la suciedad en la ropa. La CMC imparte una carga electronegativa a la ropa que repele la suciedad que también tiene carga negativa.

Con la llegada de la Segunda Guerra Mundial, los materiales usados normalmente para hacer limpiadores naturales de ropa (como los ácidos grasos) fueron utilizados con fines bélicos, dando pie a una mayor utilización y auge de las gomas solubles en agua, renovándose así el interés en la fabricación de la CMC. En esta época la empresa *Kalle and Company* ofrecía la primera CMC comercial en Europa.

El interés en la CMC empezó en los estados Unidos cuando *Hercules Incorporated* desarrollaba un proceso comercial durante 1943. Para 1946 la producción a gran escala del derivado, fue una realidad en la compañía *Hercules* en Hopewell, Virginia.

La primera aplicación alimenticia de la CMC se tuvo en los helados, cuyo éxito se debió en parte a la escasez de gelatina después de la Segunda Guerra Mundial. Para mediados de 1950, la CMC se estableció como un estabilizador de helados. A partir de esta fecha, su utilización además de alimentos, ha tenido un gran auge en productos farmacéuticos, cosméticos, cementos, adhesivos y textiles (Whistler, 1973; Keller, 1984)

4.1 Importancia del producto.

La carboximetilcelulosa sódica es una sal soluble en agua. Es fabricada por muchas compañías alrededor del mundo, destaca su producción en Europa y América. La producción de CMC es más simple que la de otros éteres de celulosa debido a que todos los reactivos que se emplean son sólidos o líquidos y permiten trabajar a presión atmosférica. El agente eterificante es el cloroacetato de sodio o el ácido cloroacético que es fácil de manipular y muy eficaz. Por esta razón y a causa de su versatilidad como espesante, formador de películas, coloide protector y agente retenedor de agua, la CMC ha llegado a ser el principal éter de celulosa producido industrialmente. Se produce en grandes cantidades, en grados comerciales crudos sin ningún refinamiento para emplearlo en detergentes, fluidos de perforación y en la industria papelera. En grados de pureza más altos se emplea como aditivo alimenticio (Brandt, 1986).

4.2 Aplicaciones de la carboximetilcelulosa

Su carácter hidrofílico, alta viscosidad en soluciones diluidas, buenas propiedades para formar películas, inocuidad y excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo determinan los usos de la carboximetilcelulosa (Baird y Speicher, 1968).

Las principales funciones de acuerdo a las propiedades de la carboximetilcelulosa en las diferentes aplicaciones industriales y sus aplicaciones de acuerdo al grado de pureza se listan en las tablas 2.5 y 2.6 (Greenway, 1994)

Tabla 2.5. Principales funciones de la CMC en aplicaciones industriales de acuerdo a sus propiedades.

<i>Aplicación</i>	Dispersante	Coloide Protector	Retenedor de agua	Espesante	Formador de Películas
Pinturas basadas en agua	+	+	+	+	+
Productos para la construcción	+		+	+	
Adhesivos para empapelar paredes				+	+
Recubrimientos de papeles	+	+		+	+
Detergentes		+		+	
Emulsiones		+		+	
Cerámica	+	+	+	+	+
Tabaco					+
Cosméticos y farmacéuticos	+	+	+	+	
Productos alimenticios	+	+	+	+	+
Lodos petroleros		+	+	+	

Tabla 2.6. Aplicaciones de la CMC de acuerdo al grado de pureza

Grado	Pureza	DS	Viscosidad mPa s 2% sol	Aplicaciones
Cruda	60-80%	0.4-0.9	10-250	Detergentes, Lodos de perforación Papel
Refinada	97% mínimo	0.6-0.8	10-10000	Papel, Pinturas, Adhesivos, Cerámica y Textiles
Pura	99.5% mínimo	0.6-1.2	90-10000	Alimentos, Bebidas, Cosméticos, Pañales, compresas y farmacéuticos

Industria de la construcción. La CMC se utiliza en la mayoría de las composiciones de cementos y materiales para la construcción debido a que actúa como estabilizador, suspensor y agente hidrofílico (Desmarais, 1975; Husband, 1998). Este éter, mejora la dispersión de la arena en el cemento, además intensifica la acción adhesiva del cemento. También se utiliza como pegamento en los papeles de tapicería, (Podlas, 1995; Lu, y Zhou, 2000).

Detergentes. La industria de los detergentes es el mayor consumidor de CMC. En su mayoría se utilizan CMC de grados técnicos para composiciones de jabones y detergentes. La CMC actúa como inhibidor de la redeposición de grasa en las telas después de que ha sido eliminada por el detergente. Las composiciones contienen entre 0.1 y 0.3% de CMC. Además de 2 a 5% de CMC (basado en el peso total de la composición), incrementan la suspensión de grasa en los jabones (Taylor y Wolsky, 1971).

Industria papelera. CMC de bajo DS se diseña específicamente como aditivo interno para promover la hidratación de las fibras, una mejor hidratación incrementa la resistencia a la sequedad y mejoramiento de sus propiedades mecánicas, (Alinec, 1976). DS mayores se aplican con una prensa sobre el papel, este recubrimiento reduce el consumo de cera en papeles y cartones encerados debido a que hay menos penetración de la cera en el papel. De la misma manera, el consumo de la tinta de impresión se reduce, teniéndose como resultado una superficie con más brillo (Persson, *et al.*, 1997). Además la superficie presenta más suavidad y mayor resistencia a la grasa y la unión entre fibras es mejor debido a que se incrementan los enlaces hidrógeno (Brown *et al.*, 1991; Mansour, *et al.*, 1997), mejorando la coloración del papel (Peerson, *et al.*, 1997; Yziquel, *et al.*, 1999). La CMC también se utiliza como dispersante auxiliar en la extrusión de las fibras de la pasta de celulosa, (Giri, *et al.*, 2000) y para evitar la floculación de las mismas, (Beghello, 1998).

Agricultura. En pesticidas y sprays a base de agua, la CMC actúa como agente suspensor. Además funciona como pegamento después de aplicarlo para unir el insecticida a las hojas de las plantas (Kauffman, 1992). En algunas ocasiones, la CMC es utilizada como auxiliar en la degradación de algunos fertilizantes que son altamente contaminantes como el aldicarb, (Kök, *et al.*, 1999a y b)

Adhesivos. La CMC es añadida a varias composiciones de colas y para pegamentos para casi cualquier material. Es muy eficaz en la industria de la piel (Benzion y Nussinovitch, 1997). También se ha probado hacer mezclas de CMC con almidón y fenol formaldeído para fabricar adhesivos que permutan unir madera con madera (Neeta y Rani, 1997)

Cosméticos. La CMC se utiliza en materiales de impresión dental y en pastas o geles dentríficos. Este éter soluble en agua sirve como espesante, estabilizador, agente suspensor y formador de películas en cremas, lociones, o champús, es muy utilizada en productos para el cuidado del cabello (Koyame, 1988). Provee de una barrera protectora en la deposición de sustancias solubles en grasas y aceites, permitiendo de esta manera usarse en cremas protectoras contra irritantes como pinturas (Collins *et al.*, 1998). Además se han hecho estudios sobre la carboximetilación parcial del algodón el cual contener grupos carboximetil,

puede absorber fluidos como el agua y usarse con fines cosmetólogos, (Hebeish, *et al.*, 1978b).

Pinturas. La CMC es utilizada en pinturas de aceite y barnices. Actúa como espesante y suspensor de los pigmentos en el fluido. Cuando se ajusta la reología de pseudoplástico a casi newtoniano, la pintura fluye mejor sin producir goteos y el aspecto es más opaco (Odozi *et al.*, 1988; Barbesta *et al.*, 2001).

Industria petrolera. La CMC cruda o purificada se utiliza en los lodos de perforación como un coloide espesante que se aplica al momento de retirar el taladro de perforación del agujero y así evitar asentamientos. Los tipos de CMC utilizadas para lodos de perforación deben llenar ciertas especificaciones como compatibilidad con sales, viscosidad, capacidad de retención de agua para evitar pérdidas de fluido (Sauber y Ruper, 1976). Cuando se tiene que perforar en terrenos porosos, se puede minimizar la pérdida de fluido añadiendo CMC con un DS alto, (Friedman, 1973; Parker, 1970; Akaranta, 1997; Yin, *et al.*, 1998), (figura 2.10).

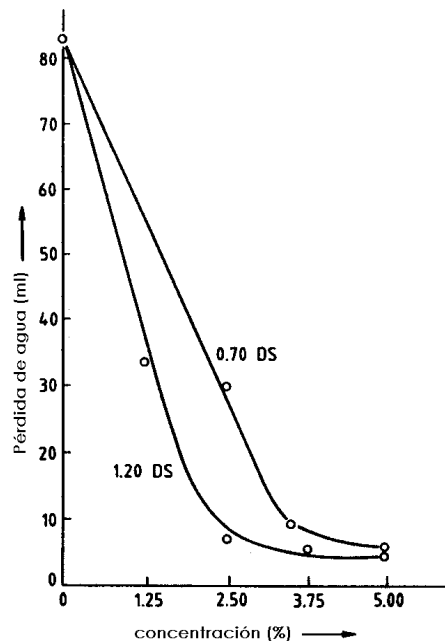


Figura 2.10. Efecto de la pérdida de agua en el grado de sustitución de la carboximetilcelulosa.

Plásticos. El uso principal de la CMC en esta industria, es ayudar a incrementar la viscosidad de algunos plásticos como el látex (Claramma y Mathew, 1998).

Cerámica. La mayoría de los éteres solubles en agua se utilizan para unir piezas de porcelana, tienen buenas propiedades de horneado pues las soluciones de CMC originan muy pocas cenizas.

Industria textil. La CMC cruda se utiliza como agente antideformante de telas. La CMC se aplica en combinación con almidón en operaciones de lavandería. También se utiliza para darle un mejor acabado a las telas en el proceso de fabricación, la tela se impregna con CMC y después es tratada con ácido y calor. Además, es un agente muy efectivo en la impresión de telas y como agente espesante de pinturas y barnices textiles (Hebeish *et al.*, 1978a; Kniewsk *et al.*, 1995; Zapico, 1991).

Industria farmacéutica. Para recubrimientos de tabletas se utilizan CMC con altos grados de pureza y baja viscosidad. La CMC es insoluble en el ambiente ácido del estómago pero soluble en el medio básico del intestino. También es utilizada como formador de geles, (Michailova, *et al.*, 1999), portador del medicamento, desintegrador de la tableta y estabilizador para suspensiones, emulsiones, sprays y bioadhesivos en tabletas que se adhieren internamente a la mucosidad de alguna parte del cuerpo (Melia, 1991; Castellano *et al.*, 1997; Guo *et al.*, 1998; Billon *et al.*, 1999; Genç *et al.*, 2000). Se administra al paciente como parte de un laxante que se dispersa en suficiente agua y no se metaboliza. La acción suspensora de la CMC se utiliza para una mejor dispersión del sulfato de bario en los diagnósticos de rayos-X.

Alimentos. La CMC ha sido aprobada como aditivo interno alimenticio en la Unión Europea, Estados Unidos y muchos otros países. La toxicología de la CMC ha sido ampliamente evaluada por la FDA. El ADI (consumo diario aceptado) es de 25 mg/Kg de la persona.

La CMC es utilizada en alimentos como agente auxiliar en el batido de helados, cremas y natas, como auxiliar para formar geles en gelatinas y pudines, como espesante en aderezos y rellenos (Bianchi *et al.*, 1993; Ichikawa *et al.*, 1994; Zorba y Ova 1999), como agente suspensor en jugos de frutas (Smith *et al.*, 1996), como coloide protector en emulsiones y mayonesas (Finney y Lipton, 1976; Braverman, 1981; Igue y Taylor, 1983; Torabizadeh *et al.*, 1996), como agente protector para cubrir la superficie de las frutas (Banks, N., *et al.*, 1997) y estabilizador en productos listos para hornear, (Kaur y Singh, 1999). La CMC tiene la propiedad de no causar sinéresis del agua a temperaturas de congelación es decir, no existe una separación espontánea del agua debido a la contracción del gel, por lo que se utiliza como estabilizador en alimentos congelados (mezclas de carnes, pescado y vegetales). Mientras el alimento es congelado, el éter de celulosa ayuda a mantener la humedad y evita que los vegetales o las frutas se quemem, además ayuda a estabilizar la solubilidad de jugos de fruta congelados (Carrington *et al.*, 1996). La habilidad que tiene la CMC para evitar la cristalización es utilizada en la fabricación de helados y productos derivados del azúcar como mieles. Los alimentos congelados fritos pueden contener hasta 1% de CMC; cuando la congelación se produce, la CMC que se congela en contacto con el aceite o grasa produce una barrera alrededor del alimento frito reduciendo en gran medida la absorción de grasa (Huber *et al.*, 1989; Barbut y Mittal, 1997; Priya *et al.*, 1996; Sharma *et al.*, 1999).

Debido a que la CMC no es metabolizada por el cuerpo humano ha sido aprobada su utilización en los alimentos bajos en calorías (Boursier *et al.*, Annapure *et al.*, 1997).

Medicina. Las aplicaciones más innovadoras de CMC se encuentran en el área de la medicina. Soluciones de CMC para formar geles son utilizadas en cirugías del corazón, torácicas y de córnea. En las operaciones del tórax, los pulmones son engrapados y después cubiertos con una solución de CMC para evitar fugas de aire y entrada de fluidos (Nomori y Horio, 1997).

Se ha comprobado que la aplicación de soluciones de CMC después de una cirugía del corazón previene adherencias, además reduce la dificultad y el riesgo de repetir un procedimiento quirúrgico cardíaco (Seeger *et al.*, 1997). En las cirugías oftalmológicas, el principal problema es mantener la humedad del ojo bajo la acción prolongada del microscopio, por esta razón durante este tipo de cirugías, el ojo es lubricado con soluciones de CMC constantemente.

Además, el uso de soluciones de CMC en operaciones de cataratas y trasplantes de córnea, facilita la visibilidad del médico al formarse una barrera entre la zona donde se opera y la sangre que pudiera acumularse en la misma, de esta manera se evita que estos órganos tan delicados sean manipulados en demasía.

En la rama de ortopedia, soluciones de CMC se utilizan en la lubricación de las uniones de los huesos, la mayoría de las veces en muñecas, rodillas y cadera. El fluido se inyecta en estas uniones para evitar la erosión, inflamación y la posible destrucción del cartílago de los huesos (Pennell *et al.*, 1992; Scholes y Unsworth, 2000).

Otras aplicaciones. La CMC también es utilizada en la fabricación de pañales y productos sanitarios de este tipo. Por su carácter hidrofílico, la CMC ayuda a que los líquidos se gelatinicen y se favorezca su retención.

Además en los últimos 20 años, se han hecho estudios para la modificación de carboximetilcelulosa para cambiar su carácter hidrofílico por hidrofóbico y así hacerla insoluble en agua. La modificación se lleva a cabo mediante la adición de un ácido (HCl) en un disolvente orgánico (isopropanol), insolubilizando el material asilado al calentarlo. El producto final tiene una excelente eficiencia emulsificadora (eficiente antiredeposición) y propiedades absorbentes, (Marder, 1980; Sroková *et al.*, 1999; Zhang, 2001).

4.3 Aspectos económicos

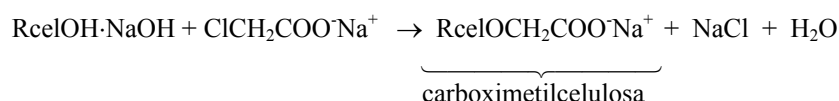
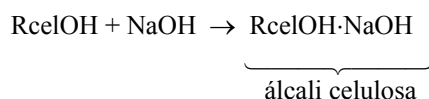
La producción mundial total es de aproximadamente 300000 ton/a, la mayoría de la cual está localizada en los Estados Unidos y en Europa del este. La producción japonesa es de cerca de 30000 ton/a, de la cual el 55% es exportado al sudeste de Asia.

Existen muchos proveedores de CMC, pero solo unos pocos producen CMC en grados purificados. Hercules es la compañía líder en el mercado de la CMC, especialmente en Estados Unidos. Los precios oscilan entre 3.52 y 4.18 US\$/kg. Algunos otros productores como Carbose Corp., MAK Chemical Corp. and Tillet Chemical Co., fabrican CMC en grados crudos y técnicos con precios entre 1.40 y 2.75 US\$/kg. Algunas compañías como

Procter & Gamble fabrican CMC para su consumo interno. CMC crudas y purificadas son fabricadas en Europa por Henkel y Cie GmbH, Hoechst AG, Montedison SpA, Wolff Walsrode AG y Hercules, entre otras. Y entre las principales productoras japonesas se encuentran, Daicel Chemical Industries, Daiichi Kogyo Seiyaku y Sanyo-Kokusaku Pulp. (Meltzer, 1976; Mark *et al.*, 1985).

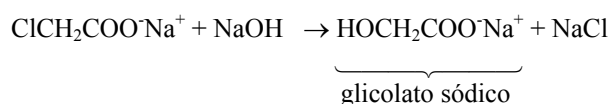
4.4 Fabricación de la carboximetilcelulosa.

La carboximetilcelulosa se fabrica por la reacción del cloroacetato de sodio con álcali celulosa



A diferencia de lo que sucede en la preparación de éteres de celulosa a partir de epóxidos, en la reacción de álcali celulosa con cloroacetato de sodio se consume sosa para formar cloruro de sodio. Por esta razón es necesario adicionar inicialmente un exceso de álcali o bien reposarlo en etapas posteriores de reacción (Just y Majewicz, 1985).

Además existe una reacción secundaria en la que se forma glicolato de sodio como subproducto.



Generalmente, el proceso industrial de producción de CMC se realiza utilizando celulosa procedente de madera de eucalipto y linters de algodón, aunque en los últimos años se ha probado utilizar diferentes maderas como *Musanga Cecropioides*, (Akaranta, *et al.*, 1988) materiales de deshecho como el mesocarpio de naranja (Akaranta y Osuji, 1997), plantas silvestres acuáticas (Barai, *et al.*, 1997) y plantas anuales como paja de arroz, *Cassava* y bagazo de caña para la fabricación del derivado (Triana y López, 1972; Odozi, *et al.*, 1986; Hebeish, *et al.*, 1992; Caraschi y Campana, 1998; Barba, *et al.*, 2000 y 2002a).

4.5 Descripción del proceso Druvacell®.

En la actualidad el proceso más extendido industrialmente es el proceso Druvacell® de Lödige que utiliza el reactor Druvatherm®. Este proceso se esquematiza en la figura 2.11.

El proceso Druvacell® combina tres etapas de proceso en un único reactor: alcalinización de la celulosa, neutralización de una parte de la sosa a monocloroacetato de sodio a partir del ácido monocloroacético y reacción de álcali celulosa con el monocloroacetato para formar CMC.

El reactor consiste en un tambor horizontal cilíndrico. Los reactivos de la mezcla se rotan dentro del tambor. El tamaño, forma, emplazamiento geométrico del conducto y la velocidad periférica de las palas están coordinados y fuerzan al producto a un mezclado intensivo actuando como un lecho fluidizado. Este sistema ofrece superficies específicas mayores que los reactores convencionales. Debido a estas excelentes condiciones de mezclado, las etapas del proceso: alcalinización, neutralización, eterificación se combinan en el reactor pudiendo usarse productos concentrados. La sosa se emplea al 50% de concentración, mientras que el ácido monocloroacético entre el 50 y el 70%. La cantidad de alcohol que se agrega es muy baja, por lo que el sistema se llama semi-seco. Además, no hay pérdidas de alcohol ya que se recupera después de la reacción.

La celulosa empleada en el proceso Druvacell® es pasta celulósica de maderas de árboles de coníferas o de frondosas (pastas al sulfito o al sulfato); de linters de algodón, de residuos de hilatura de algodón y de residuos de corte de algodón suministrada en hojas, bobinas o balas.

La celulosa se muele y se envía neumáticamente a un silo desde el cual se alimenta al reactor discontinuamente; una vez añadida la celulosa, se añade alcohol frío que es evacuado del sistema mediante nitrógeno.

Se añade sosa a la mezcla celulosa/alcohol y se produce la alcalinización. El ácido monocloroacético se añade después de la alcalinización. Cuando ya se han añadido todos los componentes, el reactor se calienta hasta que alcanza la temperatura de eterificación. Terminada la reacción se neutraliza con ácido acético.

A partir de esta etapa, la producción se divide en dos líneas paralelas: la primera línea es para CMC cruda y la segunda línea es para CMC purificada.

En el caso de CMC cruda se recupera el alcohol una vez terminada la reacción. La unidad de recuperación consiste en un condensador, un recipiente y un sistema de vacío. El producto crudo se descarga a un silo que alimenta continuamente a un sistema de granulación y secado. La operación se realiza en dos etapas; en la primera el producto es granulado y secado ligeramente. En la segunda se seca hasta la humedad requerida. El producto se muele y se tamiza hasta el grado de molienda deseado. El producto tamizado se almacena en silos y se homogeneiza de acuerdo a la especificación apropiada.

Finalmente, el producto se empaqueta en sacos o se suministra a granel en camiones adecuados para el transporte de productos en polvo.

En el caso de la producción de CMC purificada, el producto se descarga a un tanque en forma de papilla, una vez terminada la reacción. Por tanto no hay recuperación del

alcohol y el producto se diluye en el tanque con alcohol al 70% que alimenta de forma continua la línea de lavado que trabaja en contracorriente. El alcohol se separa en cada etapa de lavado y al final de la última etapa de lavado el alcohol se recupera por arrastre con vapor mediante condensación. Las siguientes etapas son análogas al producto crudo. El alcohol recuperado se bombea a una unidad de destilación en la que se separan los subproductos.

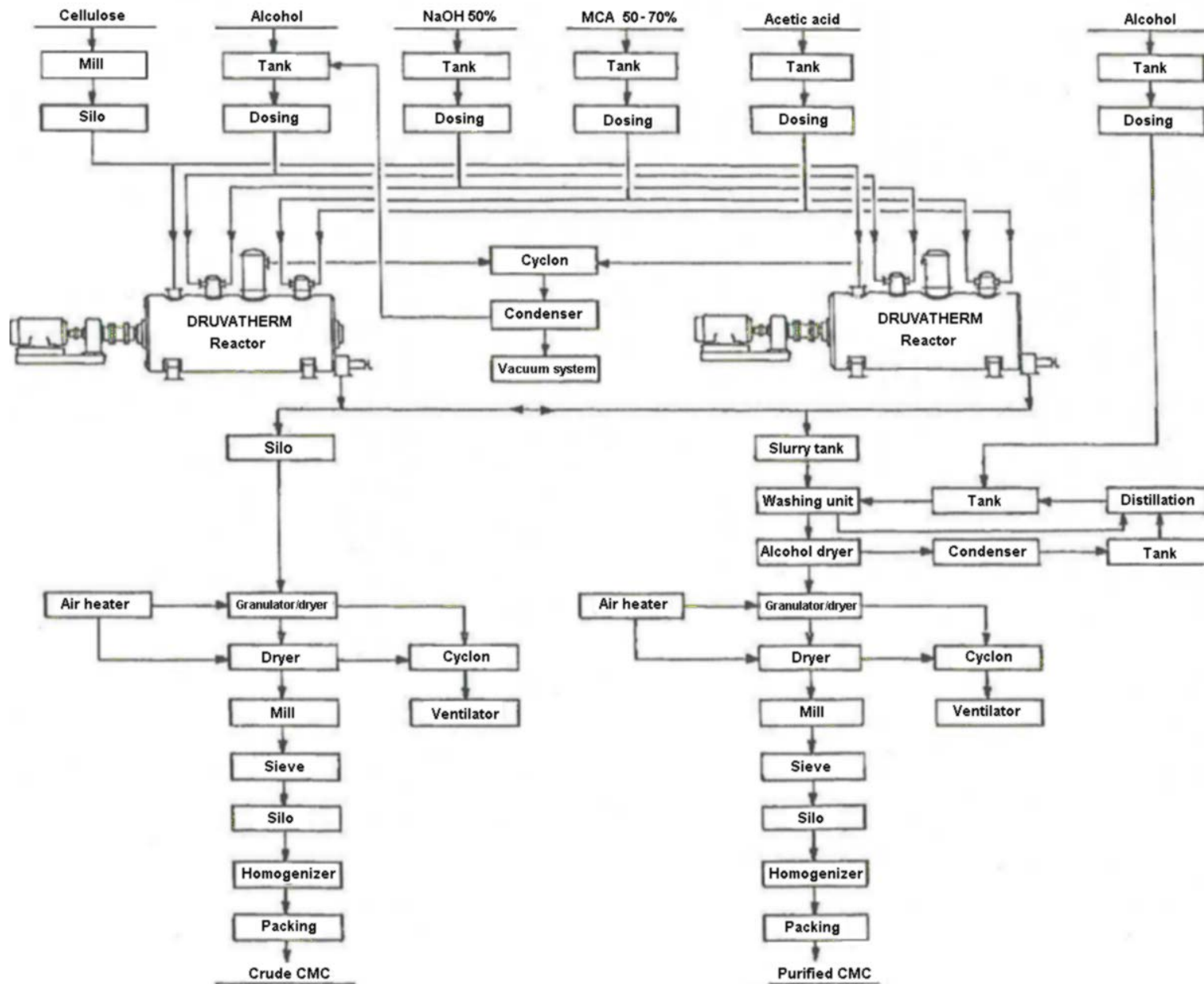
De esta manera se obtienen tres tipos de calidades: CMC pura, CMC técnicamente pura y CMC recuperada (SNIACE S.A., 1998).

4.6 Propiedades de la carboximetilcelulosa.

Los éteres de celulosa son caracterizados por: su viscosidad en solución, naturaleza química del sustituyente, grado de sustitución (DS), pureza, propiedades reológicas, solubilidad y compatibilidad.

El grado de sustitución (DS) está definido por el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos por una unidad anhidroglucosa. Cada unidad anhidroglucosa tiene 3 grupos hidroxilos disponibles para un DS máximo de tres (figura 2.12a). Por ejemplo, en un éter de celulosa con un DS de 1.5, en promedio 50% de los grupos hidroxilos son eterificados y el 50% promedio restante de cada unidad anhidroglucosa, quedan libres (figura 2.12b). El grado de sustitución y la distribución de los sustituyentes en la molécula de CMC pueden obtenerse mediante métodos conductimétricos, cromatográficos de exclusión por tamaños y RMN de ^{13}C y H^+ , (Gelman, 1982; Tihlarik y Pasteka, 1988; Kragten, *et al.*, 1992; Rinaudo, *et al.*, 1993; Cheng, *et al.*, 1996; Arola, *et al.*, 1997; Mann, *et al.*, 1998; Heinze y Pfeiffer, 1999a; Kunze, *et al.*, 2000).

La habilidad que tiene un éter de celulosa para funcionar como un espesante o agente controlador de flujo de fluidos (control del comportamiento reológico), depende en gran medida en el DS. Propiedades como la compatibilidad de la sal, estabilidad térmica, estabilidad coloidal, actividad superficial, dependen primariamente de la naturaleza del sustituyente. De acuerdo a estas características, una gran variedad de éteres de celulosa se fabrica para cubrir necesidades específicas en aplicaciones industriales.



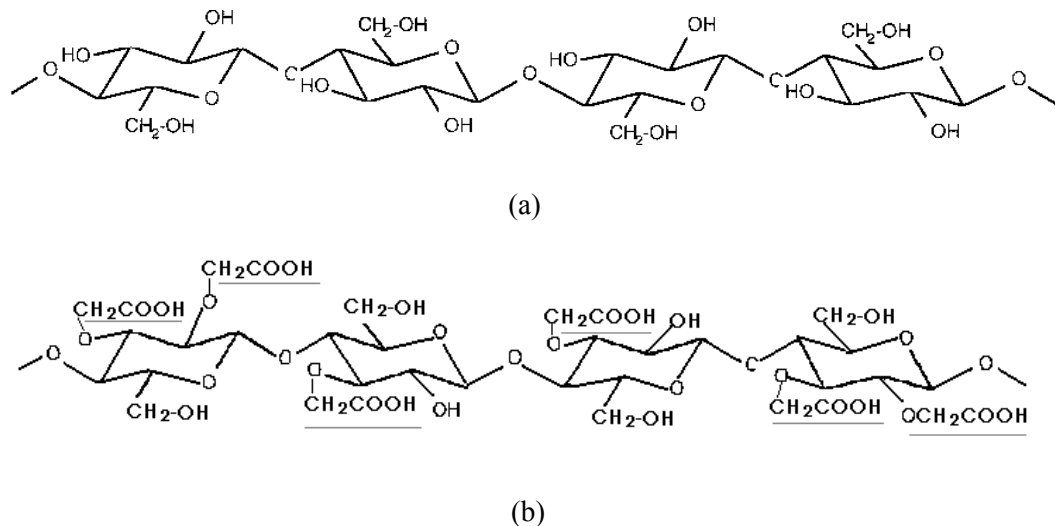


Figura 2.12. Estructura de la celulosa (a) y carboximetil celulosa DS 1.5 (b).

Las propiedades en solución y características reológicas son función del grado de sustitución (DS) y de la distribución de los sustituyentes. Generalmente a bajos DS, por ejemplo $\text{DS}=0.2$, la mayoría de la reacción ha ocurrido en regiones amorfas o en la superficie (figura 2.13 a). En esta etapa, el material es relativamente insoluble en agua, pero absorbe considerablemente más líquido que el material de partida. A un $\text{DS}=0.5$ (figura 2.13 b y c), el material exhibe solubilidad parcial, las regiones poco substituidas, aparecen muy hinchadas y opacas, como un gel opaco. La reacción en un $\text{DS}=0.7$ o mayor, es el resultado de una sustitución suficiente para alcanzar solo asociaciones residuales en la cadena, el cual puede ser interrumpido por el esfuerzo en el fluido y producir reologías tixotrópicas (figura 2.13 d). Reacciones a un $\text{DS}=1$, produce cadenas substituidas con concentraciones muy bajas de sitios insustituidos de la unidad anhidroglucosa y poca tendencia por parte de las cadenas a asociarse (figura 2.13e). Este comportamiento nos lleva a una reología pseudoplástica (reología no Newtoniana). (Mark et al. 1985).

La mayoría de soluciones de CMC son altamente pseudoplásticas. Algunas de ellas son geles sólidos, los cuales pueden fluir después de una vigorosa agitación. A menudo muestran un comportamiento tixotrópico, es decir el esfuerzo cortante hace decrecer la viscosidad. Este hecho no se da instantáneamente sino gradualmente, necesitando algún esfuerzo cortante constante antes de que el nivel más bajo sea alcanzado. Después de que el esfuerzo cortante se deja de aplicar, la viscosidad vuelve a crecer lentamente hasta su valor inicial. Las CMC altamente y/o muy substituidas son menos tixotrópicas (Brandt, 1986; Dolz, 1997).

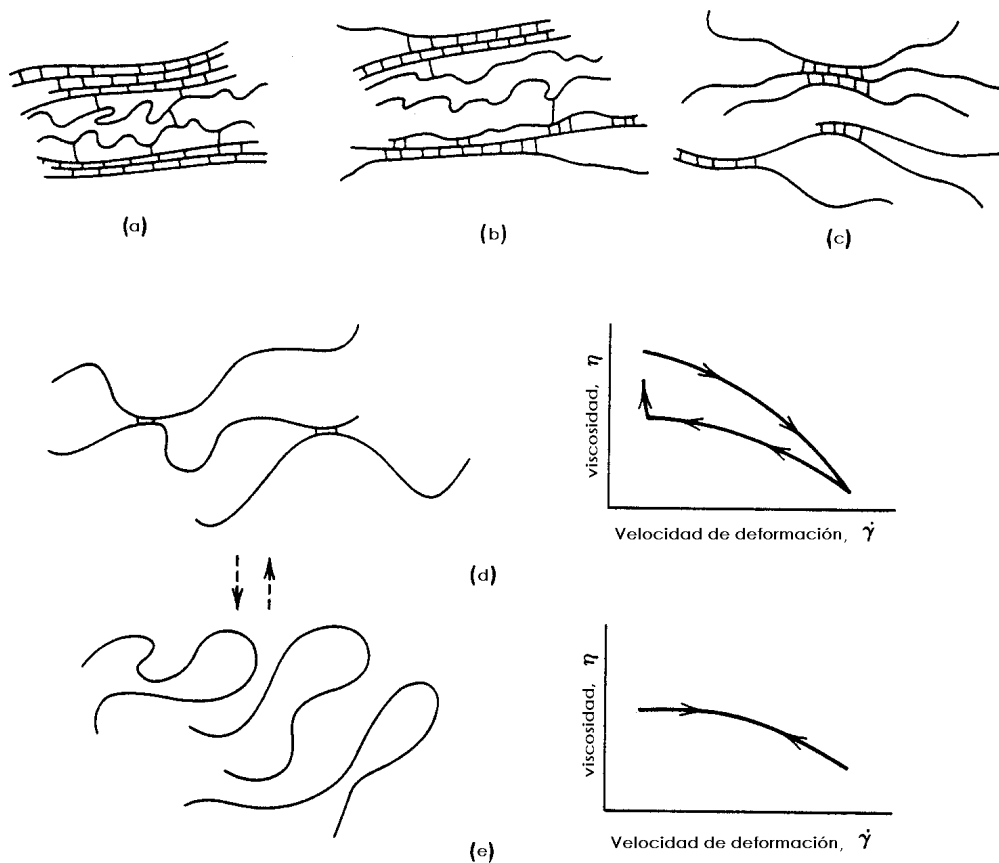


Figura 2.13. Etapas de solvación de la reacción de eterificación de los éteres de celulosa.

El comportamiento tixotrópico de algunos fluidos que contienen macromoléculas como la CMC que funcionan como estabilizantes o espesantes, es de particular interés en los procesos de formulación y empaqueo de la industria farmacéutica. La tixotropía, involucra un decremento progresivo de la viscosidad y por lo tanto del esfuerzo cortante debido a la agitación producida sobre el sistema, seguido de una recuperación de las propiedades reológicas de un periodo de reposo. La tixotropía, puede verse afectada por la concentración de polímero (CMC) en solución y el contenido de impurezas (sales) que tenga la, (Dolz, *et al.*, 1991a; Dolz, *et al.*, 1991b; Delegido, *et al.*, 1995). Dolz, *et al.*, (1995) estudiaron el incremento del área tixotrópica y la viscosidad (sinergismo) al mezclar CMC con almidones de diferentes procedencias. El amplio rango de aplicaciones de la CMC (detergentes, alimentos, farmacia), implica una gran variedad de procesos como almacenamiento, mezclado, bombeo, enfriamiento, separación, etc. Para aplicar estos procesos, es necesario conocer las propiedades reológicas del fluido, (Mamdough, *et al.*, 1997).

Además del comportamiento reológico de la CMC, otras de sus propiedades varían en función de su grado de sustitución. Los productos con bajo grado de sustitución, al

rededor de 0.1, son solubles en un 6% de hidróxido de sodio únicamente después de reenfriar hasta -10°C . Cuando el grado de sustitución es alrededor de 0.3 la CMC es soluble en medio alcalino a temperatura ambiente. A partir de un grado de sustitución de 0.4 es parcialmente o completamente soluble en agua. Un producto comercial de 0.75 de grado de sustitución puede ser disuelto completamente con agua dando una solución exenta de fibras. Este material es muy higroscópico, absorbe un 18% de su peso en agua en 48 horas a una humedad relativa del 50% y 23.9°C (Greminger, 1979; Ráczy y Borsa, 1997; Berthold, *et al.*, 1998; Barbucci, *et al.*, 2000).

Las CMCs uniformemente sustituida dan como resultado soluciones con comportamiento de fluidos más suaves o lisos, además de ser más compatibles con otros ingredientes y más estable en sistemas ácidos. Cuando la cadena es uniformemente sustituida las moléculas tienden a alinearse y equilibrarse produciendo un flujo de la solución más suave e uniforme (figura 2.14). Cuando la CMC está sustituida aleatoriamente, la región menos sustituida o hidrofóbica de la cadena, tiende a hincharse. Esta cadena no se alinea, por el contrario estas regiones tienden a asociarse por puentes de hidrógeno y forman red tridimensional que crea una estructura con características de un fluido tixotrópico.

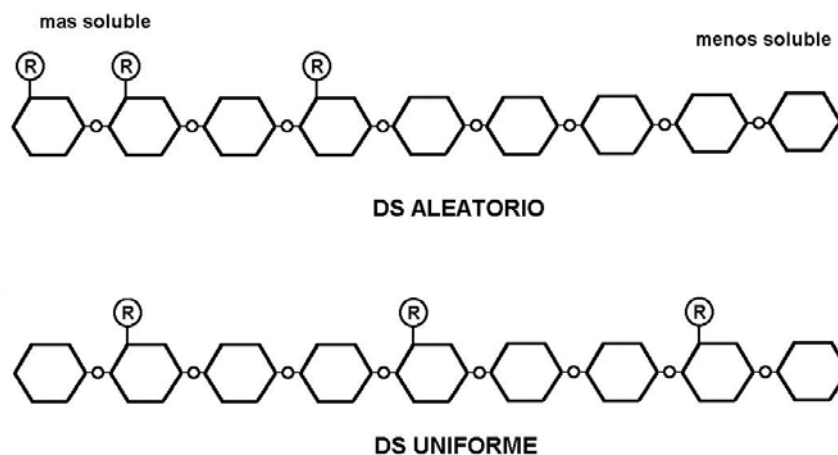


Figura 2.14. Efecto de la uniformidad en las propiedades de la CMC

La compatibilidad esta también influenciada debido a que las regiones menos solubles de una CMC sustituida aleatoriamente son solo marginalmente solubles y precipitan fácilmente en presencia de solutos. La estabilidad ácida es mejor a altos DS o CMC uniformemente sustituida debido a la hidrólisis ácida toma lugar en la unión éter ente dos unidades anhidroglucosas. Estos se reducen cuando el DS es alto y/o la CMC es uniformemente sustituida. Los sustituyentes carboximetil estéricamente ayudan a evitar los ataques H^+ en la cadena de celulosa (Keller, 1984).

El fenómeno de desagregación de la CMC en solución se describe en la figura 2.15. La carga química en el polímero es la que permite el acceso inicial en la solución acuosa. El primer estado (1a) representa el polímero seco en completa agregación. Si el solvente empleado tiene suficiente poder de solvatación (agua es el mejor disolvente), un ocurre un hinchamiento físico de las cadenas del polímero y la viscosidad aumenta. En el estado 2 se

representa el punto máximo de hinchamiento donde el líquido es completamente absorbido en las partículas que dan como resultado un pico en viscosidad. Sin embargo, este estado de desagregación es incompleto ya que no todos los enlaces internos entre las cadenas se rompen. Cuanto más de estas asociaciones se rompen (especialmente aplicando una fuerza externa), las cadenas se vuelven más dispersas y deforman menos la hinchazón del polímero. La curva de desagregación varía con el tipo de CMC, el solvente y la energía aplicada al sistema (Fahmy y Mansour, 1966a y b).

Como regla general, DS menores son más difíciles de disolver que las DS altos. Grados de viscosidad alta son más difíciles de disolver que CMC de bajas viscosidades.

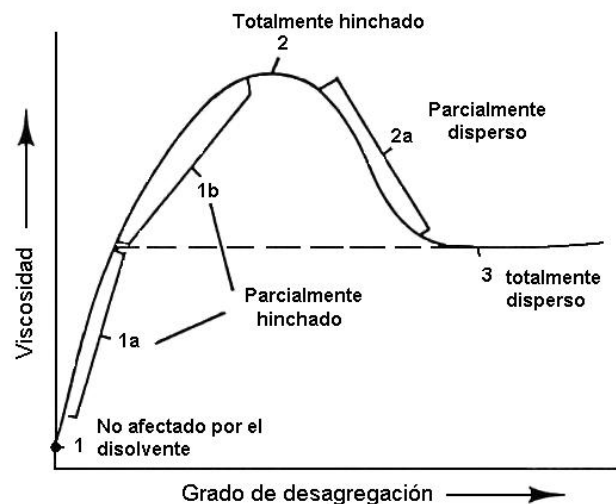


Figura 2.15 Efecto de la desagregación del polímero (CMC) en la viscosidad del sistema

La viscosidad de las soluciones acuosas varía en función del pH, mostrando un máximo a pH 6-7. La adición de sales metálicas alcalinas no tiene un efecto de precipitación como en el caso de la metilcelulosa. La carboximetil celulosa es un buen coloide protector y es útil en emulsiones estabilizantes. Es compatible con muchos materiales solubles como es el caso de las gomas animales, hidroxietil celulosa, gelatina, pectina, alginato sódico, poliacóholes y azúcares. Los polialcoholes como el glicerol, glicol y sorbitol son buenos plastificantes para películas de carboximetil celulosa.

La carboximetil celulosa sódica (CMC) es un sólido blanco, inodoro, insípido y sin toxicidad. El rango de viscosidades en soluciones acuosas al 2% oscila entre 10 y 50000 mPas. El peso molecular se puede determinar por medio de cromatografía de exclusión por tamaños acoplado a un detector *light scattering*. Los rangos de peso molecular promedio en peso de CMC comerciales oscilan entre los 90000 y los 700000 (Lindberg, *et al.*, 1986; Uda, 1996; Kulicke, *et al.*, 1996; Beignon, *et al.*, 1997). Además se han determinado los coeficientes de la relación de Mark-Houwink y la constante de Huggins para diferentes

disolventes y temperaturas, (Rinaudo, 1966; Goring y Sitaramaiah, 1963; Lohmander y Strömberg, 1963; Castelain, *et al.*, 1987; Schleicher y Borrmeister, 1995; Hoogendam, *et al.*, 1998)

Generalmente, el (DS) se encuentra entre 0.3 y 1.2, aunque las soluciones claras y libres de fibra requieren un valor mínimo de 0.5. La mayor parte de los productos que se comercializan tienen un DS que se sitúa entre 0.65 y 0.85. La CMC en su forma ácida tiene aproximadamente la misma fuerza que el ácido acético siendo su constante de disociación de $5 \cdot 10^{-5}$. En la tabla 2.7 se presentan algunas de las propiedades más importantes de la CMC (Mark *et al.*, 1985; Coffey, *et al.*, 1995; Kaloustian, *et al.*, 1996).

Tabla 2.7. Características típicas de la CMC

Propiedad	Valor
Polímero	
Base seca mínima (%)	99.5
Humedad máxima (5)	8.0
Temperatura de tostado(aparición color marrón) (°C)	227
Temperatura a la cual se carboniza (°C)	252
Densidad (g/ml)	0.75
Demanda biológica de oxígeno ^a (ppm) ^b	
en CMC de alta viscosidad	11000
en CMC de baja viscosidad	17300
Soluciones al 2%	
Gravedad específica a 25°C	1.0068
Índice de refracción a 25°C	1.3355
pH	7.5
Tensión superficial 1%sol. (dyn/cm)	71
Películas	
Densidad (g/ml)	1.59
Índice de refracción	1.515

^a Después de 5 días de incubación, ^b O₂ requerido respecto a CMC en el efluente

Otras propiedades que se estudian de las soluciones de CMC, incluyen examinar estas muestras mediante equipos ópticos que permiten obtener conclusiones más detalladas de partículas que no disolvieron por completo o agregados, que influyen el comportamiento reológico del polímero en solución (Kulicke, *et al.*, 1999). Mientras que el carácter viscoelástico de la disolución completa, puede caracterizarse mediante métodos mecánicos convencionales no es tan exacto, (Borsa, *et al.*, 1992; Rinaudo, *et al.*, 2000)

4.7 Propiedades de los geles

El término gel es usado muchas veces equivocadamente lo que hace que este término sea ambiguo.

Un gel es un estado de la materia intermedio entre un sólido y un líquido, es más fácil de reconocer que de describir. Es difícil dar una definición precisa ya que el término gel es utilizado para describir sistemas muy diferentes. En general, la estructura de un gel se puede verificar bajo las siguientes características:

Los geles son sistemas supramoleculares compuestos de un mínimo de dos constituyentes de los cuales uno, principalmente el líquido, domina cuantitativamente.

La fase dispersa constituye una red continua en el interior de unas mallas en las cuales está retenido el disolvente. Los geles presentan propiedades mecánicas muy similares a los de los sólidos elásticos (Hirrien, 1996).

Almdal *et al.*, (1993) proponen que un gel tiene que cumplir las siguientes 3 características esenciales que lo identifican como tal: a) un gel consiste en uno o más componentes uno de los cuales es un líquido, presente en una cantidad muy sustancial, b) es un material suave, sólido o parece un sólido (*solid-like*) y c) su módulo de almacenamiento $G'(\omega)$ exhibe un plateau newtoniano y su valor es mucho mayor que el del módulo de pérdida $G''(\omega)$.

Se pueden distinguir dos grandes grupos de geles:

- Los geles *físicos* que presentan uniones intermoleculares de tipo físico de energía muy débil y no permanente (enlaces electrostáticos, enlaces hidrógeno, fuerzas de Van der-Waals).
- Los geles *químicos* cuyas uniones o enlaces intermoleculares son puntuales y constituyen enlaces covalentes (por ejemplo caucho vulcanizado, polímeros sintéticos).

Los geles físicos

La estructura de una red de un gel proviene generalmente de la evolución y de la modificación de parámetros termodinámicos o cinéticos que tienen lugar en el medio (temperatura, tiempo, calidad del solvente, pH, fuerza iónica, etc.)

La reversibilidad de los geles físicos es debida a la naturaleza de sus interacciones. Una nueva modificación de los parámetros del sistema hacia sus valores iniciales conduce a la fusión de un gel. Sin embargo, la reversibilidad frecuentemente está acompañada de fenómenos de histéresis

Debido a que las interacciones puestas en juego de un gel son energéticamente débiles, para mantener la estructura tridimensional se necesitan interacciones múltiples disponibles ya sea a lo largo de las moléculas que interaccionan o al nivel de microdominios bi o tridimensionales. Estas estructuras ordenadas constituyen las zonas de unión de un gel.

Se trata de un fenómeno de cooperación que debe ocurrir con cierta regularidad para que se permita las cadenas del polímero se aproximen. Si el polímero presenta una estructura uniforme, las zonas de unión están favorecidas y los geles obtenidos son rígidos. Por el

contrario si presenta ciertos elementos introducidos o su estructura es irregular, el gel será más elástico.

Comportamiento viscoelástico de los geles

Los geles son sistemas viscoelásticos. Sometidos a una fuerza externa (por ejemplo compresión o cizalla), estos almacenan una parte de la energía formada (comportamiento elástico) y disipan el resto deformándose (parte viscosa).

Las medidas reológicas en oscilación tiene deformaciones débiles permitiendo acceder a un módulo elástico complejo cuyos componentes real e imaginario, G' y G'' se traducen respectivamente en la elasticidad y la viscosidad del sistema.

La operación fundamental en todos las pruebas reológicas es aplicar una fuerza al material que se investiga y medir su deformación o, equivalentemente aplicar a una deformación y medir la resistencia.

Para analizar reológicamente una muestra se debe imaginar a ésta como un sandwich entre dos planos paralelos en el cual uno permanece estacionario mientras el otro se mueve, entonces se puede verificar la deformación como el radio de la distancia movida hasta la separación inicial de los platos (fuerza externa). La velocidad a la cual se aplica esta deformación tiene unidades inversas del tiempo (s^{-1}). La fuerza aplicada por unidad de área es conocida como esfuerzo y tiene unidades de presión (Pa). Si la dirección del movimiento es perpendicular al movimiento de la superficie (extensión o compresión), el esfuerzo se denota convencionalmente como σ , la fuerza externa como ϵ , y la velocidad a la que se aplica la fuerza es $\dot{\epsilon}$. Para el movimiento lateral (esfuerzo cortante), los parámetros correspondientes de esfuerzo cortante, fuerza externa y velocidad de deformación se denotan respectivamente como: τ , γ , $\dot{\gamma}$.

Las propiedades reológicas de los sistemas polisacáridos invariablemente muestran caracteres de sólido o líquido, pero en la mayoría de los casos el comportamiento es lo suficientemente cercano a un extremo o a otro. Para un sistema en el cual el comportamiento recae entre los dos extremos, el carácter de sólido o líquido se puede cuantificar resolviendo el esfuerzo resultante en las dos fases de los componentes (dentro y fuera de las fases). La relación del esfuerzo dentro de la fase aplicando una fuerza externa es el modulo elástico (G'), mientras que la respuesta al correspondiente parámetro fuera de la fase es el módulo viscoso (G''). La energía usada en deformar un sólido elástico es recuperada cuando la muestra vuelve a su estado original (esta energía se almacena), mientras que en un líquido perfecto, no hay esta recuperación y la energía se pierde. De aquí que G' y G'' son conocidos como los módulos de “almacenamiento” y “pérdida” respectivamente. La respuesta total de la muestra puede ser caracterizada por el módulo complejo G^* (Morris, 1995).

$$G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (2.1)$$

La frecuencia (ω), se expresa en unidades de rad s^{-1} en las medidas oscilatorias, analógicamente a la velocidad de deformación y por lo tanto se puede definir una correspondiente viscosidad dinámica compleja (η^*).

$$|\eta^*| = \frac{G^*}{\omega} = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\omega} \quad (2.2)$$

La formación de una red a lo largo de la gelificación de un sistema, presenta un aumento rápido de los módulos G' y G'' . Este corresponde al estabilización de las uniones entre cadenas de polímeros, hasta que el gel llega a una situación de cuasiequilibrio donde los módulos G' y G'' se vuelven independientes de la frecuencia de cizalla en un largo rango. G' es entonces superior a G'' (el valor es dos veces más grande al menos) donde la parte elástica del sistema domina (Clark y Ross-Murphy, 1987).

Se pueden distinguir diferentes oscilaciones en función de la frecuencia dando como resultado, perfiles característicos de una red macromolecular, figura 2.16.

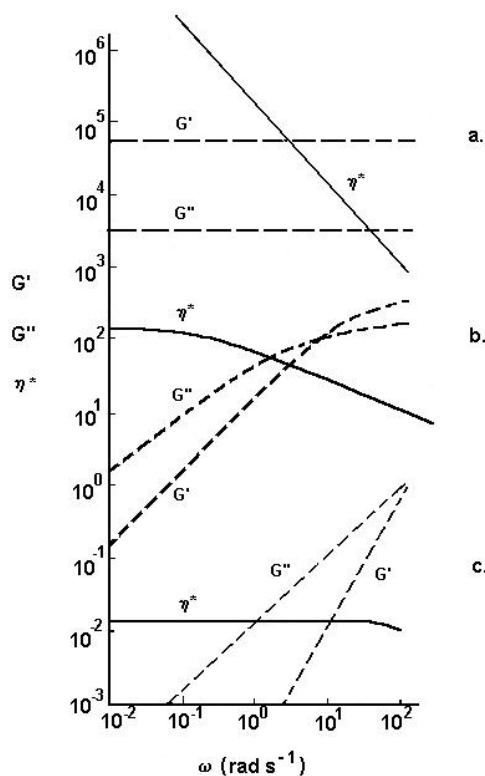


Figura 2.16 Variación de los módulos de conservación G' y de pérdida G'' para a) un gel fuerte, b) una solución concentrada ($c < c^*$) y c) una solución diluida ($c > c^*$) donde c^* es la concentración de intersección

Entre los geles físicos existen numerosos ejemplos que están formados por moléculas naturales (polisacáridos o proteínas). Estos biopolímeros disueltos en agua en suficiente cantidad gelifican en condiciones termodinámicas variables. La siguiente figura (2.17) muestra las formas obtenidas en los diferentes casos. La temperatura puede ser uno de los parámetros termodinámicos clave (Rinaudo, 1992). Por ejemplo los carragenanos (Rochas, 1982) o la gelatina (Pezron, 1986) presentan una transformación solución-gel reversible con la temperatura. Para la gelatina, el estado de solución se observa a altas temperaturas (superior a 36°C) donde las cadenas tienen una conformación en pelota y el estado gel aparece enfriando las soluciones al mismo tiempo que la cadena se transforma en pelota-hélice. De manera opuesta, las interacciones de naturaleza hidrófoba pueden igualmente favorecer la formación de geles, en particular para los geles que se forman a elevada temperatura. Este es el caso del colágeno y algunos derivados de la celulosa donde el más parecido es la metilcelulosa.

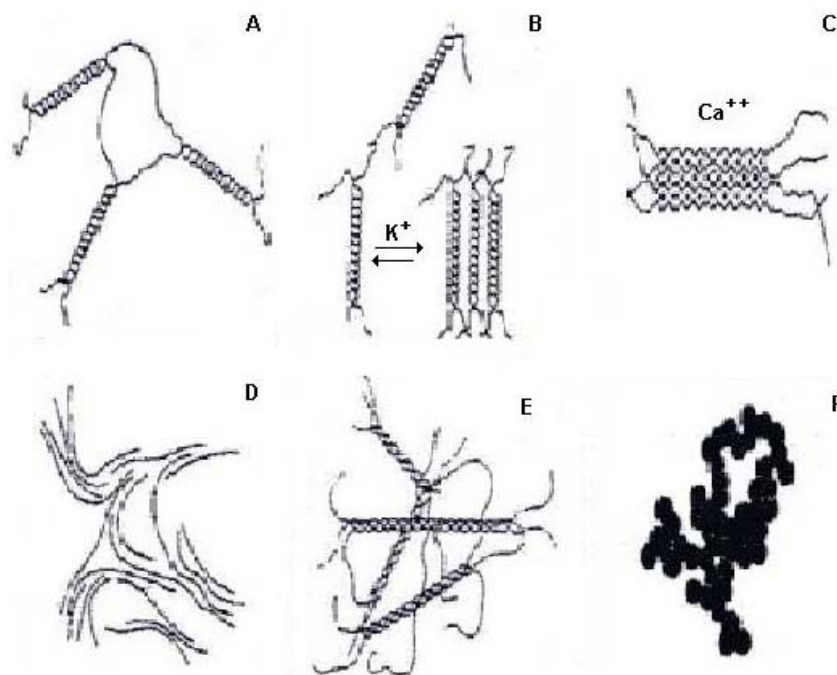


Figura 2.17 Ejemplos de estructuras de geles de biopolímeros (Djabourov y Guenet, 1995). a) gel de carragenanos, b) gel de k-carragenanos en presencia de potasio, c) gel de pectinas débiles metiladas en presencia de calcio (modelo del cartón de huevos), d) gel ácido de pectinas débiles metiladas, e) gel de gelatina con triples hélices de tipo colágeno y f) gel de proteínas globulares.

Determinación del punto de gel

Antes del punto gel, se puede medir la evolución de la viscosidad en función del avance de la reacción o formación del mismo. A medida que avanza la reacción en la

vecindad al punto gel, la viscosidad tiende a infinito y la red se rompe cuando se practican mediciones. Después del punto gel, se puede medir el módulo elástico. Este cambio de propiedades se puede esquematizar en la figura 2.18.

Otro método consiste en medir las evoluciones de los módulos a una frecuencia dada. Al final del proceso de gelificación, el comportamiento es como el de un líquido. G' aumenta más rápido que G'' hasta que las dos curvas se cruzan. El punto de gel se sitúa en la vecindad de este punto (Tung y Dynes, 1982). Debido a que el valor de $G'=G''$ depende de la frecuencia a la cual sea medido, este valor no es muy preciso.

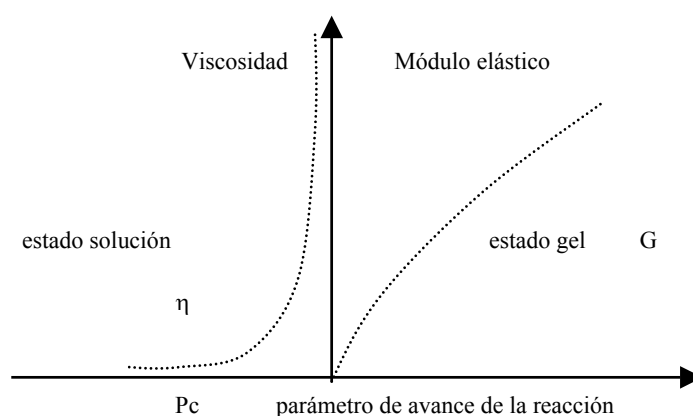


Figura 2.18. Variación de la viscosidad y del módulo elástico en la vecindad del punto gel

4.8 Síntesis de carboximetilcelulosa con otros disolventes

Como se mencionó con anterioridad, la reacción de eterificación para producir carboximetilcelulosa es una reacción de derivación heterogénea y de acuerdo a la distribución aleatoria de los grupos carboxílicos que tiene lugar en la cadena de celulosa, las CMC obtenidas, tienen diferentes propiedades de disolución y reológicas.

El éxito en la derivación en el método tradicional de fabricación de la CMC, depende principalmente de la etapa de alcalinización de la celulosa. Actualmente, se busca optimizar esta etapa clave, estudiando el efecto entre diferentes disolventes y las proporciones que se emplean durante esta etapa (Spasojevic, 1997; Heinze y Pfeiffer, 1999a; Zhang, *et al.*, 1993) encontraron que utilizando mayor contenido de alcohol (etanol o isopropanol) antes de formar álcali celulosa, se facilita destrucción de la estructura de celulosa cristalina y la difusión de los reactivos en la celulosa. Olaru, *et al.*, (1977 y 2001), demostraron que la utilización de disolventes orgánicos como acetona, etanol y alcohol isopropílico y mezclas de ellos, aumentaban la reactividad de la celulosa. La mezcla de solventes orgánicos produce mayor cantidad de material amorfo antes de la alcalinización, dando como resultado CMC con DS más elevados que si se utilizan los mismos disolventes por separado.

Majewicz, (1981) propuso agregar borax (ion borato contenido en una sal) en la etapa de alcalinización para mejorar la uniformidad de los sustituyentes en la cadena de celulosa.

La mayoría de las derivaciones comerciales de la celulosa son llevadas a cabo heterogéneamente, dando como resultado un pobre control de la reacción y que no puedan predecir las propiedades del producto. Recientemente, se han hecho soluciones de celulosa en N,N-dimetilacetamida/LiCl que puede solucionar estos problemas, (Dawsen, 1994; Klemm, D. 1997). Sin embargo, se debe conocer con más profundidad el disolvente, el polímero y la solución antes de hacer la derivación para que ésta sea exitosa (Klemm, 2000; Heinze, *et al.*, 2000).

Los procesos comerciales o procesos de modificación para los polímeros generalmente requieren disoluciones o fundiciones. La celulosa sin embargo, se descompone antes de que regiones cristalinas se fundan, haciendo el proceso de fundición imposible. La preparación de disoluciones de celulosa ha sido en algunos exitosa, pero requiere de condiciones extremas y solventes raros. Para disolver la celulosa, es necesario que las moléculas del disolventes se difundan y rompan los cristalitos (Mann, *et al.*, 1998). Un gran número de líquidos como el agua o algunos disolventes polares, hinchan la celulosa pero no pueden penetrar en los cristalitos. Otros disolventes como hidróxidos alcalinos metálicos, aminas y amoniaco pueden causar el hinchamiento interno de los cristalitos.

En 1979, se reportó por primera vez que mezclas de LiCl en DMAc producen disoluciones homogéneas de celulosa en condiciones moderadas con poca o sin degradación. Esfuerzos para optimizar las condiciones para disolución de la celulosa en LiCl/DMAc produjeron disoluciones que contenían de 15 a 17% de celulosa, LiCl entre 3 y 11% (w/w). La disolución de celulosa previamente se promueve por activación de la celulosa usando una mezcla de disolventes: agua, metanol y DMAc. Esto reduce considerablemente el tiempo requerido para la disolución y permite la formación de una solución clara, (Heinze, *et al.*, 1995; Klemm, 1995a).

Los derivados de celulosa utilizan aproximadamente el 10% (4.4 millones de toneladas métricas) de la producción mundial de pasta de celulosa como materia prima. Las aplicaciones de estos derivados son diversos, donde la mayor demanda es para los esteres y éteres. Los esteres son usados típicamente para producir fibras, películas, y fluidos protectores, mientras que los éteres son comúnmente usados como fluidos espesantes solubles en agua. El disolvente LiCl/DMAc permite la preparación de disoluciones homogéneas de un gran número de polisacáridos naturales como chitina, amilosa, dextranos y celulosa y consecuentemente facilita la síntesis de sus derivados.

En la derivación heterogénea, la superficie de cada partícula de celulosa primero debe substituirse suficientemente para producir un producto soluble. Esta capa es entonces disuelta y la siguiente capa queda accesible al medio de reacción (figura 2.19). Cada capa subsecuente es similar mente derivada hasta que la reacción es completa. Un polímero modificado de esta manera, para proveer un DS=2 por ejemplo, tendrá segmentos con una sustitución completa (DS=3), algunos con niveles intermedios (DS=1 o 2) y otros que son completamente insustituídos (DS=0). Con lo cual se puede postular que a menos que la reacción se extienda al 100%, el producto no es uniforme bajo las condiciones heterogéneas.

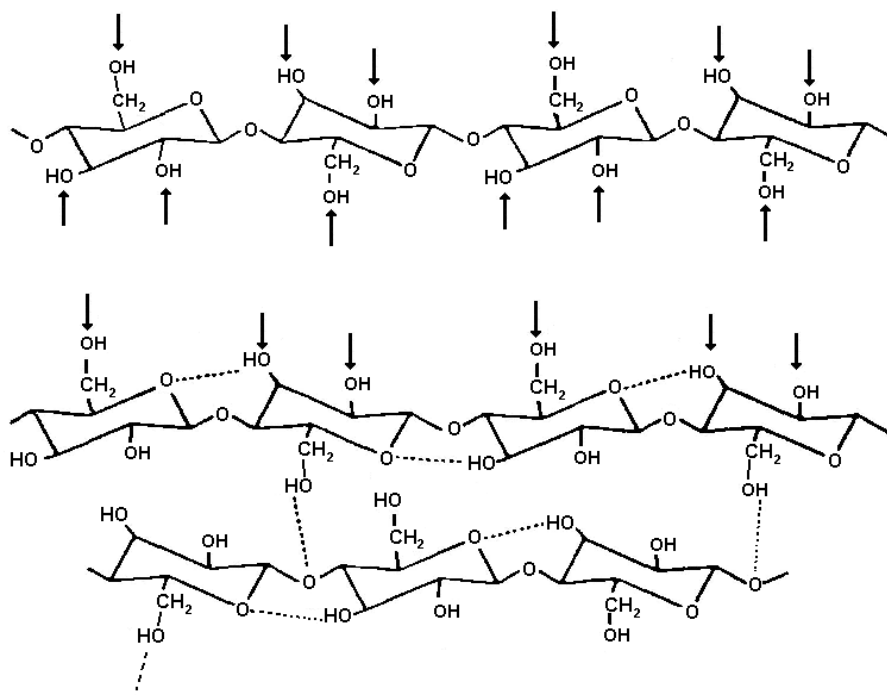


Figura 2.19. Medios de reacción homogénea (arriba) y heterogénea (abajo)

La reacción homogénea utilizando LiCl/DMAc da como resultado una distribución uniforme de sustituyentes y grados de sustitución controlados. Esto es especialmente importante cuando se desea obtener derivados con bajo DS. Además en la sustitución uniforme, se pueden predecir las propiedades finales del producto y exhibe resistencia a la degradación enzimática. Esta última característica es atribuible a la ausencia de regiones sin derivar en el polímero que son atacadas por las enzimas (Diamantoglou y Kundinger, 1995; Heinze, 1998a)

La preparación de éteres es difícil si se le compara con la derivación de los ésteres y carbamatos en LiCl/DMAc. Los éteres de celulosa típicamente se preparan por la reacción de álcali celulosa con epóxidos. Debido a que las bases más empleadas (NaOH y KOH) son insolubles en LiCl/DMAc, es difícil obtener álcali celulosa necesaria para iniciar la reacción. Se ha intentado sintetizar éteres de celulosa en ausencia de una base, pero no han tenido éxito. A pesar de que algunos éteres de celulosa como la carboximetilcelulosa se han obtenido, considerando la limitación que representa la falta de solubilidad de las bases fuertes en LiCl/DMAc, éste proceso no proporciona ninguna ventaja con respecto al proceso heterogéneo para la producción de éteres de celulosa (Liebert y Heinze 1998a).

Además de utilizar DMAc, también se ha logrado sintetizar carboximetilcelulosa mediante separación de fases utilizando Dimetilsulfóxido como disolvente (DMSO), (Vogt, *et al.*, 1996; Liebert y Heinze, 1998b; Klemm, *et al.*, 1995b), o vía intermediarios de celulosa hidrolíticamente no estables, utilizando trifluoroactato (CTFA), (Heinze y Liebert, 1998b; Heinze, 1999b) o vía regioselectividad de derivados de celulosa a partir de 6-O-trifenilmetil(tritil)cellulosa, (Heinze, *et al.*, 1999).

INDICE

Indice	I
Relación de Tablas	V
Relación de Figuras	VII
Notación	XII
Resumen	XIII
Summary	XV
I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
1. Introducción	1
2. Objetivos	2
3. Organización del trabajo	3
4. Introduction	5
II. FUNDAMENTOS	7
1. Materiales Lignocelulósicos	7
1.1 Situación Actual	7
1.2 Materiales lignocelulósicos para la fabricación de pasta de celulosa	9
1.3 Fibras lignocelulósicas no madereras	10
1.4 Composición química de las fibras	12
Sustancias macromoleculares	13
Sustancias de bajo peso molecular	17
2. Obtención de celulosa	18
2.1 Procesos de fabricación de pasta de celulosa	18
Pastas mecánicas	18
Pastas Químicas	19
Pastas de Fraccionamiento	26
2.2 Procesos de blanqueo	30
3. Derivados de Celulosa	31
3.1 Tipos de Derivados	31
3.2 Factores que afectan las propiedades de los derivados	32
Grado de sustitución (DS)	32
Uniformidad de la reacción	33
Grado de Polimerización (DP)	34
Polidispersidad (P)	34
Contenido de α -celulosa	34
3.3 Esteres de celulosa	36
3.4 Eteres de celulosa	36
Producción de éteres de celulosa	37
Apariencia Física	38

Estabilidad	38
Manejo y Toxicología	38
4. Carboximetilcelulosa sódica	39
4.1 Importancia del producto	39
4.2 Aplicaciones de la CMC	40
4.3 Aspectos Económicos	44
4.4 Fabricación de la carboximetilcelulosa	45
4.5 Descripción del proceso Druvacell®	46
4.6 Propiedades de la CMC	47
4.7 Propiedades de los geles	53
Los geles físicos	54
Comportamiento viscoelástico de los geles	55
Determinación del punto de gel	57
4.8 Síntesis de carboximetilcelulosa con otros disolventes	58
III. MATERIALES Y METODOS	61
1. Materiales	61
1.1 Materiales lignocelulósicos	61
1.2 Pastas Comerciales	62
2. Métodos	63
2.1 Descripción de los reactores empleados	63
Reactor discontinuo de 10 litros	63
Reactor de descompresión con vapor (steam explosión)	66
2.2 Blanqueo de la celulosa	69
Pastas de pino, chopo y paja de trigo	69
Pastas de <i>Miscanthus sinensis</i>	70
Pastas de bagazo de caña de azúcar y henequén	71
2.3 Propiedades mecánicas de pasta de <i>Miscanthus sinensis</i>	72
2.4 Síntesis de carboximetilcelulosa	72
2.5 Procedimientos analíticos	74
Substrato original y fracción insoluble	74
Alcali Residual	76
Microscopía de barrido	76
Microscopía óptica	77
Difracción de rayos X	77
Absorción de agua en los espacios interfibrilares	78
2.6 Caracterización de carboximetilcelulosa	78
Grado de Sustitución (DS)	78
Determinación de DS por H ⁺ RMN	79
Pureza de la carboximetilcelulosa	81
Relación esfuerzo-velocidad de deformación	82

Viscosidad de polímeros en solución	83
Peso molecular medio y distribución de pesos moleculares	84
Microfiltración	84
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	85
1. Caracterización de las materias primas	85
2. Preparación de las pastas	87
2.1 Pastas de cocción rápida	87
Blanqueo	87
Características de las pastas resultantes	87
2.2 Pastas IRSP	96
Impregnación	96
Pulpeo	99
Blanqueo	107
Propiedades mecánicas de pastas de <i>Miscanthus sinensis</i>	108
Análisis microscópico de las pastas	114
2.3 Pastas sosa/AQ comerciales	124
Composición Química	124
Difracción de rayos X y grado de hinchamiento	125
Solubilidad en NaOH concentrado	127
4. Obtención de carboximetilcelulosa	128
4.1 Carboximetilcelulosa a partir de chopo, pino y paja de trigo	128
Síntesis de carboximetilcelulosa	128
Caracterización de carboximetilcelulosa	130
Recopilación de resultados	139
4.2 Carboximetilcelulosa a partir de plantas anuales	140
Síntesis de carboximetilcelulosa	140
Caracterización de carboximetilcelulosa	140
Comportamiento reológico de soluciones de CMC	149
V. CONCLUSIONES	163
1. Obtención de pastas de celulosa	163
1.1 Obtención de pastas de cocción rápida	163
1.2 Obtención de pastas IRSP	163
2. Obtención y caracterización de carboximetilcelulosa	164
2.1 Obtención de carboximetilcelulosa a partir de pastas de chopo, pino y paja de trigo	164
2.2 Obtención de carboximetilcelulosa a partir de pastas de plantas anuales	165
3. Recomendaciones	166

CONCLUSIONS	168
4. Cellulose pulp obtaining	168
4.1 Fast cooking pulps	168
4.2 IRSP pulps	168
5. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose	169
5.1 Carboxymethylcellulose from fast cooking pulps	169
5.2 Carboxymethylcellulose from annual plants	170
6. Future work	171
VI. BIBLIOGRAFIA	173
APENDICES	197
Apéndice I. Determinación de azúcares elementales por HPLC	197
Apéndice II. Preparación de las muestras por Microscopía de Barrido Electrónico	201
Apéndice II. Determinación del índice de cristalinidad	202
Apéndice IV. Determinación del comportamiento reológico de las soluciones acuosas de carboximetilcelulosa	203

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1	Principales fibras disponibles a escala mundial.	11
Tabla 2.2	Composición química de algunas fibras naturales	12
Tabla 2.3	Valores del grado de polimerización medio en viscosidad para diferentes derivados de celulosa	34
Tabla 2.4	Composición típica de algunos productos derivados de la celulosa	35
Tabla 2.5	Principales funciones de la CMC en aplicaciones industriales de acuerdo a sus propiedades	40
Tabla 2.6	Aplicaciones de la CMC de acuerdo al grado de pureza	40
Tabla 2.7	Características típicas de la CMC	53
Tabla 3.1	Principales características de pastas blanqueadas comerciales no madereras	62
Tabla 3.2	Condiciones de operación para cada etapa en la secuencia de blanqueo (Op(AZR)P).	70
Tabla 3.3	Ensayos físicos y normativas utilizadas	72
Tabla 4.1	Composición de la materia prima. Porcentaje en base a 100g del material lignocelulósico seco	86
Tabla 4.2	Cocciones rápidas de pino, condiciones de operación, composición química de las pastas resultantes (%BPS) y resultados del blanqueo.	88
Tabla 4.3	Cocciones rápidas de chopo. Condiciones de operación y composición química de las pastas resultantes (%BPS).	89
Tabla 4.4	Cocciones rápidas de paja. Condiciones de operación y composición química de las pastas resultantes (%BPS).	90
Tabla 4.5	Cocciones alcalinas de paja de trigo. (Datos Bibliográficos)	90
Tabla 4.6	Consumo de álcali durante la impregnación y carga de álcali en el <i>Miscanthus</i> impregnado (g NaOH/100 g <i>Miscanthus</i> seco)	97
Tabla 4.7	Consumo de álcali durante la impregnación y carga de álcali en bagazo de caña, henequén y <i>Miscanthus sinensis</i> impregnado (g NaOH/100 g material seco)	98
Tabla 4.8	Cocciones a 180, 190 y 200°C de <i>Miscanthus sinensis</i> triturado (astillado) e impregnado con una carga de 20% NaOH. Tiempo de cocción, rendimiento neto, incocidos, viscosidad y número de kappa.	100
Tabla 4.9	Efecto de la carga de impregnación en el rendimiento neto y porcentaje de incocidos para pastas de <i>Miscanthus sinensis</i> hechas a 180°C.	101
Tabla 4.10	Cocciones a 180°C de <i>Miscanthus sinensis</i> impregnado con y sin presión utilizando una carga de 30% NaOH y 0.1% AQ. Tiempo de cocción, rendimiento neto, incocidos, viscosidad y número de kappa.	104
Tabla 4.11	Cocciones a 180°C de fibras de bagazo de caña y henequén impregnados	106

	con una carga de 30% NaOH y 0.1% AQ. Tiempo de cocción, rendimiento neto, incocidos, viscosidad y número de kappa.	
Tabla 4.12	Composición química de pastas blanqueadas de bagazo de caña y henequén.	108
Tabla 4.13	Propiedades físicas de pastas cruda de <i>Miscanthus sinensis</i> a diferentes grados de refinamiento (Cocción 180°C y 26 min; impregnación con licor al 30% NaOH + 0.1% AQCA).	109
Tabla 4.14	Propiedades de la pasta blanqueada (TCF) de <i>Miscanthus sinensis</i> a diferentes grados de refinamiento (Cocción a 180°C y 26 min; Licor de impregnación al 30% NaOH + 0.1% AQCA).	110
Tabla 4.15	Composición química de pastas blanqueadas de abacá, sisal, lino, yute y <i>Miscanthus Sinensis</i> (% pasta seca)	126
Tabla 4.16	Solubilidad de los componentes de celulosa de cadena corta en NaOH 40% y grado de hinchamiento antes y después de la alcalinización.	128
Tabla 4.17	Rendimiento, humedad y pureza de CMCs a partir de pastas crudas de pino y blanqueadas de pino, chopo y paja. Intervalo de confianza al 95%.	129
Tabla 4.18	Grado de Sustitución de las CMCs sintetizada a partir de pino, chopo y paja de trigo. Intervalo de confianza al 95%.	130
Tabla 4.19	Parámetros experimentales del modelo de potencia para las diferentes CMCs sintetizadas a partir de pino, chopo y paja de trigo.	134
Tabla 4.20	Viscosidad intrínseca de muestras de CMC comerciales de diferentes pesos moleculares.	137
Tabla 4.21	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ y aproximación al peso molecular viscoso (M_w) de CMC a partir de pastas de pino, chopo y paja de trigo.	138
Tabla 4.22	Recopilación de resultados.	139
Tabla 4.23	Grado de sustitución de muestras de CMC, porcentaje de pureza, peso molecular promedio	141
Tabla 4.24	Distribución de los sustituyentes C_2 , C_3 y C_6 in una unidad anhidro glucosa (AGU)	142
Tabla 4.25	Propiedades de filtración y observaciones en el microscopio	149
Tabla 4.26	Viscosidad intrínseca, peso molecular medio y constante de Huggins de muestras de CMC de plantas anuales	150
Tabla 4.27	Características de las muestras de CMC en soluciones diluidas	153
Tabla 4.28	Parámetros experimentales del modelo de potencia para las diferentes CMC sintetizadas a partir de plantas anuales	155
Tabla A.1	Tiempo de retención de azúcares analizados por HPLC	198
Tabla A.2	Factores de recuperación y solvatación correspondientes a los monosacaridos analizados	200

RELACION DE FIGURAS

Figura 2.1	Ubicación de los bosques en los países con las tasas más elevada y más reducida de variación neta de la superficie forestal	8
Figura 2.2	Procedencia de las fibras vegetales utilizadas por la obtención de celulosa a escala mundial	9
Figura 2.3	Esquema general de los componentes químicos de los materiales lignocelulósicos	13
Figura 2.4	Estructura de la cadena de celulosa	14
Figura 2.5	Estructura de la pared celular. a) Fibra vegetal; b) Sección de fibra mostrando las células; c) Fragmento de la pared secundaria donde aparecen las microfibrillas de la celulosa y el espacio interfibrillar; d) Fragmento de la microfibrilla donde se visualizan las microfibrillas celulósicas; e) cadenas individuales de celulosa; f) Fragmentos de la cadena celulósica y g) unidad repetitiva de celobiosa.	15
Figura 2.6	Monómeros precursores de las hemicelulosas	16
Figura 2.7	Esquema del proceso Masonite (discontinuo)	28
Figura 2.8	Clasificación de los derivados de celulosa más importantes a escala industrial	32
Figura 2.9	Esquema general para la producción de éteres de celulosa	37
Figura 2.10	Efecto de la pérdida de agua en el grado de sustitución de la carboximetil celulosa.	42
Figura 2.11	Proceso industrial Druvacell.	48
Figura 2.12	Estructura de la celulosa (a) y carboximetil celulosa DS 1.5 (b).	49
Figura 2.13	Etapas de solvatación de l a reacción de eterificación de los éteres de celulosa.	50
Figura 2.14	Efecto de la uniformidad en las propiedades de la CMC	51
Figura 2.15	Efecto de la desagregación del polímero (CMC) en la viscosidad del sistema	52
Figura 2.16	Variación de los módulos de conservación G' y de pérdida G'' para a) un gel fuerte, b) una solución concentrada ($c < c^*$) y c) una solución diluida ($c > c^*$) donde c^* es la concentración de intersección	56
Figura 2.17	Ejemplos de estructuras de geles de biopolímeros (Djabourov y Guenet, 1995). a) gel de carragenanos, b) gel de k-carragenanos en presencia de potasio, c) gel de pectinas débiles metiladas en presencia de calcio (modelo del cartón de huevos), d) gel ácido de pectinas débiles metiladas, e) gel de gelatina con triples hélices de tipo colágeno y f) gel de proteínas globulares.	57
Figura 2.18	Variación de la viscosidad y del módulo elástico en la vecindad del punto gel	58

Figura 2.19	Medios de reacción homogénea (arriba) y heterogénea (abajo)	60
Figura 3.1	Esquema del reactor discontinuo de 10 L.	65
Figura 3.2.	Equipo del reactor con descompresión con vapor (steam explosion)	67
Figura 3.3	Equipo de impregnación	69
Figura 3.4	Esquema del reactor de síntesis de carboximetilcelulosa	73
Figura 3.5	Secuencia analítica de caracterización de la materia prima y fibra sólida obtenida después del pretratamiento	75
Figura 3.6	Ejemplo de una curva de valoración para el cálculo del DS de muestras de CMC	79
Figura 3.7	Espectro de RMN H^+ de una muestra de CMC con $DS \approx 1$	81
Figura 4.1	Micrografía de paja de trigo a) material original y b) material cocido a $180^\circ C$ y 2.5 min. (x100)	91
Figura 4.2	Efecto de la temperatura máxima de cocción en el número de kappa. Se utilizó $H_m=270$ en todos los experimentos. La línea discontinua indica únicamente la tendencia.	92
Figura 4.3	Efecto de la temperatura máxima de cocción en el rendimiento global en pasta cruda de paja de trigo. Se utilizó $H_m=270$ en todos los experimentos. La línea discontinua indica únicamente la tendencia.	92
Figura 4.4	Efecto de la temperatura máxima de cocción en la composición química de la pasta de paja de trigo cruda. Resultados expresados en base a 100g de paja de trigo seca. El factor H_m es 270 en todos los experimentos.	93
Figura 4.5	Efecto de la temperatura máxima de cocción en la viscosidad límite o intrínseca de las pastas crudas y blanqueadas de pino, chopo y paja de trigo (las líneas discontinuas indican únicamente la tendencia).	94
Figura 4.6	Efecto de la trituración y desmedulación (eliminación de los finos) de cañas de <i>Miscanthus sinensis</i> sobre el rendimiento de la pasta. Impregnación con 20% NaOH y cocción a $200^\circ C$. Caña entera: rendimiento bruto (●), rendimiento neto (○). Caña triturada: rendimiento bruto (■), rendimiento neto (□).	99
Figura 4.7	Evolución del número de kappa y viscosidad en función del tiempo de cocción. (Licor de impregnación: ○ 20% NaOH/ $180^\circ C$, □ 30% NaOH/ $180^\circ C$, y ▽ 30% NaOH/ $180^\circ C$ + 0.1% AQCA, ● 20% NaOH/ $190^\circ C$ y ▼ 20% NaOH/ $200^\circ C$ La línea punteada indica número de kappa menor a 20, objetivo de esta parte del trabajo).	102
Figura 4.8	Perfil de temperatura de cocción de <i>Miscanthus</i> a $180^\circ C$ y 26min.	103
Figura 4.9	Viscosidad y número de Kappa frente a tiempo de cocción de pastas de <i>Miscanthus sinensis</i> cocidas a $180^\circ C$. Licor de impregnación: 30% NaOH/0.1%AQ. (Las iniciales ICP e ISP indican impregnación con presión y sin presión respectivamente)	105
Figura 4.10	Viscosidad frente a tiempo de cocción de pastas de bagazo de caña y henequén cocidas a $180^\circ C$ (Licor de impregnación: 30% NaOH/0.1%AQ)	106

Figura 4.11	Envejecimiento de hojas de papel hechas de pasta blanqueada mediante el proceso IRSP de <i>Miscanthus sinensis</i> : ● cámara climática y ○ exposición a la luz (suntest).	111
Figura 4.12	Pastas de <i>Miscanthus sinensis</i> : Longitud de ruptura vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ∇ NS/AQ (Korsachia, et al., 1993), □ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), ◇ Sosa/AQ (Korsachia, et al., 1993), Δ este trabajo. Pastas blanqueadas: ● este trabajo).	112
Figure 4.13	Pastas de <i>Miscanthus sinensis</i> : Índice de rasgado vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ∇ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), □ este trabajo. Pasta blanqueada: ● este trabajo).	113
Figure 4.14	Pastas de <i>Miscanthus sinensis</i> : Índice de rasgado vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ∇ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), □ este trabajo. Pasta blanqueada: ● este trabajo).	113
	Figura 4.23. Viscosidad frente a tiempo de cocción de pastas de bagazo de caña y henequén cocidas a 180°C (Licor de impregnación: 30% NaOH/0.1% AQ)	
Figura 4.15	Vista general de la pasta de <i>Miscanthus sinensis</i> sin refinar (x4). Presencia de fibras y células parénquimas y epidérmicas (0.25mm)	114
Figura 4.16	Células epidérmicas unidas o peines unidos (0.25mm)	115
Figura 4.17	Células parénquimas a) vasos agrupados y b) amplificación de un vaso (0.25mm)	116
Figura 4.18	Paquete de fibras (incocido) (0.25mm)	116
Figura 4.19	Vista general de pasta de <i>Miscanthus sinensis</i> refinada (0.25mm)	117
Figura 4.20	Micrografía de <i>Miscanthus sinensis</i> (material original x65)	117
Figura 4.21	Micrografía de <i>Miscanthus sinensis</i> pasta hecha a 180°C, 26 min (x350)	118
Figura 4.22	Micrografía de <i>Miscanthus sinensis</i> cocido a 190°C y 6 min (x1300)	118
Figura 4.23	Micrografía de <i>Miscanthus sinensis</i> cocido a 200°C y 3 min. (x1500)	119
Figura 4.24	Vista general de pasta de bagazo de caña (0.25 mm)	120
Figura 4.25	Vaso criboso roto en pasta de bagazo de caña (0.25mm)	120
Figura 4.26	Vista general de pasta de henequén (0.25mm)	121
Figura 4.27	Micrografía de bagazo de caña original (x85)	121
Figura 4.28	Micrografía de pasta de bagazo de caña hecha a 180°C, 26 min (x350)	122
Figura 4.29	Micrografía de fibras de bagazo de caña y un elemento de vaso criboso	122
Figura 4.30	Micrografía de henequén original (x100)	123
Figura 4.31	Micrografía de pasta de henequén cocida a 180°C y min. (x350)	123
Figura 4.32	Espectro de rayos X de una muestra de celulosa de Abacá.	127
Figura 4.33	Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC. (La letra C significa que la CMC proviene de pasta cruda y la B de pasta blanqueada. Las iniciales AV y BV definen a las CMCs comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente.	132

Figura 4.34	Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC de chopo. (La letra B significa que la CMC proviene de pasta blanqueada, las iniciales AV y BV definen a las CMC comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente).	133
Figura 4.35	Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC de paja de trigo. (La letra B significa que la CMC proviene de pasta blanqueada, las iniciales AV y BV identifican a las CMC comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente).	133
Figura 4.36	Representación doble logarítmica de Mark-Howink (viscosidad intrínseca frente a peso molecular) para disoluciones de CMC comerciales de pesos moleculares de 90000, 250000 y 700000 en NaCl 0.1M a 25°C.	136
Figura 4.37	Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC comercial (M_w 250000) en NaCl 0.1M a 25°C.	136
Figura 4.38	Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC comercial (M_w 700000) en NaCl 0.1M a 25°C.	137
Figura 4.39	Configuración estereo-química de una sección de celulosa. Las tres diferentes posiciones de la sustitución de grupos OH por CH_2COOH se indican con las flechas	142
Figura 4.40	Espectro H NMR de una muestra de CMC con DS=0.9	144
Figura 4.41	Distribución del peso molecular de muestras de CMC de abacá, lino y yute.	145
Figura 4.42	Distribución del peso molecular de muestras de CMC de <i>Miscanthus sinensis</i> , <i>Miscanthus sinensis</i> blanqueado con enzimas y sisal.	145
Figura 4.43	Micrografía general de una solución de CMC de <i>Miscanthus sinensis</i> (enzima). Concentración 10g/L de CMC en agua.	146
Figura 4.44	Micrografía de una fibra de <i>Miscanthus sinensis</i> (sin reaccionar) presente en una muestra de 10g/L de CMC en agua.	147
Figura 4.45	Acercamiento de una fibra de <i>Miscanthus sinensis</i> sin reaccionar. Reacción en la superficie e hinchamiento de la misma	147
Figura 4.46	Micrografía general de una solución de CMC de abacá. Concentración 50g/L de CMC en agua.	148
Figura 4.47	Micrografía de una fibra de abacá (sin reaccionar) presente en una muestra de 50g/L de CMC en agua	148
Figura 4.48	Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC de lino y yute en NaCl 0.1M a 25°C	151
Figura 4.49	Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC de bagazo de caña y henequén en NaCl 0.1M a 25°C.	151
Figura 4.50	Normalización de la viscosidad específica en el dominio Newtoniano, η_{sp} frente al parámetro $C[\eta]$. ● ABE2, ○ ABE1 y ▼ ecuación teórica de Cowman.	153

Figura 4.51	Viscosidad en función de la velocidad de deformación a diferentes concentraciones: a) CMC ABE2 ●7.5, ○15, ▼20, ▽30, ■ 50, □100, ◆150 y ◇200g/L b) CMC de MIX2 ●10, ○20, ▼30, ▽50, ■ 100g/L in 0.1M NaCl a 20°C	154
Figura 4.52	Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas al 2% de CMC de bagazo de caña y henequén.	155
Figura 4.53	Módulos de conservación y pérdida en función de la frecuencia para muestras de CMC de abacá (ABE2) a diferentes concentraciones en 0.1M NaCl a 20°C.	157
Figura 4.54	Caracterización reológica de una muestra de CMC de abacá (ABE1) (derivada una vez) a diferentes concentraciones (C=20g/l $G'' > G'$ para $\omega < 25\text{Hz}$; C > 20g/l $G' > G''$ en todas el rango de ω).	157
Figura 4.55	Módulos de conservación y pérdida en función de la frecuencia para muestras de CMC de abacá (ABE1 y ABE2) a una concentración de 100g/L en 0.1M NaCl a 20°C	158
Figura 4.56	Evolución de la temperatura en a) módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y viscosidad compleja η^* y b) relación G'/G'' de una muestra de CMC de abacá (una derivación). Condiciones: C=50g/l; frecuencia=1 Hz.	159
Figura 4.57	Evolución de la temperatura en a) módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y viscosidad compleja η^* y b) relación G'/G'' de una muestra de CMC de abacá (una derivación). Condiciones: C=50g/l; frecuencia=1 Hz.	160
Figura 4.58	Viscosidad y viscosidad compleja η y η^* frente a la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) y pulsación (ω) para una muestra de abacá dos veces eterificada (ABE2).	161
Figura 4.59	Módulo elástico (G') en función de la concentración de la muestra de CMC a) CMC de abacá después de una (ABE1) y dos (ABE2) reacciones de eterificación y b) CMC de abacá (ABE2) y <i>Miscanthus sinensis</i> (MIX2) después de dos eterificaciones.	162
Figura 4.60	Relación entre el módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la concentración de la muestra de CMC de abacá después de una y dos eterificaciones (ABE1 y ABE2).	162
Figura A.1	Cromatograma HPLC de una solución patrón de azúcares elementales	199

NOTACION

AGU	Unidad anhidro glucosa
AHQ	Antrahidroquinona
AQ	Antraquinona
AQCA	Acido carboxílico de antraquinona
AOX	Haluros orgánicos absorbibles (Adsorbable Organic Halides)
ASAM	Proceso de cocción alcalina con sulfito (Alkaline Sulfite Anthraquinone Metanol)
CMC	Carboximetilcelulosa
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DMAc	N,N-Dimetilacetamida
DP	Grado de Polimerización
DS	Grado de Sustitución
ECF	Libre de cloro elemental (Elemental Chlorine Free)
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (Food and Agriculture Organization)
G'	Modulo viscoso (almacenamiento)
G''	Módulo elástico (pérdida)
Hm	Factor H modificado (Clayton <i>et al.</i> , 1989)
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography)
ISO	International Standards Organization
MCC	Modified Continuous Cooking
RMN H ⁺	Resonancia Magnético Nuclear de protones
T _{max}	Temperatura máxima de cocción
TAPPI	Technical Association of the Pulp and paper Industry (EUA)
TCF	Totalmente libre de Cloro (Totally Chlorine Free)
TOCl	Organoclorados totales (Total organic Chlorides)

Letras griegas

[η]	Viscosidad intrínseca o límite (ml/g o dl/g).
η_0	Viscosidad intrínseca del disolvente.
η_{sp}	Viscosidad específica [$(\eta - \eta_0)/\eta_0$].
η_{red}	Viscosidad reducida (η_{sp}/c).
$ \eta^* $	Viscosidad compleja
τ_{xy}	Esfuerzo cortante

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales lignocelulósicos residuales representan una fuente importante de materiales poliméricos de interés industrial debido a su origen renovable, biodegradabilidad de sus derivados.

De la gran variedad de fuentes lignocelulósicas disponibles, la madera es el material más utilizado a escala mundial, especialmente a causa de su utilización para la fabricación de pastas papeleras, pastas de disolución, industria mobiliaria, industria de la construcción, así como combustible. En las regiones donde existe carencia de bosques, se ha desarrollado la producción de otros tipos de fibras generalmente llamadas *fibras naturales*, que proceden plantas anuales. Hasta ahora, el uso de estas fibras se ha enfocado únicamente en productos textiles y papeleros que compiten constantemente con fibras madereras y sintéticas, y la posibilidad de usar fibras naturales en otras aplicaciones no se ha desarrollado extensivamente. Las principales dificultades que presentan la explotación de este tipo de materiales son su recolección y el almacenaje. Desde el punto de vista técnico, las plantas no madereras ofrecen una gran variedad de cualidades en sus fibras, que explotadas apropiadamente, se pueden utilizar en el desarrollo de pastas con propiedades innovadoras. Recientemente, el interés por encontrar nuevos usos para fibras procedentes de cosechas ha ido aumentando debido a la sobreproducción de residuos agrícolas y del área alimenticia. En algunos países desarrollados, como es el caso de En Estados Unidos, la mayoría de los granjeros son obligados a incinerar el excedente de sus cosechas.

Para convertir la celulosa, componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos, en derivados químicos de importancia comercial se necesitan una serie de etapas previas encaminadas a despolimerizar el substrato lignocelulósico para conseguir la máxima separación y purificación de la fracción celulósica. Entre estas etapas destacan los procesos de producción de pastas de celulosa. Tradicionalmente, los derivados de celulosa se preparan a partir de pastas que proceden de procesos papeleros. Estos procesos dan como resultado pastas que deben cumplir con características específicas como larga longitud de cadena para mejorar las propiedades mecánicas del papel y la preservación de hemicelulosas que ayudan a mejorar su rendimiento. Para corresponder con estas especificaciones los procesos papeleros requieren selectividad en las materias primas (generalmente astillas de pino), cocciones a bajas temperaturas durante largo tiempo, reactores grandes y plantas industriales integradas. Por el contrario, para la fabricación de derivados de celulosa se requieren pastas con un alto grado de pureza y longitud de cadena limitada, por lo que no es extraño que exista la necesidad de desarrollar procesos para la fabricación de derivados de celulosa que difieran de los procesos papeleros, modificando las condiciones de operación y utilizando materiales lignocelulósicos no convencionales.

En la actualidad, el estudio de la obtención de los derivados de celulosa está recobrando importancia debido a múltiples aplicaciones innovadoras en áreas relacionadas

con el consumo directo del ser humano, donde la biocompatibilidad de estos derivados es un factor esencial en aplicaciones relacionadas con medicina, cosmetología, farmacia y alimentos.

Los éteres de celulosa constituyen una parte importante de los derivados de celulosa que funcionan como espesantes, agentes controladores del flujo de fluidos, suspensores, coloides protectores y agentes hidrofílicos. Sus propiedades los hacen idóneos para el uso en una gran variedad de aplicaciones en diversas industrias como: alimentos, pinturas, recuperación de aceite, papel, cosméticos, farmacia, adhesivos, impresión, agricultura, cerámica, textiles y medicina.

Pese a que se han sintetizado una gran variedad de éteres de celulosa, con diferentes niveles de viscosidad, pureza y comportamientos reológicos, solo pocos han ganado importancia comercial. Gracias a la versatilidad de sus propiedades, la carboximetilcelulosa se ha convertido en el éter de celulosa industrialmente más importante. Se produce en grandes cantidades en grados industriales crudos, es decir sin ninguna refinación para su uso en detergentes, lodos de perforación y papel, y en grados de alta pureza para ser utilizados en alimentos, farmacia y medicina.

En los últimos años, el principal interés se ha enfocado en optimizar la tecnología de producción y diversificar métodos para la obtención de derivados que estén hechos a la medida, reuniendo las características necesarias para un uso específico.

1.2 OBJETIVOS

El trabajo de investigación que se presenta se ha centrado en la obtención de carboximetilcelulosa a partir de pastas de cocción rápida y pastas IRSP hechas en los laboratorios de investigación de la URV y a partir de pastas papeleras comerciales provenientes de procesos sosa/antraquinona. Como materia prima para la obtención de este derivado de celulosa se han utilizado diferentes materiales lignocelulósicos residuales: astillas de pino, serrín de chopo y paja de trigo; fibras de plantas no madereras: *Miscanthus sinensis*, bagazo de caña de azúcar, henequén; además de pastas papeleras de abacá, sisal, yute y lino. Para cumplir con este propósito general, se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Estudio de procesos de cocción rápida con sosa antraquinona incluyendo preimpregnación en solución acuosa, calentamiento, cocción con vapor y enfriamiento rápido aplicado a chopo, pino y paja de trigo. Estudio del efecto de las condiciones de operación en las características, esencialmente en el aspecto químico, de las pastas.
- Estudio del proceso de cocción IRSP (Impregnation Rapid Steam Process) aplicado a *Miscanthus sinensis*, bagazo de caña de azúcar y henequén. Estudio del efecto de las condiciones de impregnación y de cocción en las características químicas, esencialmente en el aspecto químico, de las pastas, blanqueo y propiedades mecánicas de las mismas.

- Síntesis de carboximetilcelulosa a partir de pastas de materiales residuales que provienen de procesos de cocción rápida sosa/antraquinona de chopo, pino y paja de trigo. Caracterización de las CMCs obtenidas en función de su grado de sustitución (DS), viscosidad intrínseca $[\eta]$ y relación esfuerzo-velocidad de deformación y comparación con las CMCs comerciales. Estudio de la influencia de las condiciones de cocción con sosa/antraquinona en las propiedades de CMCs obtenidas
- Síntesis de carboximetilcelulosa a partir de pastas de materiales no madereros: abacá, sisal, yute, lino, *Miscanthus sinensis*, bagazo de caña de azúcar y henequén. Caracterización de sus propiedades principales. Estudio reológico de soluciones de CMC en agua en función de la concentración del polímero. Influencia de las características de las pastas de celulosa de partida en las propiedades de CMCs obtenidas.

1.3 ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

La memoria que se presenta a continuación se ha estructurado en cinco capítulos centrados cada uno de ellos en una parte específica del trabajo efectuado.

En el Capítulo I se introducen brevemente los temas a tratar en este trabajo de investigación, especificándose los objetivos principales que se pretenden cubrir.

El Capítulo II una revisión bibliográfica sobre los antecedentes y estado actual de las áreas que se desarrollaron en la investigación. El capítulo inicia con una revisión sobre la importancia de los materiales lignocelulósicos, su composición y las principales vías de su aprovechamiento. Dentro de este campo se enfatizan los procesos de transformación y separación de la fracción celulósica; especialmente los procesos de fabricación de pastas de celulosa (cocciones rápidas con sosa/antraquinona y explosión con vapor). Y finalmente se trata la obtención de derivados de celulosa, específicamente de la carboximetilcelulosa, su síntesis, principales características aplicaciones.

El Capítulo III se separa en dos partes principales: materiales y métodos. En apartado de materiales se describen las características de todos los substratos lignocelulósicos empleados para fabricación de pastas de celulosa, además de las principales características de las pastas papeleras comerciales utilizadas para la síntesis de carboximetilcelulosa. En la parte de métodos describe detalladamente los diferentes equipos utilizados y su procedimiento de operación, además se comentan los métodos analíticos empleados a lo largo de este trabajo.

En el Capítulo IV se presentan los resultados obtenidos en las distintas fases del trabajo y se divide en 4 partes: En la primera parte se detallan los resultados referentes a la caracterización de las materias primas empleadas en las diferentes cocciones. La segunda parte presenta los resultados de la obtención de pastas de celulosa cocciones rápidas sosa/AQ y cocciones mediante el método IRSP a partir de diferentes materiales lignocelulósicos. En la tercera parte, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las principales propiedades de pastas papeleras comerciales de plantas no madereras. Y finalmente en el

cuarto apartado, se muestran los resultados correspondientes a la síntesis de carboximetilcelulosa a partir de las pastas de celulosa descritas en los apartados anteriores. En cada caso se detallan las condiciones experimentales aplicadas.

Basándose en los resultados obtenidos en los diferentes apartados, el Capítulo V es un compendio de las conclusiones más relevantes.

Finalmente el capítulo VI y anexo de apéndices, presentan las referencias bibliográficas en las cuales se basó esta investigación y los métodos aplicados que no corresponden a un método estándar en concreto.

1.4 INTRODUCTION

Lignocellulosic materials are an important source of polymeric materials. They are of industrial interest because of their renewable origin and derivative biodegradability and because they can be recycled.

Of the wide variety of lignocellulosics available in the world, wood is the material that is most often used, mainly to manufacture cellulose and dissolving pulps, in construction and in the furniture industry, and as a fuel.

In regions where wood is scarce, the production of different annual fibers, usually called *natural fibers*, has been developed. So far, these fibers have been used only for textile and paper products, where they are constantly competing with synthetic and wood fibers, respectively. The possibility of using the components of these fibers in other applications has not been widely explored. The main problems with using these materials are how to collect and store them. From the technical point of view, non-wood fibers have a wide range of qualities that, if correctly exploited, can be used to develop cellulose pulps with innovative properties. There has been interest recently in finding new uses for crops because of increasing overproduction of agricultural residues in the food area. In some countries like the United States, farmers are forced to burn their agricultural surpluses.

To convert cellulose, the principal component of lignocellulosic materials, into important commercial chemical derivatives, several stages need to be introduced for the depolymerization of the lignocellulosic substrate in order to obtain the maximum separation and purification of cellulose fraction. Of these stages, we need to stress the importance of obtaining cellulose pulps processes. Cellulose derivatives are traditionally prepared from pulps from paper processes. These pulps must have certain characteristics such as large fiber length, which improves the mechanical properties of paper and hemicellulose preservation, which improves its yield. Paper pulp processes involve long cooking times in order to conserve fiber length and obtain further good properties. On the other hand, to produce dissolving pulps (pulps for cellulose derivatives), the length of the fiber is not as important as a high purity of cellulose. For this kind of process, therefore, the cooking temperature can be increased, thus reducing the cooking time. To satisfy these specifications, paper processes require selected raw materials (generally pine chips), low temperatures and long cooking times, large reactors and integrated factories. On the other hand, to produce cellulose derivatives, the main requirement is to obtain high purity cellulose with a limited chain length. For this, specific processes need to be developed for producing cellulose derivatives that are different from those for producing paper: the operating conditions need to be modified and non-conventional lignocellulosics need to be used.

Cellulose derivatives are becoming more and more important. They now have a wide range of applications that are directly related to human consumption. The biocompatibility of these cellulose derivatives is fundamental to applications in areas such as medicine, cosmetology, pharmacy and food.

Cellulose ethers are important cellulose derivatives that function as thickeners, flow-fluid controllers, suspensors, protector colloids and hydrophilic agents. They are ideal for a wide range of applications in many industries such as foods, paints, oil recovery, paper, cosmetics, pharmacy, adhesives, printing, agriculture, ceramics, textiles and medicine.

A wide range of cellulose ethers have been developed with various purity levels, viscosities and rheological properties, but only a few have gained commercial importance. Carboxymethylcellulose is the most important industrial cellulose because it is so versatile. It is produced in large quantities as crude grades (not refined), for use in detergents or drilling muds, or purified for use in food, pharmacy or medicine.

In the last few years, the main interest has been in optimizing production technology and further diversifying types to obtain tailor-made products for each industry.

III. MATERIALES Y METODOS

1. MATERIALES

1.1 Materiales lignocelulósicos

Para el estudio de cocción y síntesis de carboximetilcelulosa se emplearon diferentes vegetales de origen residual abarcando los 3 grupos principales de especies lignocelulósicas (conífera, frondosa y no maderera). La selección de cada especie representativa se hizo de acuerdo a su utilización en la fabricación de pasta de celulosa.

El ejemplar de pino (*Pinus insignis*) utilizado, proviene de los bosques de Guipúzcoa y de la empresa MOLINOS MIMSA de Lérida. La muestra estudiada procede de dos lotes molidos de 100kg cada uno que se tamizaron a 100 mesh (150 μ m). La humedad mediana fue del 7% sobre el peso total.

La muestra de chopo (*Populus sp.*) de la provincia de Soria, proviene de dos lotes molidos 50kg cada uno. Se tamizó hasta un tamaño máximo de 2mm. La humedad media del material al recibirlo fue del 8% sobre el peso total.

Los materiales escogidos dentro del grupo de especies no madereras son: paja de trigo (*Triticum aestivum*), abacá (*Musa textilis*), sisal (*Agave sisalana*), yute (*Corchorus capsularis*), lino (*Linum usitatissimum*), hierba elefante (*Miscanthus sinensis*), henequén (*Agave fourcroydes*) y bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*).

La muestra de paja de trigo proviene de la provincia de Soria y se trata de un residuo típico de la cosecha de este cereal. Este material lignocelulósico proviene de dos lotes de 50kg cada uno. El material es molido y tamizado en un tamaño de partícula que se sitúa entre 0.32 y 2 mm con el propósito de eliminar los finos que pueden alterar el cálculo del rendimiento y reducir el contenido de cenizas.

El *Miscanthus sinensis* es una especie originaria del este de Asia que pertenece al grupo de las monocotiledóneas y a la familia de las Gramíneas (Iglesias, et al., 1996). Se caracteriza por su alto rendimiento y elevada resistencia a plagas y enfermedades (Walsh, 1997). Además de estas ventajas, su alto contenido en celulosa ha hecho que el *Miscanthus* sea una prometedora materia prima para la industria de pasta y papel, (Kordsachia, y Seemann, A., 1993) El lote de cañas de *Miscanthus sinensis* proviene de una plantación experimental en Galicia, Del material recibido se eliminaron las hojas secas, dejando únicamente los tallos que posteriormente fueron triturados en trozos de 5 a 7cm eliminándose la médula de la caña.

El henequén es una especie originaria de la península de Yucatán (México) que ha sido cultivado por los mayas desde la época precolombina. Las fibras de henequén fueron consideradas muy valiosas hasta principios de los años 60 cuando se desarrollaron las fibras sintéticas que poco a poco fueron acaparando el mercado. (Sanders, 1977; Smith, y Mössmer, 1996; Mizrahi, et al., 1996). Son fibras usadas directamente en la fabricación de canastos, lazos y tapetes y en la industria textil. Las fibras de henequén empleadas en este estudio provienen de Yucatán, México. Son fibras usadas directamente en la fabricación de canastos, lazos y tapetes y en la industria textil. Este material forma parte de un lote de 3kg cortado en un tamaño de fibra de 5 a 7cm.

El bagazo de caña de azúcar utilizado forma parte del residuo típico de la extracción de melaza del proceso de fabricación de azúcar refinado de un ingenio azucarero de Puebla, México. La muestra de bagazo proviene de un lote de 5kg de residuo de caña secado al aire cuya médula se eliminó con el propósito de separar los finos. Las cañas se cortaron en un tamaño de 7 a 10 cm.

Las muestras de abacá, yute, lino y sisal provenientes de Ecuador, Bangladesh, España y Africa respectivamente, son muestras comerciales de vegetales empleados por la compañía papelera CELESA S.A. para producir pastas con fines papeleros específicos cuyas características se describen en el siguiente apartado.

1.2 Pastas comerciales

En uno de los apartados del estudio de la síntesis de carboximetilcelulosa, se utilizaron como materia prima pastas comerciales proporcionadas por CELESA S.A (Celulosas de Levante). Las principales características de estas pastas papeleras de abacá, sisal, yute y lino (tabla 3.1), son su alta resistencia al rasgado, alta viscosidad y porosidad. Características ideales en la producción de papel de filtro, bolsas de té, papel para notas bancarias y papeles de decoración.

Tabla 3.1. Principales características de pastas blanqueadas comerciales no madereras

Característica	Abacá	Sisal	Yute	Lino
Nombre técnico	<i>Musa textilis</i>	<i>Agave sisalana</i>	<i>Corchorus capsularis</i>	<i>Linum Usitatissimum</i>
Origen	Ecuador	Africa	Bangladesh	Europa
Nomenclatura comercial	ABE	CSB	JB	LB
Viscosidad (cm ³ /g)	≥900-1200	≥575-650	≥600-850	≥640-700
Brillantez (%)	≥85-87	≥85-87	≥68-72	≥81.5-83.5
Longitud de fibra (%)	83-97	60-90	60-86	60-80
Opacidad	≥52-57	≥57-60	≥62-67	≥54-56
Porosidad	3-10	2-10	10-20	2-10

2. METODOS

2.1 Descripción de los reactores empleados.

Reactor discontinuo de 10 litros

Descripción del equipo

Los procesos de cocción sosa-antraquinona estudiados en este trabajo se han realizado en un reactor discontinuo de 10 litros diseñado y construido en los laboratorios de investigación del Departament d'Enginyeria Química de la URV (Reguant, 1998). En la figura 3.1 se presenta un esquema del equipo. Se trata de un reactor agitado discontinuo de un volumen nominal de 10 litros, construido en acero inoxidable AISI 304L. El equipo está diseñado para trabajar hasta una presión de 40kg/cm^2 y una temperatura de 250°C .

El sistema de agitación consta de un motor trifásico de 0.37kW (ABB Motors IEC 34 IP55) que transmite el giro a un acoplamiento magnético (MAGNEDRIVE 1.5001AS06CBD-Autoclave Engineers) moviendo la pala de agitación dentro del reactor. El recipiente dispone de 4 baffles que permiten mejorar la agitación. La velocidad de giro del motor está regulada por un convertidor de frecuencia por alimentación monofásica (RK-BCN, modelo RK-0.5) montado en cuadro eléctrico, el cual permite trabajar entre 0 y 1360rpm. Para proteger los componentes del sistema de agitación sensibles a la temperatura, se enfrían con aire comprimido de la entrada general (V-1).

El reactor puede calentarse por inyección de vapor directo o haciéndolo circular por un serpentín con diámetro de paso de $\frac{1}{4}$ de pulgada y 13 cm de diámetro medio del espiral. El paso del vapor se controla por válvulas de regulación especiales para vapor ALKO (V-2, V-3 y V-4). La línea de llegada del vapor de acero inoxidable ANSI-316 de media pulgada resistente a altas presiones, está aislada con lana de vidrio. A la salida del serpentín se encuentra un purgador termodinámico para vapor SPIRAX SARCO TD259 (V-5) y una válvula (V-6) por si se quiere vaciar el vapor directamente a una trampa de agua.

El serpentín también permite el enfriamiento del equipo haciendo circular el agua corriente. El flujo de agua corriente se controla por la válvula de paso de la red general (V-7) y una válvula de bola posterior (V-8).

La carga del equipo se produce abriendo y elevando la tapa superior mediante una polea. El vaciado se efectúa a través de una válvula de bola ALKO de una pulgada (V-9) especial para vapor. El equipo está protegido mediante una válvula de seguridad (V-10) tarada a 40kg/cm^2 y una válvula de purga (V-11).

Procedimiento de Operación

- Carga de reactivos

Como medida de seguridad es importante comprobar que la válvula de vaciado del equipo (V-9) esté completamente cerrada y que la tapa esté bien sujeta.

La secuencia de carga de los reactivos se inicia con la adición de la suspensión de licor blanco (agua+sosa) y la antraquinona. A continuación se agrega el material lignocelulósico previamente molido y se arrastra con la parte de agua restante que se ha separado previamente para este efecto. Es importante seguir esta secuencia para evitar sedimento en la base del reactor y para que la antraquinona quede distribuida de la mejor manera en el digestor.

- Calentamiento del equipo

Una vez bajada y sujeta la tapa convenientemente, se conectan los cuadros de control general y agitación y se pone en marcha el sistema de agitación posicionando el potenciómetro en el punto correspondiente a la velocidad de agitación requerida.

El calentamiento, como se ha mencionado en la descripción de equipo puede efectuarse de diversas maneras. La manera más habitual consiste en precalentar el equipo hasta 100°C con el serpentín, realizar un primer tramo de rampa rápida con el serpentín y posteriormente el último tramo de calentamiento con inyección directa de vapor. El rango de temperaturas que abarca cada tramo de calentamiento está en función de la temperatura de consigna, la masa de reactivos, la consistencia inicial (o relación licor:madera) y la temperatura que se desea alcanzar.

- Operación a régimen

Una vez alcanzada la temperatura de consigna, es necesario durante la operación controlar los indicadores de temperatura y presión. El control de temperatura puede hacerse manualmente con el serpentín regulando el paso de vapor, sin utilizar la válvula inyección directa de vapor.

- Enfriamiento

Transcurrido el tiempo de residencia fijado para el equipo se procede a enfriarlo lo más rápido posible. En primer lugar se cierra el paso de vapor y se hace circular agua corriente a través del serpentín hasta que la temperatura en el interior del reactor sea inferior a 40°C. En este momento se cierra el paso del agua y se procede a reducir suavemente la velocidad de agitación y a desconectar los diferentes cuadros de control.

- Descarga y recogida de los productos

Una vez que la masa reactiva está fría, se procede a vaciar el reactor abriendo poco a poco la válvula de vaciado, asegurándose que bajo haya un recipiente de recogida y que la presión dentro del reactor sea atmosférica. A continuación se descarga el producto y se levanta la tapa del reactor, procediéndose a la limpieza de su interior con agua destilada. Esta cantidad de agua que se agrega se mide previamente para poder hacer el cálculo del vapor condensado durante el proceso. Todo este líquido y el sólido que arrastra, se recogen conjuntamente con la fracción previamente vaciada.

Es importante tanto para el balance de materia como para la utilización del equipo a posteriori, comprobar que ninguna de las líneas haya quedado obturada.

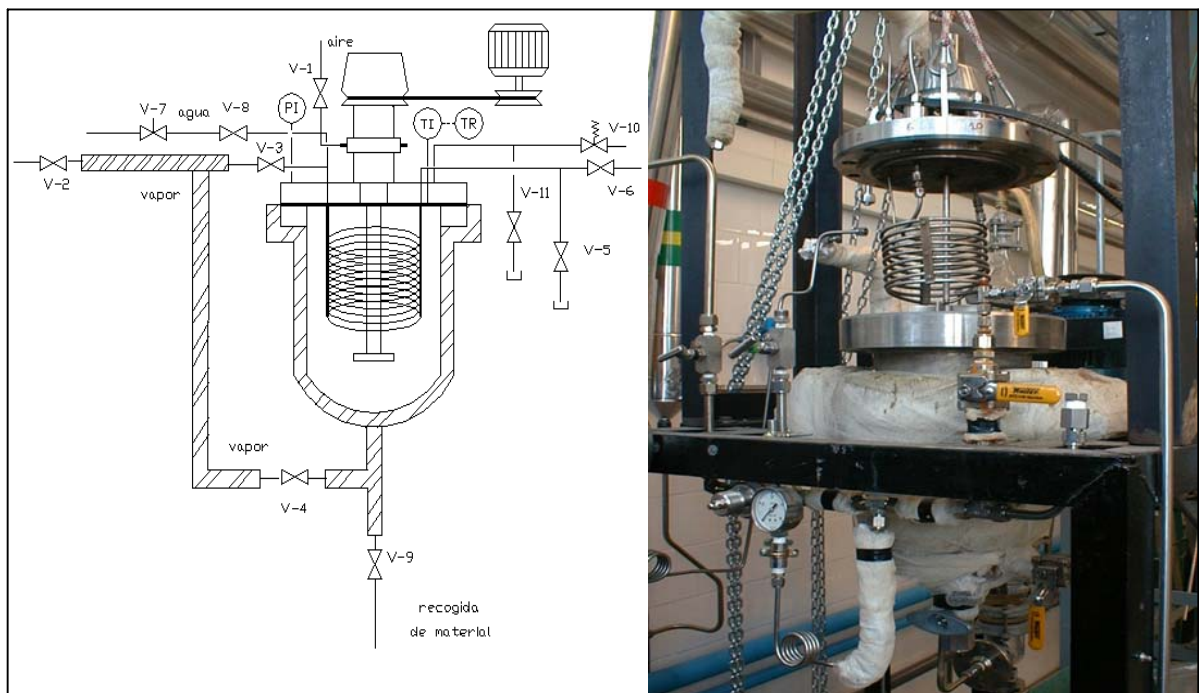


Figura 3.1. Esquema del reactor discontinuo de 10 L.

La suspensión de fibra y licor negro (o líquido con sustancias disueltas) recogido se centrifuga separando las dos partes, lavándose posteriormente varias veces hasta que las aguas de lavado estén neutras. Se cuantifica la fibra y el licor y se congelan las muestras de ambos para proceder a su análisis químico.

Reactor de descompresión con vapor (steam explosión)

Descripción del equipo

Los procesos de descompresión con vapor estudiados en este trabajo se han realizado en un reactor encamisado discontinuo de 8 litros, diseñado y construido en los laboratorios de investigación del Departament d'Enginyeria Química de la URV. En la figura 3.2 se presenta un esquema del reactor de descompresión con vapor. Tiene un volumen nominal de 8 litros y está construido en acero inoxidable AISI 304L. El equipo está diseñado para trabajar hasta una presión de 40kg/cm² y una temperatura de 250°C.

El reactor se opera con inyección directa de vapor que puede entrar por la parte inferior o superior del mismo (V-2 y V-4). El paso del vapor se controla por una válvula de bola especial para vapor WHITEY (V-1) y una válvula de aguja para regular mejor el flujo del mismo (V-2 y V-4). La línea de llegada de vapor es de acero inoxidable ANSI-316 de media pulgada resistente a altas presiones aislada con lana de vidrio. El reactor también se puede calentar inyectando vapor a la camisa mediante la válvula V-3.

La carga del equipo se produce abriendo una válvula de bola de 2 pulgadas WHITEY (V-9) especial para vapor que se encuentra en la parte superior del reactor. El equipo está protegido mediante una válvula de seguridad (V-8) tarada a 40kg/cm².

La descarga del equipo se hace mediante una descompresión súbita del reactor al accionarse en el cuadro de control una válvula con actuador neumático (V-5) que al momento de abrir descarga las fibras en el interior de un tanque recolector de acero inoxidable con capacidad máxima de 100 litros y 8 bares de presión. Finalmente la descarga del líquido del tanque recolector se hace mediante una válvula de bola (V-6) hacia un recipiente de plástico. La recolección del material sólido se efectúa abriendo la tapa del mismo, facilitándose la limpieza del equipo.

Procedimiento de Operación

- Impregnación

Antes de empezar a trabajar con el reactor, el material lignocelulósico que se va a utilizar se impregna con los reactivos necesarios para la cocción. La impregnación se llevó a cabo de dos maneras diferentes. La primera se realizó en un recipiente de plástico con capacidad para 10 litros, con una relación licor madera de 10:1, tiempo de 48 horas a presión atmosférica y temperatura ambiental. La segunda forma de impregnación se realizó utilizando un equipo de impregnación que consta de tres partes: un recipiente con capacidad para 3 litros de acero inoxidable AISI 304L, diseñado para trabajar hasta una presión de 30kg/cm² a una temperatura de 80°C, una bombona de nitrógeno seco y un calentador doméstico de agua.

El equipo de impregnación se muestra en la figura 3.3. La secuencia de carga de los reactivos se inicia con la adición de la suspensión de licor blanco (agua+sosa), en una relación 10:1, la antraquinona y finalmente el material lignocelulósico en el recipiente de 3L. Se cierra la tapa, se hace circular el agua caliente por la camisa y se inyecta nitrógeno a una presión de 15 bares durante 2 horas. Transcurrido el tiempo de impregnación, se desconecta el nitrógeno, se despresuriza lentamente el recipiente y se abre la válvula inferior del mismo para drenar el licor de impregnación, guardándolo para su posterior análisis. Finalmente las fibras se escurren y el líquido restante se separa para su posterior análisis.

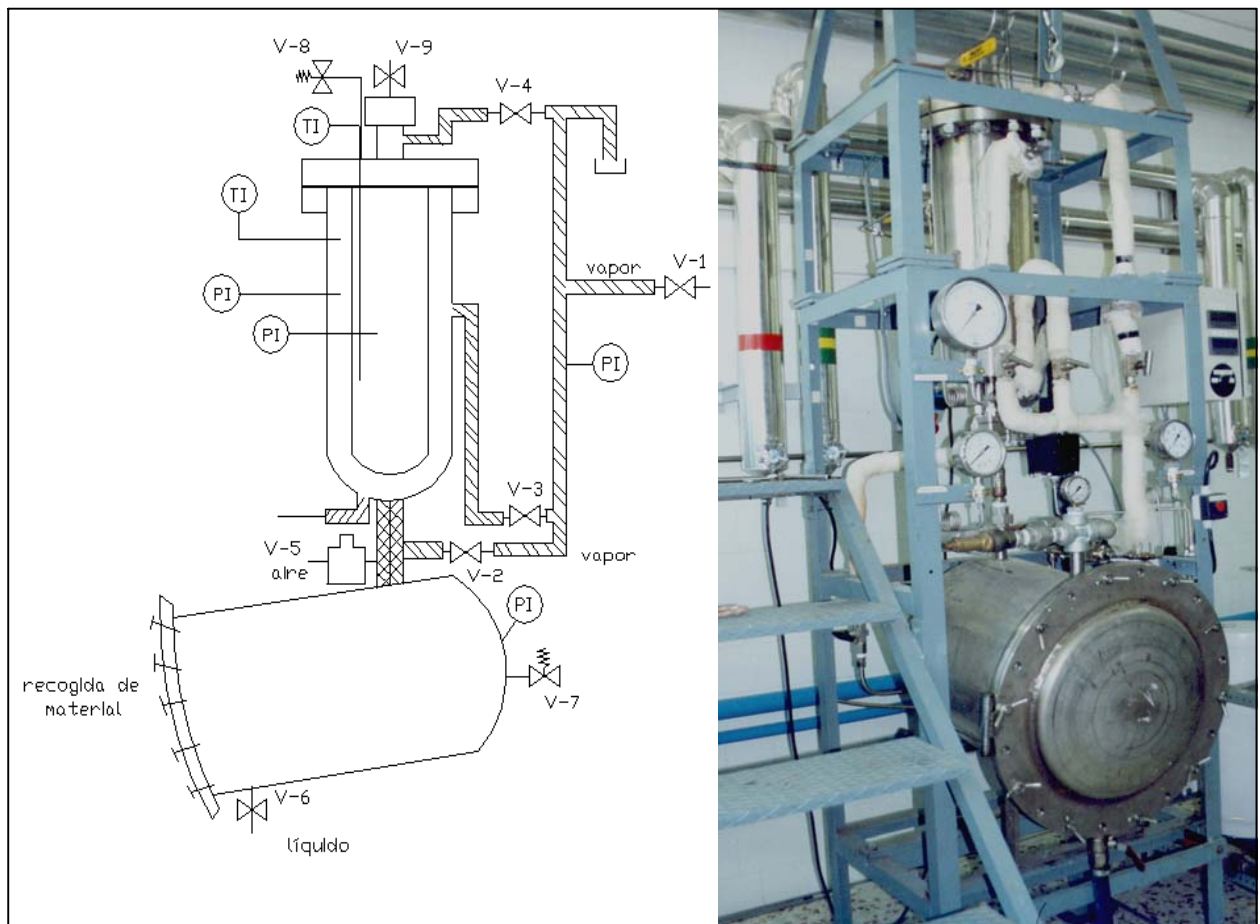


Figura 3.2. Equipo del reactor con descompresión con vapor (*steam explosion*)

- Precalentamiento del reactor

Con el fin de evitar la adición de agua que se condensa de las líneas de vapor y del recipiente del reactor al licor blanco (licor con reactivos), se hace un precalentamiento del reactor inyectando vapor directo al mismo hasta alcanzar la temperatura de 100°C. Se conectan los cuadros de control general y el de control de temperatura y una vez alcanzada la temperatura, asegurándose que las líneas de vapor están bien purgadas, se descarga el reactor accionando la válvula neumática (V-5) eliminándose el agua producto de la purga. Se cierran todas las válvulas (alimentación de vapor y descarga) para continuar con la carga de reactivos.

- Carga de reactivos y operación a régimen

Como medida de seguridad es importante comprobar que las válvulas de vaciado del tanque recolector (V-6) y la de seguridad del mismo (V-7), estén completamente cerradas para evitar fugas al momento en que se haga la descompresión del reactor.

Las fibras impregnadas y escurridas se cargan por la parte superior del reactor, haciéndose este paso lo más rápido posible para evitar que las fibras se sequen al ponerse en contacto con el recipiente del reactor caliente. Es necesario extremar las medidas de seguridad en este paso para evitar quemaduras y aspirar vapores provenientes del licor de impregnación.

Una vez cargado el reactor, se cierra la válvula de alimentación (V-9) y se procede a inyectar vapor por la parte inferior del reactor (V-1) regulándose su flujo con la válvula de aguja (V-2).

Alcanzada la temperatura de consiga, es necesario durante la operación controlar los indicadores de temperatura y presión. El control de temperatura se hace manualmente regulando el paso de vapor (V-2).

- Descompresión

Transcurrido el tiempo de residencia fijado para el equipo se cierra la válvula de alimentación de vapor (V-2) y se procede a la descompresión súbita de las fibras accionándose la válvula neumática (V-6) que descarga el material desfibrado hacia el recipiente recolector. Al recibirse la descompresión en el tanque recolector se acciona la válvula de seguridad del mismo. Una vez que la presión del tanque recolector disminuye y se equilibra con la presión atmosférica, se procede a abrir poco a poco la válvula de vaciado (V-7) para descargar el recipiente recolector. La suspensión de fibra y licor negro (o líquido con sustancias disueltas) recogido se centrifuga separando las dos partes, lavándose posteriormente varias veces hasta que las aguas de levado estén neutras. Se cuantifica la fibra y el licor y se congelan las muestras de ambos para

proceder a su análisis químico. A continuación procede a la limpieza del interior del reactor y del tanque recolector con agua destilada.



Figura 3.3 Equipo de impregnación

2.2 Blanqueo de la celulosa.

Pastas de Chopo, pino y paja de trigo

En la fase de blanqueo se trata químicamente la pasta o celulosa para eliminar la lignina residual que resta después del proceso de cocción o fabricación de la pasta (García-Hortal et al., 1984). Los componentes coloreados de la lignina se degradan y disuelven y/o decoloran. Todo el material coloreado, en el caso de pastas químicas, no puede ser eliminado en una sola etapa, por tanto se trata de un procedimiento en multietapas.

Para blanquear las pastas de chopo, pino y paja de trigo, se utilizó el método ASTM D-1104, 1984. Este método es el mismo que se emplea para la determinación de holocelulosa por ataque con clorito ácido, consiste en aplicar varios ataques al material lignocelulósico con ácido y clorito de sodio que degrada la lignina a productos solubles. De esta manera restan como fracción sólida la celulosa y hemicelulosas. Es importante mencionar que este método es muy severo, con lo cual ocurre cierta degradación de las cadenas de celulosa.

Pastas de *Miscanthus sinensis*

De todo el conjunto de las pastas que se hicieron a partir de pastas IRSP de *Miscanthus sienensis*, se eligió una pasta que presentara bajo contenido de lignina residual y alta viscosidad para elaborar un proceso de blanqueo.

Tabla 3.2. Condiciones de operación para cada etapa en la secuencia de blanqueo (Op(AZR)P).

CONDICIONES	WA	Op	A	Z	R	P
Tiempo (min)	30	90	30		60	150
Temperatura (°C)	amb	100	amb	amb	amb	85
Consistencia (%)	1.5	10	7	40	10	10
O ₃ (% pasta seca)				0.5		
O ₂ (kg/cm ²)		6				
H ₂ O ₂ (% pasta seca)		3				2
NaOH (% pasta seca)		2				1.8
DTPA (% pasta seca)		1				0.2
MgSO ₄ (% pasta seca)		0.5				1
Acido Oxálico (% pasta seca)	4		4			
Na ₂ CO ₃ (% pasta seca)					1	
NaBH ₄ (% pasta seca)					2	

El proceso de blanqueo totalmente libre de cloro (TCF) se llevó a cabo en los laboratorio de investigación del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Cataluña (Terrassa) y se efectuó en un lote de 1500g de pasta de *Miscanthus sinensis* (180°C, 26 minutos, 30%NaOH y 0.1%AQCA). El blanqueo se aplicó a pastas con números de Kappa menores a 20. La secuencia fue la siguiente: lavado ácido (WA), delignificación con oxígeno y peróxido de (Op) (de la Rosa, *et al.*, 2000), lavado con ácido oxálico, delignificación con ozono y etapa de reducción (AZR) (Roncero *et al.*, 1996) y finalmente blanqueo con peróxido (P) (Pedrola *et al.*, 1996). En la tabla 3.2 se citan las condiciones específicas y la carga de los reactivos aplicados a cada etapa.

Pastas de henequén y bagazo de caña

Para efectuar el proceso de blanqueo de pastas de bagazo de caña de azúcar y de henequén, se eligieron las pastas que presentaran bajo contenido de lignina residual y alta viscosidad. El proceso de blanqueo con dióxido de cloro se llevó a cabo en el laboratorio de investigación del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Cataluña (Terrassa) y se efectuó en pastas de bagazo de caña y henequén hechas 180°C, 4 minutos, 30%NaOH y 0.1%AQCA. Las pastas presentaban números de Kappa menores a 5, es decir un contenido en lignina residual menor al 0.75%.

Procedimiento

Se pesaron aproximadamente 15 gramos de muestra secos (de humedad conocida) y se introdujeron en una bolsa de plástico. Se adicionó a la bolsa dióxido de cloro (como cloro activo) de acuerdo al número de kappa de las pastas (ec. 3.1), se añadió agua destilada hasta ajustar la consistencia hasta un 10%, procurando que el material quedara totalmente impregnado.

A continuación se introdujeron las bolsas en un baño de agua a 70°C durante 2 horas, agitando constantemente las pastas. Transcurrido este tiempo, se retiran las bolsas del baño. La muestra se filtra en un kitasato y el exceso de dióxido de cloro se valora para contabilizar el dióxido de cloro residual. La muestra se lava con agua destilada hasta eliminar el exceso de dióxido de cloro pasando las aguas de lavado de una tonalidad amarilla intensa a transparentes con pH neutro.

Al final del tratamiento con dióxido de cloro la lejía residual puede contener dióxido de cloro o clorito o ambos. Por yodometría en medio ácido se valoran las dos sustancias sin hacer distinción entre ellas. A un erlenmeyer de 500mL se introducen 100mL de lejía, 15 mL de solución de yoduro de potasio 1N y 5mL de ácido sulfúrico al 20%. El yodo libre se valora con una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, añadiendo algunas gotas de solución de almidón cerca del punto final. La cantidad de dióxido residual se calcula mediante la ecuación 3.2.

Cálculos

$$\% \text{ de ClO}_2 \text{ sobre pasta seca (como Cl}_2 \text{ activo)} = 0.4 * \text{Indice Kappa} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ de ClO}_2 \text{ sobre pasta seca (como Cl}_2 \text{ activo)} = \frac{0.315 * (\text{mLNa}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.1N}) * (100 - c)}{100c} \quad (3.2)$$

siendo c la consistencia a la que se ajusta.

2.3 Propiedades mecánicas de pasta de *Miscanthus sinensis*

Las propiedades mecánicas de pastas de *Miscanthus sinensis* se evaluaron en los laboratorios de investigación del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Cataluña (Terrassa). Para estas pruebas se refinó pasta cruda a 500, 1000, 2000, 3000, 4500 y 6000 y pasta blanqueada a 3000, 4500 y 6000 revoluciones en un refinador de laboratorio PFI. Posteriormente, se realizó una serie de ensayos físicos de acuerdo con las normativas correspondientes para cada prueba que se listan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Ensayos físicos y normativas utilizadas

Propiedad	Norma	Propiedad	Norma
Refino	ISO 5264-2: 1979	Hoja de laboratorio	ISO 5269-2: 1998
Blancura	ISO 3688: 1999	°SR	ISO 5267: 1999
	ISO 2470: 1999		
Reventamiento	ISO 2758: 1983	Permeabilidad	ISO 5636-3: 1992
Acondicionamiento	ISO 187:1990	Resistencia al desgarro	ISO 1974: 1990
muestras			
Análisis composición	ISO 9184-3:1990	Propiedades de tracción	ISO 1924-1: 1992
fibrosa			ISO 1924-2: 1994
Longitud de fibra	TAPPI T271 pm-91	Espesor	ISO 534: 1988
Plegado	ISO 5626: 1993	Viscosidad	ISO 5351-1: 1981
Gramaje	ISO 536: 1995	WRV	TAPPI UM256

2.4 Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC)

Descripción del reactor

El reactor de vidrio encamisado empleado en este proceso tiene capacidad para 5 litros. La camisa tiene dos bocas de entrada y salida de líquido y el recipiente consta de una válvula de descarga en la parte inferior del mismo (figura 3.4). La tapa es de vidrio con un orificio central por donde se coloca el agitador y una serie de 4 bocas situados alrededor por donde se pueden adicionar los reactivos tanto sólidos como líquidos. Estas bocas pueden cubrirse con tapones de rosca para evitar fugas de solventes.

El sistema de agitación consta de una turbina de 6 palas de acero inoxidable acoplada a un equipo HEIDOLPH DIGITAL RZR-2000 que consta de un motor con regulador de velocidad de agitación de hasta 700 rpm.

El sistema de calentamiento consta de un baño de acero con capacidad para 42 litros y un equipo de calentamiento y agitación SELECTA que opera en un rango de temperaturas entre 10 y 120°C.

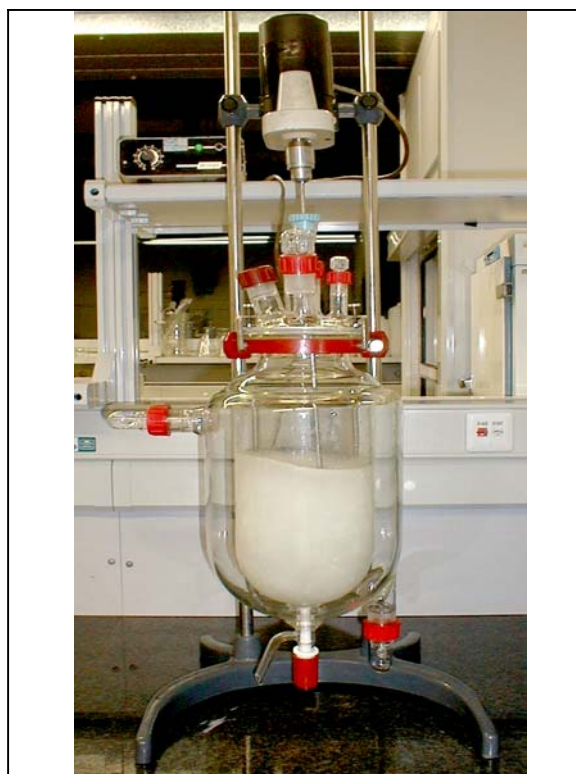


Figura 3.4. Esquema del reactor de síntesis de carboximetilcelulosa

Procedimiento (SNIACE, 1998; Browning, 1967a).

El procedimiento que a continuación se describe está adaptado del proceso Druvacell® a escala laboratorio. La pasta seca o los linters de algodón (15 g), se mezclan en el reactor con 400 ml de alcohol isopropílico. El sistema se agita a 700 rpm por media hora tratando de homogeneizar la suspensión. A continuación se adicionan 50 ml de NaOH al 40% agitando vigorosamente durante 30 min. a temperatura ambiente. La agitación se continúa durante una hora.

Posteriormente se añaden poco a poco 18g de ácido mono-cloroacético durante un periodo de 30 min. Acto seguido se empieza la circulación de agua caliente dentro de la camisa del reactor dejándose que ocurra la reacción a 55°C durante 3.5 h

Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtra y el material fibroso se mezcla en el mismo reactor con 300ml de metanol al 70% v/v y se neutraliza con ácido acético al 90%. Las fibras se vuelven a separar por filtración y se mezclan con 300ml de etanol al 70% v/v,

agitándose durante 10 min y dejando reposar la mezcla por 10 min para facilitar la separación. La filtración y agitación con etanol se repite seis veces. Finalmente el producto se lava con metanol absoluto y se seca en la estufa a 60°C. El producto obtenido tiene un grado de sustitución igual o inferior a 1.

2.5 Procedimientos analíticos

El análisis de los substratos lignocelulósicos implica no solamente la determinación de su composición química sino también la separación y purificación de los distintos componentes que los integran. En este proceso de caracterización se utilizan métodos específicos para la madera así como técnicas clásicas de química analítica. Debido a la complejidad estructural de los materiales lignocelulósicos, no existe todavía un método aceptado por toda la comunidad científica para su caracterización que además permita asilar todas las fracciones sin que haya degradación previa de alguno de los componentes. Esta dificultad es causada principalmente por las interacciones y enlaces químicos entre los diferentes tipos de polímeros, especialmente entre poliosas-lignina y poliosas-celulosa (Fengel y Wegener 1984). No obstante, existen diversos procedimientos físico-químicos que permiten separar cuantitativamente los diferentes tipos de constituyentes aunque la selectividad de las reacciones no es total y los productos siempre resultan modificados por el proceso.

Dentro de la gran variedad de métodos disponibles, se escoge la siguiente secuencia analítica expresada en la figura 3.5 para el análisis de los sólidos lignocelulósicos empleada habitualmente por nuestro grupo de investigación, así como otros grupos consolidados dentro de este tema. Esta secuencia es también válida para la caracterización de la fibra insoluble obtenida después de pretratamientos hidrolíticos y en el caso de materia prima original.

Substrato original y fracción insoluble

El contenido en humedad así como la cantidad de cenizas presentes en la muestras original se han calculado a partir de los métodos ASTM E-871-82 y ASTM D 3516-76 respectivamente. La determinación de los extractivos acuosos se ha realizado con agua caliente según el procedimiento estándar ASTM D-111-84 mientras que para los extractivos orgánicos se ha modificado el método ASTM D-1107-84 al emplear una mezcla de etanol/tolueno. Estos dos últimos procedimientos se han aplicado también a substratos insolubles que provienen de los pretratamientos hidrolíticos con el objeto de cuantificar y eliminar respectivamente aquellas fracciones despolimerizadas de hemicelulosa y de lignina que no se han disuelto durante el proceso de fraccionamiento. El contenido de lignina Klason en los substratos libres de extractivos se ha calculado a partir del método estándar ASTM D-1106-84. Por otro lado, la cantidad de holocelulosa presente en la muestra original y

materiales pretratados se ha determinado a través de un proceso de deslignificación con clorito sódico según se especifica en Browning, (1967b).

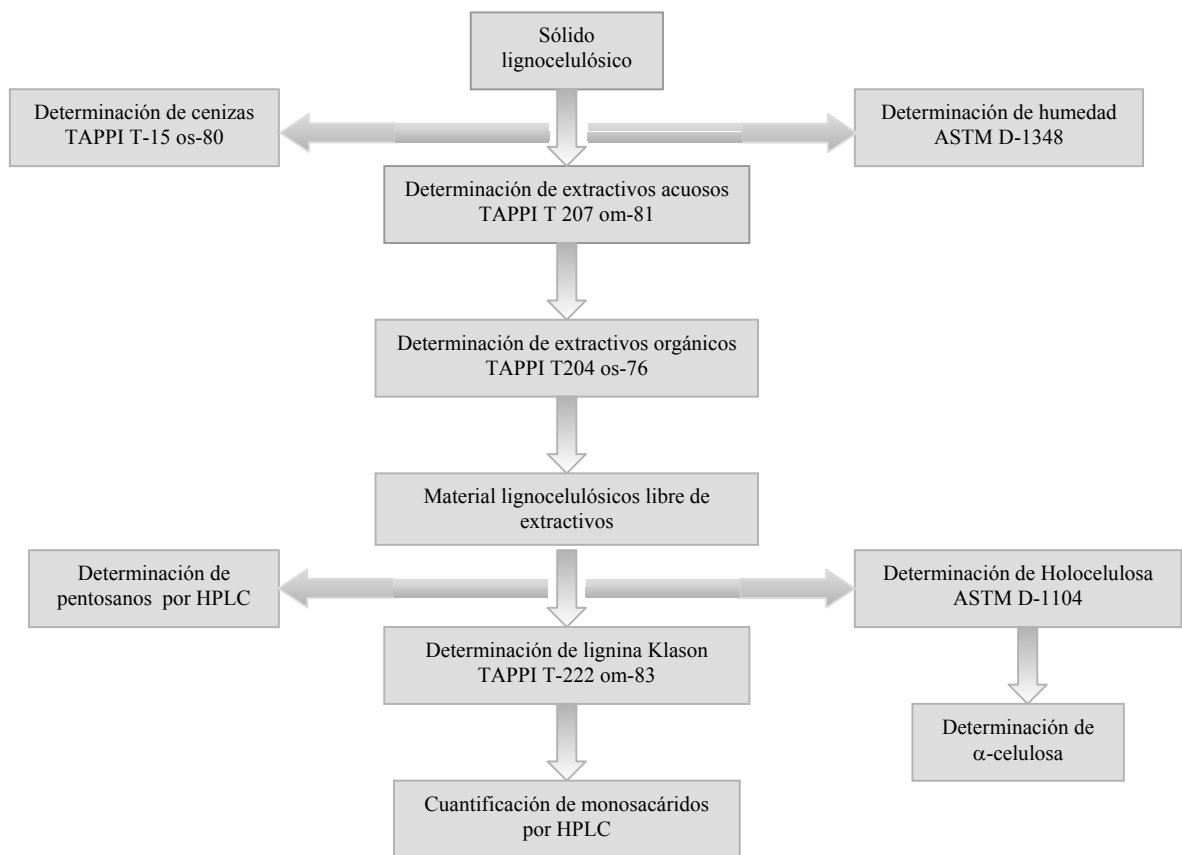


Figura 3.5. Secuencia analítica de caracterización de la materia prima y fibra sólida obtenida después del pretratamiento.

La proporción de alfacelulosa se ha evaluado a partir de substratos de holocelulosa de acuerdo con las especificaciones descritas en TAPPI T-203 os-74. Este método estándar ha sido objeto de diferentes controversias (Bouchard et al., 1991; Montané, 1992) al observarse que parte de la fracción de alfacelulosa procedente de materiales pretratados tiende a disolverse en la disolución de hidróxido de sodio empleada en la prueba estándar, con lo que la cantidad final resulta inferior a la esperada. Por otro lado, las fracciones de alfacelulosa aisladas contienen proporciones de poliosas y de ligninas residuales que afectan directamente a la cantidad final obtenida de hemicelulosas por diferencia entre las fracciones de holocelulosa y de alfacelulosa.

El análisis de los carbohidratos de los materiales lignocelulósicos libres de extractivos (original y pretratados) se ha llevado a cabo siguiendo el método propuesto por Saeman et al., 1945. Las fibras sólidas se han sometido a una hidrólisis ácida cuantitativa determinándose posteriormente los monosacáridos constituyentes por HPLC. El proceso de hidrólisis consta de dos etapas, una primera en la que el material de partida se trata con ácido sulfúrico al 72% a 30°C durante una hora con posterior disolución al 4% y una segunda donde se calienta la disolución anterior a 120°C durante 30min neutralizándose los jugos resultantes con Ba(OH)₂ hasta pH 6.

La determinación analítica se ha realizado en un cromatógrafo HPLC BECKMAN System Gold 126 provisto de una columna BIO RAD Aminex HPX-87P (300-7.5mm) termostaticada a 85°C en un horno para columnas BIO RAD y de una precolumna de intercambio iónico BIO RAD deashing cartridge, colocada fuera del horno. Como fase móvil se ha utilizado agua desionizada Millipore con un caudal fijo de 0.6mL/min, mientras que el volumen de inyección ha sido de 20µL. La cuantificación de los monosacáridos se ha establecido a través de un detector de índice de refracción BECKMAN 156 termorregulado a 20°C. Por otro lado, se ha usado manitol como patrón interno para evaluar los factores de dilución provocados en el transcurso de la neutralización de los caldos hidrolizados. La fracción de azúcares degradada durante el proceso de hidrólisis se ha corregido a través de ciertos parámetros que se describen con detalle en el Apéndice I. El contenido de pentosanos en el material lignocelulósico también se puede determinar mediante la formación de furfural cuando los pentosanos se destilan con ácido clorhídrico (Apéndice II).

Además de esta secuencia típica que se aplica a todas las muestras procesadas, se han aplicado otros métodos analíticos. Por ejemplo, para medir el grado de polimerización media de la alfacelulosa, se ha determinado previamente la viscosidad límite o intrínseca en CED (Cupretilendiamina) según el método estándar ISO 5351/1-1981. A partir del valor de la viscosidad intrínseca ($[\eta]_{CED}$), puede calcularse el grado de polimerización (DP) de la alfacelulosa según la relación expresada a continuación:

$$DP = 1.90 \times [\eta]_{CED} \quad (3.3)$$

Alcali Residual

La cantidad de álcali que resta en el licor negro después de la cocción es una medida útil para controlar por un lado el consumo del reactivo durante el proceso y por otro lado cual es la cantidad susceptible de recuperar (Clayton et al., 1989; Bryce, 1990). De los distintos métodos empleados para medir el álcali residual se ha escogido el método de Abbott y Bolker (1982). Este consiste en titular las muestras con una solución estandarizada de ácido sulfúrico hasta llegar a un pH de 10.5.

Microscopía de barrido

Con el fin de poder visualizar lo que sucede con las diferentes fracciones lignocelulósicas especialmente los cambios producidos en la en el proceso de cocción se

realizaron fotografías de imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de arrastre JEOL JSM-6400 disponible en el Servei de Recursos Científics de la Universitat Rovira i Virgili. Se analizaron las distintas materias primas y pastas obtenidas en el proceso de cocción a diferentes condiciones de operación. A causa del elevado contenido de agua de las muestras, especialmente en el caso de las pastas y al hecho de que no es recomendable secarlas en la estufa o al aire para evitar posibles variaciones en su estructura debido a tensiones superficiales (Kallavus y Gravitis, 1995) fue necesario secarlas aplicando el punto crítico con el equipo BALZERS CPD 030 a las muestras previamente tratadas con alcohol etílico y amilacetato y substituido este último por CO₂ líquido. En el apéndice II se explica con detalle toda la metodología de preparación. Las fotografías se realizaron a 100, 350, 1000 y 2500 aumentos.

Microscopía óptica (características microscópicas de las pastas)

En el exámen microscópico de las pastas se observan diversos elementos celulares muy característicos (García-Hortal J.A, 1988) que pueden influir en las propiedades finales del papel y de derivados de celulosa.

El análisis se debe realizar sobre una muestra homogénea y representativa del lote. Las preparaciones para el análisis microscópico a partir de las pastas se pueden realizar según métodos normalizados comunes a las normas TAPPI T 401 om-88 y AFNOR Q 03-001 (1986). El método de teñido y de preparación de las fibras depende del colorante usado. En este caso se utilizó como colorante el reactivo de Herzberg preparado en los laboratorios de investigación de Ingeniería Textil i Paperera de la Universitat Politècnica de Catalunya (Terrassa).

Para visualizar los diferentes elementos celulares se utilizó un microscopio óptico Olympus modelo BSH con una vídeo cámara digital JVC. El ordenador con el cual se han visualizado las imágenes, lleva incorporado una tarjeta de vídeo Matrox Meteor y el programa utilizado tiene como nombre Matrox Imaging. Las imágenes de las muestras teñidas fueron realizadas a 400 aumentos.

Difracción de rayos X

El espectro de difracción de rayos X proporciona información sobre las variaciones que experimenta la estructura de la celulosa. A partir del espectro de difracción o difractograma se puede determinar el porcentaje de celulosa cristalina y efectuar estimaciones aproximadas sobre el tamaño de la fibrilla de celulosa en la zona cristalina. (Sarko A, 1978; Hattula T, 1986; Bouchard J, 1990;).

El índice de cristalinidad o porcentaje de celulosa cristalina presente en los substratos hidrolizados se ha calculado a partir del método propuesto por Segal, (1959) y se describe con detalle en el apéndice III.

Absorción de agua en los espacios interfibrilares de celulosas blanqueadas comerciales

El grado de inchamiento ($\text{g H}_2\text{O}/ \text{g material seco}$) en agua fue obtenido por termogravimetría de una pequeña muestra dispersa en un gran volumen de agua y después filtrada siguiendo el método de Rinaudo, (2000).

La preparación de las muestras consistió en la inmersión de las celulosas blanqueadas en NaOH a 40%, después se neutralizaron con HCl y finalmente se lavaron con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. Después de la neutralización y sin secarlas, las fibras fueron redispersadas en agua, eliminándose el exceso de agua, tomando en cuenta únicamente el agua absorbida por las fibras.

Las pruebas de termogravimetría se llevaron a cabo en un equipo TGA-92-12 de SETARAM (Francia), el experimento consistió en elevar la temperatura desde 20 hasta 130°C a una velocidad de 5°C/min permaneciendo a la temperatura más alta durante 30 min.

2.6 Caracterización de carboximetilcelulosa (CMC)

Grado de Sustitución (DS)

El grado de sustitución o eterificación (DS) se puede medir por diferentes métodos como son: (Browning, 1967b; ASTM D 1439-72).

- Conversión a la forma ácida libre, la cual es analizada por titulación.
- Precipitación de las sales insolubles.
- Formación del ácido glicólico, el cual se determina conductimétricamente.
- Formación de ácido glicólico y posteriormente la titulación con ácido perclórico en dioxano.

Debido a la validez dentro del rango de DS estudiado y su simplicidad, se ha escogido el método conductimétrico.

La CMC se disuelve en agua destilada y un pequeño exceso de solución de NaOH estandarizada para convertir cualquier ácido libre en solución en la sal sódica. Entonces, la solución es valorada conductimétricamente con una solución estándar de ácido clorhídrico.

Procedimiento

La muestra (0.3-0.4 g) se seca 1 hora a 100°C y se pesa en un recipiente de 250ml, se le agrega una solución de metanol (15 ml, 70%) y se agita por 10 min. Después se agrega 200ml de agua destilada libre de CO₂, (200 ml) y una solución de NaOH 0.5N (3 ml). El aire se elimina del recipiente con nitrógeno y el frasco se tapa y se agita hasta que la muestra esté disuelta o bien dispersa (entre 15 min y 4 hrs). La muestra se titula en un con ayuda de un conductímetro (CRISON micro CM2202), adicionando HCl 0.33N.

La representación del recíproco de la resistencia respecto al volumen de ácido clorhídrico define tres líneas rectas y el volumen entre las dos intersecciones (V_2-V_1) es la

medida de ácido requerido para convertir la sal sódica de la CMC en ácido libre (figura 3.6). El grado de sustitución se calcula como se muestra a continuación.

$$\frac{(V_2 - V_1)N}{\text{g de muestra}} = A \quad (3.8)$$

$$DS = \frac{0.162A}{(1 - 0.080A)} \quad (3.9)$$

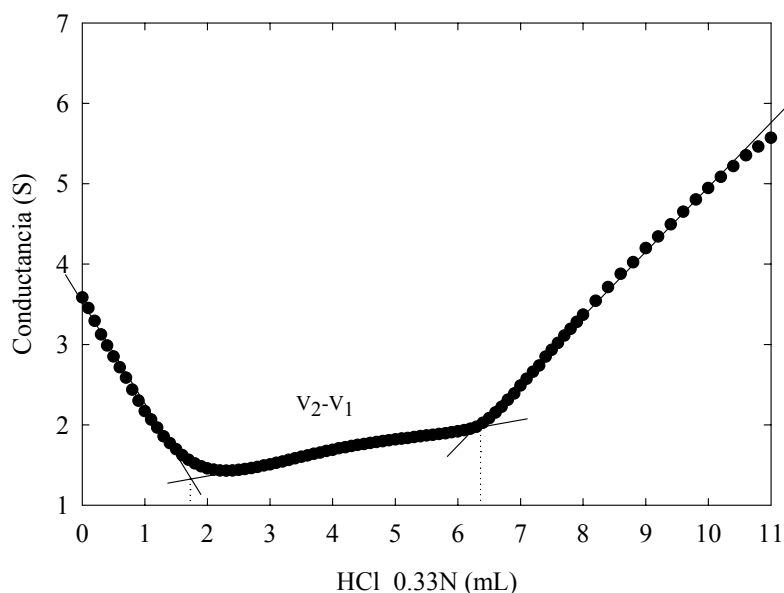


Figura 3.6. Ejemplo de una curva de valoración para el cálculo del DS de muestras de CMC

Determinación del grado de sustitución (DS) de muestras de carboximetilcelulosa por Resonancia Magnética Nuclear RMN de protones (H^+)

Para establecer la distribución de sustituyentes en las diferentes posiciones de la unidad anhidro glucosa (AGU) de la carboximetilcelulosa, se escogió un método de RMN H^+ de alta resolución desarrollado por Cheng F. et al., (1996).

El método consistió en hacer una hidrólisis de una disolución de CMC en agua deuterada y ácido sulfúrico calentándola durante de 2-4 horas para su posterior análisis en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear.

Procedimiento

El procedimiento detallado es el siguiente: Se pesa una muestra de 50mg de CMC seca y se añaden 0.85mL de D₂O en un recipiente tapado de vidrio. Una vez que la muestra de CMC se hincha, se agrega una disolución de 0.85mL de D₂O y D₂SO₄ (1:1 v/v), se agita el recipiente y se calienta a 90°C de 2 a 4 horas hasta que se forme una mezcla amarilla. Aproximadamente 2mL de la mezcla amarilla se colocan en un tubo de vidrio SCHOTT P con tapón de plástico de 0.5cm de diámetro especial para RMN.

Las condiciones de operación fueron las siguientes: 300mHz, 25°C y secuencia de pulso 15 segundos.

Cálculos

En la figura 3.7 se muestra un espectro de RMN H⁺ de 0 a 5ppm de una muestra de CMC donde se identifican los principales picos. Los picos dobles A y B son causados por protones de α-glucosa y el triple pico C es causado por protones de β-glucosa. El pico A está formado por grupos carboximetil en la posición C₂, el pico B indica grupos hidroxilo en la posición C₂ no substituidos, lo cual se puede corroborar cuando el pico A aumenta cuando el DS de la muestra de CMC mejora. El pico característico K situado entre 0 y 2.4ppm es causado por protones en la posición C₂-C₆, la curva integral de este pico corresponde a 6 protones. La relación entre los valores integrales de K y A+B+C determinan el grado de hidrólisis ácida de la CMC. Los picos característicos causados por protones del grupo –OCH₂COOD están entre 2.5 y 3.0 ppm, los cuales están designados por D, E, F y M. D es causado por protones de grupo carboximetil en la posición C₃, E y F por α- y β-glucosa en la posición C₂ respectivamente. M indica la presencia de un substituyente en la posición C₆ y el valor total integral de D+E+F+M corresponde a protones de 2xDS en número.

Después de hacer el análisis espectral de RMN H⁺, el principio para medir el DS de muestras de CMC es muy sencillo. El DS es la relación entre las áreas de picos característicos de substituyentes (entre 2.5 y 3.0ppm) y la del área de la unidad anhidro glucosa (entre 3.0 y 4.0ppm o de 0 a 2.4ppm).

$$DS = \frac{J_{D+E+F+M}/2}{J_{A+B+C}} \quad (3.12)$$

o

$$DS = \frac{J_{D+E+F+M}/2}{J_K/6} \quad (3.13)$$

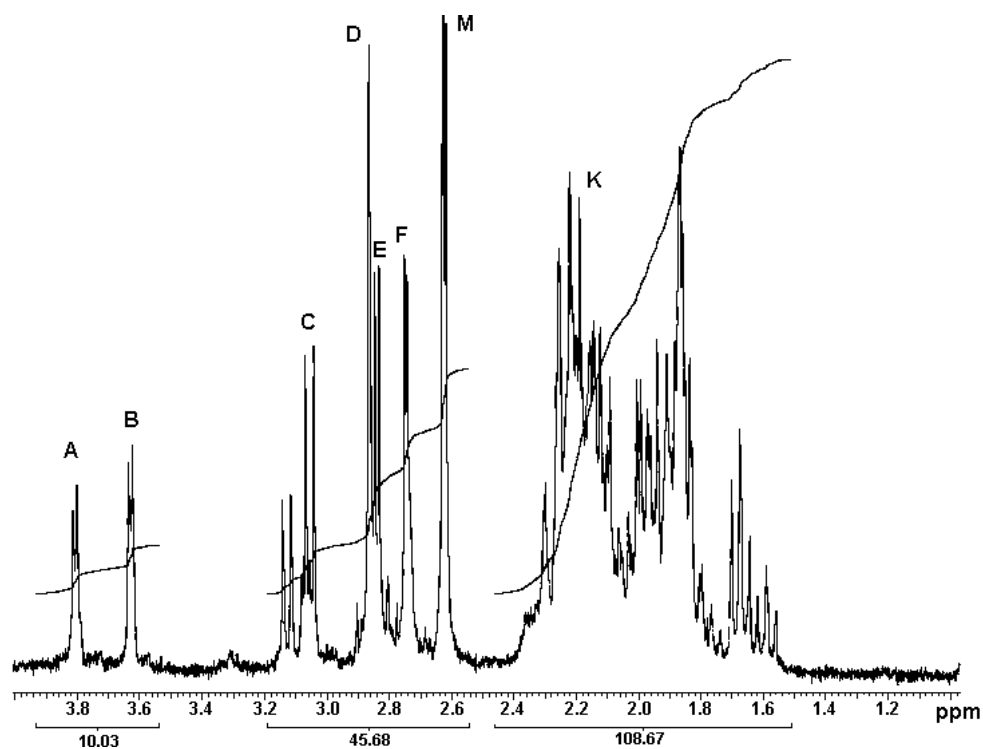


Figura 3.7. Espectro de RMN H^+ de una muestra de CMC con $DS \approx 1$

Pureza de la carboximetilcelulosa (ASTM D 1439-72)

Este método ha sido estandarizado en materiales que tienen un DS de 0.85 o menor. Para la determinación de CMC refinada (pureza aproximada del 98% o mayor), se deben hacer análisis individuales para cada tipo de impureza.

Procedimiento

Se pesan de 3 a 5g de una muestra de CMC y se secan a $100^{\circ}C$ hasta llegar a peso constante. (Se calcula la pérdida de masa como % de humedad en la muestra).

Se pesan 3 g de la muestra seca lo más cercano a 0.001g y se transfiere a un recipiente de 400ml de capacidad. Se añaden 150mL de etanol (80%) que ha sido calentado entre 60 y $80^{\circ}C$, y se coloca inmediatamente en un baño a temperatura constante entre 60 y $65^{\circ}C$. (el nivel del agua en el baño debe ser más alto que el del líquido en el recipiente). Se cubre el recipiente y se agita por 10 min. Se para la agitación permitiendo a la materia que no se ha disuelto sedimentarse y se decanta el líquido a través de un filtro de placa porosa. Se añaden

150ml de etanol (80%) a una temperatura entre 60 y 65°C, se vuelve a agitar y después a filtrar.

Antes de decantar el líquido por segunda vez, se transfiere el material insoluble con ayuda de etanol (80%, 60-65°C), teniendo cuidado de arrastrar todo el material que pueda quedar en la tapa, el agitador y el recipiente. Se utilizan aproximadamente 250ml de etanol (80%) para transferir el material insoluble al filtro. Solo se usa succión cuando se filtra, se debe evitar secar la materia filtrada.

Se lava el residuo en el filtro con 50ml de etanol (95%) a temperatura ambiente y finalmente con varias porciones de éter a temperatura ambiente.

Se coloca el filtro en un horno a 105°C por una hora, se remueve con una varilla de vidrio para facilitar el secado. Se vuelve a secar por una hora a 105°C, se pone el filtro en un desecador y se deja enfriar por lo menos 10 min. Se pesa rápidamente.

Se seca por periodos de una hora, hasta que el cambio en masa no exceda 0.003g.

Cálculos

El % de CMC en base seca se calcula de la siguiente manera:

$$\%Na - CMC = \frac{(A \cdot 100000)}{B(100 - C)} \quad (3.10)$$

donde:

A = masa del residuo,

B = masa de la muestra usada

C = % de humedad en la muestra (como se recibe).

Relación esfuerzo-velocidad de deformación

La gran variedad de aplicaciones industriales de la CMC, requiere del uso y diseño de equipos para su almacenamiento, bombeo, calentamiento, enfriamiento, separación etc. Para llevar a cabo estos procesos es necesario conocer el comportamiento y las características del fluido.

Las medidas reológicas de este estudio se llevaron a cabo utilizando un viscosímetro rotatorio HAAKE VT550.

Procedimiento.

Se pesan de 1 a 4 g de la muestra húmeda, (dependiendo de la concentración a la cual se quiera preparar la solución), en un vaso de precipitados de 200ml. La muestra se seca a 105°C hasta llegar a peso constante. En función del peso escogido, se adiciona agua hasta llegar a la concentración deseada en la solución. Cuando la muestra es homogénea, se trasvasa al recipiente de acero inoxidable de la cámara rotatoria del viscosímetro. A continuación se procede al montaje del sensor y la termostatación del sistema a 25°C.

Una vez que el aparato se pone en funcionamiento, se realizan las medidas por lectura directa de la velocidad de deformación y el esfuerzo tangencial, empezando por la velocidad de deformación inferior de 11.7 s^{-1} incrementándola progresivamente hasta alcanzar 1170 s^{-1} .

Viscosidad de polímeros en solución

Viscosidad intrínseca

La determinación de la viscosidad es de considerable importancia no sólo en el campo industrial, sino también desde el punto de vista teórico. La viscosidad de un polímero en solución es una propiedad muy interesante para la determinación del peso molecular. Ésta será debida a dos contribuciones, la del disolvente y del polímero. Las medidas de viscosidad intrínseca se hicieron en dos equipos diferentes que a continuación se describen sus procedimientos:

Procedimiento 1

El procedimiento experimental consiste en medir los tiempos de flujo de varias disoluciones de diferentes concentraciones (la mayor del orden del 1%) y calcular para cada una de ellas η_r , η_{sp} , η_{sp}/c y η_r/c .

Las muestras de CMC se secan a 105°C durante una hora, se disuelven en NaCl 0.1M, se agitan durante media hora y finalmente se filtran en una placa porosa n° 3. De cada disolución, se colocan 7ml en el viscosímetro.

Las mediciones se hicieron a 25°C en un viscosímetro capilar Cannon Fenske (Serie 100) para líquidos transparentes. Las mediciones de cada solución se repitieron un mínimo de 3 veces.

Procedimiento 2

En todas las mediciones se utilizó un viscosímetro de vidrio de 0.5mm de diámetro acoplado a un viscosímetro automático FICA Viscomat acoplado a un baño termostatizado. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de concentraciones de 0.016g/L a 1g/L a 25°C .

La solución inicial se preparó a partir de 10 mL de una muestra de CMC en agua de concentración 2g/L para asegurar la mejor solubilidad, ésta solución se mezcló con 10mL de NaCl 0.2M para obtener una solución final de 1g/L en NaCl 0.1M. Para las siguientes concentraciones, las disoluciones se hicieron automáticamente en NaCl 0.1M a partir de la primera solución obteniéndose concentraciones de 0.66, 0.5, 0.33, 0.25 y 0.16g/L.

Cálculos

Para determinar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y la constante de Huggins K_H es necesario determinar η a varias concentraciones y representar η_{sp}/c frente a c . De esta manera obtendremos una representación lineal cuya ordenada en el origen es $[\eta]$ y cuya pendiente es $K_H[\eta]^2$ según:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (3.11)$$

donde:

$$\eta_r = t/t_0 \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

t y t_0 son los tiempos transcurridos del punto b al c del viscosímetro para la solución y el disolvente respectivamente.

Viscosidad dinámica

Las medidas dinámicas se realizaron en un AR1000 de TA Instruments conectado a un ordenador que registra y manipula los resultados por medio del software TA instruments del mismo equipo. El reómetro puede operar en un rango de frecuencias entre 10^{-2} y 10^2 Hz y una fuerza externa comprendido entre 1 y 100% usando una geometría cono-plato de dos diámetros diferentes 2 y 6cm con un ángulo de 4° . La temperatura de medición puede variarse de 10 a 120°C usando un plato Peltier. Las mediciones se hicieron en un rango de frecuencia entre 0.01 y 100Hz a una temperatura fija de 20°C . En los casos en los cuales se hicieron mediciones con rampas de temperatura, se utilizaron platos de geometría cono-plato con trampas de aceite de silicona para evitar que la muestra se secase o cambiara su contenido de humedad al aumentarse la temperatura. Todas las soluciones de carboximetilcelulosa se prepararon en NaCl 0.1M. Se verificó el régimen lineal de las soluciones, todos los experimentos dinámicos se llevaron a cabo en esta región viscoelástica lineal.

Obtención de peso molecular medio y distribución de pesos moleculares

La masa molecular se determinó acoplando un sistema formado por un GPC 150C de Waters (Estados Unidos) con un equipo detector light scattering multiángulos DAWN DSP-F de Wyatt (Estados Unidos). Las intensidades del detector light scattering fueron medidas a 25°C . Todas las muestras de carboximetilcelulosa de 1g/L se purificaron filtrándolas a través de un filtro Millipore de $0.22\mu\text{m}$ de poro. Se utilizaron dos columnas Shodex OHPack 805 y 806 ($dn/dc=0.15$, donde c es la concentración del polímero expresada en g/mL) El eluente utilizado fue 0.1M NaNO_3 .

Microfiltración

El porcentaje de partículas insolubles de carboximetilcelulosa se determinó por microfiltración en un equipo Sartorius SM 16249 de acero inoxidable cuyas características límite de presión, temperatura y volumen son eran 10bares, 150°C y 0.22L. Las muestras se pasaron a través de membranas (Sartorius cellulose acetate de $3\mu\text{m}$ de diámetro de poro) previamente pesadas. El porcentaje de partículas insolubles se determinó por diferencia en masa.



*Departament d'Enginyeria Química
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales

Memoria presentada por

Claudia Barba Pacheco

para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

Tarragona, abril del 2002

XAVIER FARRIOL i ROIGES, Catedràtic del departament d'Enginyeria Química i DANIEL MONTANE i CALAF, professor Titular del departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili

FAN CONSTAR

Que el present treball que porta per títol,

SINTESIS DE CARBOXIMETILCELULOSA (CMC) A PARTIR DE PASTAS DE PLANTAS ANUALES

Que presenta na CLAUDIA BARBA PACHECO per optar al Grau de Doctor en Enginyeria Química, ha estat realitzat sota la nostra direcció en els laboratoris del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, i que tots els resultats presentats i la seva anàlisi són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat doctoranda.

I per què se'n pregui coneixement i tingui els efectes que correspongui signem aquesta certificació.

Tarragona, 24 de abril de 2002

Dr. Xavier Farriol Roigés
Catedràtic d'Universitat

Dr. Daniel Montané i Calaf
Professor Titular d'Universitat

*con todo cariño, dedicada
en recuerdo de mi madre*



*The most beautiful thing we can experience is the mysterious.
It is the source of all true art and science.
Albert Einstein*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas y organismo que me han ayudado y han hecho posible la realización del presente trabajo.

Al presidente y a los demás miembros del tribunal por aceptar ser miembros del mismo.

A los Drs. Daniel Montané y Xavier Farriol, por su acertada dirección en el trabajo y constante apoyo.

A Oliver Contreras, por tantos años de apoyo, cariño e inmensa paciencia.

A los Drs. Jordi Reguant y Neus Anglès por su amistad y por compartir conmigo sus conocimientos y experiencia.

A Ana Belén Prieto, por hacer tan divertidas las largas horas en el laboratorio, por su alegría y sus ganas de vivir intensamente.

A mis compañeros de grupo de investigación Dr. Joan Salvadó, Dr. Ricard Garcia, Maximiliano Marquevich, Robert Coll, Guillermo González, Jorge Velázquez, Carles Torras, Daiyong Ye, Isabel Crespo, Vanesa Fierro y Catalina Casals, por el cálido ambiente de trabajo y compañerismo.

A Mónica Campás, Clara Alonso, Ilham Kirm y Sonia Abelló por todas las bromas, los buenos y malos momentos y por hacer más agradable el final de la tesis.

A Pilar Obón, José María Borrás y al personal del Departamento de Recursos Científicos de la URV por su colaboración en la parte analítica de este trabajo.

A la Profesora Marguerite Rinaudo y demás miembros del grupo de Química y Físicoquímica de Polisacáridos del CERMAV-CNRS (Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales) de Grenoble, Francia, por haberme aceptado en su grupo y por su dirección y supervisión en la parte de caracterización de carboximetilcelulosa de plantas no madereras.

A los Drs. José Francisco Colom, Teresa Vidal y José Antonio García Hortal de la Cátedra de Tecnología Paperera de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Terrassa de la Universitat Politècnica de Catalunya por su asesoramiento en diversos aspectos relacionados con la fabricación y blanqueo de pastas de celulosa.

A los estudiantes de doctorado del grupo de Tecnología Paperera de Terrassa, es especial a Ana de la Rosa, por su impagable ayuda y excelente ambiente de trabajo.

A els amics de l'Escapada: Ana, Joan, José Miguel, Rosa, Marta, Manu, Carles, Eli, Fransec y especialmente a Ana Eche y Magui por hacer que estos años en Tarragona fueran una experiencia tan especial e inolvidable.

A la Universitat Rovira i Virgili por el soporte económico facilitado, sin el cual esta investigación no hubiera sido posible.

Finalmente quiero agradecer muy especialmente a mi familia, por su constante apoyo, cariño y esos ánimos desde lejos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que a continuación se presentan están divididos en tres partes principales, caracterización de materias primas, obtención de pastas de celulosa y por último síntesis de carboximetilcelulosa.

La obtención de pastas de celulosa se llevó a cabo mediante dos procesos diferentes: pastas de cocción rápida en un reactor batch con agitación y pastas IRSP cocidas con vapor directo y desfibradas al final del proceso mediante una descompresión súbita. Las pastas de cocción rápida se hicieron con material molido para asegurar la completa agitación y distribución de los distintos materiales que formaban parte en la reacción. Por el contrario, en el método IRSP, se utilizaron fibras enteras sin moler, evitando de esta manera degradar las fibras y obtener pastas de menor viscosidad.

Se ensayó la síntesis de carboximetilcelulosa a partir de pastas de cocción rápida utilizando 3 especies representativas (pino, chopo y paja de trigo), abarcando los tres grupos principales de materiales lignocelulósicos; coníferas, frondosas y plantas no madereras. A partir de los buenos resultados obtenidos en las características finales de CMC de paja de trigo, se decidió profundizar en la obtención de CMC de plantas anuales, sintetizándose este derivado a partir de pastas anuales de abacá, sisal, yute, lino, hierba elefante, bagazo de caña y henequén.

1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

La composición media de siete muestras de pino, nueve muestras de chopo, tres muestras de paja de trigo y seis muestras de hierba elefante, bagazo de caña y henequén escogidas aleatoriamente a partir de los lotes recibidos, así como el intervalo de confianza al 95%, se presenta en la tabla 4.1 (Reguant, 1998).

Para hacer el cálculo del contenido de celulosa y hemicelulosas a partir del análisis de azúcares elementales, se tiene que tener en cuenta en el caso de la conífera, la presencia de glucosa en los glucomananos. Típicamente se considera que la relación entre manosa y glucosa en la conífera es 3:1 (Fengel y Wegener, 1984).

El valor de la glucosa se sitúa al rededor de un 35%. Si se compara con el valor de la α -celulosa (40%), éste es apreciablemente superior debido a que parte de las hemicelulosas se encuentran en la fracción de α -celulosa. Dentro de las hemicelulosas, como es habitual, el componente mayoritario es la manosa (Fengel y Wegener 1984).

En el chopo cada fracción tiene la corrección de cenizas correspondiente a causa del elevado contenido global.

Tabla 4.1. Composición de la materia prima. Porcentaje en base a 100g del material lignocelulósico seco. Composición media e intervalo de confianza al 95%.

Componente	Pino	Chopo	Paja de trigo	Hierba elefante	Bagazo de caña	Henequén
	<i>Pinus insignis</i>	<i>Populus sp</i>	<i>Triticum aestivum</i>	<i>Miscanthus sinensis</i>	<i>Saccharum officinarum</i>	<i>Agave fourcroydes</i>
Cenizas	0.4 ± 0.1	4.3 ± 0.2	4.5 ± 0.1	0.7 ± 0.01	3.11 ± 0.03	1.26 ± 0.01
Extractivos acuosos	7.4 ± 1.4	10.1 ± 2.0	11.9 ± 0.4	3.1 ± 0.3	12.96 ± 0.02	0.28 ± 0.03
Extractivos org.	3.3 ± 1.4	2.7 ± 0.5	4.6 ± 0.5	9.1 ± 0.3	11.63 ± 0.15	5.47 ± 0.2
Lignina Klason	25.1 ± 0.8	24.1 ± 0.6	14.2 ± 0.6	19.9 ± 0.3	14.83 ± 0.15	7.15 ± 0.12
Glucosa	38.2 ± 0.7	41.1 ± 1.8	33.0 ± 1.2	---	---	---
Xilosa	5.9 ± 0.3	17.0 ± 1.9	18.8 ± 2.5	---	---	---
Galactosa	4.1 ± 0.2	---	4.3 ± 1.6	---	---	---
Arabinosa	6.6 ± 0.3	---	4.2 ± 1.2	---	---	---
Manosa	12.0 ± 0.8	1.8 ± 0.1	4.5 ± 2.1	---	---	---
Holocelulosa	67.0 ± 1.9	56.5 ± 0.2	64.8 ± 0.4	72.5 ± 0.2	59.7 ± 0.2	86.0 ± 0.2
α-celulosa	40.0 ± 1.7	---	---	42.2 ± 0.1	31.8 ± 0.1	51.8 ± 0.1

Puede apreciarse que en el caso del contenido de celulosa de chopo, considerado como glucosa anhidra total, es superior al de la conífera analizada con anterioridad, situándose alrededor de un 41%. En el caso de las hemicelulosas, considerada como la suma de otros azúcares, el contenido baja apreciablemente situándose al rededor de un 19%. El componente mayoritario es la xilosa con un 17%.

Con respecto al análisis de paja, puede observarse que el contenido de celulosa (33% en base) es inferior al que presentan la conífera y la frondosa. El contenido de hemicelulosas contabilizado como la suma de otros azúcares, es apreciablemente alto (32%). El contenido de lignina es inferior, situándose alrededor del 14%, comparado con el chopo y el pino que contienen entre 24 y 26%.

Como se puede apreciar, la composición del *Miscanthus sinensis* es similar a la del bagazo de caña (Clayton, D. *et al.*, 1989), a excepción del contenido de extractivos acuosos que en el bagazo de caña es más elevado por la cantidad de azúcares impregnadas en las fibras propios de este tipo de caña. El contenido de α-celulosa, holocelulosa y lignina son ligeramente superiores a los que presenta el bagazo de caña.

Por su parte, las fibras de henequén presentaron valores muy inferiores de lignina (7.5%), cenizas (1.26%), y extractivos (5.75%). Por el contrario, los contenidos en holocelulosa y α-celulosa son muy elevados, alrededor de 86 y 52% respectivamente.

2. PREPARACIÓN DE LAS PASTAS

2.1 Pastas de cocción rápida

Se realizó una serie de 5 experimentos para pino y chopo y 4 experimentos para paja de trigo escogiéndose unas condiciones de delignificación apropiadas en base a la lignina residual que se deseara tener en la pasta resultante. Las condiciones de tiempo y temperatura se identifican con el valor del factor de severidad modificado H_m (Vroom, 1957; Clayton *et al.*, 1989) que agrupa en una sola variable el tiempo y la temperatura del proceso, tomando en cuenta procesos alcalinos donde no se adiciona sulfuro, es decir donde la sulfidez es cero (ec.4.1). Los experimentos se llevaron a cabo reduciendo el tiempo de reacción y aumentando la temperatura máxima de cocción de manera que el factor H_m siempre fuera el mismo (Reguant, 1998 y 1999).

$$H_m = \int_0^{t[h]} \exp\left(47.2 - \frac{17614}{T[K]}\right) dt \quad (4.1)$$

Blanqueo

Para el blanqueo de las pastas, se utilizó como base el método ASTM D-1104 para la determinación de holocelulosa que emplea varios ataques de ácido acético y clorito de sodio.

Así, para eliminar la lignina residual de las pastas de pino, se aplicaron 4 ataques. Partiendo de los resultados obtenidos con pino, se hizo un blanqueo más suave tanto para el chopo como para la paja de trigo. El número de ataques ácidos para cada material lignocelulósico, se determinó de acuerdo al contenido de lignina residual en las pastas crudas. De esta manera, para el chopo que contenía aproximadamente un 2.8%, se aplicaron 2 ataques ácidos. De acuerdo al contenido de lignina residual que contenían las pastas crudas de paja de trigo (1.9%) se efectuó un procedimiento más suave. El número de ataques ácidos para esta planta anual, se determinó de acuerdo al contenido de lignina residual en las pastas crudas, de esta manera a las pastas de paja de trigo únicamente se les aplicó un ataque ácido.

Características de las pastas resultantes

Las condiciones de operación, los resultados de las cocciones rápidas y del blanqueo efectuados con pino se presentan en la tabla 4.2.

Los experimentos muestran como la temperatura máxima de cocción y el tiempo de residencia afectan los contenidos relativos de las diferentes fracciones en las pastas obtenidas con un factor H_m de 2700. El contenido relativo de celulosa contabilizado como glucosa en la pasta, crece ligeramente cuando la temperatura de cocción aumenta (81.3% a 170°C y 92 min hasta 83.8% a 205°C y 3 min). Se puede observar que prácticamente toda la celulosa

permanece después de la cocción. No obstante, el contenido relativo en hemicelulosas decrece ligeramente desde un 17.7% a 170°C y 92 min a 15.4% a 205°C y 3 min. El contenido de hemicelulosas decrece desde un valor de 28% hasta alrededor de 7% cuando la cocción rápida se desarrolla entre 190°C y 205°C. Por lo tanto en esta zona, se ha solubilizado un 75% de hemicelulosas que había inicialmente en la materia prima. El contenido en lignina decrece desde un 26.2% hasta un 1.8%. La eliminación de lignina producida durante la cocción fue de un 93% (Reguant, 1998).

Tabla 4.2. Cocciones rápidas de pino, condiciones de operación^a, composición química de las pastas resultantes en base a la pasta seca y resultados del blanqueo.

Experimentos	1	2	3	4	5
<i>Condiciones de operación</i>					
Temperatura (°C)	170	180	190	200	205
Tiempo de resid. (min)	92	38	15	6	3
Factor (H _m) (h)	2700	2700	2700	2700	2700
NaOH (%BMS)	40	40	40	40	40
Alcali residual (% del inicial)	56.4	53.2	48.2	53.0	55.6
<i>Composición química</i>					
Cenizas	0.4 ±0.1	0.4 ±0.1	0.4 ±0.1	0.5 ±0.1	0.5 ±0.2
Lignina ^b	3.8 ±0.1	3.6 ±0.1	3.8 ±0.1	3.9 ±0.1	3.6 ±0.1
Glucosa	81.3 ±0.3	81.6 ±0.7	83.5 ±1.1	83.4 ±1.2	83.8 ±0.1
Xilosa	5.4 ±0.2	3.8 ±0.7	3.6 ±0.1	3.0 ±0.1	3.1 ±0.0
Manosa	9.2 ±0.8	10.4 ±0.5	8.9 ±0.9	9.0 ±0.3	9.2 ±0.4
Viscosidad intrínseca [η] (pastas crudas) (ml/g)	654	605	556	508	461
Viscosidad intrínseca [η] ^c (pastas blanqueadas) (ml/g)	446	390	357	328	243

^a Condiciones de impregnación: 100°C; 10 min; relación licor/madera 7.5

^b Calculado a partir del número de kappa (%lignina residual=0.15 número de kappa)

^c Después de 4 ataques ácidos.

Las pastas de chopo fueron analizadas químicamente para comparar el efecto de las condiciones de cocción en su composición química. Los resultados se presentan en la tabla 4.3 (Reguant, 1998). Los experimentos muestran la influencia de la temperatura máxima de cocción y el tiempo de residencia a esta temperatura en el contenido relativo de las diferentes fracciones de las pastas obtenidas.

El contenido de celulosa en la pasta, medido como la suma de celulosa anhidra, aumenta cuando la máxima temperatura de cocción también aumenta, desde un valor de 71.3% a 170°C y 92 min hasta un valor de 78.7% de 205°C y 3 min. Por el contrario, el contenido relativo de hemicelulosas, que en el caso de las frondosas se contabiliza únicamente como xilosa, disminuye desde un 19.6% a 170°C y 92 min hasta un 13% cuando la temperatura se incrementa hasta 205°C durante 3 min.

Tabla 4.3. Cocciones rápidas de chopo. Condiciones de operación^a y composición química de las pastas resultantes en base a la pasta seca. y resultados del blanqueo.

Experimentos	1	2	3	4	5
<i>Condiciones de operación</i>					
Temperatura (°C)	170	180	190	200	205
Tiempo de resid. (min)	92	30	15	6	3
Factor (H _m) (h)	2700	2700	2700	2700	2700
NaOH (%BMS)	30	30	30	30	30
Alcali residual (% del inicial)	32.5	33.3	33.0	32.2	38.4
<i>Composición química</i>					
Cenizas	6.7 ± 0.2	6.4 ± 0.3	6.0 ± 0.1	5.2 ± 1.5	4.9 ± 0.4
Lignina ^b	2.8 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	2.8 ± 0.1
Glucosa	71.3 ± 0.1	71.6 ± 1.0	74.1 ± 0.4	76.2 ± 1.5	78.7 ± 1.2
Xilosa	19.6 ± 0.5	19.3 ± 1.6	16.9 ± 1.3	15.2 ± 1.5	13.7 ± 0.9
Holocelulosa ^a	90.1	90.5	90.5	90.1	91.2
α-celulosa ^c	73.0	72.0	74.6	75.1	77.8
DP de la α-celulosa	788	784	749	768	651
Viscosidad intrínseca [η].	678	655	592	554	528
Pastas crudas (ml/g)					
Viscosidad intrínseca [η] ^d	585	567	524	465	427
Pastas blanqueadas (ml/g)					

^a Condiciones de impregnación: 100°C; 10 min; relación licor/madera 7.5

^b Calculado a partir del número de kappa (%lignina residual=0.15 número de kappa)

^c Fracción corregida de cenizas. ^d Después de 2 ataques ácidos.

Los resultados muestran que la selectividad en la eliminación de hemicelulosas aumenta cuando la temperatura para un factor H_m fijado. Como consecuencia de la cocción, el contenido de celulosa disminuye desde un valor inicial en la materia prima de 41.1 a un 30.1% a 170°C y 92 min. Después el contenido de celulosa es prácticamente constante, presentando un mayor decrecimiento cuando se alcanza la temperatura de 205°C (Reguant, 1998).

El efecto en la composición química de las pastas crudas de paja de trigo al incrementar la temperatura y disminuir el tiempo de residencia se muestra en la tabla 4.4.

Comparando los experimentos realizados al mismo factor H_m de 270, se observa que el contenido relativo de celulosa en la pasta aumenta cuando la máxima temperatura de cocción también aumenta, desde un valor de 67.5% operando a 150°C y 60 min hasta 70.7% operando a 180°C y 2.5 min. Se puede apreciar que el contenido en celulosa inicial en la materia prima de 33.0%, disminuye ligeramente hasta un valor de 31.5% en la pasta obtenida de la cocción a 150°C y 60 min y a partir de la cual va disminuyendo ligeramente hasta un valor de alrededor de 30% cuando se opera a 180°C y 2.5 min. Es decir la pérdida de celulosa no ha excedido el 10% en base a la que era presente en la fibra inicial.

Tabla 4.4. Cocciones rápidas de paja. Condiciones de operación^a y composición química de las pastas resultantes en base a la pasta seca y resultados del blanqueo.

Experimentos	1	2	3	4
<i>Condiciones de operación</i>				
Temperatura (°C)	150	160	170	180
Tiempo de resid. (min.)	60	22.5	8	2.5
Factor (Hm) (h)	270	270	270	270
NaOH (%BMS)	20	20	20	20
Alcali residual	23.1	27.1	28.2	30.1
<i>Composición química</i>				
Cenizas	2.9 ±0.1	2.6 ±0.1	2.6 ±0.1	2.7 ±0.1
Lignina ^c	1.9 ±0.1	1.6 ±0.1	1.7 ±0.1	2.0 ±0.1
Glucosa	67.5±0.5	69.4±2.9	69.6±2.6	70.7±0.9
Xilosa	23.5±0.6	21.5±1.4	20.9 ±0.9	20.9±0.5
Arabinosa	4.3±0.1	4.5±0.6	4.7±0.1	4.1±0.4
Viscosidad intrínseca [η] pastas crudas (ml/g)	731	723	726	719
Viscosidad intrínseca [η] ^b pastas blanqueadas (ml/g)	665	638	609	556

^a Condiciones de impregnación: 100°C; 10 min; relación licor/paja 7.5; ^b Después de un ataque ácido

^c Calculado a partir del número de kappa (%lignina residual=0.15 número de kappa)

Tabla 4.5. Cocciones alcalinas de paja de trigo. (Datos Bibliográficos)

Referencia	T _{max} (°C)	Tiempo a T _{max} (min)	Reactivos	Rendimiento (BWS%)	Número kappa	Factor H _m (h) ^b
Jiang <i>et al.</i> , 1989	150	30	16%NaOH y 0.5% AQ	50.1	18.0 ^a	170
Ben <i>et al.</i> , 1989	160	40	13% NaOH y 40% Na ₂ S	50.8	32.0 ^a	500
Ben <i>et al.</i> , 1989	170	40	13% NaOH y 70% Na ₂ S	53.8	20.0 ^a	1270
Chen y Chen, 1989	150	123	12% NaOH, 2% NaS ₂ y 0.05%AQ	51.4	18.7 ^a	550
Kulkarni, 1989b	165	----	14% NaOH	48.0	24.7 ^a	----
Jiménez <i>et al.</i> , 1993	148	60	6.6% NaOH	54.0	66.7 ^a	230
Cao y Lee, 1996	150	100	30% NaOH y 0.01%AQ	60.3	37.1	420
Cao y Lee, 1996	150	220	30% NaOH y 0.1% AQ	56.9	31.8	890
Yilmaz, 1995	120	180	30% Ca(OH) ₂ y 4% NaOH	52.1	42.4	340

^a Calculado a partir de la lignina residual (número de kappa=%lignina residual/0.15)

^b Calculado según la ecuación 4.1

En referencia al contenido relativo de hemicelulosas en la pasta, puede apreciarse una disminución desde un valor de alrededor del 28% en la pasta obtenida de la cocción a 150°C y 60 min hasta un valor de 25% a 180°C y 2.5 min. Si nos referimos al contenido de hemicelulosas que tiene la paja inicialmente, se puede observar una disminución notable. Originalmente el contenido en hemicelulosas es del 32.0% y en la cocción a temperatura más elevada y tiempo de residencia más corto, llega hasta un valor de alrededor del 10%. El contenido de lignina residual disminuye desde un valor inicial de un 14% hasta un 1% (2.0% en base a la pasta seca) en la pasta cruda (Reguant *et al.*, 1998).

Las cocciones con paja de trigo han sido estudiadas por otros autores aplicando diversos procesos como procesos alcalinos (sosa, kraft y sosa/antraquinona). En la tabla 4.5 se incluyen datos de trabajos realizados en los últimos 10 años con este tipo de material. En esta tabla se especifican las condiciones de operación así como los resultados respecto al número de kappa y rendimiento de la pasta.

Puede apreciarse que las temperaturas máximas de cocción se sitúan entre 120 y 170°C y los tiempos de residencia entre 30 y 220 min. En estas condiciones el valor del factor Hm se sitúa entre 170 y 1270, aunque se debe de tomar en cuenta que algunos de estos procesos son kraft y estrictamente se deberían de calcular con el factor H para procesos kraft propuesto por Vroom (1957) que tiene en cuenta la sulfidez del proceso. Los rendimientos se sitúan entre un 40 y un 60% base al material seco. El número de kappa varía entre 18 y 67.

En la figura 4.1 a y b se muestran micrografías de paja de trigo original y de la pasta de celulosa cruda a 180°C y 2.5 min, 20% NaOH y 0.1% de AQ en base al material seco original. Como se puede observar (4.1b), la pasta presenta fibras rotas y la mayor parte del material no se disgrega uniformemente.

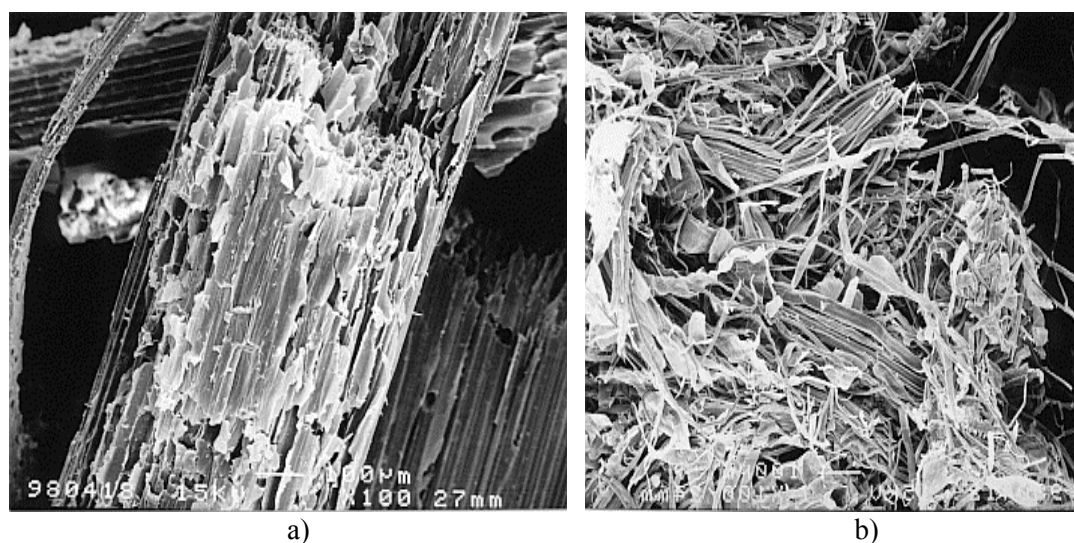


Figura 4.1 Micrografía de paja de trigo a) material original (x100) y b) material cocido a 180°C y 2.5 min. (x100)

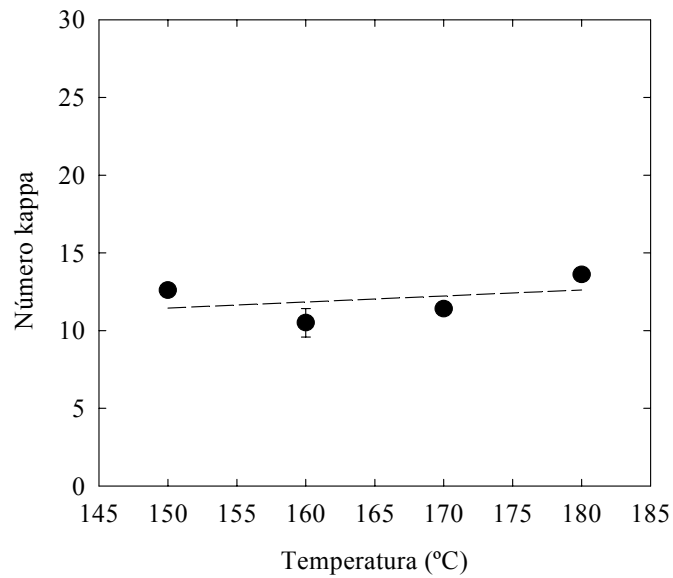


Figura 4.2 Efecto de la temperatura máxima de cocción en el número de kappa. Se utilizó $H_m=270$ en todos los experimentos. La línea discontinua indica únicamente la tendencia.

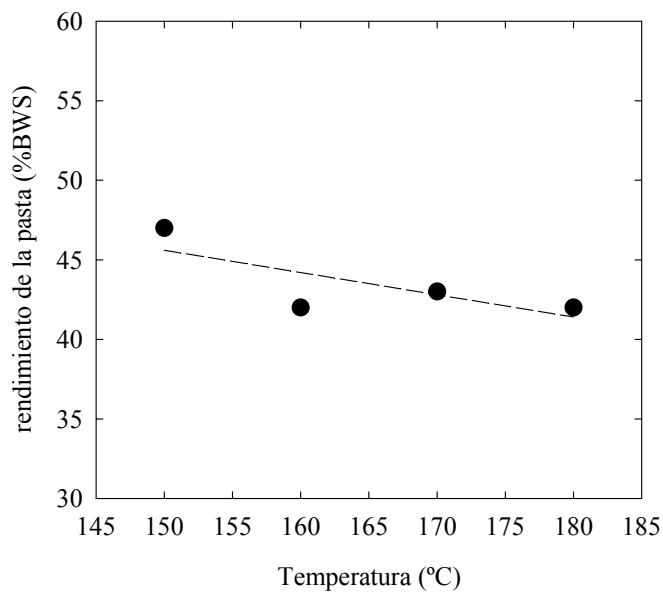


Figura 4.3. Efecto de la temperatura máxima de cocción en el rendimiento global en pasta cruda de paja de trigo. Se utilizó $H_m=270$ en todos los experimentos. La línea discontinua indica únicamente la tendencia.

En la figura 4.2 se representan el número de kappa en función de la temperatura máxima de cocción para las muestras cocidas con una carga de álcali de 20% y un factor Hm de 270. Los resultados muestran que en este rango de temperaturas, entre 150 y 180°C, el número de kappa permanece prácticamente constante alrededor de 13 independientemente de la variación del tiempo y de la temperatura de reacción. Este hecho implica poder trabajar a 2.5 min de tiempo de residencia operando a una temperatura de 180°C.

La figura 4.3 muestra el rendimiento global en pasta en función de la máxima temperatura de cocción. Se observa que en este caso el rendimiento disminuye ligeramente cuando la temperatura aumenta. Los valores del rendimiento se sitúan entre un 47% cuando la cocción se hace a 150°C y un 42% cuando la cocción se hace a 180°C. A pesar de que se trabaja a temperaturas moderadas, se ve una cierta tendencia a la solubilización de los carbohidratos a medida que se incrementa la temperatura.

Observando la evolución del contenido en lignina (figura 4.4) puede apreciarse como desde un valor inicial de un 14.2% finalmente resta en la pasta cruda del orden de 1% (en base al material seco). La solubilidad de la lignina se sitúa por tanto alrededor del 95%.

En el caso de las cenizas se puede observar una disolución notable de las mismas por efecto de la cocción, pasando de un valor inicial de 4.5% en la paja hasta un contenido que oscila entre 1.1 y 1.4% en las pastas cocidas a un factor Hm de 270. En consecuencia se solubilizan entre 70 y 75% de las cenizas durante el proceso de cocción.

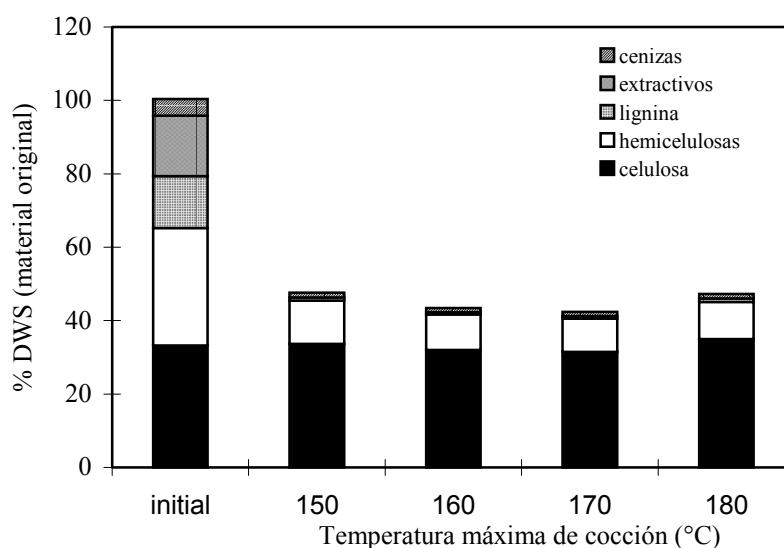


Figura 4.4. Efecto de la temperatura máxima de cocción en la composición química de la pasta de paja de trigo cruda. Resultados expresados en base a 100g de paja de trigo seca. El factor Hm es 270 en todos los experimentos.

La viscosidad intrínseca o límite de las pastas tanto crudas como blanqueadas de pino, chopo y paja de trigo en disolución, se determinó para evaluar la degradación de las cadenas de celulosa.

En la figura 4.5 se muestra la evolución de la viscosidad intrínseca como función de la temperatura máxima de cocción para los dos tipos de pastas (crudas y blanqueadas) de los distintos materiales lignocelulósicos empleados.

Como se puede observar para los dos tipos de pastas, la viscosidad intrínseca decrece a causa del incremento de la temperatura de cocción. En consecuencia, los carbohidratos están más degradados por efecto de la temperatura a pesar de que se mantiene el factor H_m , reduciéndose el tiempo de residencia.

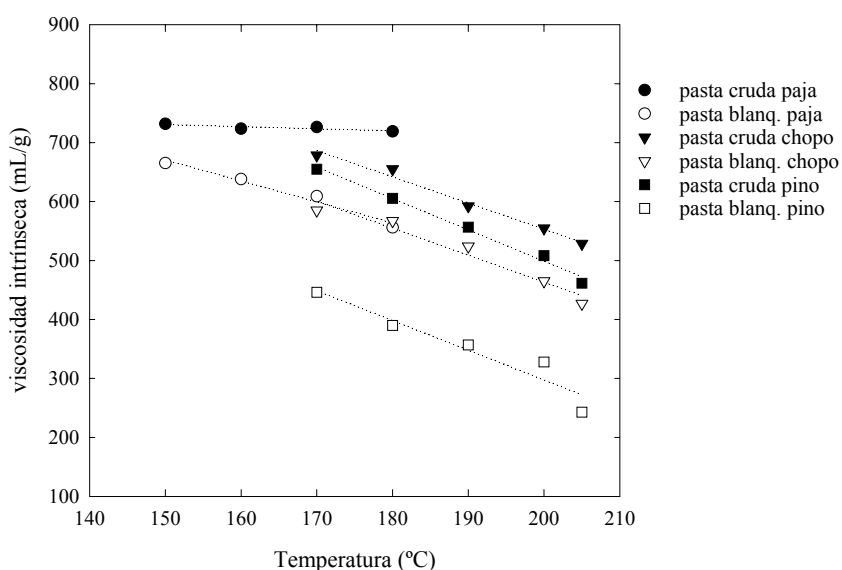


Figura 4.5. Efecto de la temperatura máxima de cocción en la viscosidad límite o intrínseca de las pastas crudas y blanqueadas de pino, chopo y paja de trigo (las líneas discontinuas indican únicamente la tendencia).

Cabe mencionar que el método de blanqueo utilizado (ASTM D-1104, 1984), se basa en la determinación de holocelulosa de madera sin delignificar, con lo cual resulta ser un método severo para el blanqueo de cualquier tipo de pasta.

Para el caso de las pastas de pino, que contenían alrededor del 3.8% de lignina residual (BPS), fue necesario aplicarle 4 ataques ácidos. Como se puede observar (figura 4.6), existe una fuerte degradación sobre todo la que es resultado de la cocción a 205°C y 3 min, disminuyendo de 461.4 ml/g (pasta cruda) a 243.8 ml/g cuando se blanquea la pasta.

Por esta razón, para experimentos futuros se deberá tomar en cuenta un método de blanqueo industrial que además de no degradar en gran medida las pastas sea menos tóxico.

Como se puede observar el efecto de degradación del blanqueo en el las pastas de chopo es menos severo que en las de pino. En este caso la viscosidad intrínseca decrece linealmente cuando la temperatura de cocción aumenta. A una temperatura de reacción de 170°C durante 60 min, la viscosidad intrínseca de la pasta blanqueada es de 585.8ml/g y ésta decrece linealmente hasta 487.1ml/g a una temperatura de 205°C y 3 min. Este comportamiento lineal puede ser muy útil para determinar a priori las condiciones de operación en función de la viscosidad deseada de la pasta de celulosa.

En las pastas de paja de trigo la mayor degradación ocurre en la pasta blanqueada cuya cocción se realizó a 180°C y 2.5 min, disminuyendo de un valor de 719ml/g (pasta cruda) a 556 ml/g para la pasta blanqueada. De los tres materiales lignocelulósicos empleados, las pastas blanqueadas de paja son las que presentan valores más altos de viscosidad intrínseca. Este hecho se puede deber a dos aspectos:

- Las cocciones rápidas de paja de trigo se hicieron dentro de un rango de temperaturas que no superaba los 180°C, temperatura a partir de la cual la velocidad de rompimiento de las cadenas de celulosa crece más rápidamente (Clayton *et al.*, 1989).
- El tratamiento de blanqueo sólo consistió de un ataque ácido, con lo cual este método fue menos severo que el que se empleó para blanquear las pastas de pino y chopo.

2.2 Pastas IRSP (Impregnation Rapid Steam Pulping Process)

El procedimiento que se utilizó para producir las pastas de *Miscanthus*, bagazo de caña de azúcar y henequén fue el IRSP (Impregnation Rapid Steam Process) descrito en el capítulo II. Este proceso incluye dos etapas: impregnación y pulpeo o cocción con vapor a alta temperatura.

Impregnación

Impregnación a presión y temperatura ambiente

En esta primera parte del proceso, las cañas de *Miscanthus sinensis* se impregnaron durante 48 h a presión y temperatura ambiente. La relación del licor de impregnación/*Miscanthus* fue de 10:1 en todos los casos. Se utilizaron dos cargas de álcali: 20 y 30% (basado en el peso de *Miscanthus* seco). Además a algunos experimentos de carga de álcali de 30% se agregaron 0.1% de antraquinona (AQ) y 0.1% de ácido carboxílico de antraquinona como catalizador (AQCA). Como se mencionó en el capítulo II, la AQ utilizada en el pulpeo, ayuda a disminuir el número de kappa evitando que las cadenas de celulosa se degraden. Sin embargo al ser insoluble en NaOH, la impregnación de AQ en las cañas de *Miscanthus* no se producía correctamente dando como resultado pastas con número de kappa similares a pastas que se habían producido sin utilizar AQ. Por esta razón, en experimentos posteriores se utilizó un ácido derivado de la AQ que fuera parcialmente soluble en NaOH y que nos diera como resultado menor contenido de lignina residual en las pastas.

Después del periodo de impregnación, el exceso del líquido se drenó y el material completamente escurrido se pesó y después se introdujo dentro del reactor de 10 litros. Los experimentos se llevaron a cabo con cañas de *Miscanthus* de entre 7 y 10 cm de largo. En experimentos posteriores se comprobó que al triturarse o astillarse las cañas de *Miscanthus*, no solo se mejoraba la impregnación además también se eliminaban gran cantidad de los finos durante la trituración, lo que daba como resultado una mejora sustancial en la calidad de la pasta producida. Este hecho se puede comprobar en la figura 4.6. En esta figura se observa la cantidad de incocidos producidos en cocciones hechas a 200°C de cañas de *Miscanthus* trituradas y sin triturar.

La cantidad de álcali consumido durante la etapa de impregnación por reacción con los grupos ácidos en la madera (AI), la cantidad de álcali introducido en las astillas con el licor de impregnación (AL) y el consumo total (TAC) se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$AI \left[\frac{\text{g NaOH}}{100 \text{ g } \textit{Miscanthus} \text{ seco}} \right] = 4005 \frac{V_0(C_0 - C_t)}{M_{\text{Mis}}} \quad (4.2)$$

$$AL \left(\frac{\text{g NaOH}}{100 \text{ g Miscanthus seco}} \right) = 4005 \frac{(V_0 - V_t)C_t}{M_{\text{Mis}}} \quad (4.3)$$

$$TAC \left(\frac{\text{g NaOH}}{100 \text{ g Miscanthus seco}} \right) = 4005 \frac{(V_0 C_0 - V_t C_t)}{M_{\text{Mis}}} = AI + AL \quad (4.4)$$

donde:

- C_0 concentración inicial de álcali (gmol/L)
- C_t concentración final de álcali (gmol/L)
- M_{Mis} masa de *Miscanthus* (g, base seca)
- V_0 volumen inicial de la solución de impregnación (L)
- V_t volumen final de la solución de impregnación (L)

La Tabla 4.6 muestra el álcali consumido durante la etapa de impregnación y la cantidad de álcali introducido en las astillas. El total de álcali consumido (TAC) involucra el álcali que es retenido por el sólido (AL) y el álcali que es neutralizado por las especies ácidas durante la impregnación (AI). El consumo total fue de 6.8 y 10.2% en la impregnación a 20 y 30% de NaOH respectivamente. La carga de álcali después de la impregnación fue de 3.7% para las muestras impregnadas a 20% de NaOH y 6.9% para las que fueron impregnadas al 30%. El licor de impregnación gastado aún conservaba una alta concentración de álcali y puede reutilizarse adicionándole una solución de NaOH fresco hasta ajustar la concentración deseada.

Tabla 4.6. Consumo de álcali durante la impregnación y carga de álcali en el *Miscanthus* impregnado (g NaOH/100 g *Miscanthus* seco)

Alcali en el licor de impregnación	Alcali neutralizado durante la impregnación (AI)	Carga de álcali después de la impregnación (AL)	Total del consumo de álcali (TAC)	Alcali restante en el licor de impregnación
20.0	3.1	3.7	6.8	13.2
30.0	3.3	6.9	10.2	19.8

Impregnación con presión y temperatura

En esta primera parte del proceso, se decidió comprobar la validez esta etapa previa a la cocción con cañas trituradas de *Miscanthus sinensis* que se impregnaron en un equipo de impregnación (descrito en el capítulo II) durante 2 h a una presión de 15 bares y 55°C. La relación del licor de impregnación/material no-maderero fue de 10:1 en todos los casos. Se utilizaron cargas de álcali al 30% y 0.1% de AQ (antraquinona) (basado en el peso seco del sustrato lignocelulósico). Los experimentos se llevaron a cabo con material triturado de entre 7 y 10 cm de largo.

A partir de los excelentes resultados (posteriormente descritos) en las características químicas de las pastas que se obtuvieron al impregnar con presión y temperatura, este estudio se extendió a las fibras henequén y bagazo de caña, impregnando con cargas de álcali al 30% y 0.1% de AQ a 55°C y 15 bar durante 2 y 1.5 h para bagazo de caña y henequén respectivamente

Después del periodo de impregnación de cada material, el exceso del líquido se drenó y el material completamente escurrido se pesó y después se introdujo dentro del reactor de 8 litros.

La cantidad de álcali consumido durante la etapa de impregnación por reacción con los grupos ácidos en la madera (AI), la cantidad de álcali introducido en las astillas con el licor de impregnación (AL) y el consumo total (TAC) se calcularon de la misma manera que con las cañas de *Miscanthus sinensis* (impregnadas sin presión y temperatura), siguiendo las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4 y se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Consumo de álcali durante la impregnación y carga de álcali en bagazo de caña, henequén y *Miscanthus sinensis* impregnado (g NaOH/100 g de material seco)

Condiciones de impregnación	Alcali en el licor de impregnación	Alcali neutralizado en impregnación (AI)	Carga de álcali después de impregnación (AL)	Total del consumo de álcali (TAC)	Alcali restante en licor de impregnación
Bagazo de caña 2h, 55°C, 15 bar	30	3.4	7.2	10.6	19.4
Henequén 1.5h, 55°C, 15 bar	30	3.2	5.1	8.3	21.7
<i>Miscanthus s.</i> 48h, 25°C, Patm	30	3.3	6.8	10.2	19.8
<i>Miscanthus s.</i> 2h, 55°C, 15bar	30	3.9	9.2	13.1	16.9

En la impregnación de fibras bagazo de caña y henequén, el total de álcali consumido (TAC) fue de 10.6 y 8.3% respectivamente. La carga de álcali después de la impregnación fue de 7.2% para las muestras de bagazo de caña y 5.1% para las fibras de henequén.

Comparando las cañas de *Miscanthus sinensis* impregnadas con y sin presión se puede observar que el consumo total álcali fue de 13.1 y 10.2% durante la impregnación con y sin presión respectivamente. La carga de álcali después de impregnar fue de 9.2% para las muestras impregnadas con presión y 6.8% para las cañas impregnadas a presión atmosférica, comprobándose de esta manera que la cantidad de álcali absorbido por las fibras es mayor cuando se impregna utilizando presión. En todos los casos, el licor de impregnación gastado conservaba aún una alta concentración de álcali.

Pulpeo

Pastas de *Miscanthus sinensis* impregnadas sin presión

Una vez que las cañas se introdujeron en el reactor, se inyectó vapor saturado desde el fondo del reactor para calentarlas hasta la temperatura de operación. Las temperaturas escogidas fueron 180, 190 y 200°C en tiempos de cocción entre 2 y 37 minutos.

Al final del tiempo de cocción, se hizo una despresurización súbita que nos permitía desfibrar la pasta. La pasta recogida se lavó con suficiente agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Seguidamente la pasta se refinó a través de mallas de 0.2mm en un equipo WEVERK para eliminar los fragmentos incocidos. El rendimiento se calculó a partir un triplicado de pasta seca.

En la figura 4.6 se muestran los rendimientos medios de pastas refinadas y sin refinar (con o sin incocidos) de pastas de *Miscanthus* hechas a 200°C con una carga alcalina del 20%. En esta figura se puede observar claramente que el rendimiento neto es mayor cuando las cañas de *Miscanthus* se trituran antes de ser impregnadas y el número de incocidos es menor.

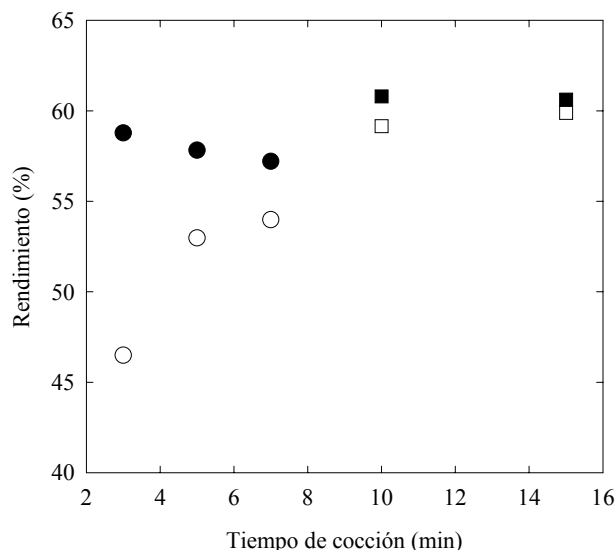


Figura 4.6 Efecto de la trituración y desmedulación (eliminación de los finos) de cañas de *Miscanthus sinensis* sobre el rendimiento de la pasta. Impregnación con 20% NaOH y cocción a 200°C. Caña entera: rendimiento bruto (●), rendimiento neto (○). Caña triturada: rendimiento bruto (■), rendimiento neto (□).

La trituración elimina parte de la médula y permite un mejor contacto entre las fibras de la parte interna de la caña y el licor de impregnación, asegurando una mejor distribución

de los reactivos dentro de las fibras. Cuando se utilizaron cañas enteras, los incocidos que se recuperaron eran principalmente fragmentos derivados de los nodos de las cañas que no alcanzaron a reaccionar. Estos tenían un aspecto marrón oscuro después de la cocción que contrastaba con el color marrón claro de la pasta. Cuando las cañas se trituraron, los incocidos presentaron menor tamaño y un color más claro, lo que indicaba una mejor impregnación y una mejor cocción. Por esta razón, los siguientes experimentos se llevaron a cabo con cañas trituradas.

En la tabla 4.8 se presentan las condiciones de operación y los principales resultados obtenidos de pastas hechas a 180, 190 y 200°C con una concentración alcalina del 20%.

La temperatura de pulpeo es un parámetro clave en el proceso. Aunque el proceso IRSP tiende a usar altas temperaturas y cortos tiempos de cocción, el rango práctico de temperaturas para las dos variables es determinado por la calidad de las pastas. Si la temperatura es demasiado alta, la celulosa se puede degradar considerablemente aunque el tiempo sea reducido y se producirán pastas con baja viscosidad. Por otro lado si el tiempo de cocción es muy bajo, las astillas no alcanzarán una temperatura uniforme, dando como resultado fragmentos incocidos y altos números de kappa.

Como se puede observar en la tabla 4.8, a la temperatura de cocción de 180°C, la viscosidad intrínseca decrece linealmente desde 1300mL/g en un tiempo de cocción de 4 min a 840mL/g después de 37 min de cocción. Cuando la temperatura se incrementa a 190°C hay una degradación más fuerte de la celulosa, la cual tiene una viscosidad de solo 800mL/g en un tiempo de cocción de 6.5min. A 200°C la celulosa se degrada aún más rápido y la viscosidad cae hasta 600mL/g en solo 7 min. El tiempo de cocción también juega un papel importante. Cuando el tiempo de cocción es menor a las 5 min, una alta proporción de fragmentos son incocidos.

Tabla 4.8. Cocciones a 180, 190 y 200°C de *Miscanthus sinensis* triturado (astillado) e impregnado con una carga de 20% NaOH. Tiempo de cocción, rendimiento neto, incocidos, viscosidad y número de kappa.

T (°C)	t (min)	Rendimiento neto (%)	Incocidos (%)	Viscosidad (mL/g)	Número de Kappa
180	4	45.2	9.5	1291	45
	8	46.9	7.4	1245	43
	15	47.7	5.9	1116	42
	26	48.2	5.0	933	41
	37	48.6	4.1	837	39
190	6.5	49.2	5.2	854	44
	11.5	50.3	3.3	742	41
	16	50.9	1.8	719	38
200	3	46.5	11.9	823	44
	5	53.0	4.8	757	42
	7	54.0	3.2	591	37

Tomando como base estos resultados, seleccionamos la temperatura de cocción de 180°C y tiempos de cocción por arriba de 4 min. Sin embargo, también se necesitaba optimizar el proceso para conseguir números de kappa menores.

Tres nuevos conjuntos de experimentos se realizaron a 180°C. En el primer conjunto, la carga de álcali durante la impregnación se incrementó a 30%. En el segundo conjunto de experimentos la carga de álcali permaneció a 30% y se agregó 0.1% de AQ como catalizador, al no haber mejoría con respecto disminuir el número de kappa y mantener alto el valor de viscosidad y debido a que la AQ no se solubilizaba en medio alcalino, se decidió hacer un tercer grupo de experimentos en el cual se mantenía la misma carga de NaOH y se agregó 0.1% de AQCA como catalizador.

En la tabla 4.9 se muestran el rendimiento neto de las pastas y el porcentaje de las partículas incocidas para estas pastas. La figura 4.7 muestra el número de kappa y la viscosidad de la pasta en función del tiempo de cocción para los tres conjuntos de experimentos, así como los resultados preparados por impregnación al 20% de alcalinidad.

Cuando la impregnación se hizo a 20% de NaOH, el rendimiento neto fue de 45.2% en un tiempo de cocción de 4 min. El rendimiento aumentó hasta 48.6% a un tiempo de cocción de 37 min. Este incremento en rendimiento neto se debió a un menor número de incocidos, que disminuyó de 9.5% a 4 min de tiempo a 4.1% a 37min.

Tabla 4.9. Efecto de la carga de impregnación en el rendimiento neto y porcentaje de incocidos para pastas de *Miscanthus sinensis* hechas a 180°C.

t (min)	20% NaOH		30% NaOH		30% NaOH/ 0.1% AQ		30% NaOH/ 0.1% AQCA	
	Rend. neto (%)	Incocido (%)	Rend. neto (%)	Incocido (%)	Rend. neto (%)	Incocido (%)	Rend. neto (%)	Incocido (%)
4	45.2	9.5	51.4	3.2	53.2	3.1	53.4	3.0
8	47.0	7.4	51.6	2.1	52.8	2.51	54.0	1.1
15	47.7	5.9	51.9	1.1	50.7	1.60	54.2	0.6
26	48.2	5.0	52.4	0.8	50.3	0.68	54.6	0.3
37	48.6	4.1	-	-	-	-	-	-

La figura 4.7 muestra el número de kappa y la viscosidad en función del tiempo de cocción para los experimentos realizados a 20% y 30% de NaOH y 30% de NaOH más 0.1% de AQCA. El número de kappa de la pasta sin incocidos fue 45 a un tiempo de cocción de 4 min. Extendiendo el tiempo de cocción hasta 37 min reduce el número de kappa a 40. Además, la viscosidad decrece acusadamente desde 1290mL/g a 4 min de cocción hasta 840mL/g a 37 min de cocción. El alto contenido de incocidos, el alto número de kappa de las pastas y el hecho de que sea independiente del tiempo de cocción, sugieren que la cantidad de álcali introducido a las fibras durante la impregnación no fue lo suficientemente elevada para llevar a cabo una buena delignificación. El porcentaje de incocidos y el número de kappa disminuyen acusadamente cuando la impregnación de astillas de *Miscanthus* se

hizo a una carga de 30%. El rendimiento neto fue de 51.4% después de 4 min de cocción. Este aumentó hasta 52.4% después de 26 min de cocción. El número de incididos también disminuyó a medida que el tiempo de cocción aumentó, desde 3.2 a 4 min hasta únicamente 0.8% a 26 min. El número de kappa fue 28 en la cocción hecha a 4 min y este decreció hasta 19 cuando se hizo la cocción a 26 min. En general, las pastas de Miscanthus impregnadas a 30% de álcali tienen menor viscosidad que las que se impregnaron a un 20%. La viscosidad de la pasta cocida a 4 min fue de 1210mL/g, mientras que solo se tienen 890ml/g en la pasta hecha a 26 min con un kappa de 19.

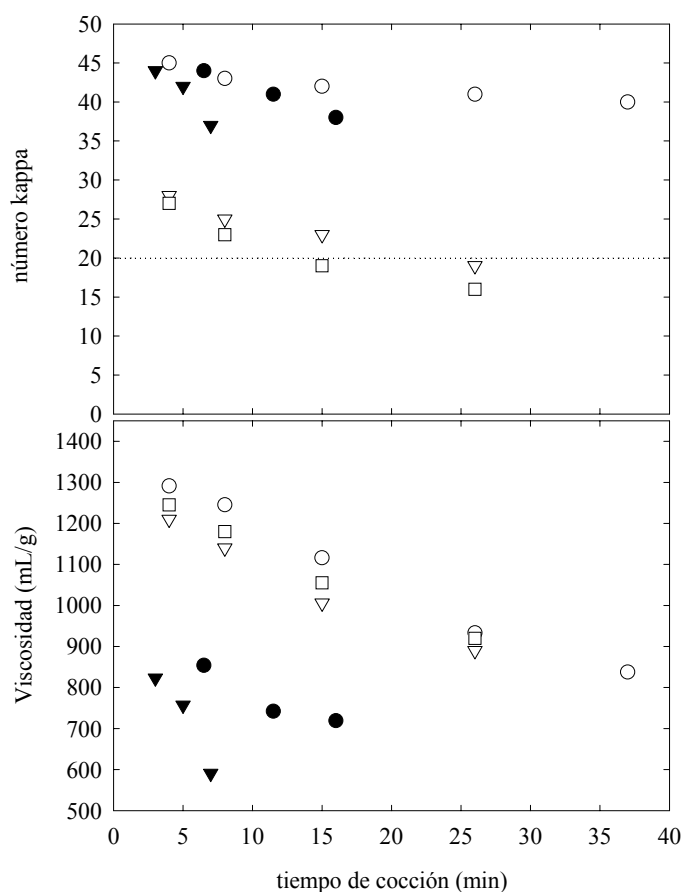


Figura 4.7. Evolución del número de kappa y viscosidad en función del tiempo de cocción. (Licor de impregnación: ○ 20% NaOH/180°C, ▽ 30% NaOH/180°C, y □ 30% NaOH/180°C + 0.1% AQCA, ● 20% NaOH/190°C y ▼ 20% NaOH/200°C La línea punteada indica número de kappa menor a 20, objetivo de esta parte del trabajo).

Adicionando 0.1% de AQCA en el licor de impregnación, dio resultados muy positivos en cuanto al rendimiento y en las propiedades de la misma. En general, el rendimiento neto se incrementó en más de un 2% en todos los tiempos de cocción, mientras que el porcentaje de incocidos disminuyó a la mitad cuando se añadió AQCA en el licor de impregnación. Cuando las astillas de *Miscanthus* fueron impregnadas con AQCA, los números de kappa en todos los tiempos de cocción fueron menores que las impregnadas sin este catalizador. El número de kappa fue de 19 para un tiempo de cocción de solo 15 min, y este llegó hasta 16 cuando el tiempo de cocción se extendió hasta 26 min. Además las pastas fueron más viscosas que las preparadas sin adición del catalizador. Por ejemplo, la viscosidad fue 920mLg para la pasta con un kappa de 16.

Los resultados del diseño de experimentos anterior, proveen de unas condiciones de operación adecuadas para preparar pastas químicas a partir de *Miscanthus sinensis* con números de kappa menores a 20 por medio del proceso IRSP.

A partir de este diseño de experimentos se fabricó un lote de 2kg (base seca) de pasta para estudiar las propiedades mecánicas de la pasta sin blanquear, además del blanqueo de la pasta mediante una secuencia TCF (Totally chlorine free). El lote de pasta se preparó por impregnación de las astillas de *Miscanthus* a 30% NaOH más 0.1% AQCA y cocción a 180°C durante 26 min (figura 4.8). A partir de este lote de pasta se hicieron las pruebas mecánicas, blanqueo y análisis microscópico.

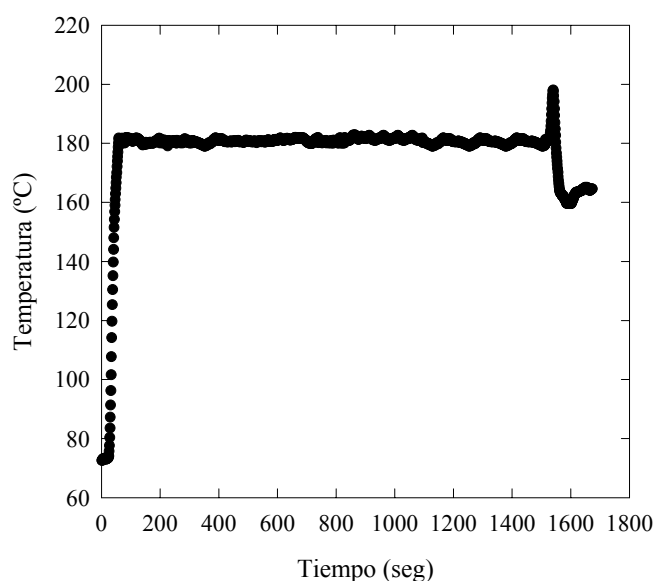


Figura 4.8. Perfil de temperatura de cocción de *Miscanthus* a 180°C y 26min.

Pastas de *Miscanthus sinensis* impregnadas con presión y temperatura

Los tratamientos de fraccionamiento y posterior delignificación con despresurización súbita (*steam explosion*), pueden dar como resultado pastas de celulosa que no se han cocido homogéneamente. Esta situación se puede agravar cuando la delignificación se hace con poca cantidad de líquido. Sin embargo, si se impregna con presión y baja temperatura, los reactivos son forzados a entrar en la estructura de los materiales lignocelulósicos, logrando de esta manera obtener pastas cocidas uniformemente (Kazi, K., *et al.*, 1998).

Para comparar el efecto de la impregnación, se escogieron las mismas condiciones de operación de pulpeo con las que se había trabajado con anterioridad. Así, las condiciones fueron las siguientes: temperatura de 180°C y tiempos de cocción de 4, 8, 15 y 26 min.

Después de efectuar la despresurización súbita propia del proceso, la pasta recogida se lavó con suficiente agua destilada hasta neutralizar. La pasta se refinó a través mallas de 0.2mm en un equipo WEVERK para eliminar los fragmentos incocidos. A partir de la pasta refinada se obtuvieron el rendimiento, la viscosidad y el número de kappa.

En la tabla 4.10 se presentan las condiciones de operación y se comparan los principales resultados obtenidos de pastas hechas a partir de cañas *Miscanthus sinensis* impregnadas con y sin presión.

Tabla 4.10. Cocciones a 180°C de *Miscanthus sinensis* impregnado con y sin presión utilizando una carga de 30% NaOH y 0.1% AQ. Tiempo de cocción, rendimiento neto, incocidos, viscosidad y número de kappa.

Substrato (condiciones impregnación)	Tiempo (min)	Rend. neto (%)	Incocidos (%)	Viscosidad (mL/g)	Número Kappa	Lignina residual (%)
<i>Miscanthus sinensis</i> 48h, presión y temperatura amb	4	53.4	3.0	1210	27	4.05
	8	54.0	1.1	1040	23	3.45
	15	54.2	0.6	1000	19	2.85
	26	54.6	0.3	910	16	2.40
<i>Miscanthus sinensis</i> 2h, 15 bares y 55°C	4	57.2	0.1	1170	4.7	0.71
	8	56.5	---	750	3.8	0.57
	15	55.9	---	700	2.7	0.41
	26	55.6	---	670	1.5	0.23

Como se puede observar en la tabla 4.10, el éxito en la impregnación con presión de las cañas trituradas de *Miscanthus sinensis* se ve reflejado en los bajos números de Kappa y altos rendimientos obtenidos. Los rendimientos se incrementaron en casi 3 unidades en todas las cocciones, mientras que el porcentaje de incocidos es prácticamente nulo. Las pastas hechas a tiempos de cocción cortos (4 min.), presentaron viscosidades similares a las obtenidas a partir de cañas impregnadas sin presión (alrededor de 1200mL/g). Por el contrario, a medida que el tiempo de cocción aumenta, la viscosidad decrece marcadamente

obteniéndose pastas con viscosidades muy bajas donde la degradación de la celulosa es mayor, figura 4.9. Los números de kappa obtenidos a partir de fibras impregnadas con presión disminuyeron notablemente, obteniéndose valores menores a 5 en todos los casos, lo que equivale a contenidos de lignina residual menores de 0.7%.

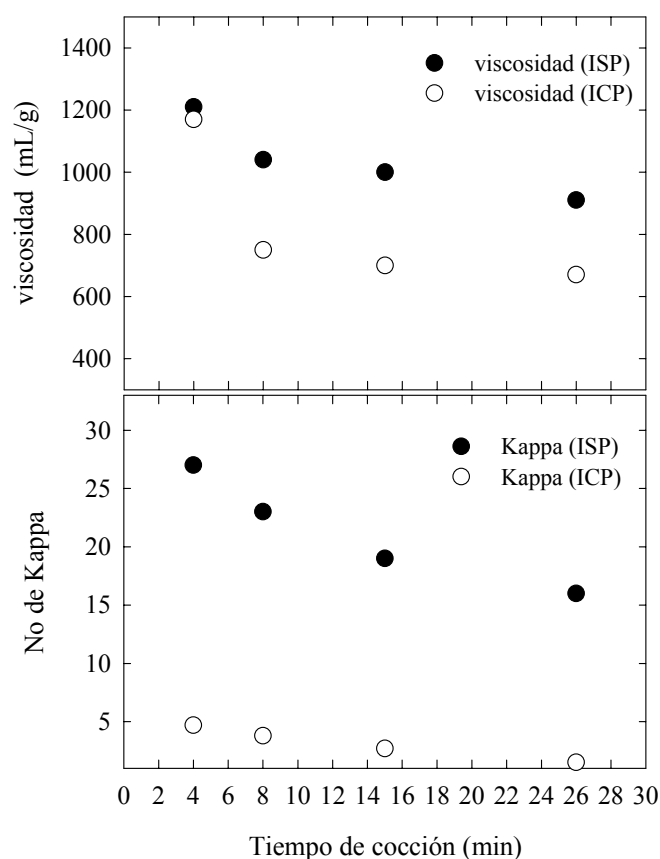


Figura 4.9 Viscosidad y número de Kappa frente a tiempo de cocción de pastas de *Miscanthus sinensis* cocidas a 180°C. Licor de impregnación: 30% NaOH/0.1%AQ. (Las iniciales ICP e ISP indican impregnación con presión y sin presión respectivamente)

Pastas de bagazo de caña y henequén

En la tabla 4.11 se presentan las condiciones de operación y los principales resultados obtenidos de pastas hechas a partir de bagazo de caña y henequén con una concentración alcalina del 30% y 0.1% de AQ. Como se puede observar (figura 4.10), la

viscosidad intrínseca decrece linealmente desde 1360mL/g en un tiempo de cocción de 4 min a 530mL/g después de 26 min de cocción para el henequén y de 910mL/g en un tiempo de cocción de 4 min a hasta 490mL/g después de 26 min. Cuando el tiempo de cocción se incrementa, hay una degradación más fuerte de la celulosa, la cual es más notoria al pasar de 8 a 15 min de cocción. La ventaja de impregnar el material lignocelulósico con presión se ve reflejado en los bajos número de kappa (< 5) y el contenido de incocidos(<0.1%) obtenido es prácticamente nulo.

Tabla 4.11. Cocciones a 180°C de bagazo de caña y fibras de henequén impregnados con una carga de 30% NaOH y 0.1% AQ. Tiempo de cocción, rendimiento neto, incocidos, viscosidad y número de kappa.

Substrato	t (min)	Rendimiento neto (%)	Incocidos (%)	Viscosidad (mL/g)	Número Kappa
<i>Bagazo</i>	4	63,55	<0.1%	910	3,55
	8	62,45	---	590	2,26
	15	60,26	---	560	1,31
	26	59,02	---	490	0,52
<i>Henequén</i>	4	66,91	<0.1%	1360	1,28
	8	64,12	---	1170	<1
	15	62,35	---	780	<1
	26	60,70	---	530	<1

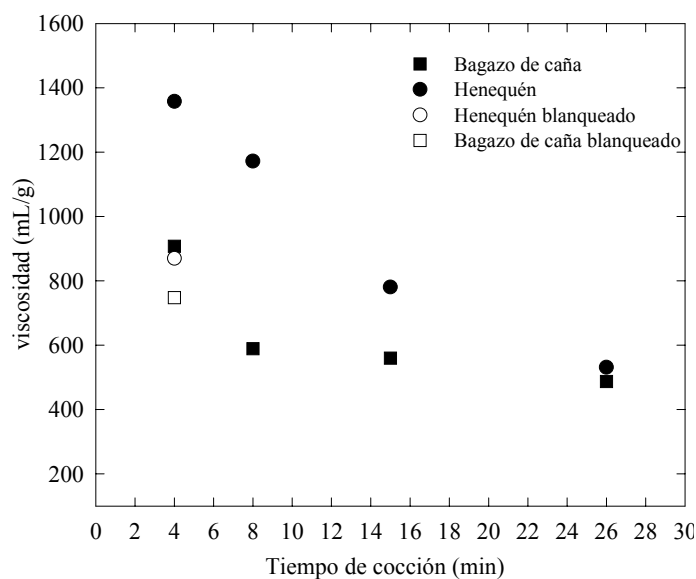


Figura 4.10. Viscosidad frente a tiempo de cocción de pastas de bagazo de caña y henequén cocidas a 180°C (Licor de impregnación: 30% NaOH/0.1%AQ)

Blanqueo

Pastas de *Miscanthus sinensis*

Una secuencia TCF se aplicó al lote de pasta de *Miscanthus sinensis* hecha a 180°C, 26 min impregnada con 30% de NaOH y 0.1% AQCA, con un número de kappa de 16. La secuencia consistió de los siguientes pasos, explicados con detalle en el capítulo III: lavado ácido (WA), delignificación con oxígeno y peróxido de hidrógeno (Op), lavado con ácido oxálico, delignificación con ozono y reducción (AZR) y finalmente blanqueo con peróxido (P).

Después de eliminar los incocidos, las pasta sin blanquear presentaba una viscosidad promedio de 913mL/g y una brillantez (ISO) de 37.3%. Después del blanqueo, la viscosidad disminuyó hasta 700mL/g mientras que la brillantez ISO aumentó hasta 87.4%.

Además de la secuencia de blanqueo a la que se sometieron las pastas de *Miscanthus sinensis*, a algunas de ellas se les aplicó un tratamiento con enzimas con el fin de eliminar el mayor contenido de hemicelulosas (pentosas) posible. La caracterización de estas pastas se verá con más detalle más adelante

Pastas de bagazo de caña y henequén

Con el fin de preparar carboximetilcelulosa a partir de pastas de bagazo de caña de azúcar y de henequén, se aplicó un tratamiento de blanqueo con dióxido de cloro a las pastas que presentaron mayor viscosidad.

Siguiendo con éste criterio, se eligieron las pastas cocidas a 180°C durante 4 minutos. Ambas pastas presentaban números de kappa inferior a 5, es decir menos de 0.75% de lignina residual, pudiéndose blanquear mediante dos etapas suaves con dióxido de cloro.

Se determinó la cantidad de dióxido de cloro como cloro activo que se debía aplicar de acuerdo al número de kappa de las pastas y se ajustó la consistencia agregando el agua necesaria hasta llegar a una consistencia del 10%. La segunda etapa de blanqueo se aplicó para obtener más blancura y eliminar la coloración rosa de las pastas de henequén. Transcurrida la reacción, las pastas se lavaron constantemente y se determinó el porcentaje de dióxido de cloro residual, que en ambos casos fue menor al 5%. Finalmente, se obtuvo la viscosidad de la pasta blanqueada para comprobar la severidad de la etapa de blanqueo.

En la tabla 4.12 se muestra la composición química de las pastas blanqueadas de bagazo de caña de azúcar y de henequén a partir de las cuales se sintetizó la CMC. Los resultados de la viscosidad de las pastas blanqueadas se muestran además en la figura 4.10. Como se puede observar, existe una mayor degradación de la pasta de henequén de alrededor de 480 unidades, mientras que para el bagazo de caña la degradación fue menor de 200 unidades.

Tabla 4.12. Composición química de pastas blanqueadas de bagazo de caña y henequén.

<i>Composición química</i>	<i>Método estándar</i>	<i>Bagazo de caña</i>	<i>Henequén</i>
cenizas (%)	TAPPI T 15 os-80	1.25	0.63
α -celulosa (%)	TAPPI T 203 om-93	89.4	93.7
Pentosanos (%)	HPLC	17.32	11.25
Glucanos (%)	HPLC	83.22	89.12
Número de Kappa	TAPPI T 213 os-71	<0.5	<0.5
Viscosidad intrínseca (mL/g)	ISO 5351- 1 1998	750	840
Índice de cristalinidad	Difracción de rayos X	0.49	0.61

Las plantas anuales se caracterizan por su alto contenido en hemicelulosa y cenizas, para las pastas de bagazo de caña se encontró un contenido de cenizas de 1.25% mientras que para las pastas de henequén presentaron alrededor de 6%. El contenido de lignina de residual en las pastas blanqueadas de ambos substratos fue de menos del 1%. Los valores de viscosidad intrínseca se encontraron alrededor de 750mL/g para bagazo de caña y 840mL/g para pastas de henequén.

La composición química de las pastas de bagazo de caña es muy similar a la de pastas de *Miscanthus sinensis*. El alto contenido de α -celulosa (89%) y de pentosanos (17%) en las pastas de bagazo de caña, nos sugiere la presencia de pentosanos ocluidos en la fracción de α -celulosa, tal como se encontró en las pastas de *Miscanthus sinensis*.

Por su parte la composición de las pastas de henequén es muy cercana a la de pastas de sisal, a excepción del contenido de pentosanos (11%) que es menor en pastas de henequén, los contenidos de α -celulosa (89%) y cenizas ((0.63%) son muy semejantes.

Propiedades Mecánicas (pastas de *Miscanthus sinensis*)

Las propiedades de la pasta cruda y de la pasta blanqueada de *Miscanthus sinensis* se han analizado sometiénolas previamente a un proceso de refinado con un refinador de laboratorio PFI. La pasta cruda se ha refinado a las revoluciones 0, 500, 1000, 2000, 3000, 4500 y 6000. En vista a los resultados obtenidos, los puntos seleccionados para la pasta blanqueada han sido 0, 3000, 4500 y 6000. Posteriormente se hicieron hojas de laboratorio y se midieron las propiedades físicas de los papeles. Los resultados de las propiedades físicas se muestran en función de índice de refinamiento (Shopper Riegler. °SR), en la tabla 4.13 para las pastas sin blanquear y en la tabla 4.14 para pasta blanqueada. Los dos tipos de pasta tienen la misma tendencia en la variación del refinado de la pasta con el número de revoluciones hechas en el PFI y el blanqueo no presenta efectos significativos (Barba C. *et al.*, 2002d).

Tabla 4.13. Propiedades físicas de pastas cruda de *Miscanthus sinensis* a diferentes grados de refinado (Cocción 180°C y 26 min; impregnación con licor al 30% NaOH + 0.1% AQCA).

PFI (revoluciones)	0	500	1000	2000	3000	4500	6000
°SR (Shopper Riegler)	14	18	24	38	48	61	73
Retención de agua (WRV %)	115	125	134	145	150	160	169
Densidad aparente (g/mL)	0.51	0.56	0.60	0.64	0.65	0.69	0.75
Permeabilidad ($\mu\text{m}/\text{Pa s}$)	43.7	29.9	19.1	7.30	3.20	0.89	0.36
Opacidad (%)	98.5	99.5	97.6	98.4	97.0	96.7	97.5
Índice de reventamiento (kN/g)	1.23	2.25	2.67	3.56	4.21	4.87	5.10
Índice de tracción (Nm/g)	31.0	51.0	58.4	66.0	72.0	84.0	76.0
Longitud de rotura (km)	3.2	5.2	6.0	6.7	7.3	8.6	7.7
Elongación (%)	1.4	2.2	2.5	2.7	2.8	3.5	3.2
Índice de rasgado ($\text{m Nm}^2/\text{g}$)	10.1	11.5	11.3	10.5	10.0	9.1	8.4
Resistencia al rasgado (mN)	848	946	911	839	780	421	705
Plegado (log)	1.56	2.32	2.83	3.19	3.26	3.41	3.40

Índices de refinado de las pastas

Entre los ensayos que caracterizan el refinado de las pastas, los más comunes son el grado Shopper Riegler (°SR) y el índice de retención de agua (WRV), que incrementan sus valores al aumentar el número de revoluciones aplicado con el PFI. En tabla 4.13 y 4.14, se pueden observar que los resultados de las pastas cruda y blanqueada son muy similares a lo largo del proceso de refinado, no apreciándose diferencias significativas causadas por la aplicación de la secuencia de blanqueo. Únicamente en el WRV de la pasta sin refinar, se observa una diferencia de 19 puntos entre ambas muestras, que puede ser ocasionada por la diferencia en el contenido de material no fibroso con alto contenido en hemicelulosas y por tanto en su capacidad de hidratación. A revoluciones más altas posiblemente se suman otros efectos, haciendo que los valores de ambas muestras sean análogos.

Permeabilidad

Al medir la permeabilidad Bendtsen se ha puesto de manifiesto el comportamiento común de los papeles con el refinado, produciéndose el efecto de compactación de la estructura de la hoja a medida que se incrementa este proceso. Al inicio del proceso de refinado el área de enlace entre fibras es menor y la resistencia al paso de aire a través de la hoja aumenta a medida que se intensifica esta operación, debido a la mayor fibrilación y contenido en finos de los papeles. Los resultados recogidos en las tablas 4.13 y 4.14 muestran mayores diferencias entre las pastas a bajas revoluciones, mientras que los valores finales de permeabilidad son muy próximos. Cabe destacar en ambos casos, la gran caída producida en los valores finales de refinado.

Tabla 4.14. Propiedades de la pasta blanqueada (TCF) de *Miscanthus sinensis* a diferentes grados de refinamiento (Cocción a 180°C y 26 min; Licor de impregnación al 30% NaOH + 0.1% AQCA).

PFI (revolutions)	0	3000	4500	6000
°SR (Shopper Riegler)	14	47	58	71
Retención de agua (WRV %)	96	147	159	168
Densidad aparente (g/mL)	0.49	0.68	0.71	0.76
Permeabilidad ($\mu\text{m}/\text{Pa s}$)	53.6	2.4	0.7	0.2
Opacidad (%)	80.1	78.2	72.3	69.9
Índice de reventamiento (kN/g)	0.36	3.84	4.45	4.33
Índice de tracción (Nm/g)	14.8	64.5	71.7	70.8
Longitud de rotura (km)	1.5	6.9	7.3	7.2
Elongation (%)	0.86	3.2	3.5	3.0
Índice de rasgado ($\text{m Nm}^2/\text{g}$)	8.0	9.2	7.9	7.2
Resistencia al rasgado (mN)	597	643	554	511
Plegado (log)	0.88	3.04	3.1	3.4

Índice de reventamiento e Índice de tracción

El índice de reventamiento, el índice de tracción y la longitud de rotura de las dos pastas analizadas, evolucionan de forma equivalente con el refinado. Ambas aumentan hasta alcanzar un punto máximo a partir del cual inician su descenso o estabilización. La pasta cruda presenta una mayor resistencia al reventamiento y a la tracción con respecto a la pasta blanqueada, ya que en el proceso de blanqueo se produce un deterioro de la fibra.

El alargamiento es un parámetro que sigue la tendencia del índice de tracción y en este caso presenta la misma evolución que el citado parámetro.

En cuanto a la densidad aparente, se deduce que aumenta continuamente al intensificar la operación de refinado. Para un mismo gramaje la hoja presenta un menor espesor, porque la superficie en contacto entre fibras es mayor y el número de enlaces también.

Índice de desgarro

El índice de desgarro (tabla 4.13 y 4.14) de la pasta cruda aumenta ligeramente de 0 a 500 revoluciones y a continuación disminuye en su recorrido hasta las 6000 revoluciones. En el caso de la pasta blanqueada, los valores de los puntos ensayados se mantienen siempre por debajo de los de la pasta cruda y se comprueba que la tendencia es a disminuir a medida que se incrementa el refinado.

Comparando el índice de desgarro con el índice de tracción, se comprueba que los resultados presentan un máximo entre 50 y 60 N·m/g de índice de tracción. Por otro lado,

cabe destacar el comportamiento del índice de tracción a altas revoluciones, donde esta propiedad retrocede a partir de un valor determinado de índice de desgarrar. Estos comportamientos son los habituales en las pastas papeleras. Los valores de la pasta cruda superan en todo momento a los de la pasta blanqueada.

Plegado

La resistencia al doble pliegue (tabla 4.13 y 4.14) evoluciona de forma muy similar a la longitud de rotura. Existe una correlación entre estas dos respuestas, creciendo ambas hasta alcanzar un punto en el cual los valores se estabilizan.

Envejecimiento

La pérdida de brillantez por envejecimiento del papel se probó en una cámara climática y los resultados se presentan en la figura 4.11. Después de 144 horas la brillantez decrece aproximadamente 7 unidades. La reducción de la brillantez también se determinó por exposición a la luz (*suntest*) durante 72 horas, dando como resultado un envejecimiento de 3.3 puntos. Los efluentes del proceso de blanqueo se analizaron para determinar su color y DQO. El color de los efluentes provenientes de la etapa Op fue de 643 Kg Pt/tps, valor más alto que el encontrado en la etapa P (4.1 kg Pt/tps). La DQO en ambas etapas fue de 30.2 y 22.5 kg O₂/tps respectivamente.

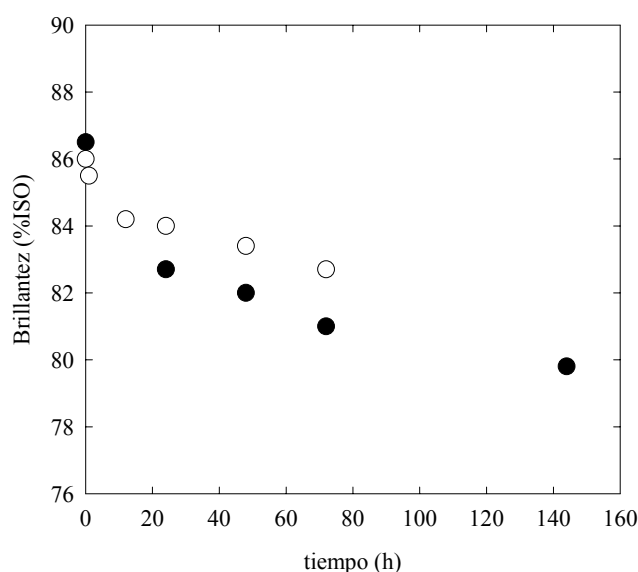


Figura 4.11. Envejecimiento de hojas de papel hechas de pasta blanqueada mediante el proceso IRSP de *Miscanthus sinensis*: ● cámara climática y ○ exposición a la luz (*suntest*).

Las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran la comparación entre las propiedades de resistencia de pastas crudas y blanqueadas de *Miscanthus sinensis* con pastas crudas de procesos ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), NS/AQ (Kordsachia, *et al.*, 1993), Sosa (Kordsachia y Patt, 1991) y Sosa/AQ (Kordsachia *et al.*, 1993). La comparación entre la longitud de ruptura entre las diferentes pastas (figura 4.12), muestra que la pasta IRSP tiene longitudes de ruptura equivalentes a las pastas hechas con sosa convencional, sosa/AQ y NS/AQ, aunque los valores son menores que las longitudes de ruptura obtenidas con pastas hechas por el proceso ASAM. La pasta de *Miscanthus sinensis* hecha a partir del proceso IRSP presentan valores superiores de rasgado, como se muestra en la figura 4.13 para el índice de rasgado en pastas ASAM y sosa y en la figura 4.14 para la resistencia al rasgado para pastas NS/AQ y sosa/AQ. La evaluación de las propiedades físicas muestra que las pastas hechas con el proceso IRSP de *Miscanthus sinensis* son similares a las que muestran pastas hechas con procedimientos sosa y sosa/AQ, son fácilmente blanqueables mediante una secuencia TFC basada en ozono. Además la brillantez y las propiedades físicas de las pastas blanqueadas son similares a las pastas convencionales Kraft de eucalipto (Roncero, *et al.*, 1996; Pedrola, *et al.*, 1996).

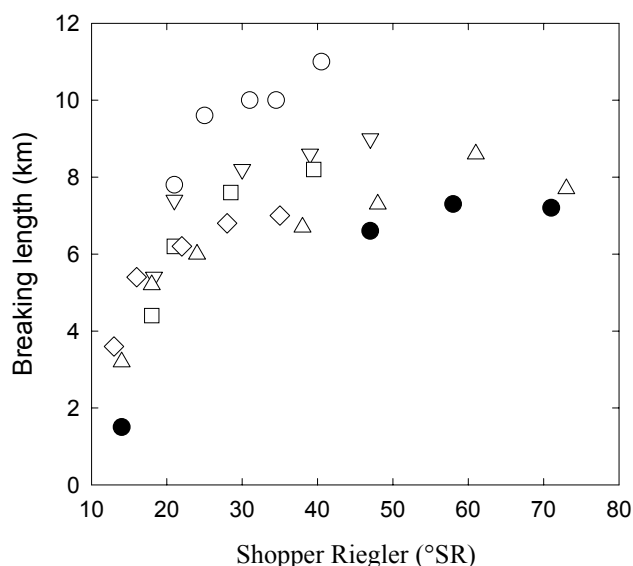


Figura 4.12. Pastas de *Miscanthus sinensis*: Longitud de ruptura vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ▽ NS/AQ (Korsachia, *et al.*, 1993), □ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), ◇ Sosa/AQ (Korsachia, *et al.*, 1993), △ este trabajo. Pastas blanqueadas: ● este trabajo).

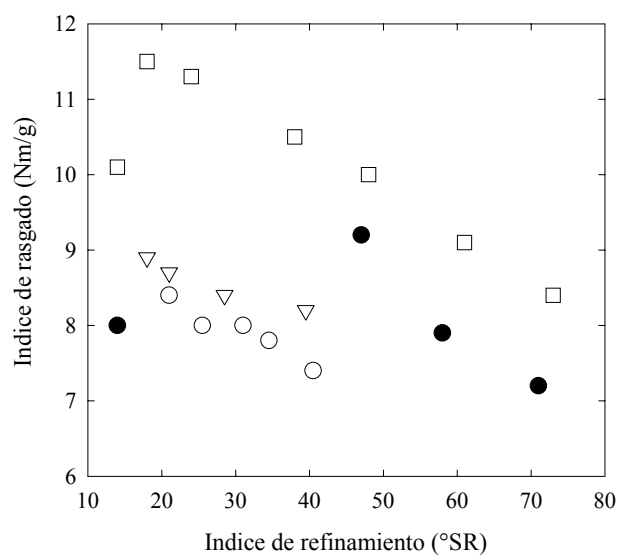


Figure 4.13. Pastas de *Miscanthus sinensis*: Indice de rasgado vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ▽ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), □ este trabajo. Pasta blanqueada: ● este trabajo).

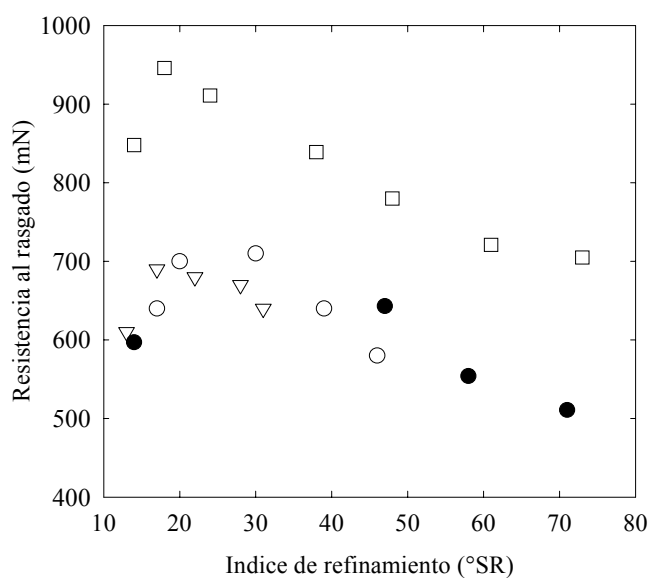


Figure 4.14. Pastas de *Miscanthus sinensis*: Indice de rasgado vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ▽ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), □ este trabajo. Pasta blanqueada: ● este trabajo).

Análisis microscópico de las pastas

Pasta de *Miscanthus sinensis*

Se realizó un análisis microscópico de pastas de *Miscanthus sinensis* para determinar sus características morfológicas. El estudio se realizó con equipo compuesto por un microscopio óptico Olympus modelo BHS conectado a una vídeo cámara digital JVC. El ordenador con el cual se visualizaron las imágenes, lleva incorporado una tarjeta de vídeo Matrox Meteor y el programa Matrox Imaging. La preparación de las muestras se describe en el capítulo III.

Este estudio se aplicó a pastas de *Miscanthus sinensis* sin refinar (tamiz de WEVERK de luz de malla 0.20mm) para identificar la mayoría de los constituyentes de la misma. Posteriormente, se analizó una pasta refinada donde la presencia de incocidos era prácticamente nula y la cantidad de los demás componentes disminuyó de manera notable.

En las pastas sin refinar, se identificaron constituyentes fibrosos propios de las materias no madereras y más concretamente de las cañas como células *esclerosas* que son los elementos con misión de soporte, de pared lignificada y forma variable, celulosas *parenquimatosas* y *vasos*, además de *fibras* (figura 4.15). Las *fibras* presentan diámetros comprendidos entre los 25 y 10 μ m. Sus extremos son regularmente afilados. No hay la presencia de nudos y pliegues de flexión que proporcionan rigidez a la estructura del vegetal. Células *parenquimatosas* de formas redondeadas, que aparecen con extremos no perforados, de pared delgada y surcada por pequeños canaliculos, cuyas dimensiones oscilan ente los 100 y 300 μ m de longitud y 40-120 μ m de diámetro.

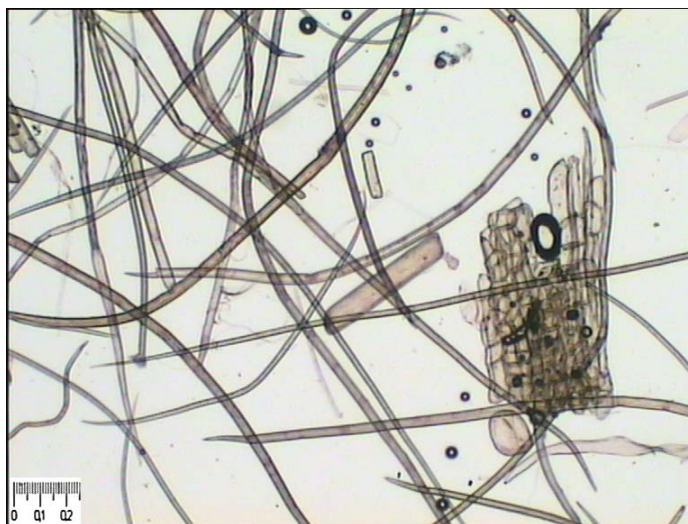


Figura 4.15. Vista general de la pasta de *Miscanthus sinensis* sin refinar (0.25mm). Presencia de fibras y células parénquimas y epidérmicas

Otro componente que integra la pasta son las células *epidérmicas* o peines (figura 4.16), las cuales aparecen abundantemente en las pajas. Estas presentan una forma rectangular con dientes laterales irregulares sobre ambos lados que permiten engranarse recíprocamente. Su longitud varía desde los 40 a 150 μm y su anchura de 10 a 20 μm . Otra parte significativa de estas pastas son los *elementos de vaso* (figura 4.17), presentándose algunos en forma de tubos cilíndricos y otro anillados. Los vasos cilíndricos son de dimensión variable, puntas simples y ovales. Los vasos anillados son de tamaño más pequeño y subsisten en su estado natural sobre todo en pastas de alto rendimiento. En pastas menos delignificadas se pueden encontrar asilados.

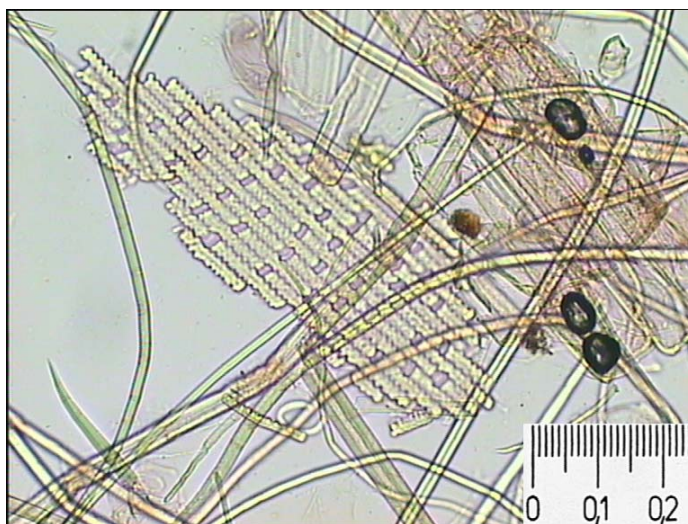


Figura 4.16. Células epidérmicas o peines unidos (0.25mm)

Además de los componentes anteriormente descritos, también se encontraron *paquetes de fibras* (paquetes de incocidos) que se podían detectar de forma visual y que al analizarlos con el microscopio se ven con más detalle (figura 4.18). Estos conjuntos de fibras perjudican seriamente la formación de hojas. Además su presencia dificulta el proceso de blanqueo ocasionando un consumo excesivo de reactivos e imposibilitando la obtención de grados de blancura elevados

La existencia en la pasta de los paquetes de fibras o incocidos ha hecho necesaria la aplicación de una depuración (figura 4.18). En esta etapa eliminan los elementos más burdos mediante un tamiz de laboratorio WEVERK de luz de malla 0.20mm. Se ha comprobado que gran número de estos elementos se retiene en la malla. La figura 4.19 muestra una imagen de una pasta depurada, en la que se pueden observar las fibras separadas y no se percibe la existencia de paquetes de fibras y otros accesorios.

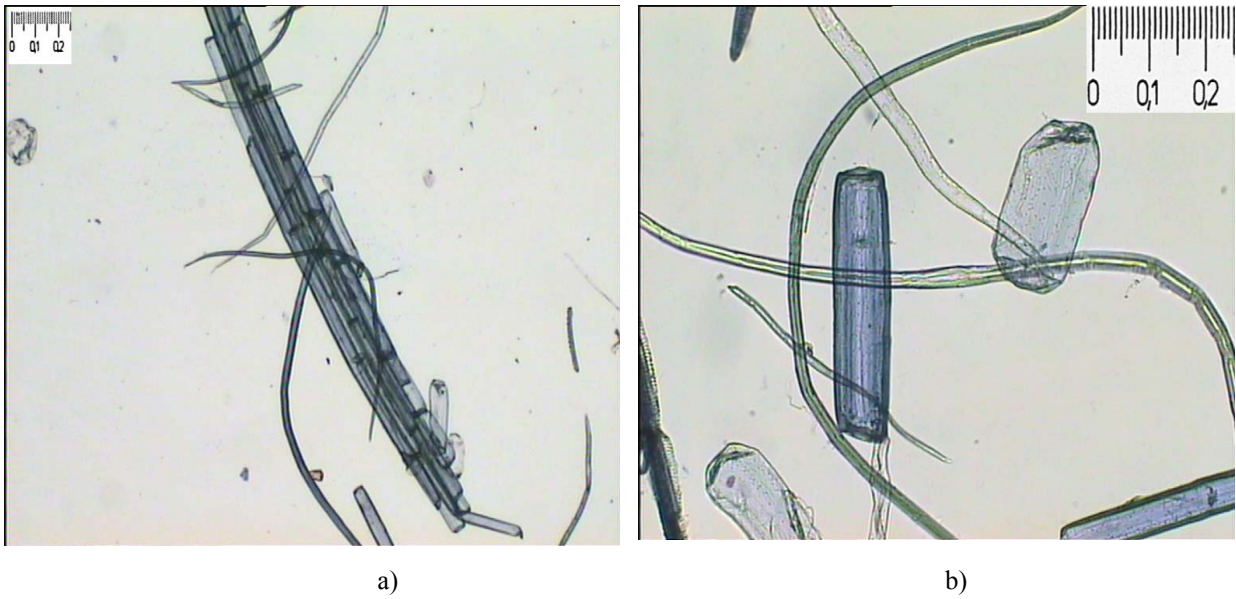


Figura 4.17 Células parénquimas (0.25mm) a) vasos agrupados y b) ampliación de un vaso

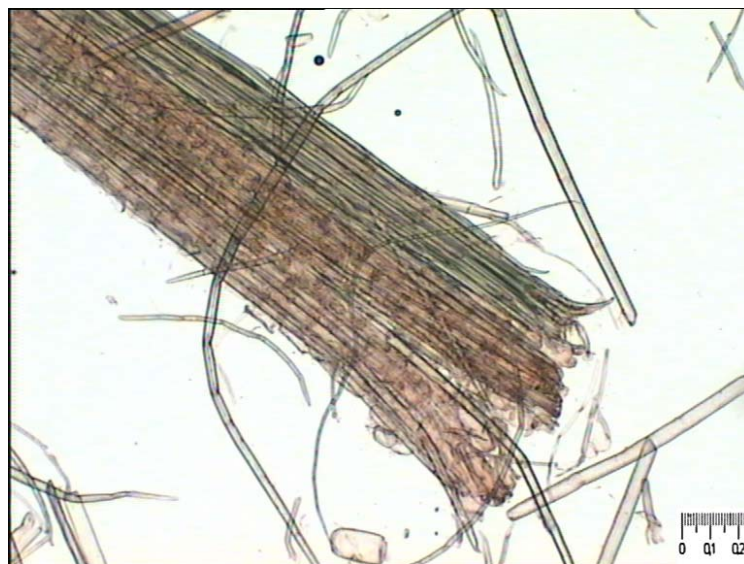


Figura 4.18 Paquete de fibras de una pasta sin tamizar (incocido) (0.25mm)



Figura 4.19. Vista general de una pasta de *Miscanthus sinensis* refinada (0.25mm). No se observa la presencia de incocidos y hay una muy reducida cantidad de elementos de menor tamaño.

Además de identificar los distintos elementos que conforman la pasta de *Miscanthus*, se analizó la pasta cruda mediante un microscopio electrónico de barrido estudiando con más detalle la estructura de las fibras. En las figuras 4.20 y 4.21 se muestran micrografías del material original y de la pasta de celulosa cruda a 180°C, 26 min, 30% NaOH y 0.1% de AQCA en base al material seco original, donde se aprecia la disgregación del material después del proceso de cocción.

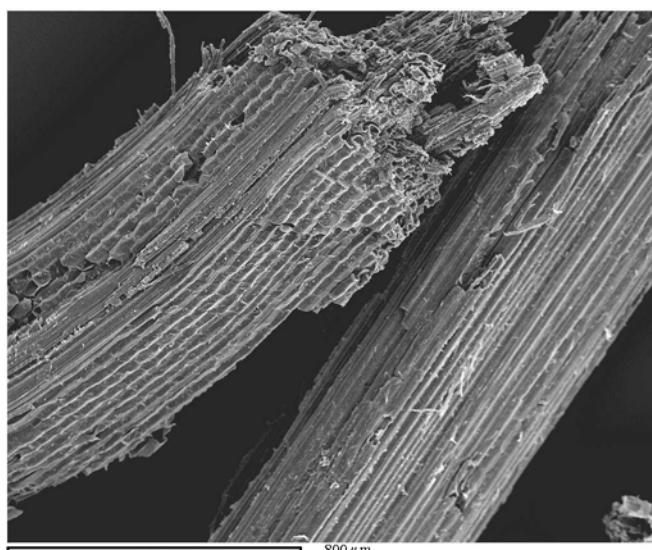


Figura 4.20 Micrografía de *Miscanthus sinensis* original (material original x65)



Figura 4.21 Micrografía de *Miscanthus sinensis* pasta hecha a 180°C, 26 min (x350)

En las figuras 4.22 y 4.23 se muestran micrografías de *Miscanthus sinensis* cocidos a 190 y 200°C. Se puede observar que en daño en la estructura de las fibras de ambas pastas, sobretudo en la que está cocida a mayor temperatura.

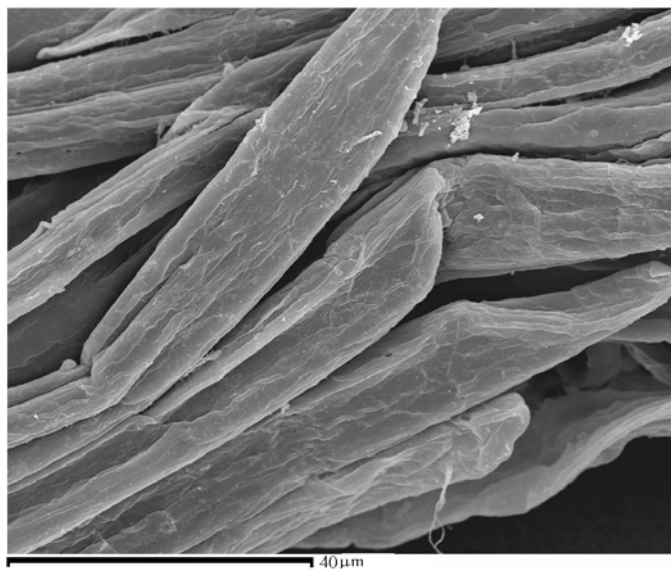


Figura 4.22 Micrografía de *Miscanthus sinensis* cocido a 190°C y 6 min(x1300)



Figura 4.23 Micrografía de *Miscanthus sinensis* cocido a 200°C y 3 min. (x1500)
(Se pueden observar el daño en la fibra por la cocción a alta temperatura)

Pastas de Bagazo de caña de azúcar y henequén

Al igual que con las fibras de *Miscanthus sinensis*, se analizaron microscópicamente pastas de henequén y bagazo de caña para determinar sus características morfológicas. Se identificaron constituyentes fibrosos propios de las materias no madereras (figura 4.24) para el caso del bagazo de caña. Las *fibras* presentan extremos regularmente afilados y longitudes entre 100 y 200µm, tamaño propio de las cañas y muy similar al de las fibras de *Miscanthus*. Al estar las fibras recubiertas por tejido blando, existe la presencia de células *esclerosas*, células *parenquimatosas* de formas redondeadas, que aparecen con extremos no perforados, de pared delgada y surcada por pequeños canaliculos. Y *elementos de vaso* (figura 4.25), presentándose algunos en forma de tubos cilíndricos cribosos y otro anillados. Los vasos cilíndricos son de dimensión variable, puntas simples y ovales. Los vasos anillados son de tamaño más pequeño y en estas pastas que son menos delignificadas se encuentran aislados (Triana, *et al.*, 1990).

Por su parte, el haz de fibras de henequén al no presentar tejido blando que las recubra, no presenta células parénquimas, esclerosas ni vasos. Únicamente se pueden observar fibras largas de 4 a 6 mm de longitud. En la figura 4.26, se observa como las fibras son tan largas que se sobresalen del campo de visión del microscopio.



Figura 4.24. Vista general de pasta de bagazo de caña sin refinar cocida a 180°C y 4 min. (0.25 mm)

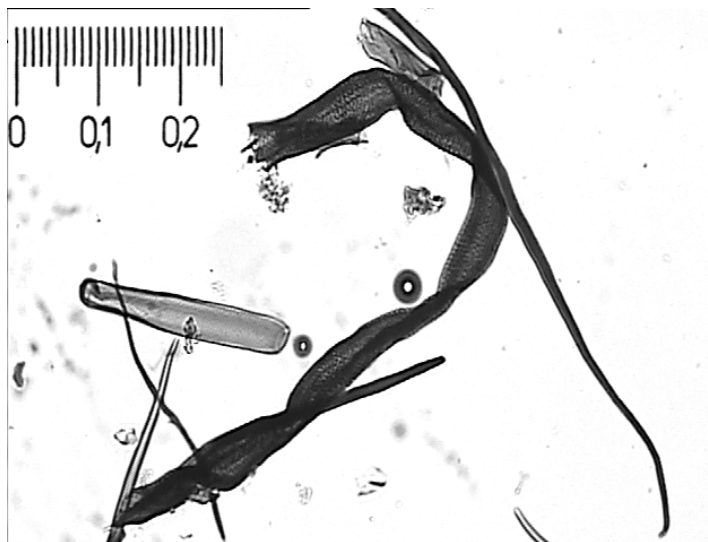


Figura 4.25. Vaso criboso roto en pasta de bagazo de caña sin refinar cocida a 180°C y 4 min. (0.25mm)

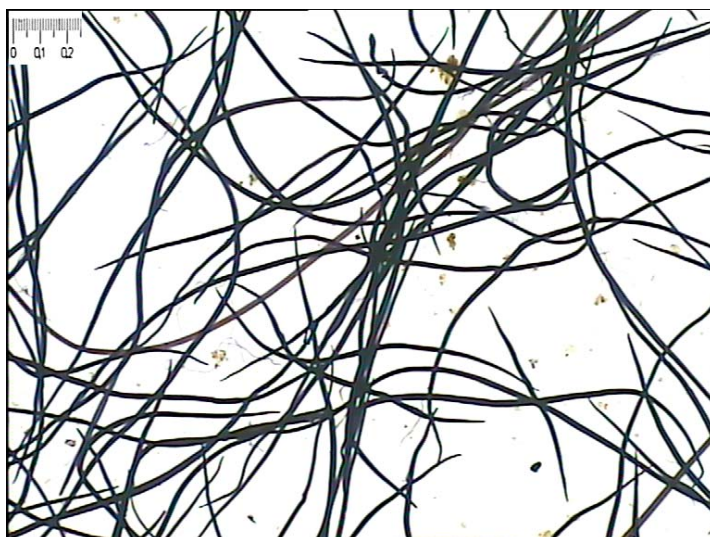


Figura 4.26. Vista general de pasta de henequén sin refinar cocida a 180°C y 4 min. (0.25mm)

En las figuras 4.27 y 4.28 se muestran micrografías de bagazo de caña original y de la pasta de celulosa cruda a 180°C, 26 min, 30% NaOH y 0.1% de AQ en base al material seco original, donde se aprecia la disgregación del material después del proceso de cocción.



Figura 4.27 Micrografía de bagazo de caña original (x85)

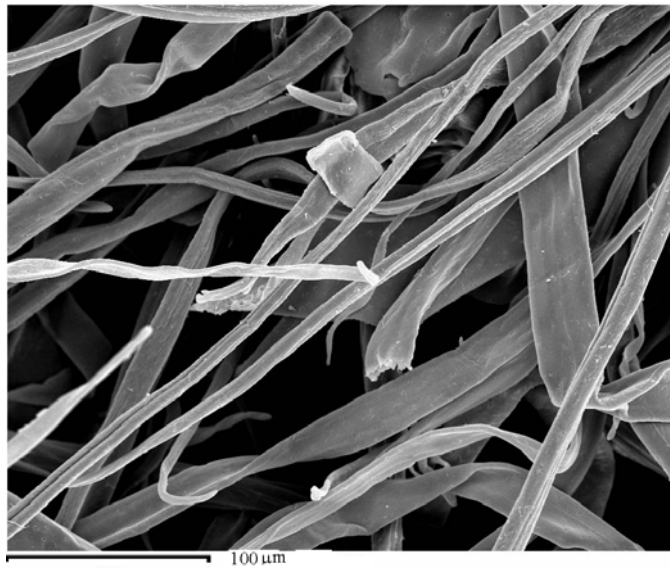


Figura 4.28 Micrografía de pasta de bagazo de caña hecha a 180°C, 26 min (x350)

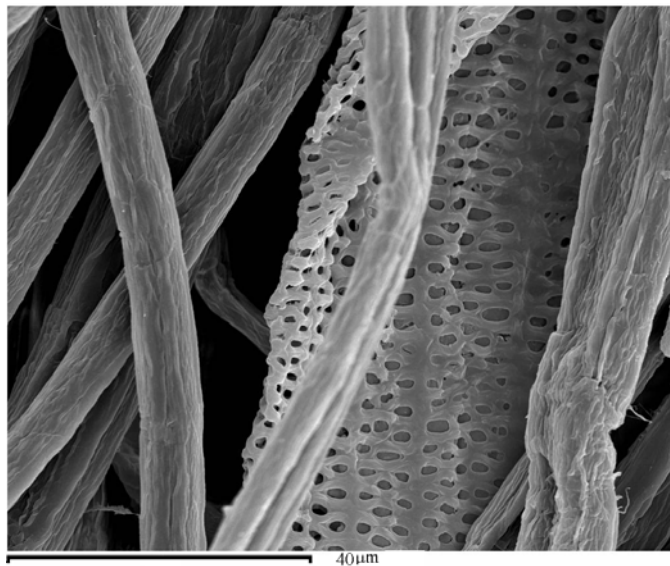


Figura 4.29. Micrografía de fibras de bagazo de caña hecha a 180°C y 26 min. y un elemento de vaso criboso

En la figura 4.29, se muestra un vaso criboso en bagazo de caña parecido al que se muestra en la figura 4.25 y en las figuras 4.30 y 4.31 se muestran micrografías de henequén original y de pasta de celulosa cocida a 180°C, 26 min, 30% NaOH y 0.1% de AQ (en base al

material seco original), donde se pueden observar las fibras completamente disgregadas y limpias, sin la presencia de otro material de menor tamaño.

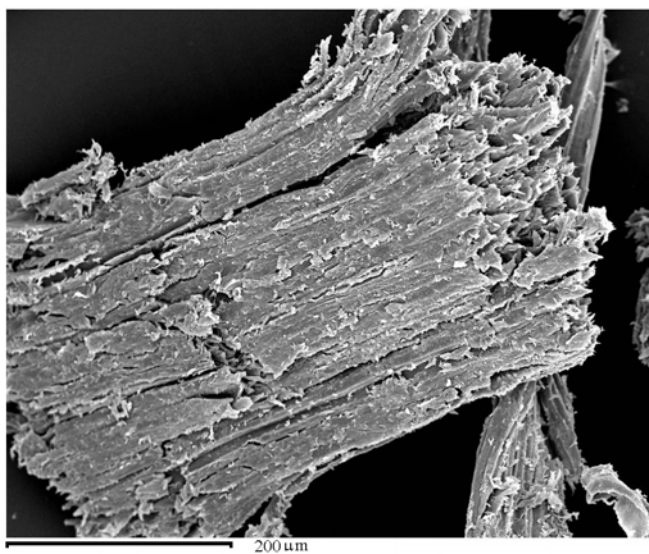


Figura 4.30 Micrografía de henequén original (x100)

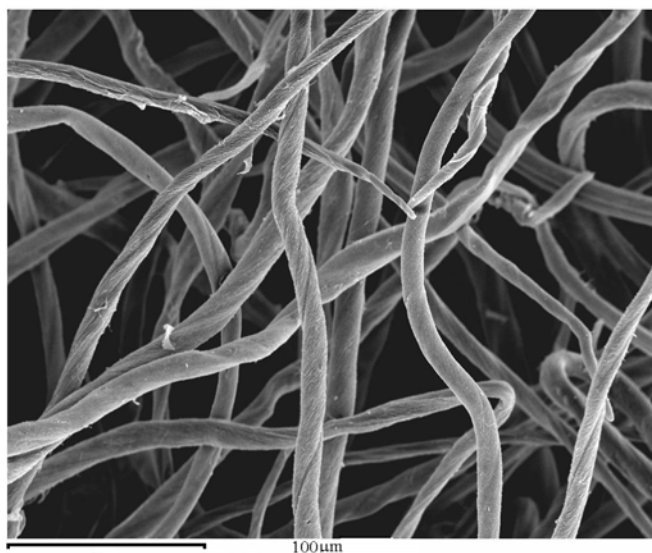


Figura 4.31 Micrografía de pasta de henequén sin refinar cocida a 180°C y 4 min. (x350)

2.3. Pastas sosa/antraquinona comerciales

Composición Química

Además de obtener pastas de celulosa en nuestros laboratorios para posteriormente sintetizar carboximetilcelulosa, se decidió explorar la viabilidad de obtener CMC a partir de pastas con fines papeleros de materiales no madereros. Por esta razón, se analizaron las principales características de estas pastas comerciales comparándolas con las pastas de *Miscanthus sinensis*.

La tabla 4.15 muestra la composición química de las diferentes pastas blanqueadas. El contenido de α -celulosa para abacá, sisal, yute y lino es superior a 90% mientras que ambas pastas de *Miscanthus sinensis* presentan un contenido de α -celulosa ligeramente menor. Los requisitos estándares de pureza de la celulosa para la producción de derivados de celulosa es muy elevada, por lo que el contenido de α -celulosa debe ser mayor del 90%. Un contenido bajo de α -celulosa implica la presencia de celulosa de bajo peso molecular y/o fragmentos de hemicelulosas e impurezas de ligninas. Estas impurezas pueden afectar el rendimiento y la calidad de la solución del derivado (Mark *et al.*, 1985).

Las plantas anuales se caracterizan por su alto contenido en hemicelulosas y cenizas. En el caso de los substratos no madereros utilizados en este estudio, el contenido de cenizas más bajo se encontró para la pasta blanqueada de lino (0.26%) mientras que el contenido más alto se encontró para el sisal (0.74%). El contenido residual de lignina para todos los substratos fue de menos del 1%. Los valores de viscosidad intrínseca variaban entre 1400 a 1650 mL/g en el caso de abacá, de 500 a 600 para sisal y lino, de 600 a 850 mL/g para yute y alrededor de 700 mL/g para las pastas hechas a partir de *Miscanthus sinensis*.

El contenido de pentosanos en las pastas se determinó mediante el método de índice de furfural y mediante análisis (HPLC) de los monosacáridos formados por una hidrólisis cuantitativa de la pasta. Se encontró una buena concordancia en los resultados obtenidos mediante ambos métodos. El menor porcentaje de pentosas se encontró en las pastas de lino (6%), mientras que el contenido mayor se detectó en ambas pastas de *Miscanthus sinensis* (18%).

Debido al alto contenido de pentosanos (más de 15%) en algunas de las pastas de celulosa, el balance total químico presentaba incongruencias, sumando más del 100%. Este hecho podía deberse a la presencia de pentosanos ocluidos en la fracción de α -celulosa. Y por lo tanto, el contenido de pentosanos se contabiliza dos veces; como parte de la composición de la celulosa y como parte de la fracción de α -celulosa. Por esta razón, fue necesario analizar con más detalle la presencia de pentosanos en la fracción de α -celulosa.

Los análisis mediante HPLC de la composición de α -celulosa, revelaron la existencia de una cantidad importante de pentosas, en su mayoría de xilosa, en todas las muestras de α -celulosa. Ambas muestras de *Miscanthus sinensis* y la pasta de sisal presentaron contenidos de xilosa de entre 8 y 10%, mientras que el menor contenido fue encontrado en las pastas de lino (3.5%).

Difracción de rayos X y grado de hinchamiento

La reacción para producir carboximetilcelulosa, es una reacción heterogénea que depende de la velocidad de difusión de los reactivos NaOH y ClCH₂COON dentro de las partículas de celulosa. Por lo tanto, el estado de agregación de las partículas de celulosa y su espacio interfibrilal juegan un papel decisivo, (Coffey and Bell, 1995).

La Tabla 4.15 muestra el grado de cristalinidad de pastas blanqueadas abacá, sisal, yute, lino y *Miscanthus sinensis*. Un ejemplo de un difractograma de rayos-X se muestra en la figura 4.32. El difractograma se caracteriza por la presencia de dos picos a $2\theta=22.6^\circ$ y 18° . El pico de mayor intensidad es causado por la estructura cristalina de la celulosa mientras que la porción amorfa causa la línea base de ruido de fondo

Como se muestra en la tabla 4.15, las porciones cristalinas en el caso de todos los substratos son menores al 70%, valor característico de las celulosas de pastas de algodón y madera. El valor más bajo de cristalinidad (alrededor de 45%) se encontró en pastas de *Miscanthus sinensis*, un valor similar (44%) es característico de las pastas de *Crambe abyssinica*, una planta herbácea africana (Gastaldi, *et al.*, 1998).

Las fibras de celulosa tienden a retener líquido en sus espacios interfibrilales, permitiendo el contacto y penetración de los reactivos dentro de la estructura de la celulosa y favoreciendo la derivación.

Un parámetro importante para determinar la accesibilidad de la celulosa para ser modificada es el grado de hinchamiento. Para certificar esta propiedad, la celulosa se maceró en NaOH al 40% y después de neutralizarla y lavarla, el grado de hinchamiento se midió como la masa de agua absorbida por las fibras tratadas.

La tabla 4.15 muestra el porcentaje de hinchamiento de las fibras antes y después de ser alcalinizadas. Como se muestra en esta tabla, no hay diferencia significativa entre la cantidad de agua retenida por las fibras antes y después de la alcalinización. Sin embargo, si se compara el grado de hinchamiento entre los diferentes substratos estudiados, las fibras de abacá presentan la mayor accesibilidad de la celulosa después de ser alcalinizada, reflejado como un 88% de hinchamiento de la misma. Mientras que el menor grado de hinchamiento fue encontrado en las fibras de *Miscanthus sinensis* blanqueado con enzimas (77%). En otras palabras, las pastas de abacá presentaron mayor accesibilidad para obtener CMC que las pastas de *Miscanthus sinensis*. El resto de las pastas analizadas (sisal, yute, lino y fibras de *Miscanthus sinensis*) exhibieron grados de hinchamiento de 85, 79, 81 y 78% respectivamente.

Tabla 4.15. Composición química de pastas blanqueadas de abacá, sisal, lino, yute y *Miscanthus Sinensis* (% pasta seca)

Composición celulosa	Método estándar	Abacá	Sisal	Yute	Lino	<i>Miscanthus</i>	<i>Miscanthus</i> (enzima)
Cenizas (%)	TAPPI T 15 os-80	0.32	0.74	0.58	0.26	0.6	0.55
Extractivos orgánicos (%)	ASTMD-110784	1.23	1.34	1.27	1.15	1.34	1.40
α -celulosa (%)	TAPPI T 203 om-93	93.6	93.8	90.8	92.6	87.8	89.1
Pentosanos (%)	TAPPI T 213 os 71	11.91	18.63	13.31	6.29	18.37	17.17
Pentosanos (%)	HPLC	11.73	18.70	12.50	7.14	16.46	15.88
Glucanos (%)	HPLC	89.19	68.72	88.78	93.81	73.04	71.27
Otros azúcares (%)	HPLC	---	11.57	---	---	9.35	11.97
No. Kappa ^a	TAPPI T 213 os-71	0.6	1.3	1.6	1.2	0.7	0.7
Brillantez ISO	ISO3688 1999	70-76	77-80	68-72	76-79	87	87
Viscosidad (mL/g)	ISO 5351- 1 1998	1400 -1650	525-600	600-850	550-610	700	700
Cristalinidad	Difracción rayos X	0.63	0.59	0.64	0.63	0.45	0.46
Pentosanos en α -celulosa (%)	HPLC	5.38	10.17	7.09	3.53	8.80	7.38

^a contenido de lignina residual=0.15* número de Kappa (en todos los casos > 1%)

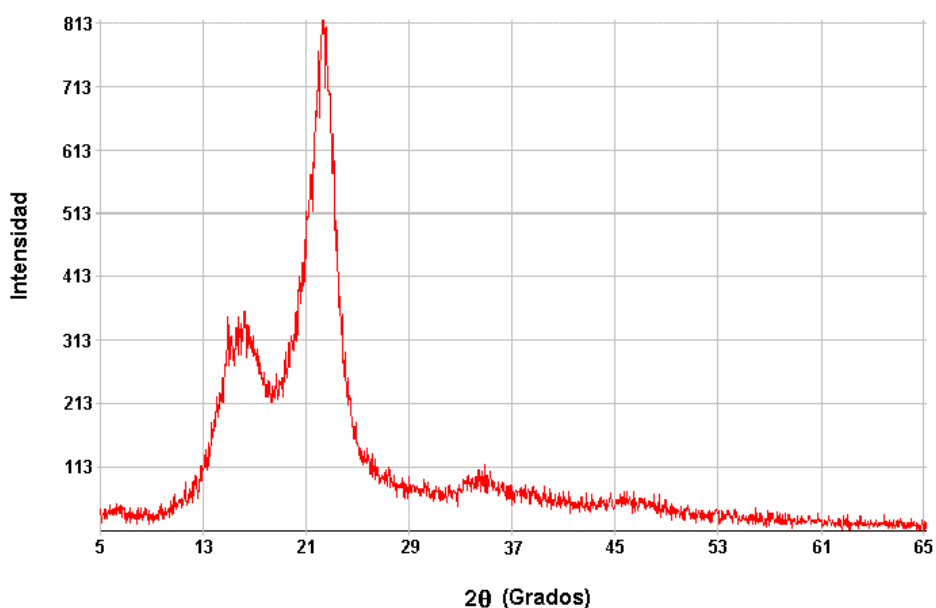


Figura 4.32. Espectro de rayos X de una muestra de celulosa de Abacá.

Solubilidad en NaOH concentrado

El paso principal en la reacción de carboximetilcelulosa es la formación de álcali celulosa, la cual modifica la estructura cristalina y activa la celulosa hinchándola y favoreciendo la accesibilidad a los reactivos. La celulosa pura puede hincharse en NaOH concentrada pero no disolverse. Sin embargo, unidades de azúcar y otras cadenas de moléculas más pequeñas se pueden extraer de la celulosa por tratamientos alcalinos.

La tabla 4.16 muestra el porcentaje de solubilidad de la celulosa en NaOH al 40%. Como se muestra en esta tabla, el porcentaje de cadenas cortas extraído varía entre 6.5 y 10% en pastas de abacá yute, sisal y lino. Mientras que para las pastas de *Miscanthus sinensis*, el porcentaje se encuentra alrededor del 15%. Estos extractivos alcalinos pueden interferir en las propiedades físicas y químicas del derivado de celulosa. Por ejemplo, podrían ser sintetizados en carboximetilhemielulosas (Meltzer, 1976)

Tabla 4.16. Solubilidad de los componentes de celulosa de cadena corta en NaOH 40% y grado de hinchamiento antes y después de la alcalinización.

Muestra de celulosa	Grado de hinchamiento	Grado de hinchamiento	Solubilidad en NaOH 40% (%)
	g H ₂ O/ 100 g de materia seca	g H ₂ O/ 100 g de materia seca (después de alcalinizar)	
Abacá	83.9	88.7	6.5
Sisal	81.5	85.0	6.7
Yute	77.2	78.6	8.1
Lino	78.5	81.6	9.9
<i>Miscanthus</i>	75.3	78.5	15.5
<i>Miscanthus</i> enzima	74.4	77.4	15.2

3. OBTENCIÓN DE CARBOXIMETILCELULOSA

3.1 Carboximetilcelulosa a partir de chopo, pino y paja de trigo

Síntesis de CMC

Para comparar la reproducibilidad de la reacción de síntesis de CMC y contar con suficiente material para su posterior caracterización, se hicieron dos reacciones simultáneas a partir de cada pasta.

Para el caso de pino, la CMC se ha sintetizado tanto a partir de las pastas crudas como de las blanqueadas para contrastar la validez de los dos métodos. A pesar de que la utilización de pastas blanqueadas con un alto contenido en α -celulosa es el procedimiento más habitual para la obtención de CMC, se conoce la aplicación de CMC a partir de pastas crudas en lodos de perforación de la industria petrolera (Durso, 1976).

En la tabla 4.17 se muestra el rendimiento y la humedad de las CMCs obtenidas, identificadas con las condiciones a las cuales se hicieron sus cocciones rápidas. Para simplificar el estudio y caracterización de las CMCs obtenidas partiendo de pastas de chopo y paja, únicamente se hizo la síntesis y caracterización de CMC a partir de pastas blanqueadas. Las condiciones empleadas en la reacción de síntesis, fueron las mismas que se emplearon para el pino.

El método estándar utilizado para la determinación del grado de pureza, calcula la diferencia entre la CMC obtenida después del proceso de síntesis y el contenido residual de las sales alcalinas que se disuelven al lavarse en alcoholes. Estas sales, como el glicolato de sodio o el cloruro de sodio, se forman por una reacción secundaria o bien en la reacción principal en el caso del NaCl. En consecuencia, no es extraño observar valores muy altos de pureza. El proceso realizado a escala laboratorio, que correspondería a la obtención de CMC

purificada, implica una larga secuencia de lavados con alcoholes que disuelven la mayor parte de las sales consideradas como impurezas. Puede observarse como todos los valores se sitúan en un grado de pureza dentro del rango típico de las carboximetilcelulosas purificadas, es decir con valores por arriba del 98% (SNIACE S.A., 1988, ASTM D 1439).

El rendimiento de las CMC a partir de pastas blanqueadas es mayor aproximadamente en un 5% que el de las CMC que provienen de pastas crudas. Este comportamiento se puede deber a que la lignina residual de las pastas crudas no favorece la reacción de eterificación para la síntesis de CMC.

Tabla 4.17. Rendimiento, humedad y pureza de CMCs a partir de pastas crudas de pino y blanqueadas de pino, chopo y paja. Intervalo de confianza al 95%.

Identificación	Rendimiento ^a (%)	Humedad (%)	Pureza (%)
PINO			
<u>CMC-C ^b</u>			
1 (170°C)	43.5 ± 0.2	7.8	99.5
2 (180°C)	42.6 ± 0.7	7.9	99.4
3 (190°C)	43.1 ± 0.3	7.9	99.5
4 (200°C)	41.8 ± 0.5	7.9	99.3
5 (205°C)	42.7 ± 0.3	7.8	99.4
<u>CMC-B ^c</u>			
1 (170°C)	49.1 ± 0.4	7.9	99.6
2 (180°C)	48.9 ± 0.2	7.9	99.5
3 (190°C)	48.5 ± 0.6	7.8	99.4
4 (200°C)	48.6 ± 0.3	7.9	99.5
5 (205°C)	49.0 ± 0.2	7.8	99.4
CHOPO			
<u>CMC-B ^b</u>			
1 (170°C)	47.1 ± 0.2	7.8	99.5
2 (180°C)	46.9 ± 0.4	7.8	99.6
3 (190°C)	46.8 ± 0.5	7.8	99.4
4 (200°C)	46.9 ± 0.3	7.9	99.5
5 (205°C)	47.0 ± 0.1	7.8	99.6
PAJA			
<u>CMC-B ^b</u>			
1 (150°C)	55.2 ± 0.1	7.9	99.5
2 (160°C)	55.1 ± 0.2	7.8	99.3
3 (170°C)	54.9 ± 0.5	7.9	99.4
4 (180°C)	55.0 ± 0.3	7.9	99.5

^a Calculado en base a la masa seca de pasta cruda o blanqueada.

^b Carboximetilcelulosa a partir de pasta cruda (sin blanquear)

^c Carboximetilcelulosa a partir de pasta blanqueada

En el caso de las CMCs de chopo el rendimiento se encuentra alrededor del 47%, casi un 2% de diferencia si lo comparamos con el obtenido para las CMCs a partir de pastas blanqueadas de pino.

Para las CMCs de paja de trigo, el rendimiento ronda alrededor del 55%, casi un 2% mayor que el obtenido para las CMCs a partir de pastas de chopo y un 4% mayor que las CMC obtenidas a partir pastas blanqueadas de pino.

Por su parte, la humedad de las CMCs de los tres materiales lignocelulósicos, permanece alrededor del 8% máximo valor permitido en las CMCs comerciales.

Caracterización de CMC

Grado de Sustitución (DS)

En la tabla 4.18 se presentan los valores de DS de las CMCS a partir de pulpas crudas de pino y blanqueadas de pino, chopo y paja de trigo. Como se puede observar, la CMC obtenida de pasta blanqueada presenta mayor grado de sustitución que la que proviene de la pasta cruda. Aparentemente, la lignina residual dificulta la sustitución de los grupos hidroxilos de la celulosa alcalina en grupos éter (Barba, C. *et al.*, 2000).

Tabla 4.18. Grado de Sustitución de las CMCs sintetizada a partir de pino, chopo y paja de trigo. Intervalo de confianza al 95%.

Identificación	(DS)	Identificación	(DS)
PINO		CHOPO	
<u>CMC-C</u>		<u>CMC-B</u>	
1 (170°C)	0.55 ± 0.01	1 (170°C)	0.82 ± 0.02
2 (180°C)	0.53 ± 0.02	2 (180°C)	0.82 ± 0.01
3 (190°C)	0.53 ± 0.02	3 (190°C)	0.83 ± 0.01
4 (200°C)	0.52 ± 0.03	4 (200°C)	0.81 ± 0.03
5 (205°C)	0.55 ± 0.01	5 (205°C)	0.81 ± 0.02
<u>CMC-B</u>		PAJA	
1 (170°C)	0.74 ± 0.02	<u>CMC-B</u>	
2 (180°C)	0.76 ± 0.01	1 (150°C)	0.89 ± 0.01
3 (190°C)	0.75 ± 0.01	2 (160°C)	0.88 ± 0.02
4 (200°C)	0.75 ± 0.02	3 (180°C)	0.89 ± 0.01
5 (205°C)	0.75 ± 0.02	4 (190°C)	0.90 ± 0.01

En el caso de las CMCs que provienen de pasta blanqueada de pino, se obtienen valores alrededor de 0.75, situándose dentro del rango más típico de los productos comerciales. En el caso de la CMC que proviene de la pasta cruda, los valores se sitúan alrededor de 0.5. Estos valores, a pesar de no ser los más comunes en el mercado, encuentran aplicaciones en la industria papelería y textil (Greminger, 1979; Brandt, 1986).

Los DS de CMCs a partir de pastas chopo se sitúan alrededor de 0.82, valores superiores a los obtenidos para la CMCs a partir de pasta blanqueada de pino. Este comportamiento se puede deber a la morfología del material lignocelulósico de partida, es decir los grupos hidroxilo de la celulosa de chopo, presentan más accesibilidad a la reacción

de eterificación que los grupos OH de la celulosa de pino. De acuerdo al valor de DS obtenido, las CMCs a partir de pastas de chopo se podrían aplicar industrialmente en fertilizantes, detergentes o pinturas, (Brant, 1986, Odozi *et al.*, 1985).

Las CMCs a partir de pulpas blanqueadas de paja presentan valores de DS de alrededor de 0.9, estos valores son superiores a los obtenidos para la CMCs a partir de pasta blanqueada de pino (0.75) y de chopo (0.82). Tomando en cuenta el DS obtenido y en función del alto grado de pureza de las CMCs sintetizadas a partir de pastas de paja, estos derivados podrían aplicarse industrialmente en alimentos, cosméticos o medicina, (Brant, 1986).

Relación esfuerzo-velocidad de deformación.

Como se ha comentado anteriormente, la CMC se comporta como un pseudoplástico (Greminger, 1979; Brandt, 1986; Mamdough, 1997). En consecuencia puede relacionarse el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación con una función y curva característica de este tipo de materiales (Bird, 1992). Uno de los modelos típicos referenciados en la literatura es el de Ostwald de Waele también conocido como “Ley de potencia”, cuya expresión es la siguiente:

$$\tau_{yx} = -m \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy} \quad (4.5)$$

donde:

τ_{yx} es el esfuerzo cortante

dv_x/dy es la velocidad de deformación

n y m son parámetros que se ajustan empíricamente

Cuando $n=1$, la expresión anterior se transforma en la ley de viscosidad de Newton, siendo $m = \mu$ (viscosidad)

En la figura 4.33 se representa la variación de esfuerzo en función de la velocidad de deformación para las diferentes muestras de CMC a partir de pastas de pino.

Comparando las curvas obtenidas para CMC sintetizada a partir de pasta cruda y las que provienen a partir de pastas blanqueadas, se aprecia que la CMC de la pasta cruda presenta una relación esfuerzo/velocidad de deformación siempre mayor que el de la pasta blanqueada, y por consecuencia es más viscosa. Puede observarse como los valores del parámetro n , se alejan más del valor de 1 en el caso de la CMC obtenida a partir de la pasta cruda y por tanto se separan más del comportamiento newtoniano. Es posible que la presencia de lignina residual en las pastas crudas, aumente la viscosidad del derivado sintetizado.

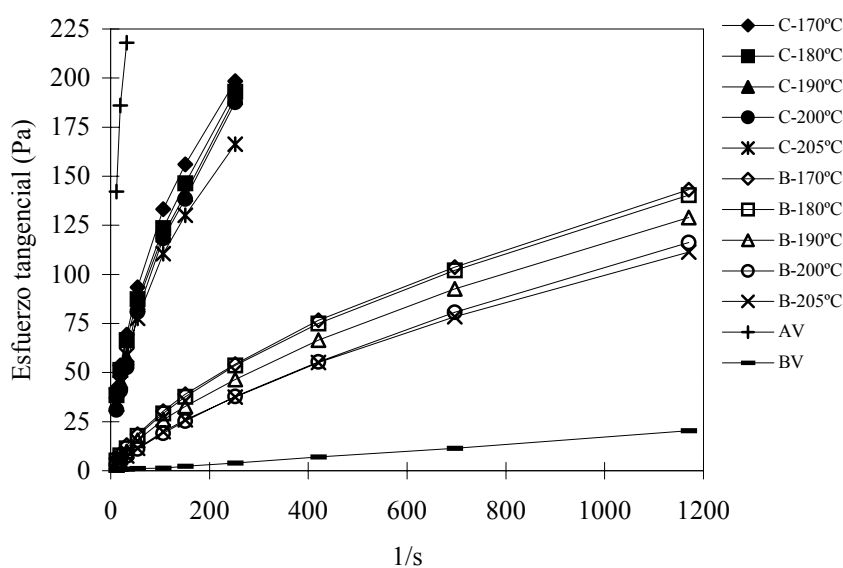


Figura 4.33. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC. (La letra C significa que la CMC proviene de pasta cruda y la B de pasta blanqueada. Las iniciales AV y BV definen a las CMCs comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente. Cada CMC está identificada con la temperatura a la cual se hizo la cocción rápida).

Es importante resaltar que la viscosidad tanto de las CMCs a partir de pastas crudas como de blanqueadas, disminuye a medida que la temperatura a la cual se hizo la cocción aumenta. Es decir, la relación esfuerzo/velocidad de deformación para la CMC-C y CMC-B a 180°C será mayor que la de las CMC-C y CMC-B a 205°C de pastas de pino. Este comportamiento concuerda con la disminución en la viscosidad intrínseca de las pastas de partida al aumentar la temperatura de cocción (fig. 4.5).

En la figura 4.34 se representa la variación de esfuerzo en función de la velocidad de deformación para las diferentes muestras de CMC a partir de pastas de chopo.

Al igual que en las CMCs sintetizadas a partir de pino, se puede apreciar que la viscosidad de las CMCs a partir de pastas blanqueadas disminuye a medida que la temperatura a la cual se hizo la cocción aumenta. Es decir, la relación esfuerzo/velocidad de deformación para la CMC-B a 180°C será mayor que la de la CMC-B a 205°C. Este comportamiento concuerda con la disminución en la viscosidad intrínseca de las pastas de partida al aumentar la temperatura de cocción (fig. 4.5).

En la figura 4.35 se representa la variación de esfuerzo en función de la velocidad de deformación para las diferentes muestras de CMC a partir de pastas de paja.

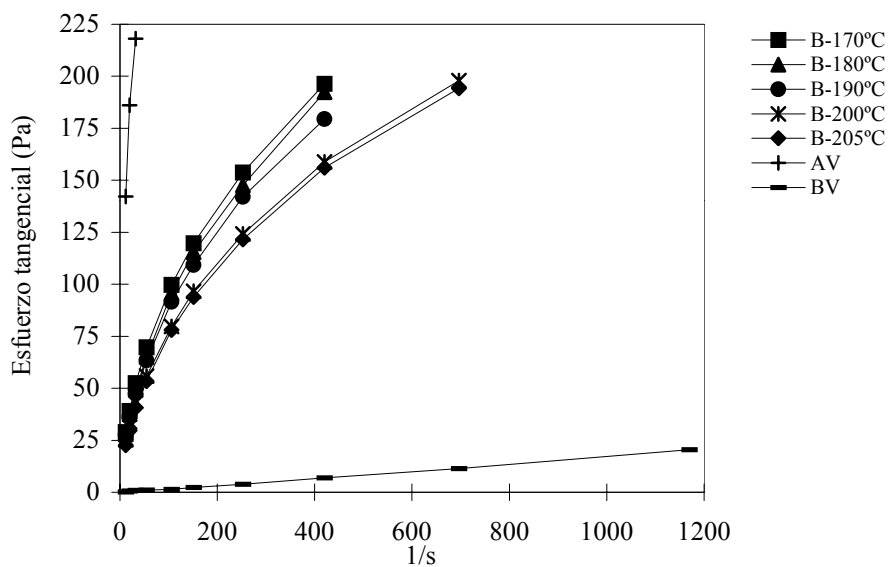


Figura 4.34. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC de chopo. (La letra B significa que la CMC proviene de pasta blanqueada, las iniciales AV y BV definen a las CMC comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente).

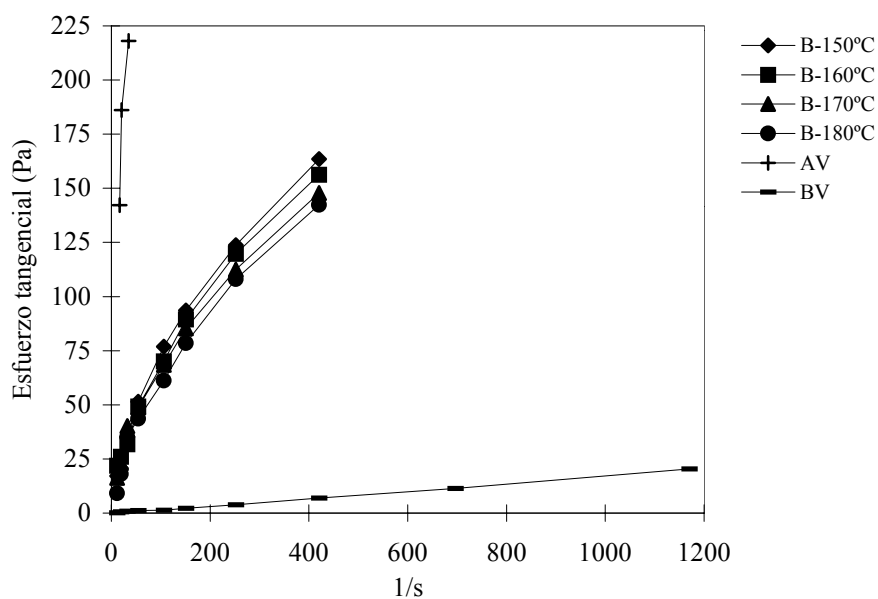


Figura 4.35. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC. (La letra B significa que la CMC proviene de pasta blanqueada, las iniciales AV y BV identifican a las CMC comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente).

Al igual que en las CMCs sintetizadas a partir de pino y chopo, se observa que la viscosidad de las CMCs a partir de pastas blanqueadas disminuye a medida que la temperatura a la cual se hizo la cocción aumenta. Es decir, la relación esfuerzo/velocidad de deformación para la CMC-B a 150°C será mayor que la de la CMC-B a 180°C. Este comportamiento concuerda con la disminución en la viscosidad intrínseca de las pastas de partida al aumentar la temperatura de cocción (fig. 4.5).

Comparando las curvas obtenidas para las CMCs sintetizadas en este trabajo (pino, chopo y paja de trigo) y las comerciales, puede comprobarse como desde el punto de vista reológico todas las CMCs sintetizadas se encuentran dentro de la zona que delimita las CMCs comerciales más y menos viscosas.

En la tabla 4.19 se muestran los valores de los parámetros m y n obtenidos ajustando los resultados experimentales a un modelo de potencia (ec. 4.5). Puede observarse como los valores del parámetro n , están muy alejados del valor de 1, consecuentemente se alejan más del comportamiento newtoniano.

Tabla 4.19. Parámetros experimentales del modelo de potencia para las diferentes CMCs sintetizadas a partir de pino, chopo y paja de trigo.

Muestra (2%)	m (Pa s ⁿ)	n (adimensional)	R
<i>PINO</i>			
<u>CMC-C</u>			
1 (170°C)	10.94	0.52	0.999
2 (180°C)	11.08	0.51	0.999
3 (190°C)	9.48	0.51	0.998
4 (200°C)	10.61	0.53	0.998
5 (205°C)	6.98	0.55	0.999
<u>CMC-B</u>			
1 (170°C)	1.16	0.7	0.999
2 (180°C)	0.95	0.72	0.998
3 (190°C)	0.48	0.78	0.999
4 (200°C)	0.55	0.78	0.998
5 (205°C)	0.57	0.76	0.997
<i>CHOPO</i>			
<u>CMC-B</u>			
1 (170°C)	7.72	0.53	0.998
2 (180°C)	8.01	0.53	0.998
3 (190°C)	6.26	0.53	0.999
4 (200°C)	5.03	0.53	0.999
5 (205°C)	6.44	0.56	0.998
<i>PAJA</i>			
<u>CMC-B</u>			
1 (150°C)	1.42	0.55	0.999
2 (160°C)	1.65	0.54	0.998
3 (170°C)	1.78	0.55	0.998
4 (180°C)	1.27	0.55	0.999

Relación viscosidad intrínseca-peso molecular.

La viscosidad relativa (η/η_0) de una solución de polímero es dependiente en gran medida de la concentración del polímero c . Además depende del poder del disolvente y el grado de sustitución (en derivados de celulosa), esfuerzo cortante del viscosímetro y temperatura.

La determinación del peso molecular (M_w) por medio de medidas viscosimétricas, no es una determinación absoluta. Se necesita una calibración con un método absoluto como técnicas basadas en la difusión de la luz (*Light Scattering*).

La relación de dependencia de la viscosidad con el peso molecular está dado por la ecuación Mark-Houwink-Sakurada (MHS):

$$[\eta] = KM^a \quad (4.6)$$

donde K y a son dos parámetros propios de cada pareja polímero/disolvente y de la temperatura de trabajo. Para derivados de celulosa, el valor de $a \cong 1$, (Katime, 1994), con lo cual la expresión queda:

$$[\eta] = KM \quad (4.7)$$

Para calcular K y a experimentalmente, normalmente se utiliza la representación gráfica de la forma logarítmica de la ecuación MHS (ec. 4.6).

$$\ln[\eta] = \ln K + \ln \bar{M}_w \cdot a \quad (4.8)$$

La obtención de los parámetros a y k de la ecuación de Mark-Houwink de CMCs comerciales, se efectuó mediante la representación doble logarítmica de la viscosidad intrínseca η y los pesos moleculares M_w (figura 4.36). Los valores de η fueron obtenidos experimentalmente, mientras que los pesos moleculares fueron determinados por el proveedor mediante Difusión de la luz (*Light scattering*).

Para medir los valores de $[\eta]$, se determinan las viscosidades del disolvente y de soluciones con distinta concentración del polímero. Representando η_{sp}/c frente a c obtenemos una función lineal que por extrapolación a $c \rightarrow 0$ nos permite obtener $[\eta]$, figura 4.37.

En realidad la dependencia de η_{sp}/c respecto de c sólo sigue un comportamiento lineal para concentraciones bajas del polímero. Para concentraciones mayores se observa un comportamiento más complejo que puede expresarse en forma de un desarrollo del virial (figura 4.38):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = a_1 + a_2c + a_3c^2 + \dots \quad (4.9)$$

donde $a_1 = [\eta]$

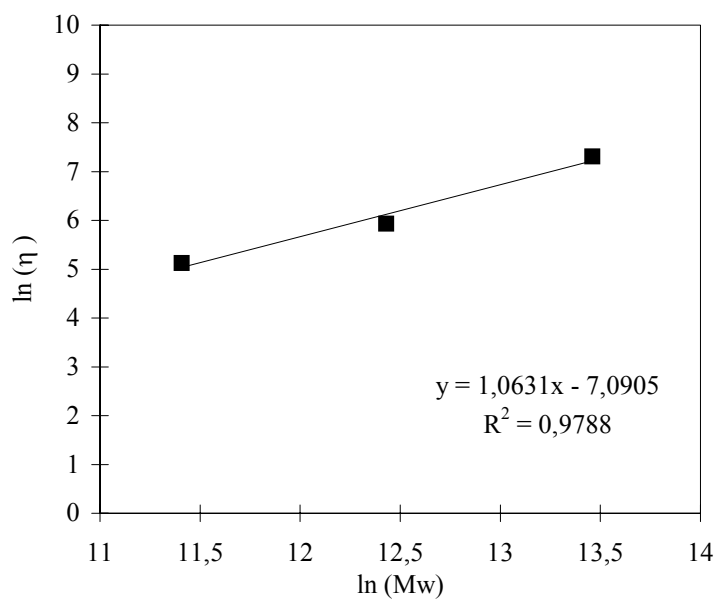


Figura 4.36. Representación doble logarítmica de Mark-Howink (viscosidad intrínseca frente a peso molecular) para disoluciones de CMC comerciales de pesos moleculares de 90000, 250000 y 700000 en NaCl 0.1M a 25°C.

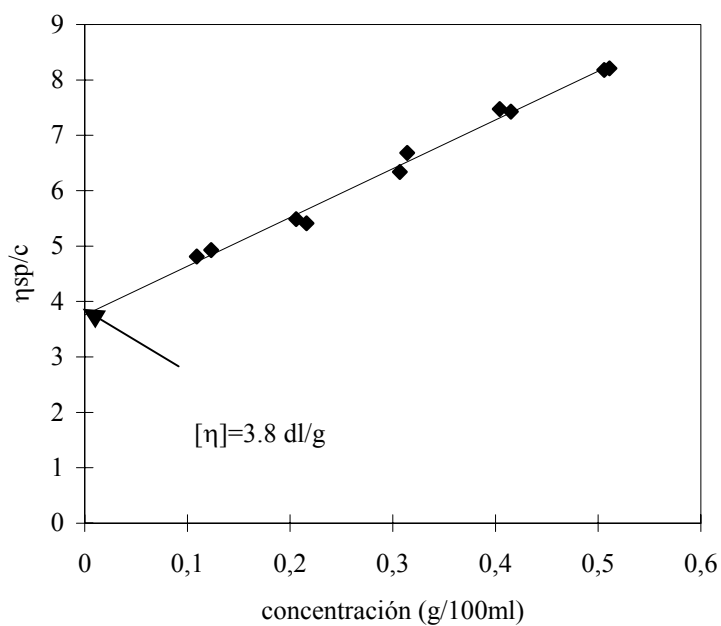


Figura 4.37. Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC comercial (M_w 250000) en NaCl 0.1M a 25°C.

En general, si las concentraciones no son muy elevadas esta dependencia puede describirse correctamente considerando sólo los dos primeros términos del desarrollo (figura 4.37).

En la tabla 4.20, se presentan los resultados experimentales de viscosidad intrínseca de las muestras de CMC comerciales, obtenidos siguiendo el método de la figura 4.37.

Tabla 4.20. Viscosidad intrínseca de muestras de CMC comerciales de diferentes pesos moleculares.

M_w CMC comercial	DS	$[\eta]$ (mL/g)
90000	0.7	169
25000	0.9	380
700000	0.7	1495

La expresión de MHS obtenida a partir de los datos experimentales de la tabla XIV para las CMC comerciales es:

$$[\eta] = 8.32 \cdot 10^{-4} M_w^{1.06} \quad (4.10)$$

Donde $K = 8.32 \cdot 10^{-4}$ mL/g y $a = 1.06$, esta expresión es válida para muestras que tengan DS entre 0.7 y 0.9.

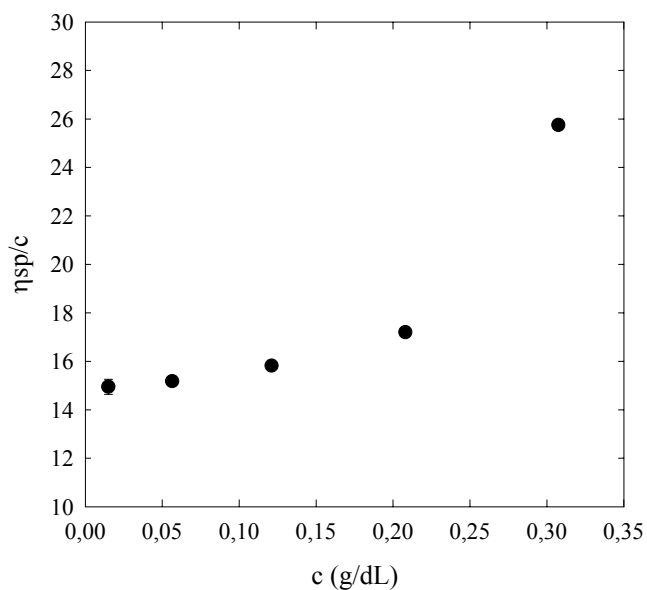


Figura 4.38. Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC comercial (M_w 700000) en NaCl 0.1M a 25°C.

En la tabla 4.21 se presentan los valores de viscosidad intrínseca para cada CMC obtenida a partir pastas blanqueadas de los tres materiales lignocelulósicos y el peso molecular viscoso promedio calculado a partir de la ec. 4.10.

A pesar de ser una aproximación empírica, la ec. 4.10 nos proporciona un buen acercamiento en el cálculo de M_w . Como se puede observar, los valores de M_v obtenidos se encuentran en un rango entre 383000 y 219000, que equivaldría a pesos moleculares o viscosidades comerciales medias. Es importante resaltar que la viscosidad intrínseca de las CMCs sintetizadas a partir de pastas de pino disminuye a medida que la temperatura a la cual se hizo la cocción aumenta. Es decir, la $[\eta]$ para la CMC-B a 180°C es mayor que la de la CMC-B a 205°C en pino y chopo. Este comportamiento concuerda con la disminución en la viscosidad intrínseca de las pastas de partida (fig. 4.5) y la relación esfuerzo/velocidad de deformación de las CMCs (fig. 4.33 y 4.34) al aumentar la temperatura a la cual fue hecha la cocción.

Comparando los valores de M_v de CMC a partir de paja con los obtenidos a partir de pino y chopo, podemos observar que los de paja son los más grandes, sin embargo el rango de M_w se encuentra alrededor de 350000, peso molecular considerado como medio en las CMCs comerciales.

Tabla 4.21. Viscosidad intrínseca $[\eta]$ y aproximación al peso molecular viscoso (M_w) de CMC a partir de pastas de pino, chopo y paja de trigo.

Muestra	$[\eta]$ (mL/g)	M_v
<i>PINO</i>		
<u>CMC-B</u>		
1 (170°C)	585	316000
2 (180°C)	500	272000
3 (190°C)	474	250000
4 (200°C)	406	224000
5 (205°C)	396	219000
<i>CHOPO</i>		
<u>CMC-B</u>		
1 (170°C)	703	375000
2 (180°C)	692	370000
3 (190°C)	685	366000
4 (200°C)	671	350000
<i>PAJA</i>		
<u>CMC-B</u>		
1 (150°C)	719	383000
2 (160°C)	705	376000
3 (170°C)	696	372000
4 (180°C)	651	350000

Es importante mencionar que si se desearan obtener M_w muy altos (alrededor de 700000), se tendría que sintetizar CMC a partir de linters de algodón, de esta manera la celulosa de partida no estaría degradada por los procesos de delignificación y blanqueo.

Recopilación de resultados

A continuación, se presenta una recopilación de los resultados más relevantes obtenidos de la caracterización de carboximetilcelulosa a partir materiales residuales de pino, chopo y paja de trigo, así como de CMCs comerciales (tabla 4.22).

Tabla 4.22. Recopilación de resultados.

Muestra	DS	$[\eta]$ mL/g	M_v	posible aplicación ^a
<u>Pino CMC-B</u>				
1 (170°C)	0.74	585	316000	
2 (180°C)	0.76	500	272000	industria papelera
3 (190°C)	0.75	474	260000	industria textil
4 (200°C)	0.75	406	224000	
5 (205°C)	0.75	396	219000	
<u>Chopo CMC-B</u>				
1 (170°C)	0.82	703	375000	
2 (180°C)	0.82	692	370000	fertilizantes
3 (190°C)	0.83	685	366000	detergentes
4 (200°C)	0.81	671	360000	pinturas
5 (205°C)	0.81	623	335000	
<u>Paja CMC-B</u>				
1 (150°C)	0.89	719	383000	alimentos
2 (160°C)	0.88	705	376000	cosméticos
3 (170°C)	0.89	696	372000	usos quirúrgicos
4 (180°C)	0.90	651	350000	
<u>CMC comerciales</u>				
1	0.7	169	90000	
2	0.9	331	250000	alimentos
3	0.7	1495	700000	lodos de perforación

^a Tomando como base el DS de la CMC.

Haciendo un análisis estadístico de varianza de dos factores (temperatura y DS) con una probabilidad de 99.5% ($\alpha=0.005$) de los resultados de la tabla anterior, se encontró que el valor de grado de sustitución (DS) de las CMCs de las diferentes especies, depende únicamente de la morfología del material lignocelulósico, por lo tanto este valor no se ve afectado por la temperatura a la cual se efectuó la cocción.

La mayor parte de los productos que se comercializan tienen un DS que se sitúa entre 0.65 y 0.85. Para este trabajo se han obtenido CMCs con DS que abarcan la mayoría de las aplicaciones industriales más importantes.

3.2 Carboximetilcelulosa a partir de pastas de plantas anuales

Síntesis de CMC

A partir de los buenos resultados obtenidos con las muestras de CMC de paja de trigo, se decidió profundizar el estudio de la síntesis de CMC a partir de plantas anuales. Las muestras de carboximetilcelulosa, se sintetizaron en una y dos etapas. Las pastas fueron obtenidas por cocciones convencionales (pastas comerciales) y mediante el proceso IRSP con explosión con vapor a partir de diferentes materiales: abacá (ABE), sisal (CSB), lino (LB), yute (JB) *Miscanthus sinensis* (MI), pastas de *Miscanthus sinensis* blanqueados mediante un tratamiento enzimático (MIX), bagazo de caña (BC) y henequén (H) (Barba, C. *et al.*, 2002 a y b)

El método usado para preparar la CMC fue adaptado del método a escala industrial Druvacell® y el método descrito por Browning (1967a) para linters de algodón. Después de la primera reacción de síntesis, todas las muestras de CMC se sometieron a una segunda reacción a una segunda reacción para incrementar el grado de sustitución (DS), mejorando la eterificación de las fibras que no pudieron reaccionar bien durante la primera reacción. La segunda eterificación se llevó a cabo siguiendo el mismo método descrito anteriormente a las mismas condiciones de operación y usando las mismas cantidades de reactivos.

Caracterización de CMC de pastas comerciales

Grado de sustitución, pureza y distribución de peso molecular

Las muestras de CMC hechas a partir de pastas blanqueadas de abacá, yute, sisal, lino, *Miscanthus sinensis*, bagazo de caña y henequén fueron analizadas para determinar su pureza y grado de sustitución. La tabla 4.23 muestra el grado de sustitución (DS) después de una y dos eterificaciones. Después de la primera reacción, las muestras de CMC de abacá, sisal, yute y lino presentaban DS cercanos a 1, mientras que después de la segunda eterificación, las muestras de CMC mostraban valores de DS cercanos a 2. Las muestras de CMC de *Miscanthus sinensis* y bagazo de caña presentaban un DS de alrededor de 0.75 y 1.45 después de una y dos eterificaciones respectivamente. El valor más bajo de DS fue obtenido para las muestras de CMC de *Miscanthus sinensis* y éste se puede deber a la presencia de hemicelulosas las cuales pueden interferir en la reacción consumiendo una gran cantidad de reactivos. Además, las pastas de *Miscanthus* presentaban una accesibilidad para reaccionar muy baja, a pesar del bajo grado de cristalinidad de la celulosa de partida. Por lo tanto, la modificación química de la celulosa del *Miscanthus*, no está directamente relacionado con el grado de cristalinidad, de ahí que la accesibilidad de la celulosa juegue el papel determinante en la reacción de carboximetilación.

El porcentaje de pureza se obtuvo después de lavar el producto final varias veces con etanol (80% v/v) y metanol absoluto, eliminando las impurezas o subproductos (NaCl y glicolato de sodio). La pureza de las muestras de CMC era mayor que 99.2% en todos los casos, superando el valor requerido para CMC de grado comercial (98%).

Tabla 4.23. Grado de sustitución de muestras de CMC, porcentaje de pureza, peso molecular promedio

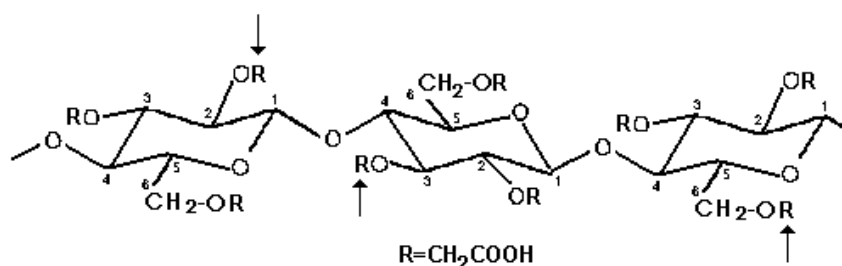
Muestra ^a	DS	DS RMN H ⁺	Pureza (%)	Mw (g/mol)
abaca-1 (ABE1)	0.95	0.93	99.3	328700
abaca-2 (ABE2)	2.40	2.12	99.6	277900
sisal-1 (CSB1)	0.93	0.91	99.4	---
sisal-2 (CSB2)	2.25	2.06	99.6	235000
yute-1 (JB1)	1.04	0.98	99.5	---
yute-2 (JB2)	2.30	2.19	99.6	169100
lino-1 (LB1)	0.92	0.90	99.4	---
lino-2 (LB2)	2.00	1.95	99.5	150900
<i>Miscanthus</i> -1 (MI1)	0.73	0.71	99.2	---
<i>Miscanthus</i> -2 (MI2)	1.45	1.41	99.5	244500
<i>Miscanthus</i> enzima-1 (MIX1)	0.75	0.69	99.3	---
<i>Miscanthus</i> enzima-2 (MIX2)	1.43	1.38	99.5	232700
Bagazo de caña-1 (BC1)	0.81	---	99.2	---
Henequén-1 (H1)	1.05	---	99.5	---

^a Después y dos esterificaciones

El DS de las muestras de CMC también se determinó mediante RMN de protones en muestras hidrolizadas con ácido sulfúrico. La glucosa sustituida (figura 4.39) se obtuvo hidrolizando la CMC a 90°C en una solución de ácido sulfúrico. Los espectros de H⁺ RMN de diferentes muestras de CMC obtenidas son similares a la figura 4.40. La anchura de los espectros fue aproximadamente 5ppm donde los picos dobles y triples entre 3.0 y 4.0ppm se deben a los protones en la posición C₁ en una AGU. Los picos dobles (A y B) localizados en el campo bajo son causados por protones de α -glucosa. Los protones de β -glucosa causan el pico triple (C) localizado en el alto campo. El pico A es formado debido a la presencia de grupos carboximetil en la posición C₂. El pico B indica el grupo hidroxilo unido a la posición C₂ que no ha sido sustituido y que se puede verificar por el incremento en A cuando el DS aumenta. El valor de la integral de A+B+C corresponde al protón de la posición C₁. El pico característico entre 0 y 2.4ppm es causado por los protones en la posición C₂ y C₆ (K), a cuya curva integral corresponden teóricamente 6 protones (Barba, C. *et al.*, 2002c).

Los picos entre 2.5 y 3.0ppm (D,E,F y M) son causados por las sustituciones en las posiciones C₃, α C₂, β C₂ y C₆. La distribución de los grupos carboximetil en las posiciones C₂, C₃ y C₆ corresponden a la relación de los valores integrales de los picos característicos (α C₂+ β C₂: C₃: C₆).

La tabla 4.24 muestra la distribución de los sustituyentes de las diferentes muestras de CMC. Esta tabla indica que la posibilidad de sustituir un grupo hidroxilo de por un grupo carboximetil es mayor en la posición C₆ es, la segunda posibilidad mayor se encuentra en la



posición C₂ y finalmente hay menos posibilidad en la posición C₃. De acuerdo con Cheng, *et al.*, (1996), la razón de esta distribución puede ser causada porque el grupo hidroxilo unido a la posición C₆ es un alcohol primario, el cual tiene menos efecto estérico y es más fácilmente sustituido que un alcohol secundario en la posición C₂ y C₃ (figura 4.39).

Figura 4. 39. Configuración estéreo-química de una sección de celulosa. Las tres diferentes posiciones de la sustitución de grupos OH por CH₂COOH se indican con las flechas

Tabla 4.24. Distribución de los sustituyentes C₂, C₃ y C₆ en una unidad anhidro glucosa (AGU)

Muestra ^a	DS	Contenido en sustituyentes			Distribución en sustituyentes			Relación		
		C ₂	C ₃	C ₆	C ₂	C ₃	C ₆	C ₂ :	C ₃ :	C ₆ :
ABE1	0.93	0.333	0.181	0.484	0.309	0.169	0.451	1.83:	1:	2.66
ABE2	2.12	0.201	0.150	0.647	0.426	0.318	1.371	1.34:	1:	4.31
CSB1	0.91	0.276	0.170	0.553	0.251	0.154	0.503	1.62:	1:	3.26
CSB2	2.06	0.174	0.104	0.721	0.358	0.214	1.485	1.67	1:	6.93
JB1	0.98	0.307	0.128	0.564	0.300	0.125	0.552	2.40:	1:	4.41
JB2	2.19	0.263	0.111	0.625	0.575	0.243	1.368	2.36:	1:	5.62
LB1	0.90	0.245	0.175	0.578	0.220	0.157	0.520	1.40:	1:	2.36
LB2	1.95	0.170	0.159	0.670	0.331	0.310	1.306	1.06:	1:	4.21
MI1	0.71	0.372	0.192	0.436	0.264	0.136	0.309	1.94:	1:	2.27
MI2	1.41	0.271	0.165	0.564	0.382	0.232	0.795	1.64	1:	3.42
MIX1	0.69	0.346	0.168	0.486	0.238	0.115	0.335	2.06:	1:	2.91
MIX2	1.38	0.245	0.132	0.623	0.338	0.1821	0.859	1.85:	1:	4.72

^a Después de una y dos eterificaciones

El grado de sustitución fue calculado mediante la siguiente expresión:

$$DS = \frac{J_{D+E+F+M/2}}{J_{A+B+C}} \quad (4.11)$$

donde $J_A, B, C, D, E, F,$ y M son los valores integrales de los picos característicos descritos anteriormente.

Se encontró que el DS está influenciado por el sustrato de partida, ya que las condiciones y cantidad de reactivos en la reacción de carboximetilación fue siempre la misma. Comparando que las muestras de CMC después de uno y dos tratamientos de eterificación, se puede observar que la distribución y la relación entre sustituyentes decrecen en C_2 en las muestras de CMC después de dos eterificaciones, mientras la relación en C_6 se incrementa. La posición C_6 de todas las muestras siempre se favoreció mas con la presencia de grupos carboximetil.

Los valores de DS obtenidos conductimetricamente son ligeramente mas altos que los obtenidos mediante análisis H^+ RMN. Esta diferencia puede deberse a la influencia del peso de la muestra o a las impurezas (como NaCl) contenidas, pero en general los resultados de ambos métodos concuerdan satisfactoriamente.

El peso molecular promedio se obtuvo mediante un detector *light scattering* en línea con un equipo de cromatografía de permeación de gel (GPC) se presentan en la tabla 4.23. Los valores de peso molecular varían entre 1.5×10^5 to 2.8×10^5 los cuales corresponden a CMC comercial de viscosidad media. Solo las muestras de CMC después de una segunda eterificación fueron analizadas debido a la presencia de partículas grandes como fibras y agregados que dificultaban la filtración de las muestras eterificadas en una sola etapa.

En muchas ocasiones, el peso molecular medio es insuficiente para describir las propiedades de un polímero y se requiere información más completa como la distribución de estos pesos moleculares. La distribución de pesos moleculares se presenta en las gráficas 4.41 y 4.42. Los cromatogramas proporcionan la fracción de peso en función del volumen de elución y la masa molar en el máximo de los picos característicos. La figura 4.41 muestra un conjunto de 3 curvas de distribución de pesos moleculares de muestras de CMC de abacá, lino y yute, caracterizadas por un peso molecular de 3.34×10^5 , 1.47×10^5 y 1.4×10^5 respectivamente en el máximo de la distribución. La figura 4.42 muestra un conjunto de 3 curvas caracterizadas por dos picos. El pico más alto corresponde a la distribución de peso molecular de la muestra de CMC mientras que el segundo pico puede deberse a la presencia de hemicelulosas o componentes de menor peso molecular. Los valores de peso molecular de los picos menores varían entre 5×10^4 , 3×10^4 y 1×10^5 para muestras de CMC de MI2, MIX2 y CSB2 respectivamente..

A partir de estas distribuciones de curvas asociada a la determinación del radio de giro (Rg) mediante el detector *light scattering*, se logró obtener una relación entre el radio de giro Rg y el peso molecular. A partir de la línea recta en una gráfica log-log se puede obtener:

$$Rg(nm) = K M^\alpha \quad (4.12)$$

en la cual $K= 5.54 \times 10^{-2}$ y $\alpha= 0.54$ para el disolvente 0.1M NaNO₃. Estos parámetros indican una buena solubilidad de polímeros y un carácter semirígido con longitud del monómero (*persistence length*) moderada, (Brugnerotto, J. *et al.*, 2000).

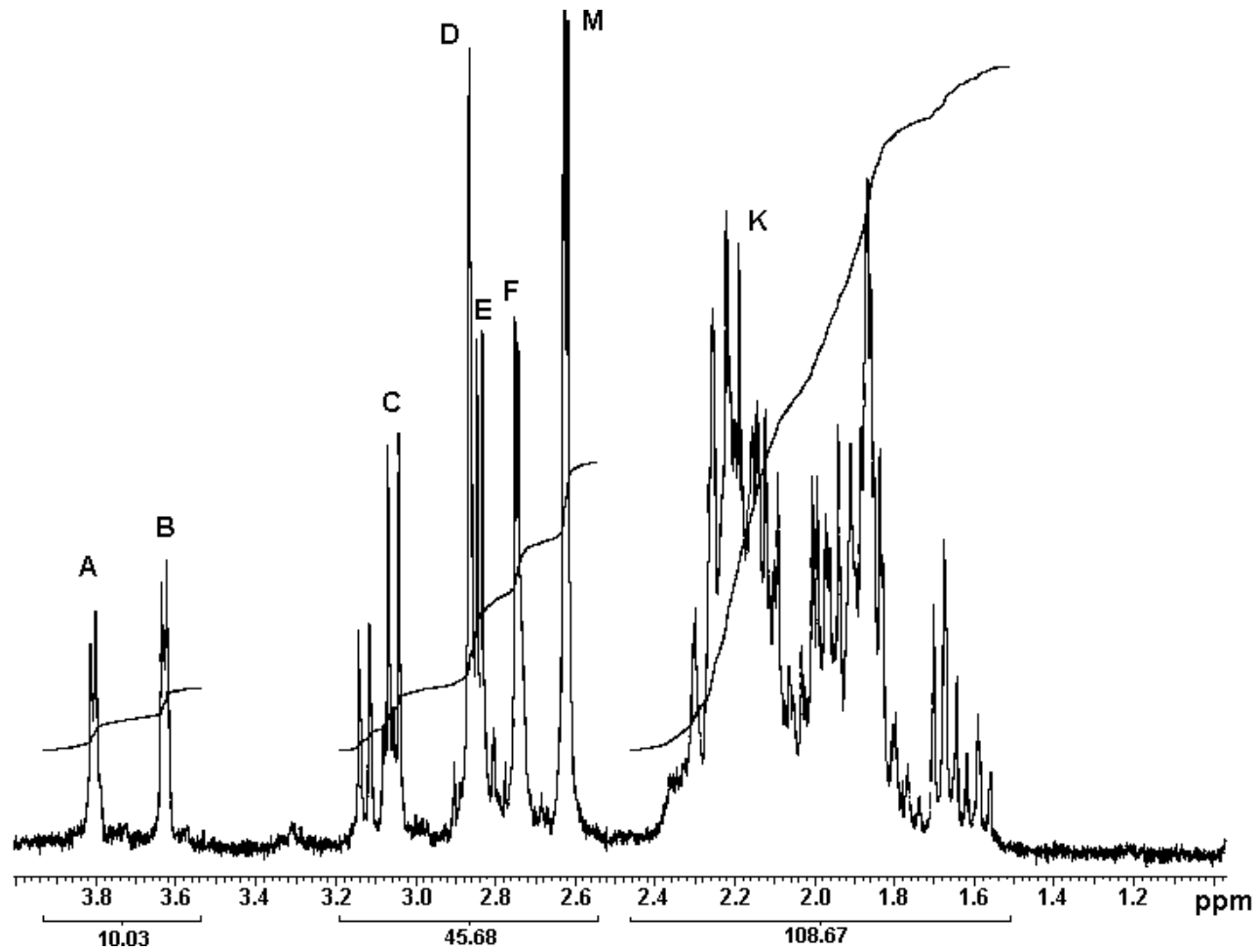


Figura 4.40. Espectro H NMR de una muestra de CMC sample con DS=0.9

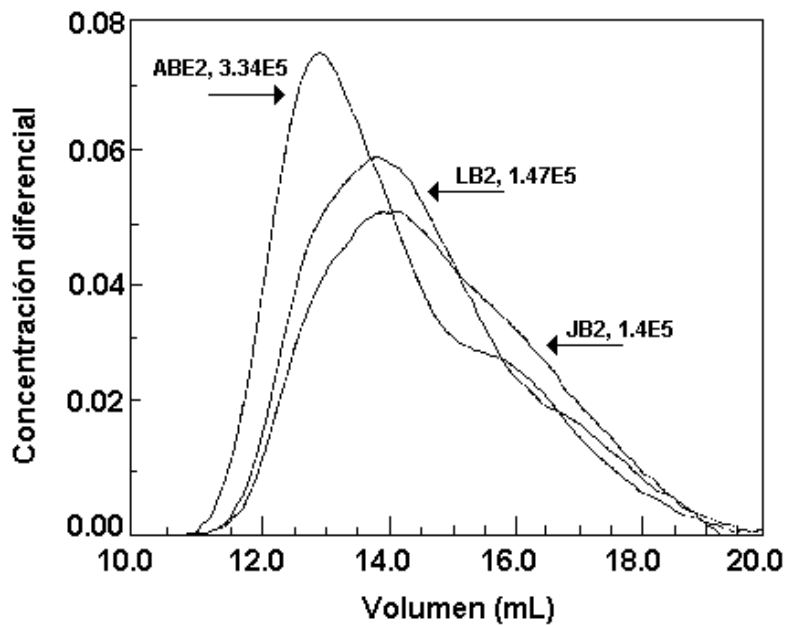


Figura 4.41. Distribución del peso molecular de muestras de CMC de abacá, lino y yute.

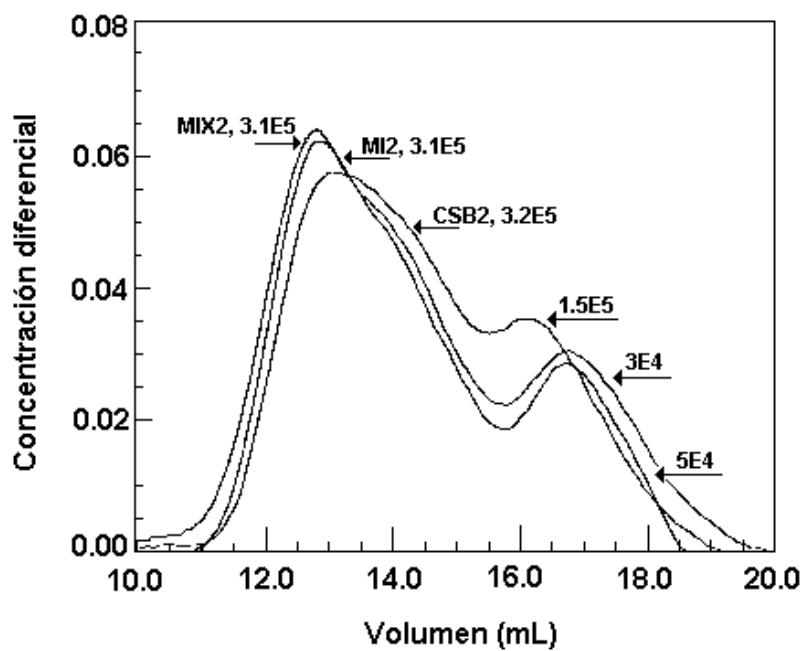


Figura 4.42 Distribución del peso molecular de muestras de CMC de *Miscanthus sinensis*, *Miscanthus sinensis* blanqueado con enzimas y sisal.

Observaciones en el microscopio y microfiltración

En algunas disoluciones de CMC se hicieron observaciones microscópicas que nos permitieron demostrar que después de dos eterificaciones sucesivas, la solución es clara sin la presencia de partículas grandes sin reaccionar. Por el contrario, después de una reacción, se encontró una gran cantidad de material insoluble que aparecía en las fotos con o sin birefringencia. Las micrografías fueron tomadas con 3 objetivos: x2.5, x10 y x40.

Especialmente la muestra de CMC hecha a partir de pasta blanqueada con enzimas (MIX) muestra una gran heterogeneidad, estos resultados se pueden observar en las figuras 4.43, 4.44 y 4.45 y se pueden relacionar con la baja viscosidad que presentan las pastas (tabla 4.25). Estas figuras muestran diferentes acercamientos de fibras o partículas que no reaccionaron y que por lo tanto no son solubles en agua. En este tipo de observaciones, una muestra de CMC 100% soluble en agua aparecería como una fotografía completamente oscura ya que no habría partículas sin reaccionar que reflejaran la luz. La figura 4.43 muestra un vista general de la muestra de CMC hecha a partir de pasta blanqueada con enzimas de *Miscanthus sinensis*, en la cual se pueden observar una gran cantidad de partículas o fibras que no reaccionaron. Las figuras 4.44 y 4.45 muestran dos acercamientos de fibras que solo reaccionaron en la superficie y parte de la misma aparece hinchada.

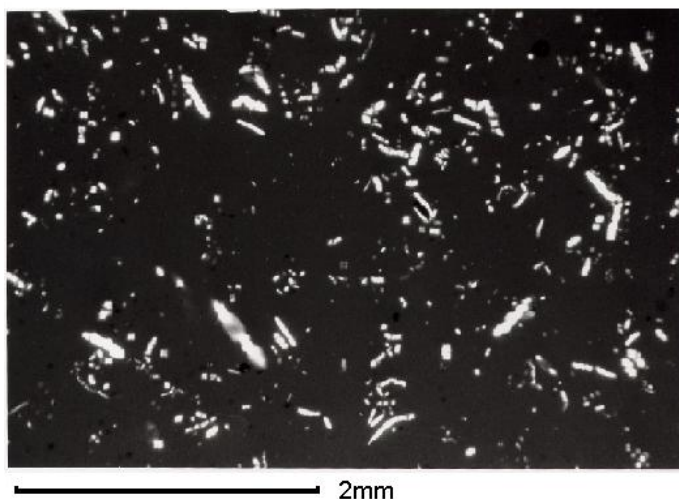
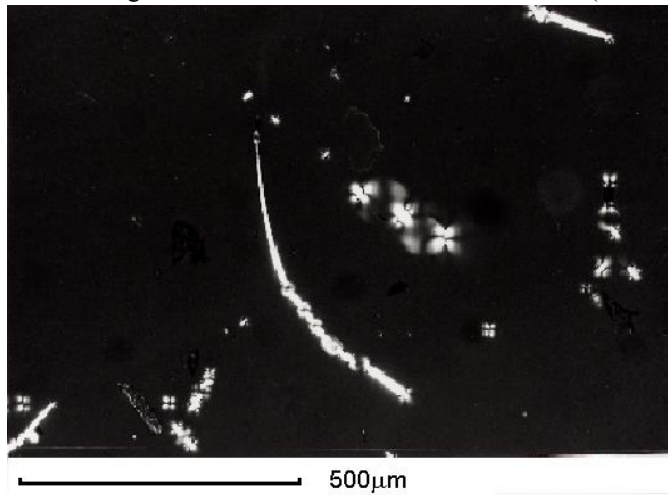


Figura 4.43. Micrografía general de una solución de CMC de *Miscanthus sinensis* (enzima). Concentración 10g/L de CMC en agua.

Las figuras 4.46 y 4.47 muestran micrografías de CMC hechas de pastas blanqueadas de abacá a una concentración de 50g/L de CMC en agua. En estas fotografías se puede apreciar que la CMC de abacá presenta una gran cantidad de partículas insolubles aunque en menor proporción que las encontradas en la muestra de CMC hecha a partir de *Miscanthus sinensis*. Cabe destacar que la muestra analizada de CMC hecha a partir de *Miscanthus sinensis*, tenía una

concentración 5 veces menor que la muestra de CMC hecha a partir de abacá. La figura 4.47 presenta un acercamiento de una partícula insoluble en las que casi no es notoria la reacción en la superficie como en el caso de las fibras de *Miscanthus sinensis* que se podía observar hinchamiento en la superficie.

Figura 4.44. Micrografía de una fibra de *Miscanthus sinensis* (sin reaccionar)



presente en una muestra de 10g/L de CMC en agua.

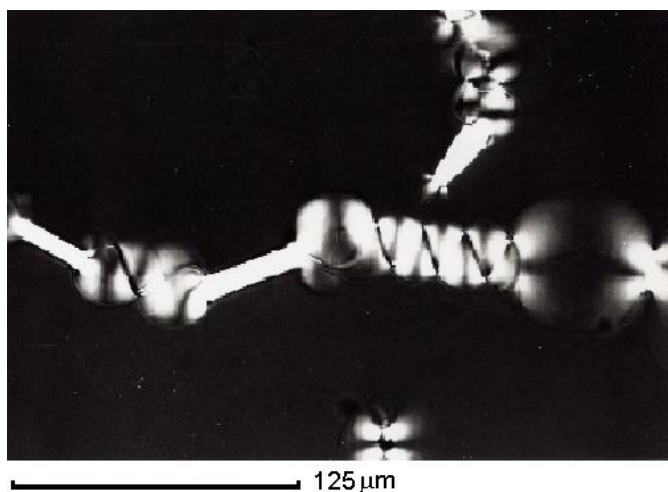


Figura 4.45. Acercamiento de una fibra de *Miscanthus sinensis* sin reaccionar. Reacción en la superficie e hinchamiento de la misma.

Observando que en la mayoría de las muestras de CMC sintetizadas una vez había la presencia de partículas insolubles, se decidió hacer una prueba de filterabilidad a través de membranas calibradas usando filtros de $3\mu\text{m}$ diámetro de poro. Se determinó el material insoluble retenido en el filtro y los resultados se presentan en la tabla 4.25.

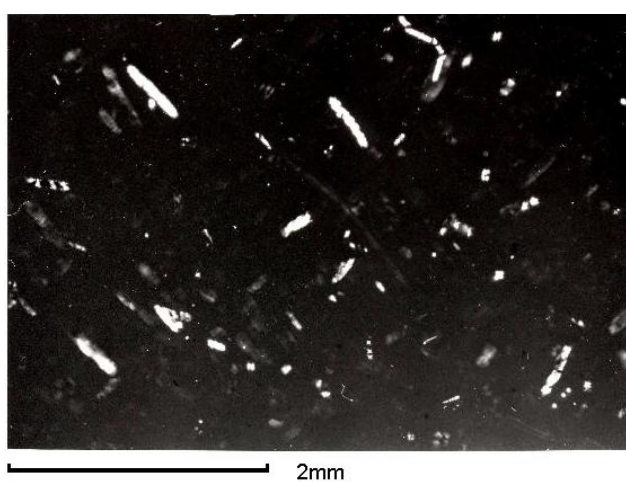


Figura 4.46. Micrografía general de una solución de CMC de abacá. Concentración 50g/L de CMC en agua.

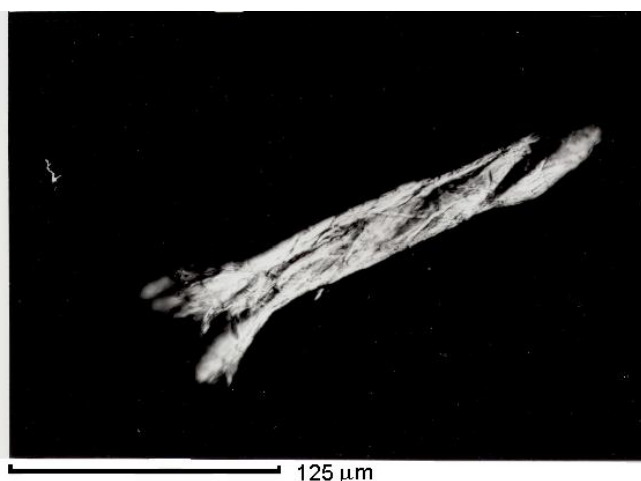


Figura 4.47. Micrografía de una fibra de abacá (sin reaccionar) presente en una muestra de 50g/L de CMC en agua.

Tabla 4.25. Propiedades de filtración y observaciones en el microscopio

muestra CMC	% insoluble	observación microscopio	% soluble GPC
ABE1	0.46	++	---
ABE2	0.13	+	77
CSB1	0.74	++	---
CSB2	0.20	+	77.1
LB1	0.54	+	---
LB2	0.23	+	69.7
JB1	0.66	++	---
JB2	0.25	+	66
MI1	5.62	+++	---
MI2	0.23	+	70.4
MIX1	5.45	+++	---
MIX2	0.21	+	82

+ solución clara, ++ birefringencia y partículas amorfas, +++ partículas grandes (birefringencia)

En la tabla anterior se puede observar la diferencia en el contenido de partículas insolubles después de una y dos reacciones de eterificación. En el caso de ambas CMC de *Miscanthus sinensis*, la disminución de material insoluble es muy marcada después de la segunda reacción en la que se eterifican la mayor parte de las fibras que no reaccionaron durante la primera reacción.

Comportamiento reológico de las soluciones de CMC

Como se mencionó en el capítulo de Revisión bibliográfica, la CMC tiene una gran variedad de aplicaciones, sin embargo cada uno de estos campos de aplicación es muy complejo para poder proponer una sola correlación directa con información de la molécula que nos sirva para todos los campos de aplicación. Las investigaciones reológicas nos permiten determinar directa y cuantitativamente algunas propiedades del material, además de determinar el papel que tienen la concentración del polímero, el peso molecular y el grado de sustitución.

Mediciones de viscosidad de flujo

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ determinada en el régimen Newtoniano (figura 4.48 y 4.49) y la constante de Huggins k' se muestran en la tabla 4.26. Los valores de la constante k' de Huggins, varían entre 0.34 y 0.78, ligeramente por arriba y debajo del rango de valores establecidos (0.4-0.6) para un polímero disuelto en un buen disolvente. En el caso de las muestras de CMC de *Miscanthus sinensis* y bagazo de caña, no fue posible obtener la constante k' debido a la gran cantidad de partículas insolubles que contenía la muestra.

Excepto por las CMC a partir de *Miscanthus sinensis*, el resto de las CMC tienen tendencias similares; la viscosidad es menor para la CMC obtenida a partir de dos

tratamientos sucesivos que la viscosidad obtenida después de un tratamiento de eterificación. Este comportamiento demuestra la degradación del derivado de celulosa durante la segunda etapa de eterificación. Por otro lado, en los dos casos de CMC obtenida a partir de *Miscanthus sinensis*, la viscosidad incrementa después del segundo etapa tratamiento debido al mejoramiento en la eterificación y la solubilidad de las fibras que no han reaccionado durante el primer tratamiento. De hecho el aspecto físico de la muestra cambia de turbio a una solución clara después del segundo tratamiento.

La tabla 4.26 se muestra el peso molecular viscoso medio calculado utilizando la ecuación de Mark Houwink (ec. 4.13) establecida para CMC en 0.1M NaCl a 25°C (Kurata y Tsunashima, 1989):

$$[\eta] = 1.65 \times 10^{-2} M^{0.83} \quad (4.13)$$

donde el parámetro a tiene un valor cercano a 1, típico para los derivados de celulosa y el parámetro K depende de la concentración del disolvente (NaCl) y de la temperatura. Los valores típicos del parámetro K para CMC varían entre 1.0×10^{-4} y 4.3×10^{-2} y la concentración se expresa en g/mL (Kurata y Tsunashima, 1989). En esta misma tabla, se muestran los valores de M_w obtenidos por un equipo GPC equipado con un detector *light scattering*. y los valores de M_v calculados con los parámetros $K=8.32 \times 10^{-4}$ mL/g y $a=0.83$, anteriormente obtenidos para las CMC de pino, chopo y paja de trigo. A pesar de que estos parámetros son parte de una ecuación empírica y que fueron obtenidos con pocos valores experimentales, nos dan una aproximación cercana a los valores de M_w absolutos.

Tabla 4.26. Viscosidad intrínseca, peso molecular medio y constante de Huggins

Muestra ^a	$[\eta]$ (mL/g)	M_v^b	M_v^c	M_w	k'
Abacá-1 (ABE1)	601	323000	337000	328700	0.51
Abacá-2 (ABE2)	410	203300	235000	277900	0.49
Sisal-1 (CSB1)	396	195000	227100	---	0.34
Sisal-2 (CSB2)	357	177900	211400	235000	0.52
Yute-1 (JB1)	311	146000	181000	---	0.71
Yute-2 (JB2)	202	102000	138000	169100	0.78
Lino-1 (LB1)	456	231200	260000	---	0.56
Lino-2 (LB2)	268	121700	157000	150900	0.68
<i>Miscanthus</i> -1 (MI1)	192	81300	114700	---	---
<i>Miscanthus</i> -2 (MI2)	403	211200	242000	244500	0.55
<i>Miscanthus</i> enzima-1 (MIX1)	165	67700	99500	---	---
<i>Miscanthus</i> enzima-2 (MIX2)	451	228100	257000	232700	0.55
Bagazo de caña-1 (BC)	229	100600	135500	---	---
Henequén-1 (H)	585	312400	329000	---	0.51
CMC comercial baja viscosidad	169	69700	101700	90000	0.55
CMC comercial alta viscosidad	1495	970000	795000	700000	0.56

^a Después de una o dos eterificaciones, ^b $K=0.0165$ mL/g y $a=0.83$; ^c $K=8.32 \times 10^{-4}$ mL/g y $a=1.06$

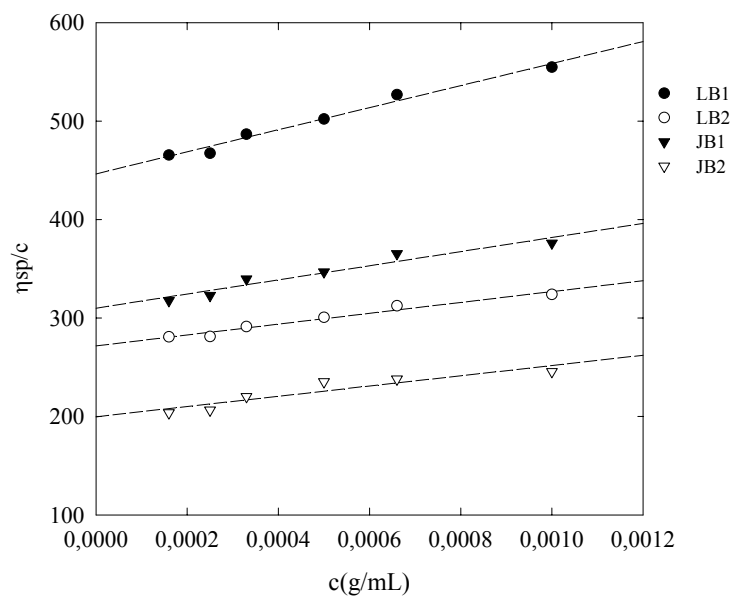


Figura 4.48. Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC de lino y yute en NaCl 0.1M a 25°C

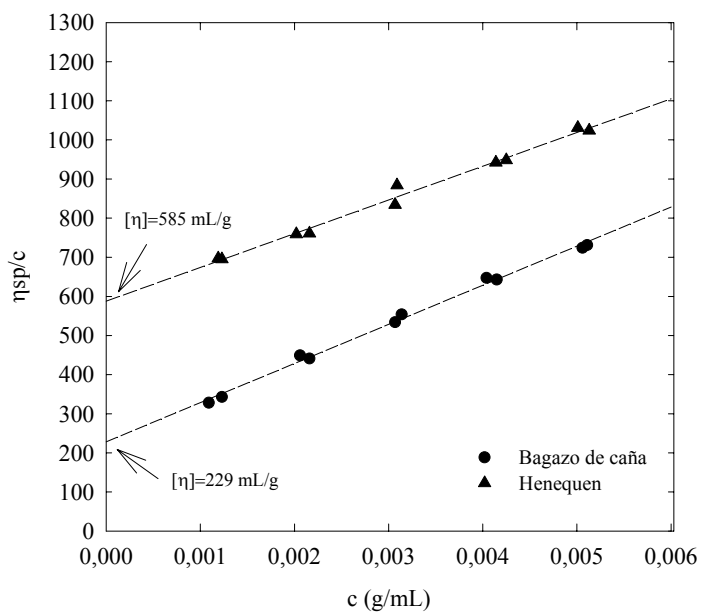


Figura 4.49. Representación gráfica de η_{sp}/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC de bagazo de caña y henequén en NaCl 0.1M a 25°C.

Para cualquier sistema polímero-disolvente, el peso molecular de las macromoléculas disueltas y su concentración son parámetros cruciales que influyen en las propiedades reológicas del mismo. En soluciones de concentraciones moderadas, usadas en la mayoría de las aplicaciones, el solvente afecta cualitativamente la viscosidad y la viscosidad a deformación cero, es decir cuando la muestra no ha sido manipulada, puede describirse en función del parámetro $C[\eta]$ (Morris *et al.*, 1981; Rinaudo, 1990).

Los valores de las viscosidades específicas en el régimen newtoniano en función del parámetro $C[\eta]$ en escala logarítmica se presentan en la figura 4.50. Una única curva se obtiene que corresponde al desarrollo de la siguiente ecuación:

$$\eta_{sp} \gamma \rightarrow 0 = C[\eta] + k'(C[\eta])^2 + B(C[\eta])^n \quad (4.14)$$

Cuando $C[\eta]$ se incrementa, la transición entre los regímenes diluido y semidiluido se caracteriza por una concentración crítica C^* , esta transición es caracterizada por la desviación de la pendiente igual a 1 de la curva cuando los valores de η_{sp} se grafican en función de $C[\eta] + k'(C[\eta])^2$, que caracteriza el régimen diluido. Los valores obtenidos para C^* de muestras de CMC de Abacá y *Miscanthus sinensis* dos veces eterificados se muestran en la tabla 4.27. Estos valores se encuentran alrededor de $C^*[\eta] \sim 0.5$.

Recientemente, se propuso un desarrollo general que permite graficar en log-log $\eta_{sp}C[\eta]$ sin ninguna dificultad para un polímero en un buen solvente, (Cowman, 2000) siguiendo la ecuación 4.15. La gráfica se puede visualizar en la figura 4.50.

$$\eta_{sp} = C[\eta] (1 + k_1(C[\eta]) + k_2(C[\eta])^2 + k_3(C[\eta])^3) \quad (4.15)$$

con $k_1=0.4$; $k_2=k_1^2/2!$; $k_3=k_1^3/3!$

Las viscosidades en la plateau newtoniano y su dependencia en la velocidad de deformación se determinaron en un rango de concentraciones del polímero entre 10 y 100g/L, los resultados más relevantes se muestran en la figura 4.51.

Las figuras se caracterizan por 3 parámetros (Milas, *et al.*, 1990):

- La viscosidad Newtoniana (η_0) es independiente de la velocidad de deformación.
- La velocidad de deformación crítica (γ_c) corresponde al decremento en la viscosidad con γ que corresponde al comportamiento pseudoplástico y está relacionada con el tiempo de relajación del polímero en solución τ_r .
- La pendiente p en la parte derecha de γ_c , en la región donde el logaritmo de la viscosidad varía linealmente con el logaritmo de la velocidad de deformación.

Se hicieron mediciones del valor crítico de la velocidad de deformación (γ_c) mediante la extrapolación del plateau Newtoniano y la variación del log η como función del logaritmo de γ . Sin embargo, para los mismos valores de $C[\eta]$, obtuvimos valores de γ_c menores para la CMC de Abacá que para la CMC de *Miscanthus sinensis*. El

comportamiento pseudoplástico de las soluciones de CMC es causado no solo por el alto peso molecular, además la presencia de agregados puede tener un importante papel en este comportamiento reológico.

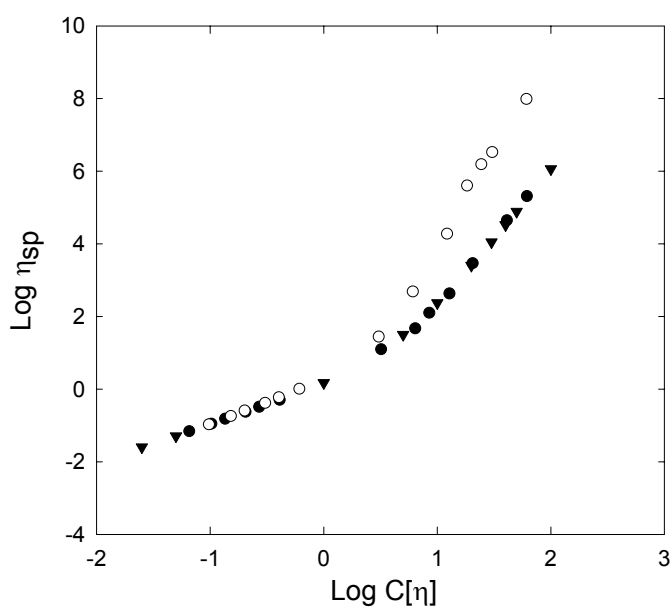


Figura 4.50. Normalización de la viscosidad específica en el dominio Newtoniano, η_{sp} frente al parámetro $C[\eta]$. ● ABE2, ○ ABE1 y ▼ ecuación teórica de Cowman.

Tabla 4.27. Características de las muestras de CMC en soluciones diluidas

Muestra ^a	M_w	C^* [η]	M_v ^b (g/mol)
ABE2	277900	0.53	200700
MIX2	232700	0.51	218000

^a Después de dos eterificaciones, ^b con $K=1.65 \times 10^{-2}$ y $a=0.83$

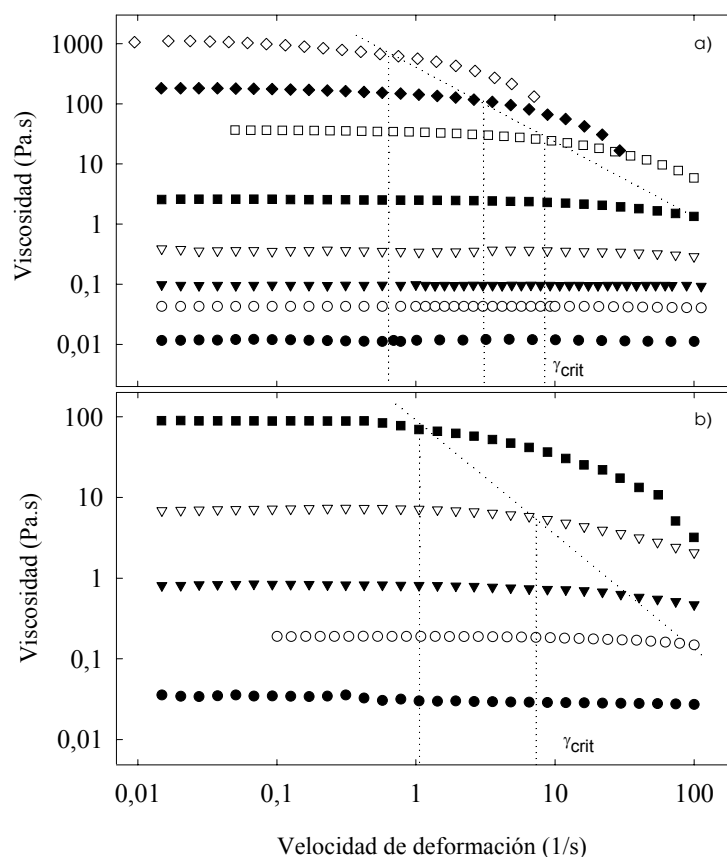


Figura 4.51. Viscosidad en función de la velocidad de deformación a diferentes concentraciones: a) CMC de abacá eterificado dos veces ●7.5, ○15, ▼20, ▽30, ■50, □100, ◆150 y ◇200g/L b) CMC de *Miscanthus sinensis* eterificado dos veces ●10, ○20, ▼30, ▽50, ■100g/L in 0.1M NaCl a 20° C.

Además de la viscosidad en función de la velocidad de deformación, también se analizó el esfuerzo tangencial (Pa) en función de la velocidad de deformación (1/s) para soluciones al 2% en peso de las diferentes muestras de CMC. La tendencia de cada una de las curvas se presenta en la figura 4.52. Estas curvas se ajustaron a un modelo de potencia Ostwal de Waele, cuyos parámetros se muestran en la tabla 4.28.

Comparando las curvas obtenidas para CMC sintetizada a partir de pasta de henequén y la que provienen a partir de bagazo de caña, se aprecia que la CMC de henequén presenta una relación esfuerzo/velocidad de deformación siempre mayor la de bagazo de caña, y por consecuencia es más viscosa. Puede observarse como los valores del parámetro

n, se alejan más del valor de 1 en el caso de la CMC de henequén y por tanto se separan más del comportamiento newtoniano.

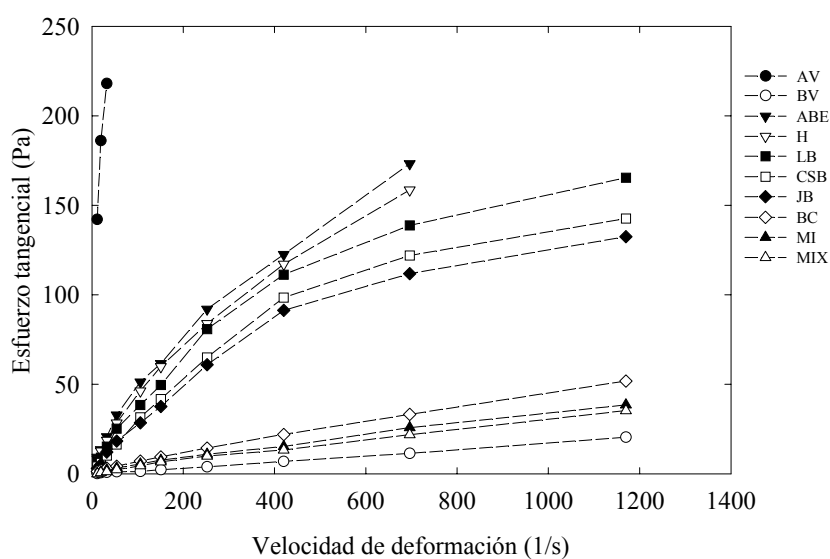


Figura 4.52. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas al 2% de CMC de bagazo de caña y henequén. (Las iniciales AV y BV definen a las CMCs comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente)

Tabla 4.28. Parámetros experimentales del modelo de potencia para las diferentes CMCs sintetizadas a partir plantas anuales

Muestra CMC (2%)	m (Pa s ⁻ⁿ)	n (adimensional)	R
Abacá (ABE1)	1.70	0.71	0.998
Henquén (H1)	1.50	0.72	0.998
Lino (LB1)	1.24	0.73	0.993
Sisal (SB1)	0.61	0.81	0.993
Yute (JB1)	0.55	0.82	0.986
Bagazo de caña (BC1)	0.19	0.78	0.993
<i>Miscanthus</i> (MI1)	0.03	1.02	0.983
<i>Miscanthus</i> enzima (MIX)	0.03	1.02	0.983

Es importante resaltar que la viscosidad de partida de las pastas blanqueadas de ambos materiales era muy similar (alrededor de 800mL/g), por lo que es evidente que a pesar de utilizar el mismo método y condiciones para la preparación del derivado, la accesibilidad de la celulosa de partida es la característica más importante en la síntesis de la CMC de estos materiales.

Mediciones Dinámicas

Los polímeros además de propiedades viscosas también presentan características elásticas. Las propiedades viscoelásticas de los sistemas de polímeros pueden determinarse por mediciones mecánicas oscilatorias las cuales se efectúan a frecuencia variable y a muy bajas amplitudes es decir en la región viscoelástica lineal y puede usarse como un método no destructivo de medición inclusive para analizar superestructuras muy delicadas (Roure, 1997).

La parte elástica del material está descrito por el módulo de conservación G' y las propiedades viscosas por el módulo de pérdida G'' . La G' (módulo elástico o de conservación) está relacionado a la energía almacenada mientras se aplica una fuerza externa que puede ser liberada cuando la fuerza se deja de aplicar; la G'' (módulo viscoso o de pérdida) es proporcional a la energía de disipación en la forma de calor en el material (Dyre, *et al.* 1993).

Para tener un mejor entendimiento de la influencia del peso molecular y de la concentración en la viscoelasticidad de las soluciones de CMC y a partir de aquí ajustar estas propiedades, se hicieron mediciones oscilatorias en varias soluciones de CMC de diferentes pesos moleculares a diferentes concentraciones. Estas mediciones se hicieron en función de la frecuencia en un rango de 0.1 a 100Hz, a una fuerza externa constante y una temperatura de 20°C.

Los resultados se presentan en la figura 4.53. A bajas frecuencias, el módulo de conservación G' es menor que el módulo G'' en todos los casos. Esto significa que la viscosidad es la propiedad dominante de las soluciones de CMC bajo una débil fuerza externa. A medida que la frecuencia se incrementa, el componente elástico se vuelve más importante hasta que las curvas de los módulos eventualmente se interceptan y bajo esta frecuencia característica (f_0), el módulo de conservación predomina. La tendencia es también reportada por Kulicke, *et al.*, (1996) en varias muestras de CMC de diferentes pesos moleculares que varían entre 4.02×10^5 a 2.09×10^6 (g/mol). Este comportamiento es característico de una solución viscosa.

Los módulos dinámicos (G' y G'') determinados para una muestra de CMC de abacá (derivado una vez) se muestran en la figura 4.54 En esta gráfica se puede apreciar un comportamiento tipo gel ($G' > G''$ en un largo rango de frecuencias) por arriba de una concentración crítica C^{**} . El plateau elástico depende fuertemente de la concentración de la CMC. En esta figura, aparecía la existencia de una concentración crítica que separa el comportamiento de solución del comportamiento de gel a partir de 20g/L

La figura 4.55 presenta una comparación entre los diferentes comportamientos de dos muestras de CMC a la misma concentración (100g/L) derivadas una y dos veces del mismo substrato (abacá). Se puede observar que para la misma concentración, en la CMC de ABE2, el valor de G'' es mayor que el valor de G' hasta que se interceptan a una frecuencia de 13Hz, y sigue la misma tendencia que la figura 4.54. En contraste, para la muestra de CMC de ABE1, $G' > G''$ en todo el rango de frecuencias, presentando un comportamiento de

tipo gel. Este hecho puede ser causado por la presencia de partículas de microgeles que hacen que se incremente el módulo de conservación.

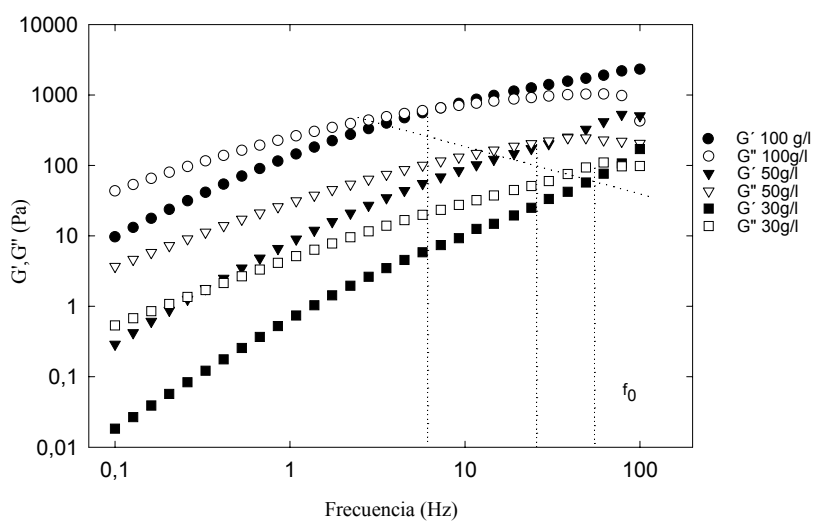


Figura 4.53 Módulos de conservación y pérdida en función de la frecuencia para muestras de CMC de abacá (ABE2) a diferentes concentraciones en 0.1M NaCl a 20°C.

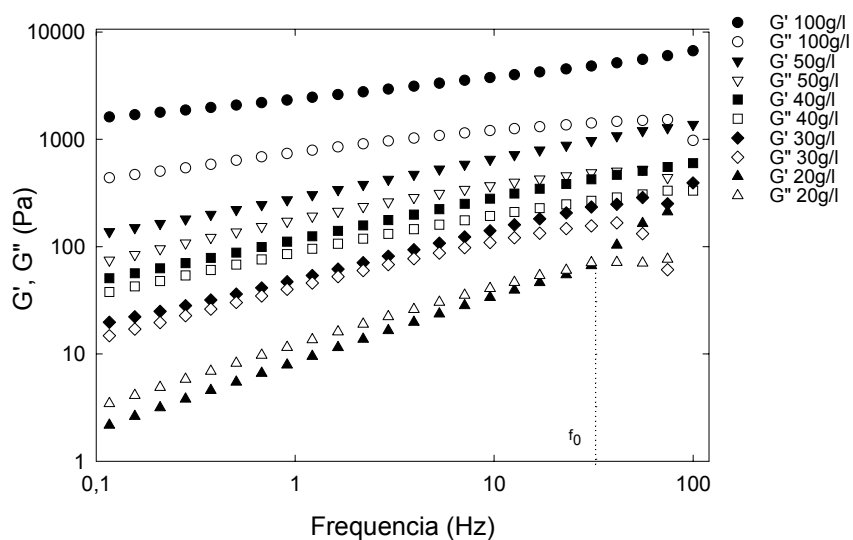


Figura 4.54. Caracterización reológica de una muestra de CMC de abacá (ABE1) (derivada una vez) a diferentes concentraciones ($C=20\text{g/l } G'' > G'$ para $\omega < 25\text{Hz}$; $C > 20\text{g/l } G' > G''$ en todas el rango de ω).

Cuando la temperatura de la muestra de tipo gel se incrementa, la viscosidad decrece ligeramente pero prácticamente permanece la misma en un rango entre 25 y 45°C. En todo el rango de temperatura, G' es mayor que G'' (figura 4.56a) y la relación G'/G'' , representada en la figura 4.56b muestra el carácter elástico de la muestra de CMC domina sobre el viscoso. Este comportamiento es ventajoso si se compara con geles físicos como el *gellan* que se basa en enlaces hidrógeno cuya viscosidad decrece cuando la temperatura aumenta (Rinaudo, *et al.*, 2000). Por el contrario, al incrementar la temperatura en una muestra de abacá dos veces derivada (ABE2) a la misma concentración (50g/L), se ve claramente que la viscosidad decrece drásticamente y el módulo G'' es mayor que el G' durante todo el rango de temperaturas. Consecuentemente, la relación de los módulos G'/G'' siempre es menor que 1 (figura 4.57).

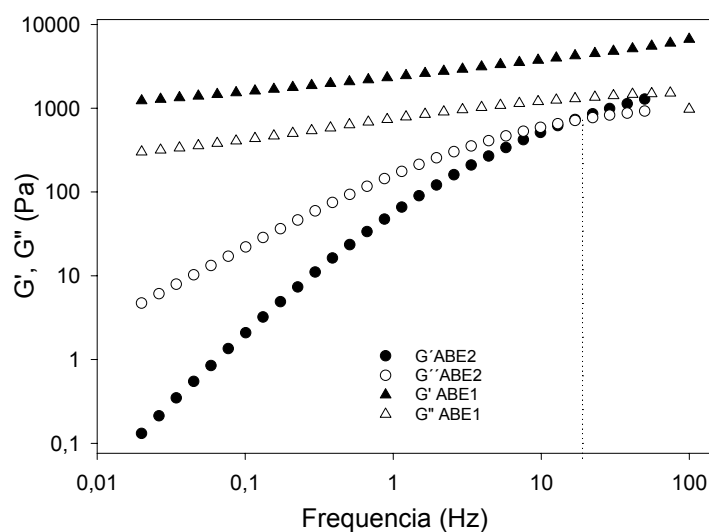


Figure 4.55. Módulos de conservación y pérdida en función de la frecuencia para muestras de CMC de abacá (ABE1 y ABE2) a una concentración de 100g/L en 0.1M NaCl a 20°C

A altas concentraciones del polímero, la viscosidad compleja η^* adopta una dependencia de ley de potencia a altas frecuencias (figura 4.58a). Además, las curvas de $\eta^*(\omega)$ y $\eta(\gamma)$ se pueden sobreponer, este es un comportamiento general observado en los polímeros de cola (Cescutti, *et al.*, 1993). Cuando la concentración del polímero se incrementa, la viscosidad compleja difiere de la viscosidad de flujo, la cual tiende a caer rápidamente, esto puede ser causado por la destrucción de la estructura de la solución debido a una velocidad de deformación excesivamente fuerte en las mediciones (figura 4.58b)

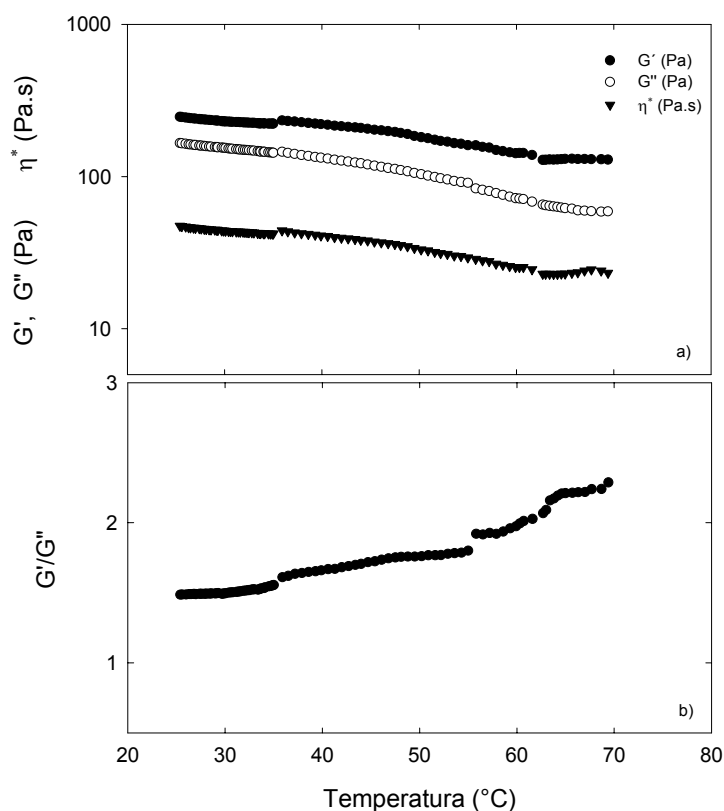


Figura 4.56. Evolución de la temperatura en a) módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y viscosidad compleja η^* y b) relación G'/G'' de una muestra de CMC de abacá (una derivación). Condiciones: $C=50\text{g/l}$; frecuencia=1 Hz.

Las diferentes curvas que muestran el comportamiento reológico de las dos muestras de CMC de abacá se muestran en la figura 4.59a. En la figura 4.59a, el módulo elástico G' se incrementa rápidamente con la concentración del polímero por arriba de los 20g/L para la muestra de abacá después de una eterificación (ABE1). Mientras que la curva obtenida de la muestra de CMC de abacá derivada dos veces se desvía. En la figura 4.59b se muestra el módulo elástico de las dos soluciones de CMC correspondiente a diferentes materiales derivadas dos veces. Aquí se demuestra que las dos muestras de CMC que tienen casi el mismo valor de $[\eta]$, tienen el mismo módulo elástico (además de la misma viscosidad específica) como función de la concentración del polímero.

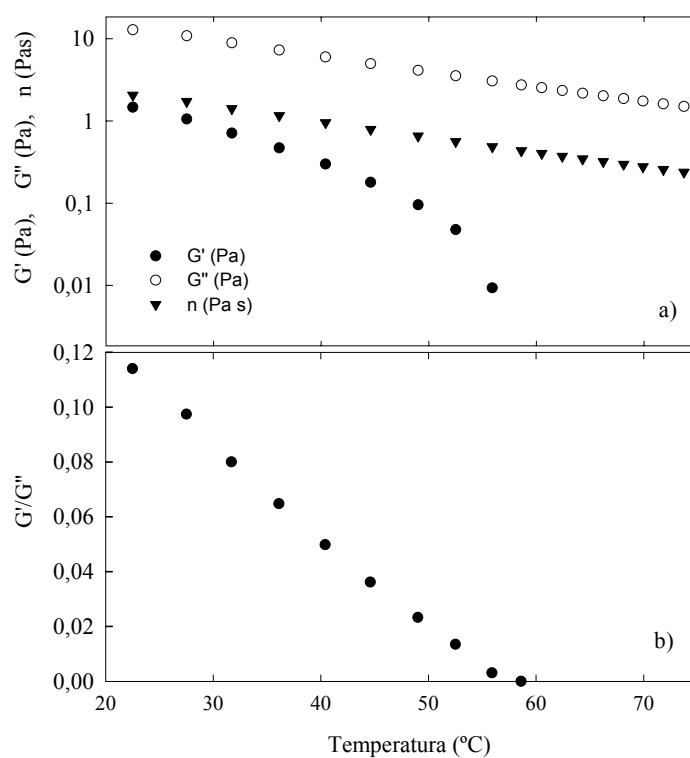


Figura 4.57. Evolución de la temperatura en a) módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') y viscosidad compleja η^* y b) relación G'/G'' de una muestra de CMC de abacá (derivada dos veces). Condiciones: $C=50\text{g/l}$; frecuencia=1 Hz.

De hecho, después de la primera reacción de eterificación, la CMC es heterogénea y tienen un carácter de gel cuando la concentración de la solución es mayor que la concentración crítica de $C^{**}\cong 20\text{g/l}$ correspondiente a la transición de $G'/G''=1$. En todo el rango de concentraciones del polímero (hasta 200g/L) en las que se analizaron las muestras, las muestras derivadas dos veces presentaban un comportamiento viscoelástico (figura 4.60),

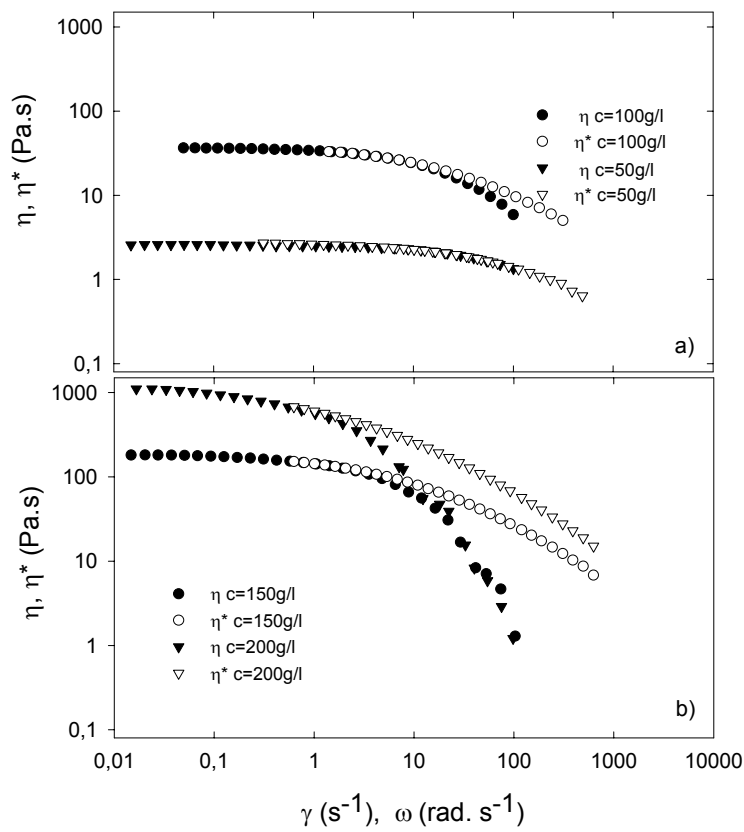


Figura 4.58. Viscosidad y viscosidad compleja η y η^* frente a la velocidad de deformación (γ) y pulsación (ω) para una muestra de abacá dos veces eterificada (ABE2).

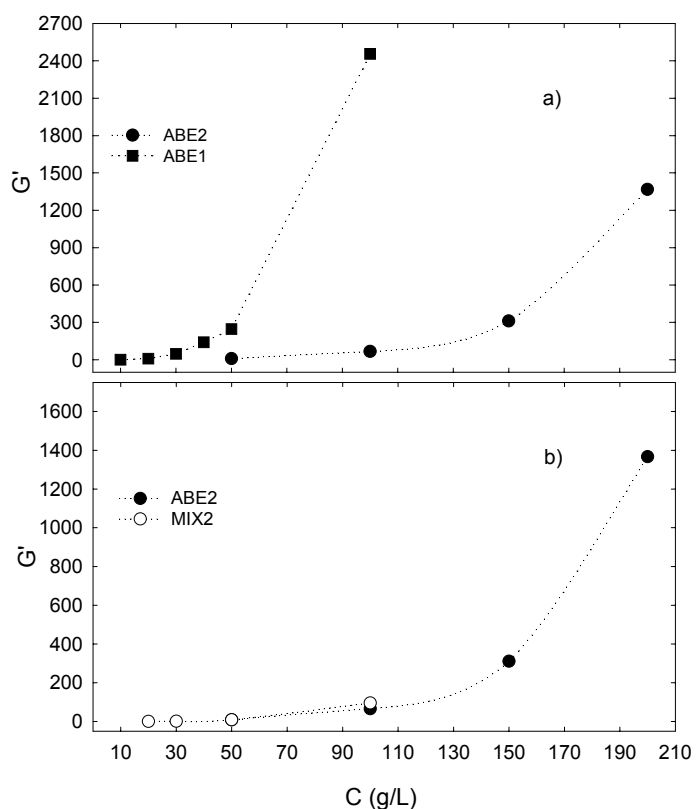


Figura 4.59. Módulo elástico (G') en función de la concentración de a) CMC de ABE1 y b) CMC de ABE2 y MIX2

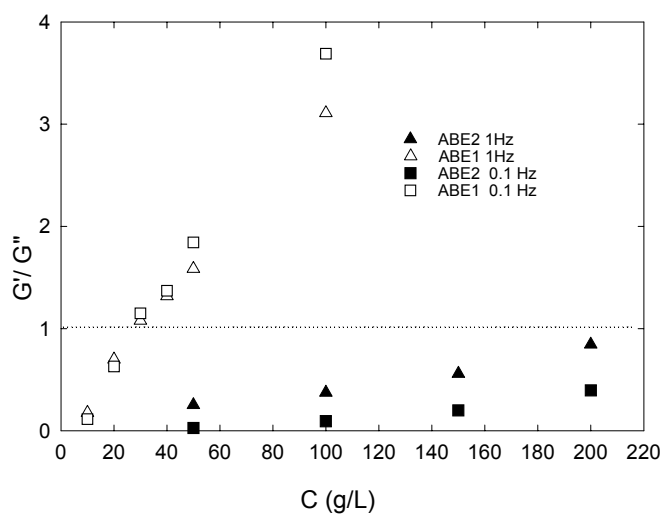


Figura 4.60. Relación entre el módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la concentración de la muestra de CMC de abacá después de una y dos eterificaciones (ABE1 y ABE2).