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 azucares 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** *Pinus insignis*	**Chopo** *Populus sp*	**Paja de trigo** *Triticum aestivum*	**Hierba elefante** *Miscanthus sinensis*	**Bagazo de caña** *Saccharum officinarum*	**Henequén** *Agave fourcroydes*
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 azucares, 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 azucares, 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).

$$H_m = \int_0^{t[h]} \exp\left(47.2 - \frac{17614}{T[K]}\right) dt \qquad (4.1)$$

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 170ºC y 92 min hasta 83.8% a 205ºC 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 170ºC y 92 min a 15.4% a 205ºC y 3 min. El contenido de hemicelulosas decrece desde un valor de 28% hasta alrededor de 7% cuando la cocción rápida se desarrolla entre 190ºC y 205ºC. 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**
Condiciones de operación					
Temperatura (ºC)	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
Composición química					
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:100ºC; 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 170ºC y 92 min hasta un valor de 78.7% de 205ºC 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 170ºC y 92 min hasta un 13% cuando la temperatura se incrementa hasta 205ºC 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
Condiciones de operación					
Temperatura (ºC)	170	180	190	200	205
Tiempo de resid. (min)	92	30	15	6	3
Factor (Hm) (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
Composición química					
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]. Pastas crudas (ml/g)	678	655	592	554	528
Viscosidad intrínseca [η] [d] Pastas blanqueadas (ml/g)	585	567	524	465	427

[a] Condiciones de impregnación: 100ºC; 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 170ºC y 92 min. Después el contenido de celulosa es prácticamente constante, presentando un mayor decrecimiento cuando se alcanza la temperatura de 205ºC (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 150ºC y 60 min hasta 70.7% operando a 180ºC y 2.5 min. Se puede apreciar que el contenido en celulosa inicial en la materia prima de 33.0%, diminuye ligeramente hasta un valor de 31.5% en la pasta obtenida de la cocción a 150ºC y 60 min y a partir de la cual va disminuyendo ligeramente hasta un valor de alrededor de 30% cuando se opera a 180ºC 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
Condiciones de operación				
Temperatura (ºC)	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
Composición química				
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:100ºC; 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} (ºC)	Tiempo a T_{max} (min)	Reactivos	Rendimiento (BWS%)	Número kappa	Factor H_m (h)[b]
Jiang *et al*., 1989	150	30	16%NaOH y 0.5% AQ	50.1	18.0 [a]	170
Ben *et al*., 1989	160	40	13% NaOH y 40% Na_2S	50.8	32.0 [a]	500
Ben *et al*., 1989	170	40	13% NaOH y 70% Na_2S	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 *et al*., 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

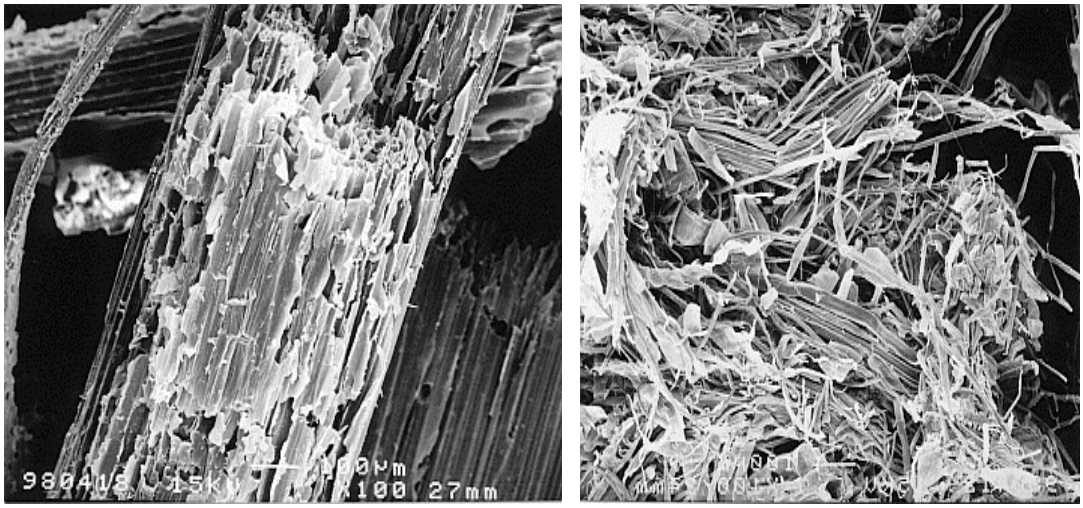
[a] Calculado a partir de la lignina residual (número de kappa=%lignina residual/0.15)
[b] Calculado según la ecuación 4.1

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 150ºC y 60 min hasta un valor de 25% a 180ºC 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 170ºC 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 180ºC 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.



a) b)

Figura 4.1 Micrografía de paja de trigo a) material original (x100) y b) material cocido a 180ºC y 2.5 min. (x100)

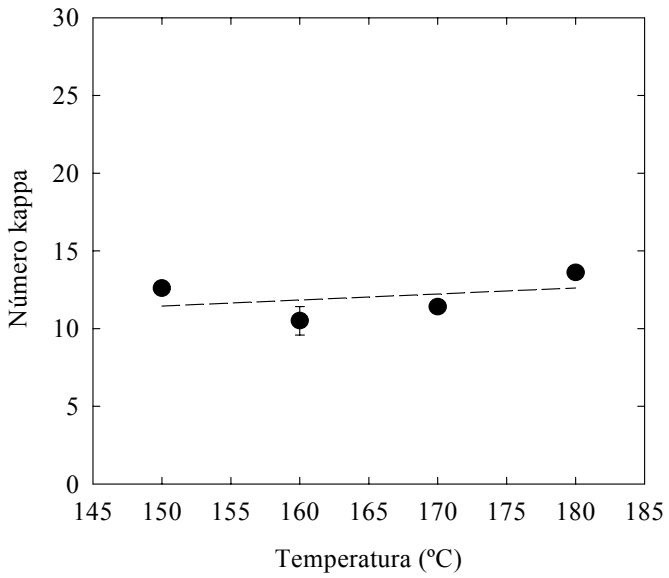


Figura 4.2 Efecto de la temperatura máxima de cocción en el número de kappa. Se utilizó H_m=270 en todos los experimentos. La línea discontinua indica únicamente la tendencia.

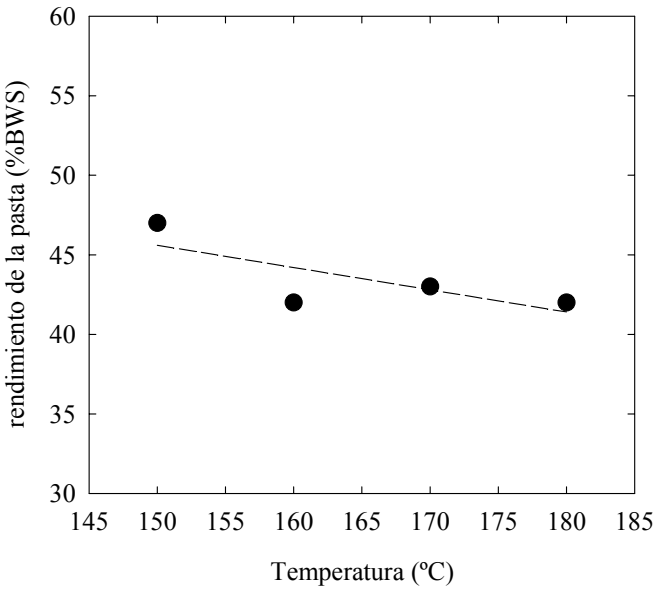


Figura 4.3. Efecto de la temperatura máxima de cocción en el rendimiento global en pasta cruda de paja de trigo. Se utilizó H_m=270 en todos los experimentos. La línea discontinua indica únicamente la tendencia.

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 ente rango de temperaturas, entre 150 y 180ºC, 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 180ºC.

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 150ºC y un 42% cuando la cocción se hace a 180ºC. 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 convenido 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 la cenizas durante el proceso de cocción.

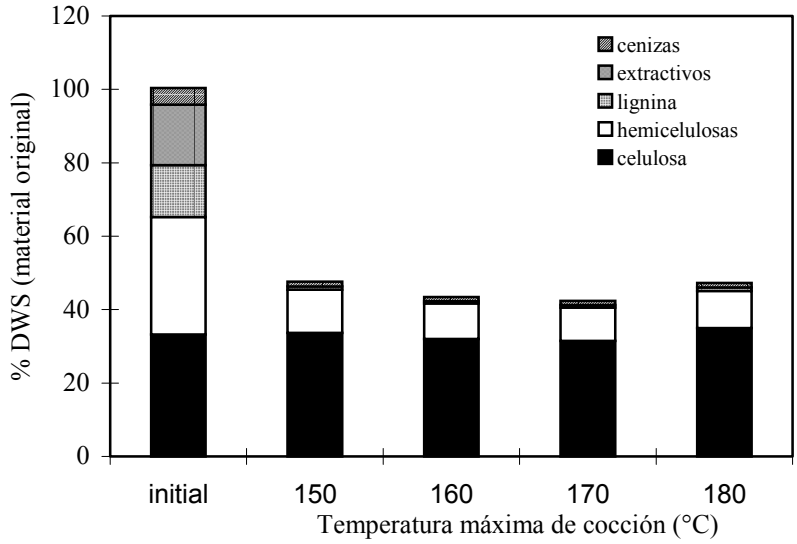


Figura 4.4. Efecto de la temperatura máxima de cocción en la composición química de la pasta de paja de trigo cruda. Resultados expresados en base a 100g de paja de trigo seca. El factor Hm es 270 en todos los experimentos.

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.

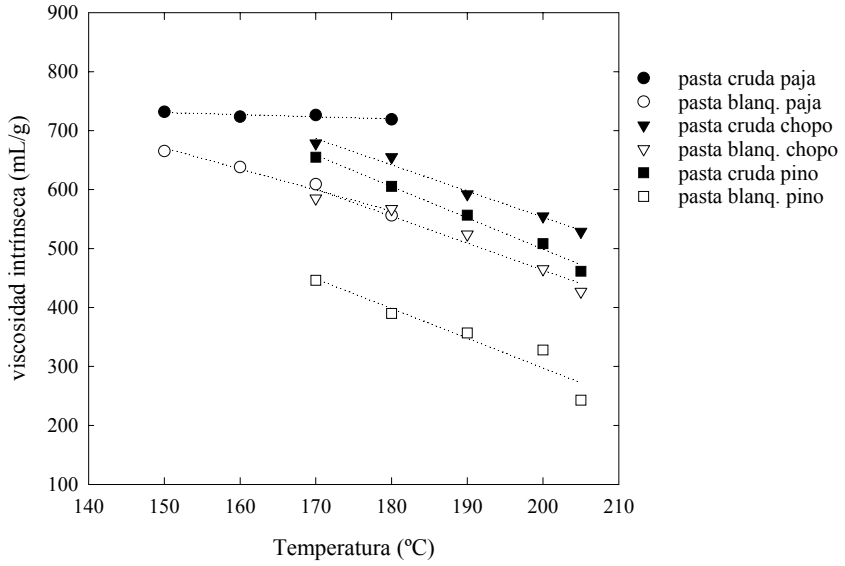


Figura 4.5. Efecto de la temperatura máxima de cocción en la viscosidad límite o intrínseca de las pastas crudas y blanqueadas de pino, chopo y paja de trigo (las líneas discontinuas indican únicamente la tendencia).

Cabe mencionar que el método de blanqueo utilizado (ASTM D-1104, 1984), se 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 205ºC 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 170ºC 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 205ºC 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 180ºC 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 180ºC, 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 200ºC 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:

$$AI\left[\frac{\text{g NaOH}}{100\,\text{g Miscanthus seco}}\right] = 4005\frac{V_0(C_0 - C_t)}{M_{Mis}} \qquad (4.2)$$

$$AL\left(\frac{g\ NaOH}{100\ g\ \ Miscanthus\ seco}\right) = 4005\frac{(V_0 - V_t)C_t}{M_{Mis}} \tag{4.3}$$

$$TAC\left(\frac{g\ NaOH}{100\ g\ \ Miscanthus\ seco}\right) = 4005\frac{(V_0C_0 - V_tC_t)}{M_{Mis}} = AI + AL \tag{4.4}$$

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 impreganación (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 capitulo II) durante 2 h a una presión de 15 bares y 55ºC. 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 substrato 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 55ºC 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, 55ºC, 15 bar	30	3.4	7.2	10.6	19.4
Henequén 1.5h, 55ºC, 15 bar	30	3.2	5.1	8.3	21.7
Miscanthus s. 48h, 25ºC, Patm	30	3.3	6.8	10.2	19.8
Miscanthus s. 2h, 55ºC, 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 200ºC 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 200ºC 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.

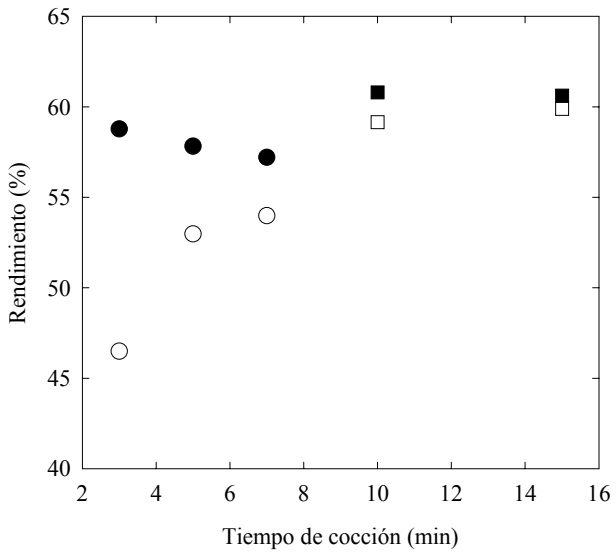


Figura 4.6 Efecto de la trituración y desmedulación (eliminación de los finos) de cañas de *Miscanthus sinensis* sobre el rendimiento de la pasta. Impregnación con 20% NaOH y cocción a 200ºC. Caña entera: rendimiento bruto (●), rendimiento neto (○). Caña triturada: rendimiento bruto (■), rendimiento 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 obscuro 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 200ºC 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 180ºC, la viscosidad intrínseca decrece linearmente 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 190ºC 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 200ºC 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 200ºC 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 (ºC)	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 180ºC 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 180ºC. 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 numero 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 180ºC.

	20% NaOH		**30% NaOH**		**30% NaOH/ 0.1% AQ**		**30% NaOH/ 0.1% AQCA**	
t (min)	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 840mL7g 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 incocidos 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.

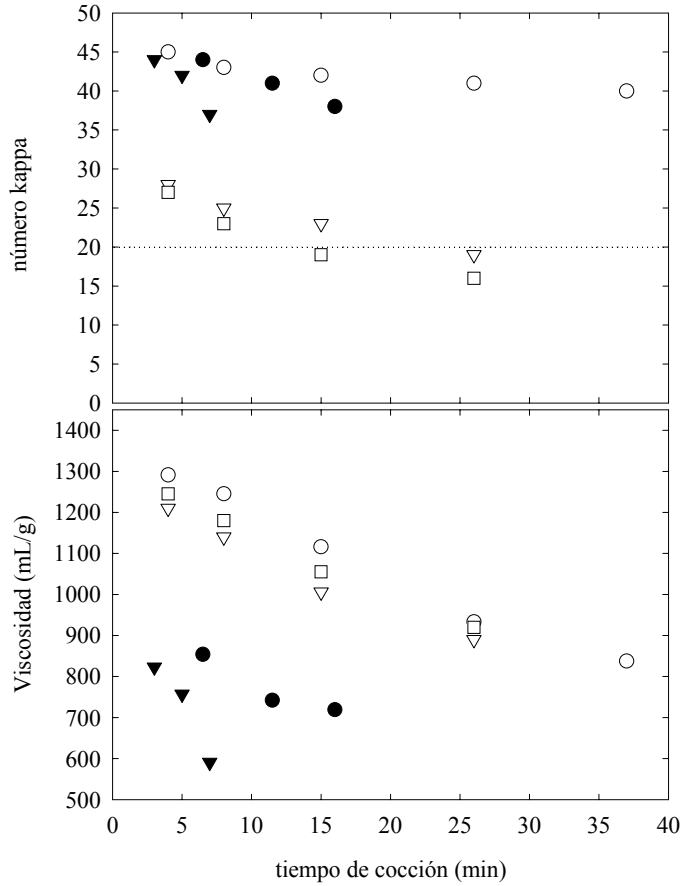


Figura 4.7. Evolución del número de kappa y viscosidad en función del tiempo de cocción. (Licor de impregnación: ○ 20% NaOH/180ºC, ∇ 30% NaOH/180ºC, y □ 30% NaOH/180ºC + 0.1% AQCA, ● 20% NaOH/190°C y ▼ 20% NaOH/200°C La línea punteada indica número de kappa menor a 20, objetivo de esta parte del trabajo).

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 de extendió hasta 26 min. Además las pastas fueron más viscosas que las preparadas sin adicción 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 180ºC durante 26 min (figura 4.8). A partir de este lote de pasta se hicieron las pruebas mecánicas, blanqueo y análisis microscópico.

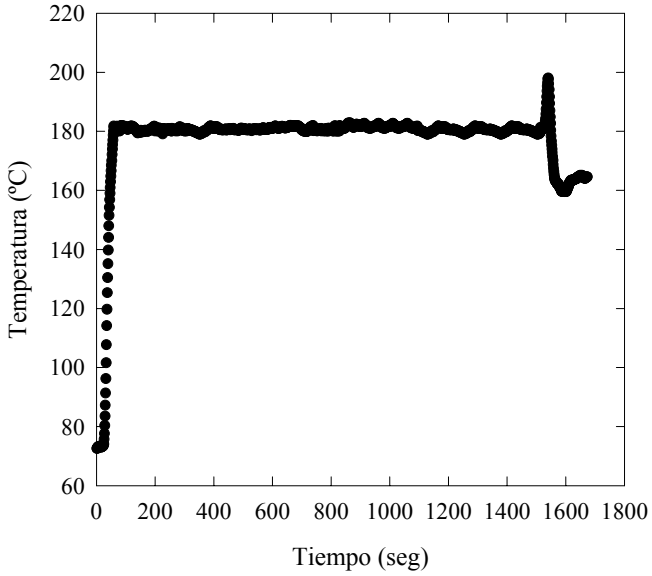


Figura 4.8. Perfil de temperatura de cocción de *Miscanthus* a 180ºC y 26min.

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 180ºC 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 180ºC 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 (%)
Miscanthus sinensis	4	53.4	3.0	1210	27	4.05
48h, presión y	8	54.0	1.1	1040	23	3.45
temperatura amb	15	54.2	0.6	1000	19	2.85
	26	54.6	0.3	910	16	2.40
Miscanthus sinensis	4	57.2	0.1	1170	4.7	0.71
2h, 15 bares y 55ºC	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 todos 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%.

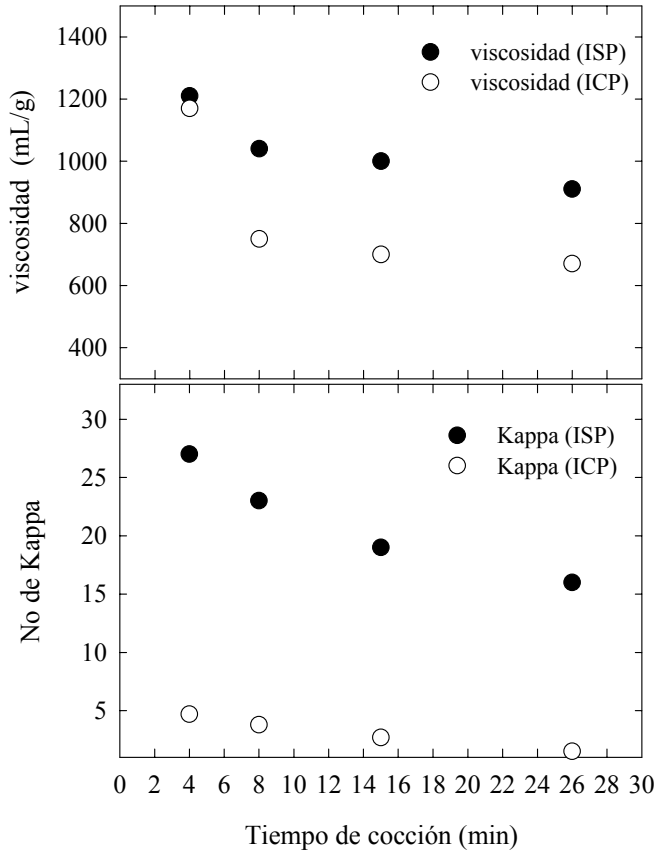


Figura 4.9 Viscosidad y número de Kappa frente a tiempo de cocción de pastas de *Miscanthus sinensis* cocidas a 180ºC. Licor de impregnación: 30% NaOH/0.1%AQ. (Las iniciales ICP e ISP indican impregnación con presión y sin presión respectivamente)

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 linearmente 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 180ºC 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
Bagazo	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
Henequén	4	66,91	<0.1%	1360	1,28
	8	64,12	---	1170	<1
	15	62,35	---	780	<1
	26	60,70	---	530	<1

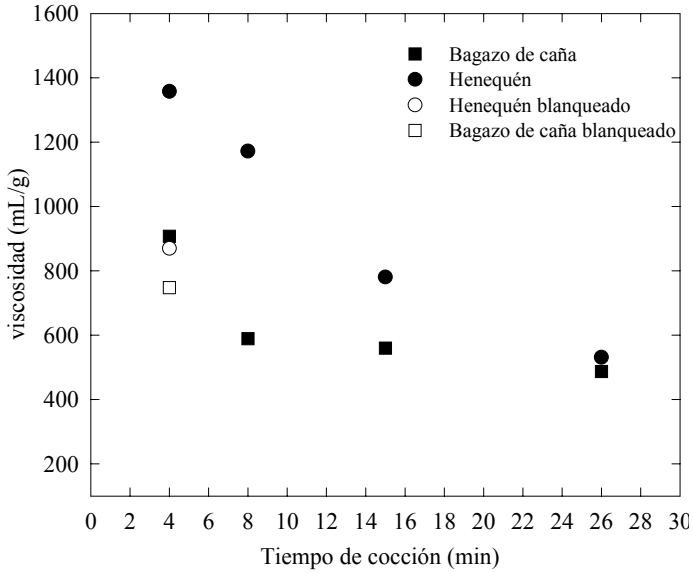


Figura 4.10. Viscosidad frente a tiempo de cocción de pastas de bagazo de caña y henequén cocidas a 180ºC (Licor de impregnación: 30% NaOH/0.1%AQ)

Blanqueo

Pastas de *Miscanthus sinensis*

Una secuencia TCF se aplicó al lote de pasta de *Miscanthus sinensis* hecha a 180ºC, 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 capitulo 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 180ºC 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 numero de kappa de las pastas y se ajustó la consistencia agregando el agua necesaria hasta llegar 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.

Composición química	Método estándar	Bagazo de caña	Henequén
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
Indice 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 sometiéndolas 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. ºSR), 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 refino (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 (μm/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
Indice de reventamiento (kN/g)	1.23	2.25	2.67	3.56	4.21	4.87	5.10
Indice 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
Indice de rasgado (m Nm^2/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

Indices de refinado de las pastas

Entre los ensayos que caracterizan el refinado de las pastas, los más comunes son el grado Shopper Riegler (ºSR) 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. Unicamente 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 (μm/Pa s)	53.6	2.4	0.7	0.2
Opacidad (%)	80.1	78.2	72.3	69.9
Indice de reventamiento (kN/g)	0.36	3.84	4.45	4.33
Indice 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
Indice de rasgado (m Nm^2/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

Indice de reventamiento e Indice 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.

Indice 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 desgarro. 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.

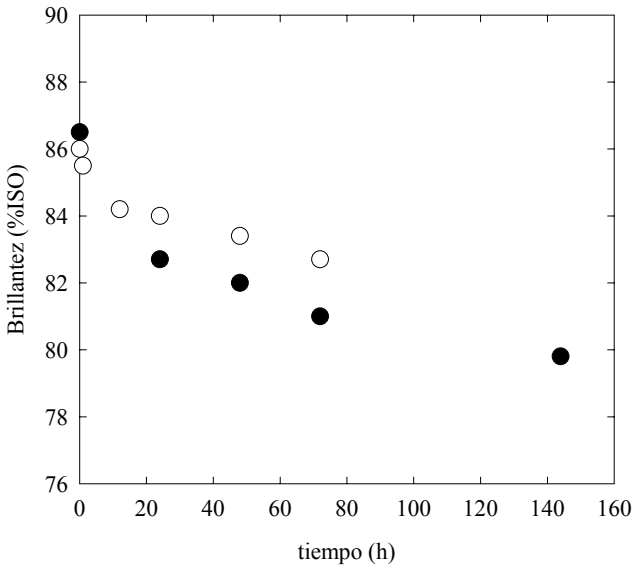


Figura 4.11. Envejecimiento de hojas de papel hechas de pasta blanqueada mediante el proceso IRSP de *Miscanthus sinensis:* ● cámara climática y ○ exposición a la luz (suntest).

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).

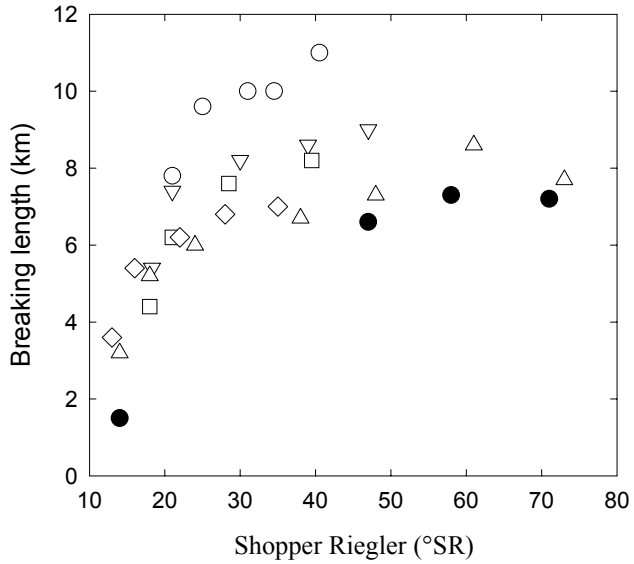


Figura 4.12. Pastas de *Miscanthus sinensis*: Longitud de ruptura vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ∇ NS/AQ (Korsachia, *et al*., 1993), □ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), ◊ Sosa/AQ (Korsachia, *et al*., 1993), Δ este trabajo. Pastas blanqueadas: ● este trabajo).

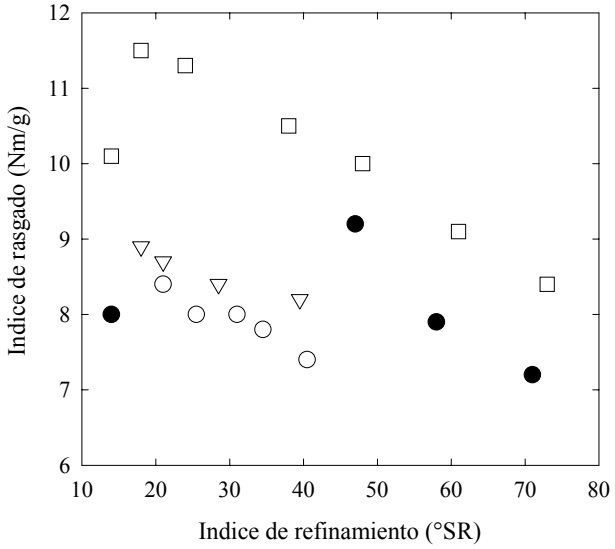


Figure 4.13. Pastas de *Miscanthus sinensis*: Indice de rasgado vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ∇ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), □ este trabajo. Pasta blanqueada: ● este trabajo).

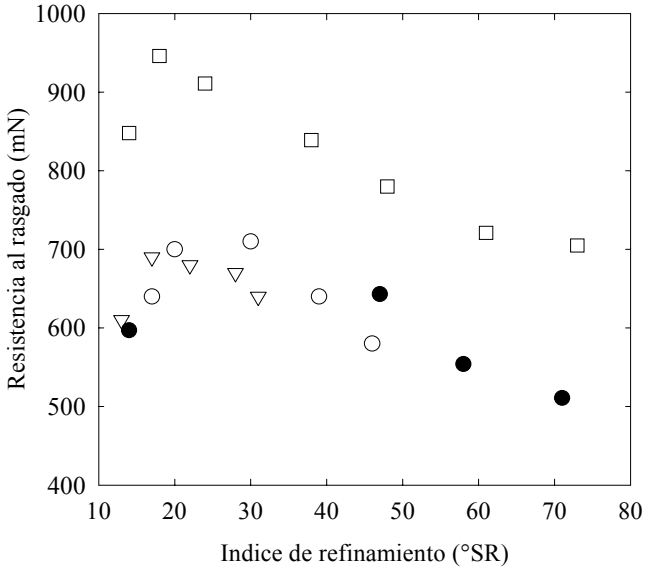


Figure 4.14. Pastas de *Miscanthus sinensis*: Indice de rasgado vs. SR. (Pastas sin blanquear: ○ ASAM (Kordsachia y Patt, 1991), ∇ Sosa (Kordsachia y Patt, 1991), □ este trabajo. Pasta blanqueada: ● este trabajo).

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 celulas *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 10μm. 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 canalículos, suyas dimensiones oscilan ente los 100 y 300 μm de longitud y 40-120μm de diámetro.

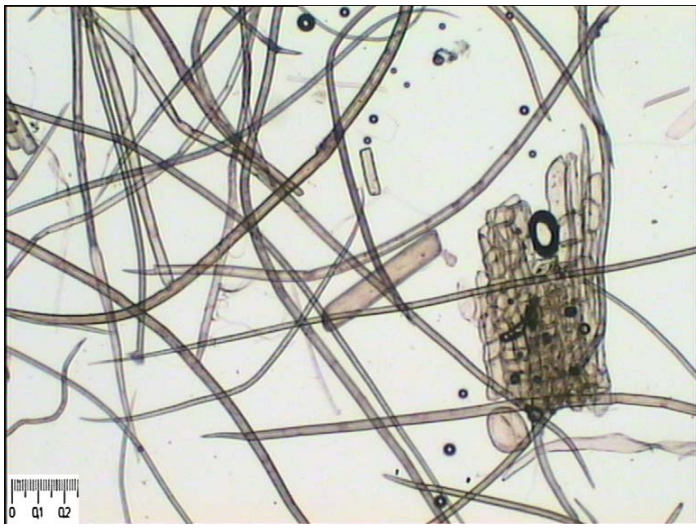


Figura 4.15. Vista general de la pasta de *Miscanthus sinensis* sin refinar (0.25mm). Presencia de fibras y células parénquimas y epidérmicas

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 150µm y su anchura de 10 a 20µm. 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.

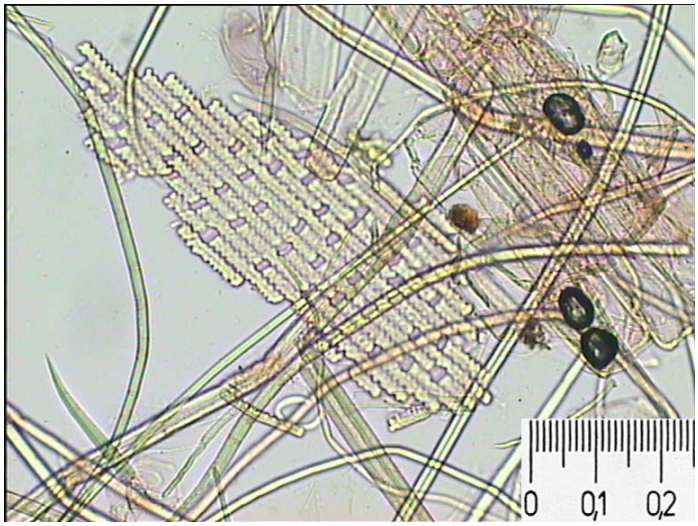
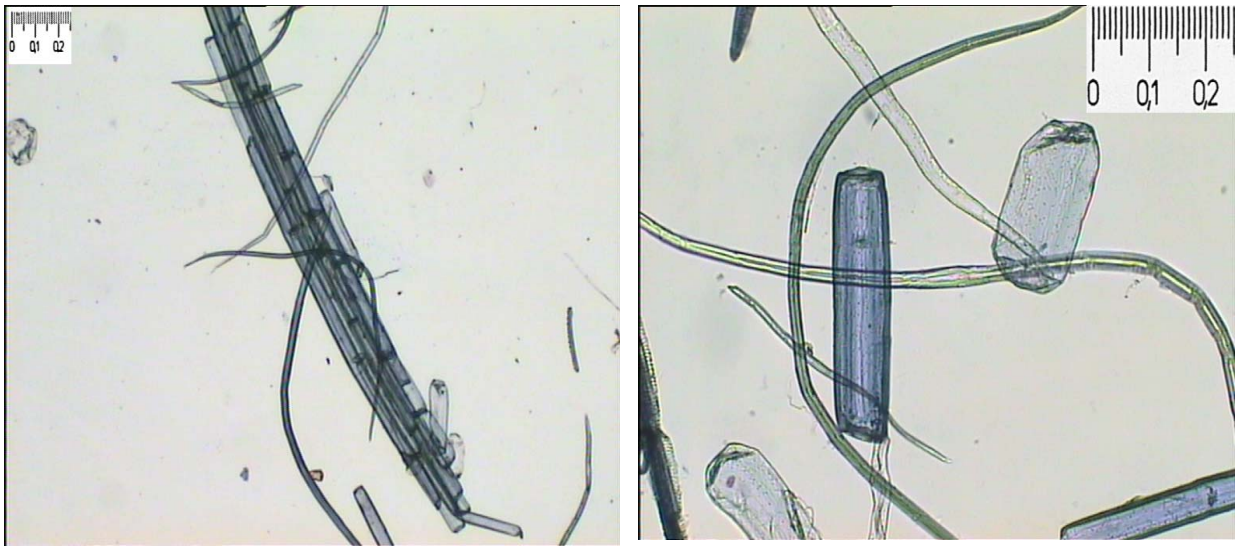


Figura 4.16. Células epidérmicas o peines unidos (0.25mm)

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.



a) b)

Figura 4.17 Células parénquimas (0.25mm) a) vasos agrupados y b) amplificación de un vaso

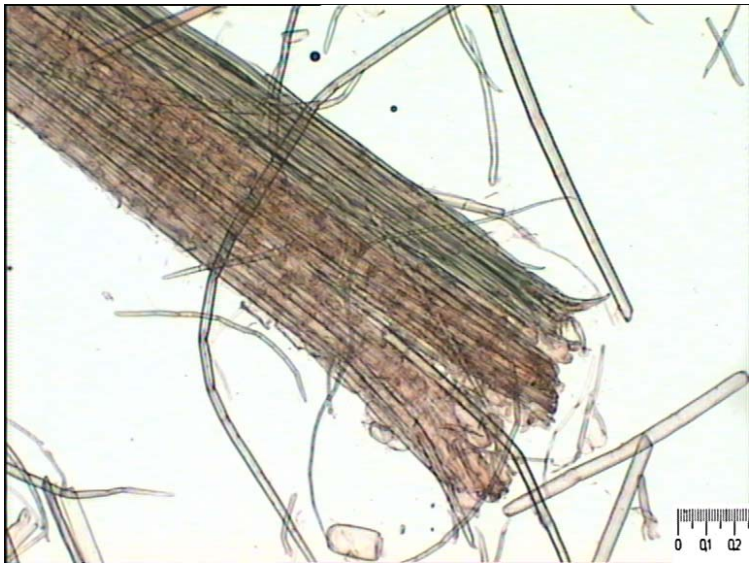


Figura 4.18 Paquete de fibras de una pasta sin tamizar (incocido) (0.25mm)

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 180ºC, 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.

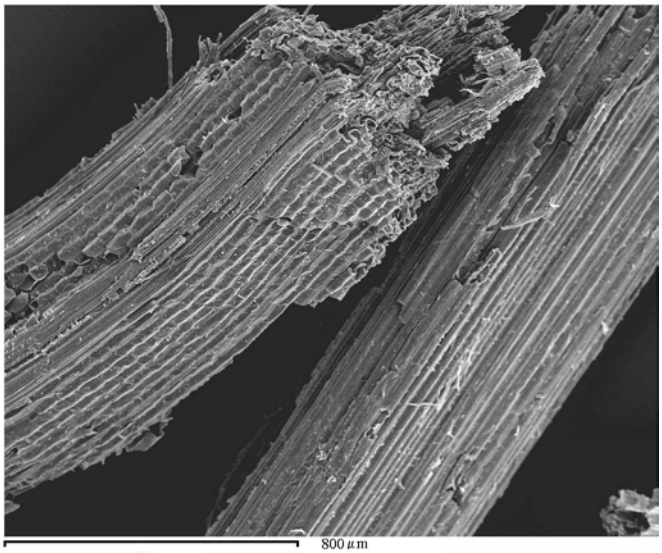


Figura 4.20 Micrografía de *Miscanthus sinensis* original (material original x65)

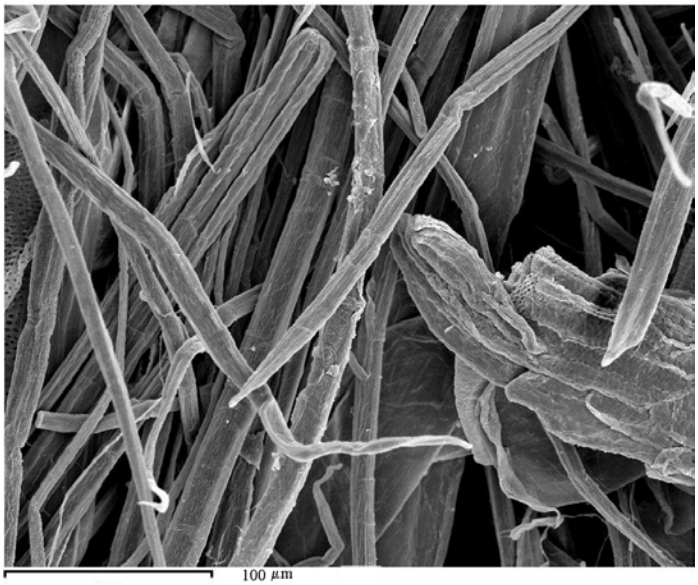


Figura 4.21 Micrografía de *Miscanthus sinensis* pasta hecha a 180ºC, 26 min (x350)

En las figuras 4.22 y 4.23 se muestran micrografías de *Miscanthus sinensis* cocidos a 190 y 200ºC. Se puede observar que en daño en la estructura de las fibras de ambas pastas, sobretodo en la que está cocida a mayor temperatura.

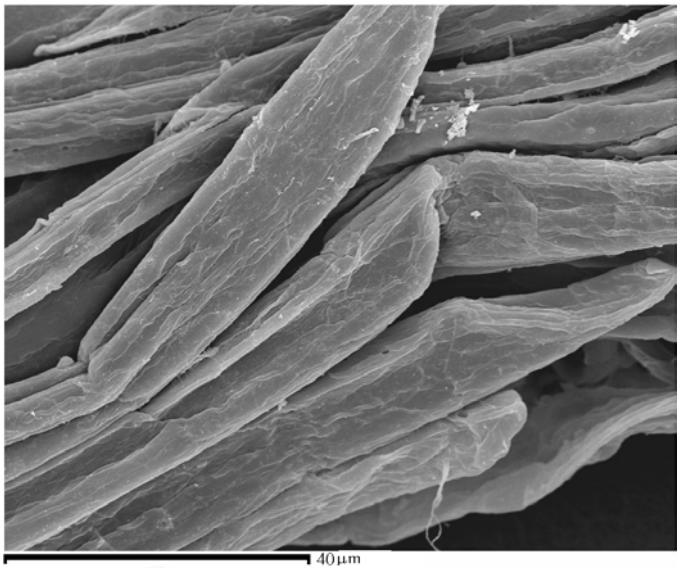


Figura 4.22 Micrografía de *Miscanthus sinensis* cocido a 190ºC y 6 min(x1300)

Figura 4.23 Micrografía de *Miscanthus sinensis* cocido a 200ºC 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 canalículos. 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. Unicamente 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 180ºC y 4 min. (0.25 mm)

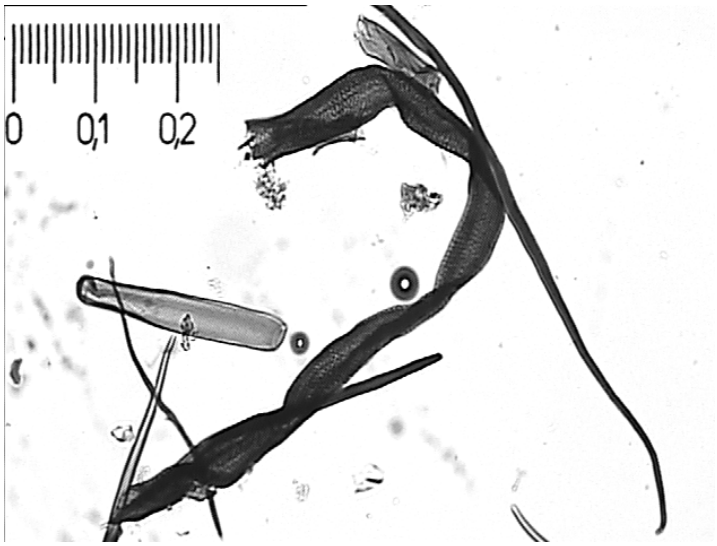


Figura 4.25. Vaso criboso roto en pasta de bagazo de caña sin refinar cocida a 180ºC y 4 min. (0.25mm)

Figura 4.26. Vista general de pasta de henequén sin refinar cocida a 180ºC 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 180ºC, 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.

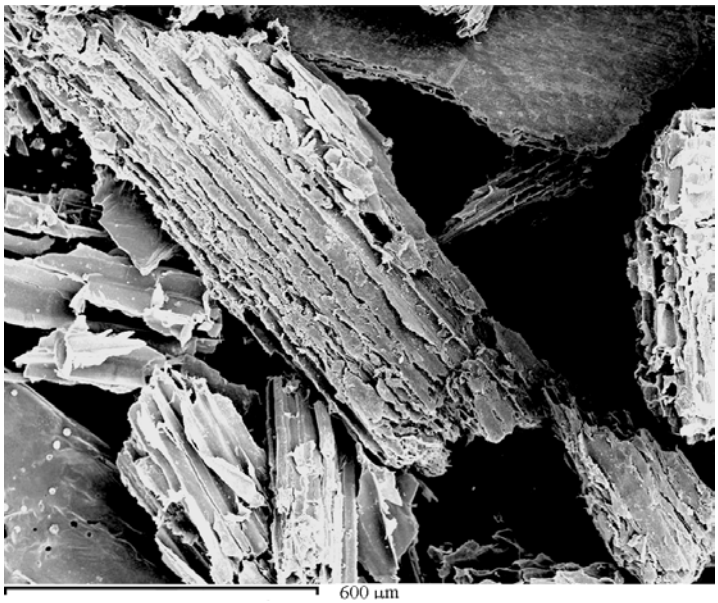


Figura 4.27 Micrografía de bagazo de caña original (x85)

Figura 4.28 Micrografía de pasta de bagazo de caña hecha a 180ºC, 26 min (x350)

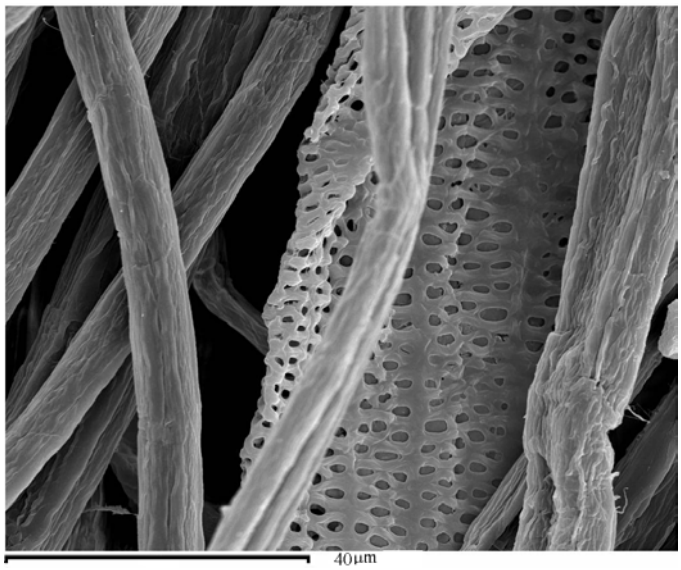


Figura 4.29. Micrografía de fibras de bagazo de caña hecha a 180ºC y 26 min. y un elemento de vaso criboso

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 180ºC, 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.

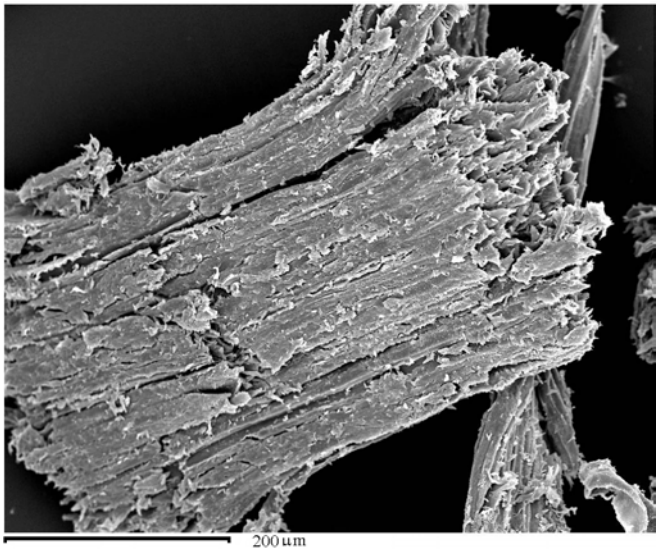


Figura 4.30 Micrografía de henequén original (x100)

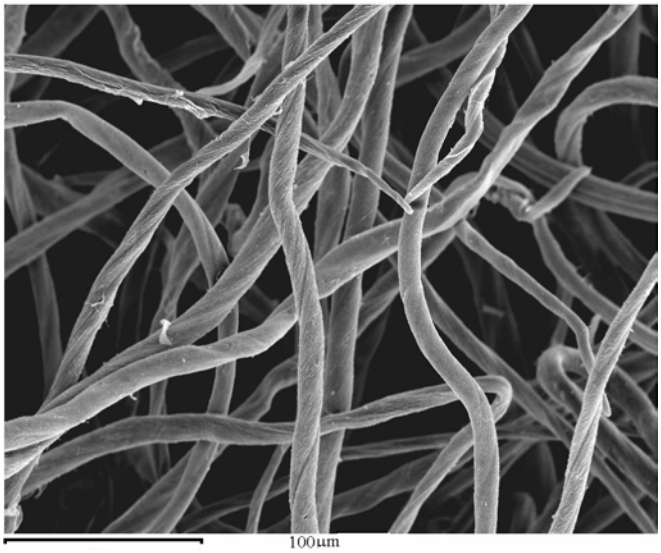


Figura 4.31 Micrografía de pasta de henequén sin refinar cocida a 180ºC y 4 min. (x350)

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 $ClCH_2COON$ dentro de las partículas de celulosa. Por lo tanto, el estado de agregación de las partículas de celulosa y su espacio interfibrial 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 $2\theta=22.6°$ 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 interfibriales, 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	***Miscanthus***	*Miscanthus* (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%)

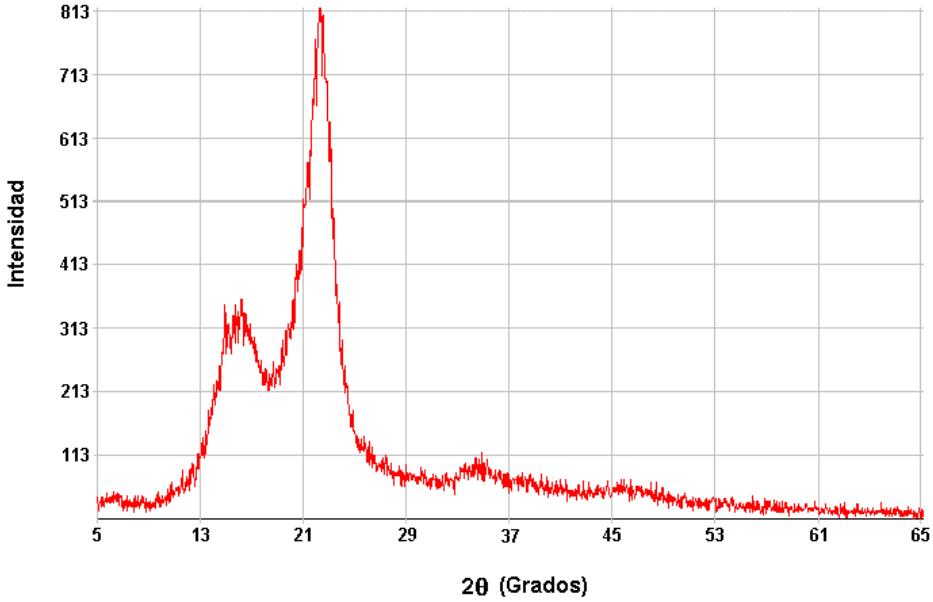


Figura 4.32. Espectro de rayos X de una muestra de celulosa de Abacá.

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 carboximetilhemicelulosas (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 g H_2O/ 100 g de materia seca	Grado de hinchamiento g H_2O/ 100 g de materia seca (después de alcalinizar)	Solubilidad en NaOH 40% (%)
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
Miscanthus	75.3	78.5	15.5
Miscanthus 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			
CMC-C [b]			
1 (170ºC)	43.5 ± 0.2	7.8	99.5
2 (180ºC)	42.6 ± 0.7	7.9	99.4
3 (190ºC)	43.1 ± 0.3	7.9	99.5
4 (200ºC)	41.8 ± 0.5	7.9	99.3
5 (205ºC)	42.7 ± 0.3	7.8	99.4
CMC-B [c]			
1 (170ºC)	49.1 ± 0.4	7.9	99.6
2 (180ºC)	48.9 ± 0.2	7.9	99.5
3 (190ºC)	48.5 ± 0.6	7.8	99.4
4 (200ºC)	48.6 ± 0.3	7.9	99.5
5 (205ºC)	49.0 ± 0.2	7.8	99.4
CHOPO			
CMC-B [b]			
1 (170ºC)	47.1 ± 0.2	7.8	99.5
2 (180ºC)	46.9 ± 0.4	7.8	99.6
3 (190ºC)	46.8 ± 0.5	7.8	99.4
4 (200ºC)	46.9 ± 0.3	7.9	99.5
5 (205ºC)	47.0 ± 0.1	7.8	99.6
PAJA			
CMC-B [b]			
1 (150ºC)	55.2 ± 0.1	7.9	99.5
2 (160ºC)	55.1 ± 0.2	7.8	99.3
3 (170ºC)	54.9 ± 0.5	7.9	99.4
4 (180ºC)	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***	
CMC-C		CMC-B	
1 (170ºC)	0.55 ± 0.01	1 (170ºC)	0.82 ± 0.02
2 (180ºC)	0.53 ± 0.02	2 (180ºC)	0.82 ± 0.01
3 (190ºC)	0.53 ± 0.02	3 (190ºC)	0.83 ± 0.01
4 (200ºC)	0.52 ± 0.03	4 (200ºC)	0.81 ± 0.03
5 (205ºC)	0.55 ± 0.01	5 (205ºC)	0.81 ± 0.02
CMC-B		***PAJA***	
1 (170ºC)	0.74 ± 0.02	CMC-B	
2 (180ºC)	0.76 ± 0.01	1 (150ºC)	0.89 ± 0.01
3 (190ºC)	0.75 ± 0.01	2 (160ºC)	0.88 ± 0.02
4 (200ºC)	0.75 ± 0.02	3 (180ºC)	0.89 ± 0.01
5 (205ºC)	0.75 ± 0.02	4 (190ºC)	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 papelera 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:

$$\tau_{yx} = -m\left|\frac{dv_x}{dy}\right|^{n-1}\frac{dv_x}{dy} \qquad (4.5)$$

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.

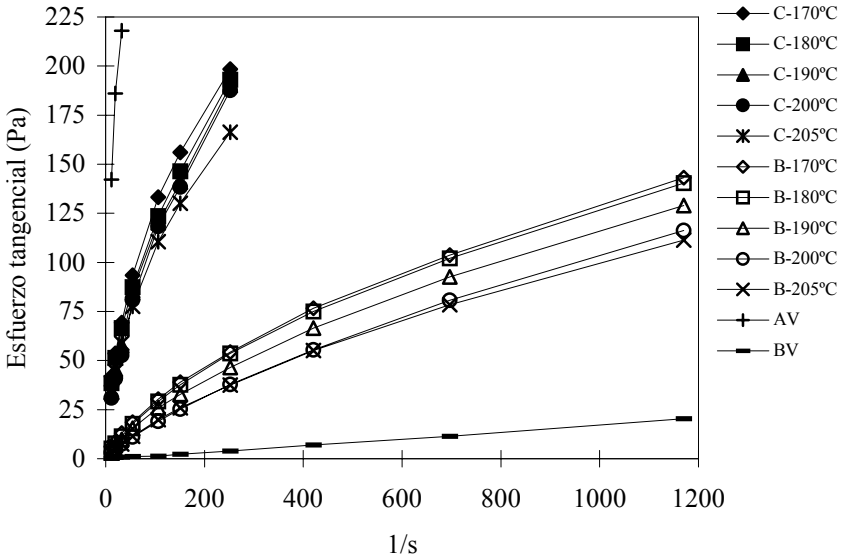


Figura 4.33. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC. (La letra C significa que la CMC proviene de pasta cruda y la B de pasta blanqueada. Las iniciales AV y BV definen a las CMCs comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente. Cada CMC está identificada 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 180ºC será mayor que la de las CMC-C y CMC-B a 205ºC 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 180ºC será mayor que la de la CMC-B a 205ºC. 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.

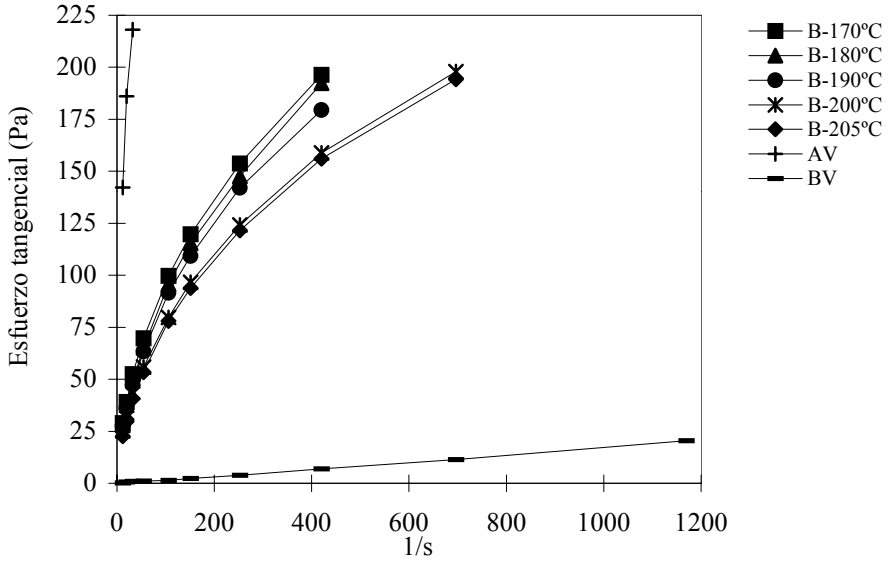


Figura 4.34. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC de chopo. (La letra B significa que la CMC proviene de pasta blanqueada, las iniciales AV y BV definen a las CMC comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente).

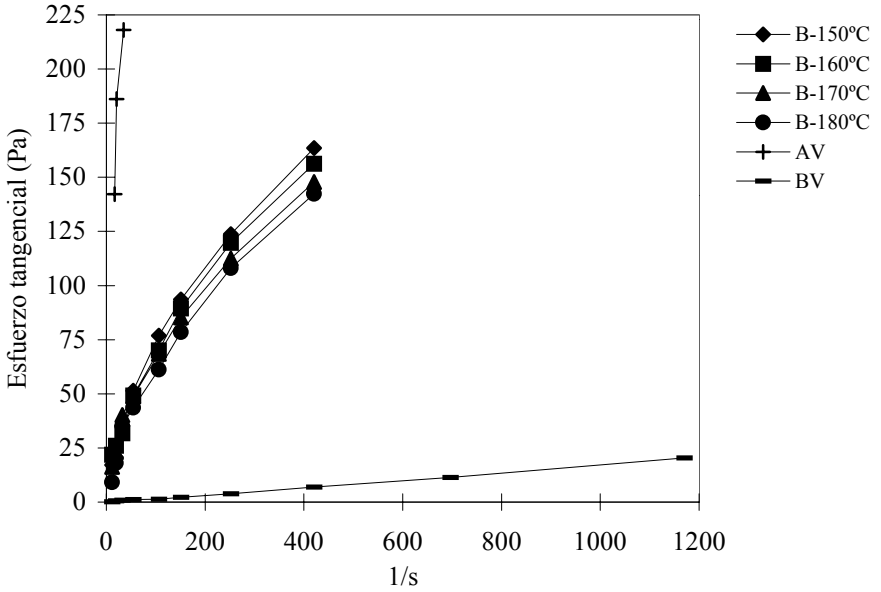


Figura 4.35. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas de CMC. (La letra B significa que la CMC proviene de pasta blanqueada, las iniciales AV y BV identifican a las CMC comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente).

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 150ºC será mayor que la de la CMC-B a 180ºC. 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**
PINO			
CMC-C			
1 (170ºC)	10.94	0.52	0.999
2 (180ºC)	11.08	0.51	0.999
3 (190ºC)	9.48	0.51	0.998
4 (200ºC)	10.61	0.53	0.998
5 (205ºC)	6.98	0.55	0.999
CMC-B			
1 (170ºC)	1.16	0.7	0.999
2 (180ºC)	0.95	0.72	0.998
3 (190ºC)	0.48	0.78	0.999
4 (200ºC)	0.55	0.78	0.998
5 (205ºC)	0.57	0.76	0.997
CHOPO			
CMC-B			
1 (170ºC)	7.72	0.53	0.998
2 (180ºC)	8.01	0.53	0.998
3 (190ºC)	6.26	0.53	0.999
4 (200ºC)	5.03	0.53	0.999
5 (205ºC)	6.44	0.56	0.998
PAJA			
CMC-B			
1 (150ºC)	1.42	0.55	0.999
2 (160ºC)	1.65	0.54	0.998
3 (170ºC)	1.78	0.55	0.998
4 (180ºC)	1.27	0.55	0.999

Relación viscosidad intrínseca-peso molecular.

La viscosidad relativa (η/η_o) 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_η) 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):

$$[\eta] = KM^a \qquad (4.6)$$

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 ≅ 1, (Katime, 1994), con lo cual la expresión queda:

$$[\eta] = KM \qquad (4.7)$$

Para calcular K y a experimentalmente, normalmente se utiliza la representación gráfica de la forma logarítmica de la ecuación MHS (ec. 4.6).

$$\ln[\eta] = \ln K + \ln \bar{M}_w \cdot a \qquad (4.8)$$

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 [η], 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 [η], 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):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = a_1 + a_2 c + a_3 c^2 + ... \qquad (4.\ 9)$$

donde a_1=[η]

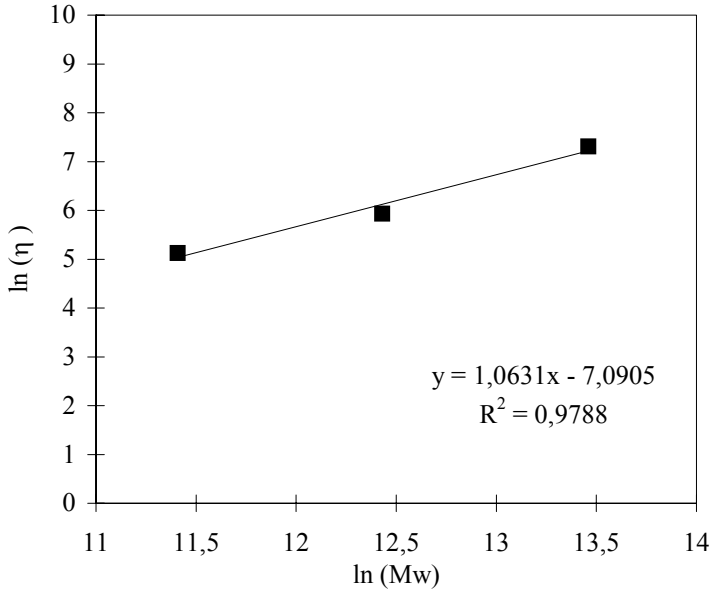


Figura 4.36. Representación doble logarítmica de Mark-Howink (viscosidad intrínseca frente a peso molecular) para disoluciones de CMC comerciales de pesos moleculares de 90000, 250000 y 700000 en NaCl 0.1M a 25ºC.

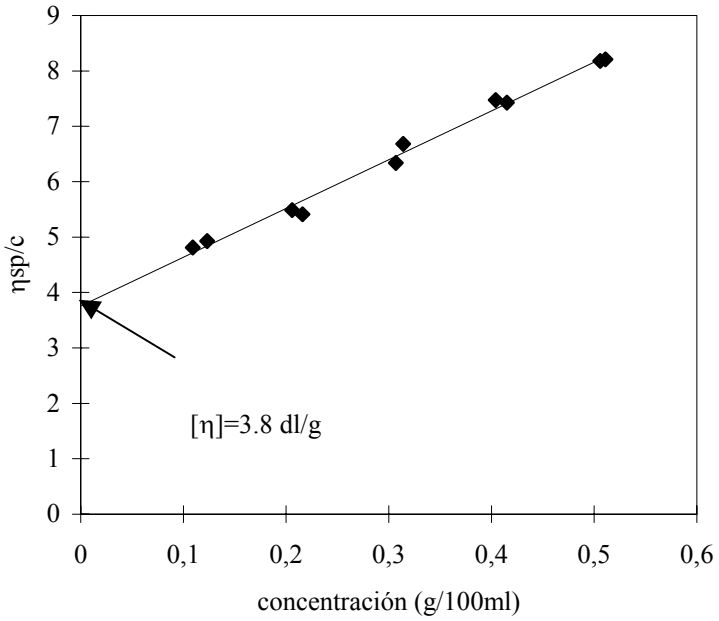


Figura 4.37. Representación gráfica de ηsp/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC comercial (M_w 250000) en NaCl 0.1M a 25ºC.

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	[η] (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 10^{-4} mL/g y a=1.06, esta expresión es válida para muestras que tengan DS entre 0.7 y 0.9.

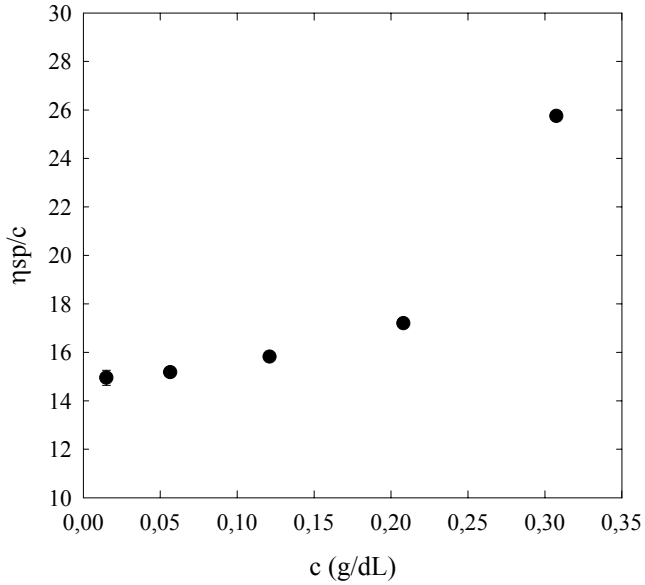


Figura 4.38. Representación gráfica de ηsp/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC comercial (M_w 700000) en NaCl 0.1M a 25ºC.

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 [η] para la CMC-B a 180ºC es mayor que la de la CMC-B a 205ºC 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 [η] y aproximación al peso molecular viscoso (M_w) de CMC a partir de pastas de pino, chopo y paja de trigo.

Muestra	**[η] (mL/g)**	**M_v**
PINO		
CMC-B		
1 (170ºC)	585	316000
2 (180ºC)	500	272000
3 (190ºC)	474	250000
4 (200ºC)	406	224000
5 (205ºC)	396	219000
CHOPO		
CMC-B		
1 (170ºC)	703	375000
2 (180ºC)	692	370000
3 (190ºC)	685	366000
4 (200ºC)	671	350000
PAJA		
CMC-B		
1 (150ºC)	719	383000
2 (160ºC)	705	376000
3 (170ºC)	696	372000
4 (180ºC)	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 degrada 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	[η] mL/g	M_v	posible aplicación [a]
Pino CMC-B				
1 (170ºC)	0.74	585	316000	
2 (180ºC)	0.76	500	272000	industria papelera
3 (190ºC)	0.75	474	260000	industria textil
4 (200ºC)	0.75	406	224000	
5 (205ºC)	0.75	396	219000	
Chopo CMC-B				
1 (170ºC)	0.82	703	375000	
2 (180ºC)	0.82	692	370000	fertilizantes
3 (190ºC)	0.83	685	366000	detergentes
4 (200ºC)	0.81	671	360000	pinturas
5 (205ºC)	0.81	623	335000	
Paja CMC-B				
1 (150ºC)	0.89	719	383000	alimentos
2 (160ºC)	0.88	705	376000	cosméticos
3 (170ºC)	0.89	696	372000	usos quirúrgicos
4 (180ºC)	0.90	651	350000	
CMC comerciales				
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% (α=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 procesos 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 substitución, 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, as 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 mas 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 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, eliminado las impurezas o subproductos (NaCl y glicolato de sodio). La pureza de la 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

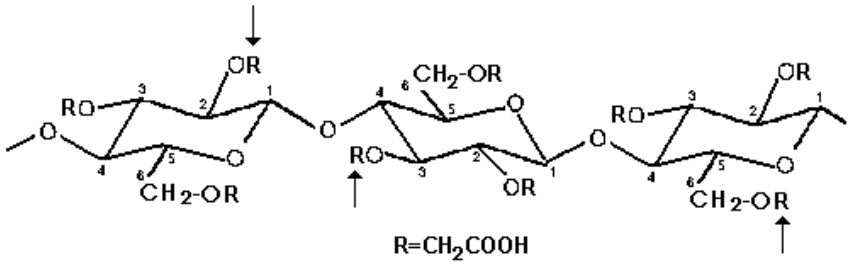
Muestra [a]	DS	DS RMN H^+	Pureza (%)	Mw (g/mol)
abaca-1 (ABE1)	0.95	0.93	99.3	328700
abaca-2 (ABE2)	2.40	2.12	99.6	277900
sisal-1 (CSB1)	0.93	0.91	99.4	---
sisal-2 (CSB2)	2.25	2.06	99.6	235000
yute-1 (JB1)	1.04	0.98	99.5	---
yute-2 (JB2)	2.30	2.19	99.6	169100
lino-1 (LB1)	0.92	0.90	99.4	---
lino-2 (LB2)	2.00	1.95	99.5	150900
Miscanthus-1 (MI1)	0.73	0.71	99.2	---
Miscanthus-2 (MI2)	1.45	1.41	99.5	244500
Miscanthus enzima-1 (MIX1)	0.75	0.69	99.3	---
Miscanthus 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 eterificaciones

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 90ºC 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 C_1 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 C_2. El pico B indica el grupo hidroxilo unido a la posición C_2 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 C_1. El pico característico entre 0 y 2.4ppm es causado por los protones en la posición C_2 y C_6 (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 C_3, αC_2, βC_2 y C_6. La distribución de los grupos carboximetil en las posiciones C_2, C_3 y C_6 corresponden a la relación de los valores integrales de los picos característicos (αC_2+ βC_2: C_3: C_6).

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 C_6 es, la segunda posibilidad mayor se encuentra en la



posición C_2 y finalmente hay menos posibilidad en la posición C_3. De acuerdo con Cheng, *et al*., (1996), la razón de esta distribución puede ser causada porque el grupo hidroxilo unido a la posición C_6 es un alcohol primario, el cual tiene menos efecto estérico y es más fácilmente sustituido que un alcohol secundario en la posición C_2 y C_3 (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 CH_2COOH se indican con las flechas

Tabla 4.24. Distribución de los sustituyentes C_2, C_3 y C_6 in una unidad anhidro glucosa (AGU)

Muestra [a]		**Contenido en sustituyentes**			**Distribución en sustituyentes**			**Relación**		
CMC	DS	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:

$$DS = \frac{J_{D+E+F+M/2}}{J_{A+B+C}} \tag{4.11}$$

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 substrato 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 substituyentes 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 $1.5x10^5$ to $2.8x10^5$ 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 $3.34x10^5$, $1.47x10^5$ y $1.4x10^5$ 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 $5x10^4$, $3x10^4$ y $1x10^5$ 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:

$$Rg(nm) = K\, M^{\alpha} \tag{4.12}$$

en la cual K= $5.54x10^{-2}$ y α= 0.54 para el disolvente 0.1M $NaNO_3$. Estos parámetros indican una buena solubilidad de polímeros y un carácter semirígido con longitud del monómero *(persistence length)* moderada, (Brugnerotto, J. *et al*., 2000).

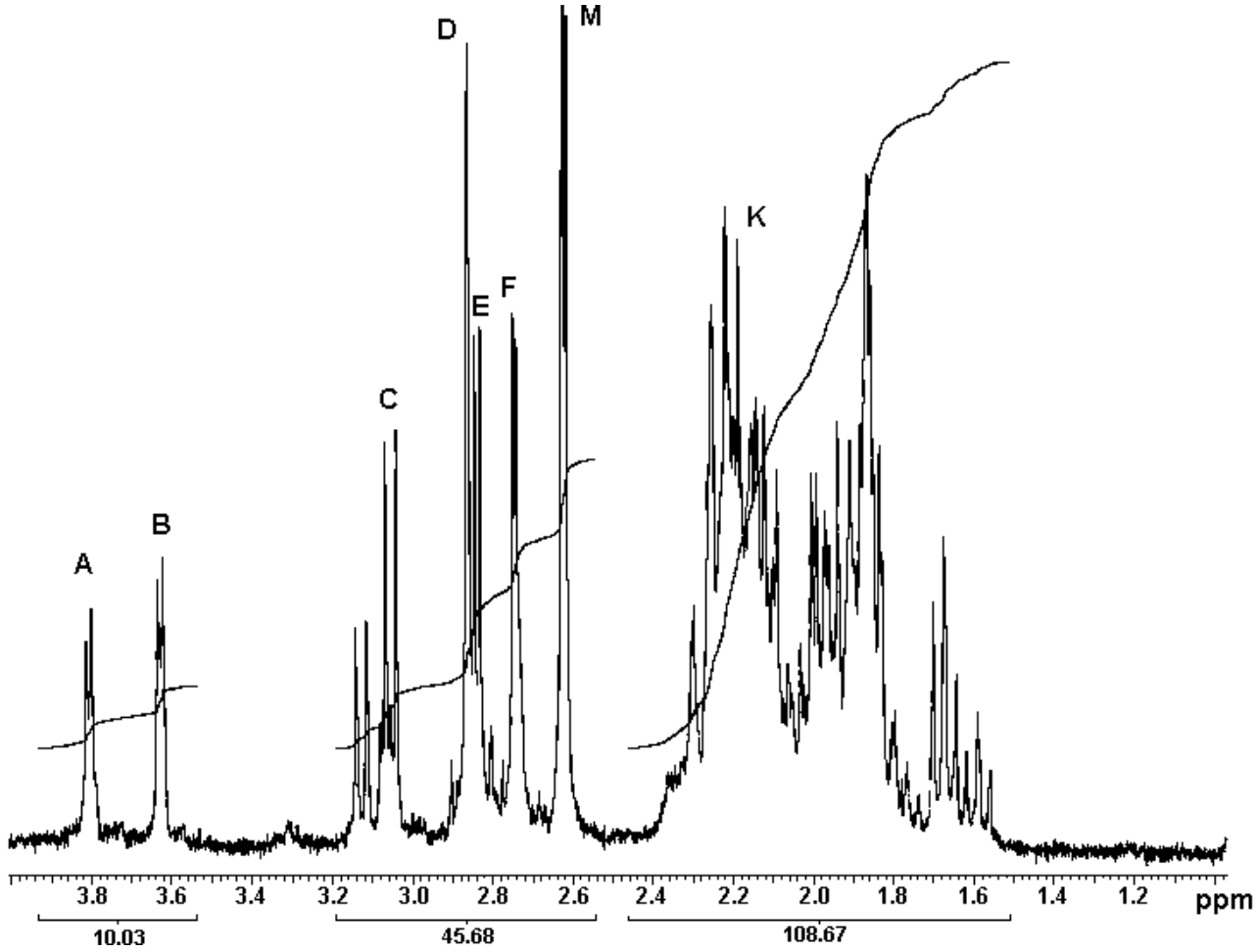


Figura 4.40. Espectro H NMR de una muestra de CMC sample con DS=0.9

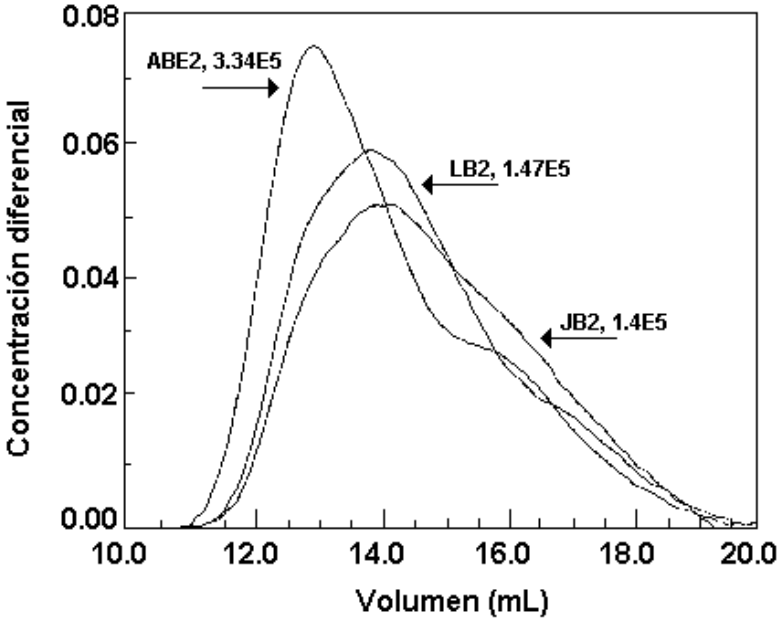


Figura 4.41. Distribución del peso molecular de muestras de CMC de abacá, lino y yute.

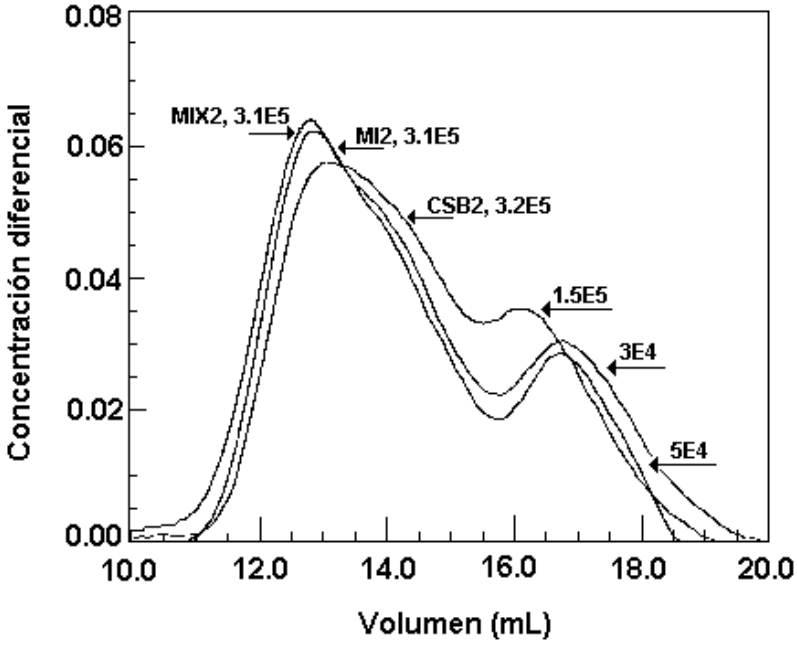


Figura 4.42 Distribución del peso molecular de muestras de CMC de *Miscanthus sinensis*, *Miscanthus sinensis* blanqueado con enzimas y sisal.

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 birefrigencia. 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 observan 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 muestras 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 obscura 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.

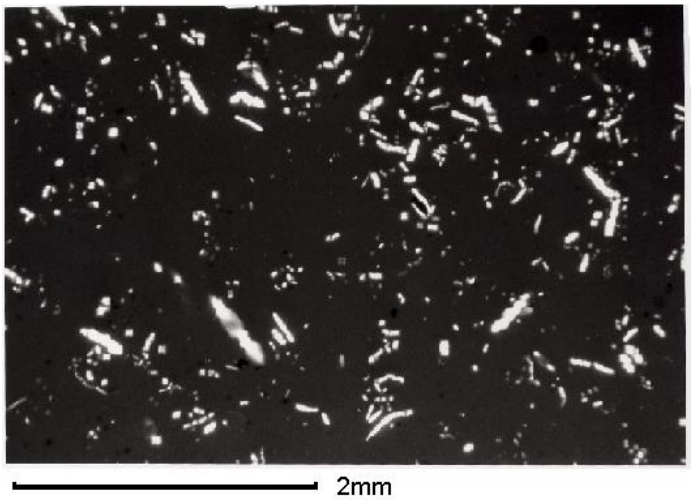
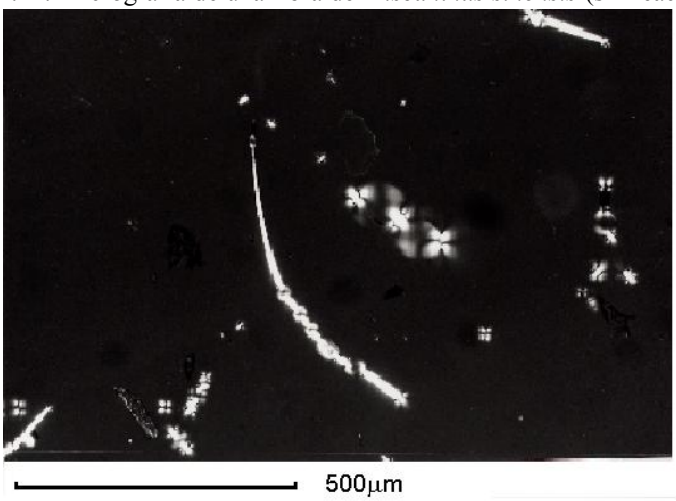


Figura 4.43. Micrografía general de una solución de CMC de *Miscanthus sinensis* (enzima). Concentración 10g/L de CMC en agua.

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.

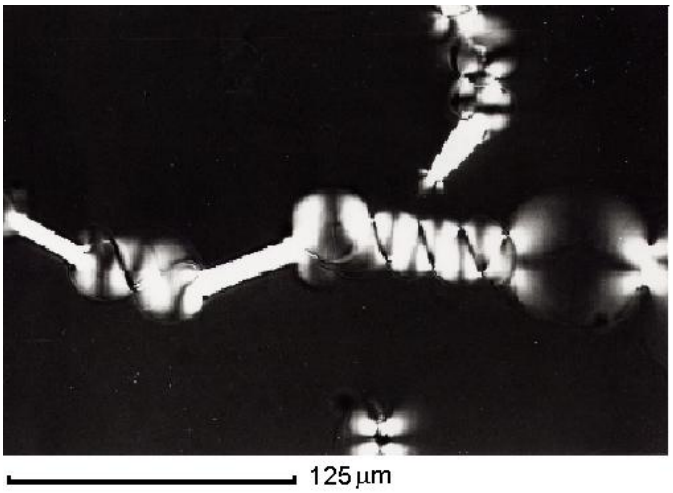


Figura 4.45. Acercamiento de una fibra de *Miscanthus sinensis* sin reaccionar. Reacción en la superficie e hinchamiento de la misma.

Observando que en la mayoría de las muestras de CMC sintetizadas una vez había la presencia de partículas insolubles, se decidió hace una prueba de filterabilidad a través de membranas calibradas usando filtros de 3μm diámetro de poro. Se determinó el material insoluble retenido en el filtro y los resultados se presentan en la tabla 4.25.

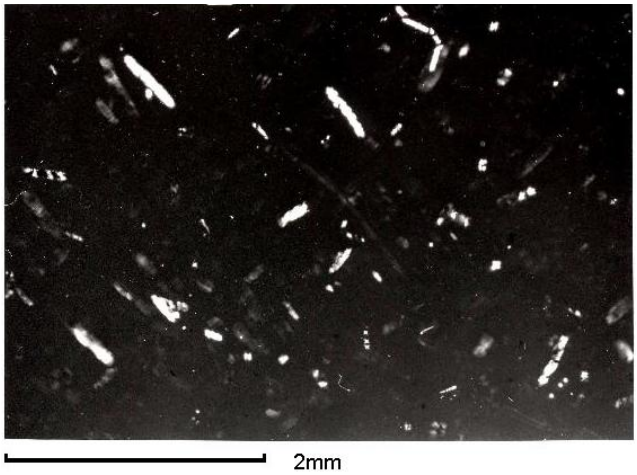


Figura 4.46. Micrografía general de una solución de CMC de abacá. Concentración 50g/L de CMC en agua.

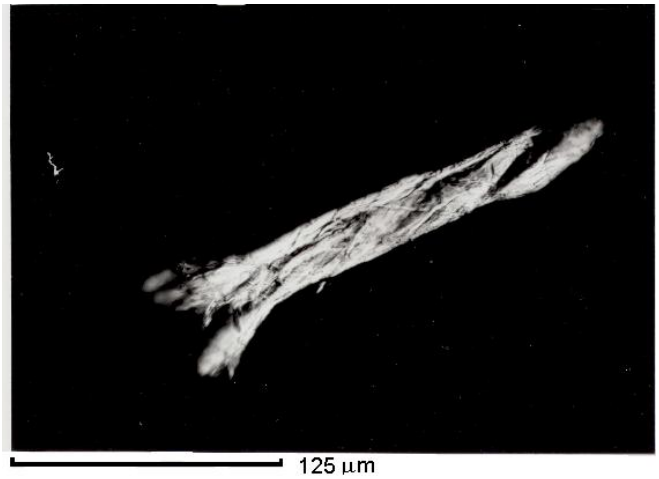


Figura 4.47. Micrografía de una fibra de abacá (sin reaccionar) presente en una muestra de 50g/L de CMC en agua.

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, ++ birefrigencia y partículas amorfas, +++ partículas grandes (birefrigencia)

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 [η] 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 contante 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):

$$[\eta] = 1.65x10^{-2}\ M^{0.83} \qquad (4.13)$$

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 $1.0x10^{-4}$ y $4.3x10^{-2}$ 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 Mv calculados con los parámetros $K=8.32x10^{-4}$ 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 Mw absolutos.

Tabla 4.26**.** Viscosidad intrínseca, peso molecular medio y constante de Huggins

Muestra [a]	**[η] (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
Miscanthus-1 (MI1)	192	81300	114700	---	---
Miscanthus-2 (MI2)	403	211200	242000	244500	0.55
Miscanthus enzima-1 (MIX1)	165	67700	99500	---	---
Miscanthus 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*=0.0165mL/g y *a*=0.83; [c] $K=8.32x10^{-4}$ mL/g y *a*=1.06

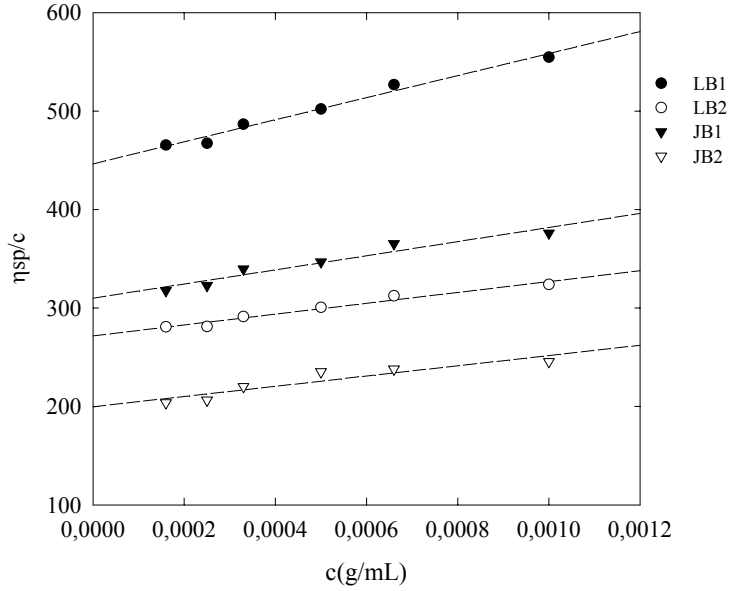


Figura 4.48. Representación gráfica de ηsp/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC de lino y yute en NaCl 0.1M a 25ºC

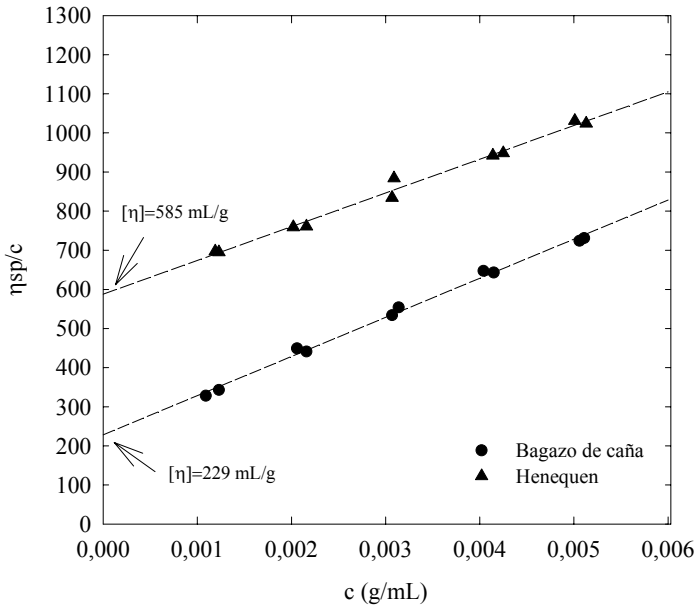


Figura 4.49. Representación gráfica de ηsp/c frente a c para diferentes concentraciones de CMC de bagazo de caña y henequén en NaCl 0.1M a 25ºC.

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[η] (Morris *et al*., 1981; Rinaudo, 1990).

Los valores de las viscosidades específicas en el régimen newtoniano en función del parámetro C[η] en escala logarítmica se presentan en la figura 4.50. Una única curva se obtiene que corresponde al desarrollo de la siguiente ecuación:

$$\eta_{sp\ \gamma\to 0}=C[\eta]+k'(C[\eta])^2+B(C[\eta])^n \qquad (4.14)$$

Cuando C[η] se incrementa, la transición entre los regímenes diluido y semidiluido se caracteriza por una concentración crítica C*, esta transición es caracteriza 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*[η]~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.

$$\eta_{sp}=C[\eta]\,(1+k_1(C[\eta])+k_2\,(C[\eta])^2+k_3(C[\eta])^3) \qquad (4.15)$$

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 una 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 linearmente 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[η], 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.

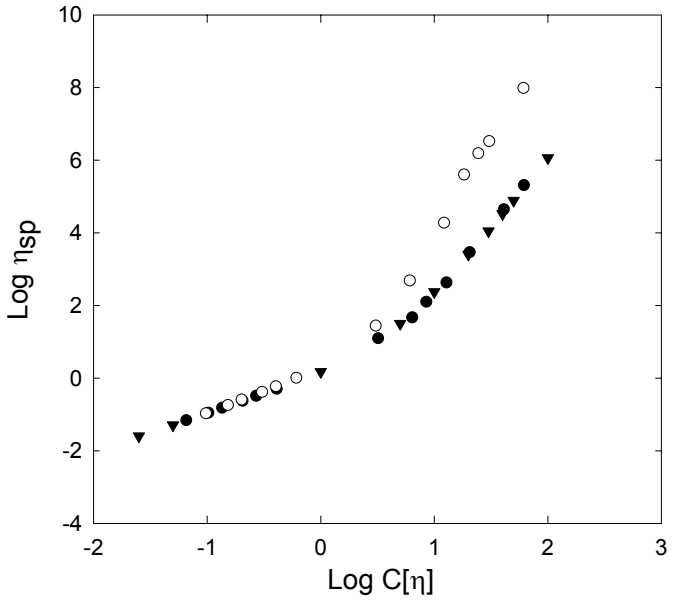


Figura 4.50**.** Normalización de la viscosidad específica en el dominio Newtoniano, η_{sp} frente al parámetro C[η]. ● ABE2, ○ ABE1 y ▼ ecuación teórica de Cowman.

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 $K=1.65x10^{-2}$ y a=0.83

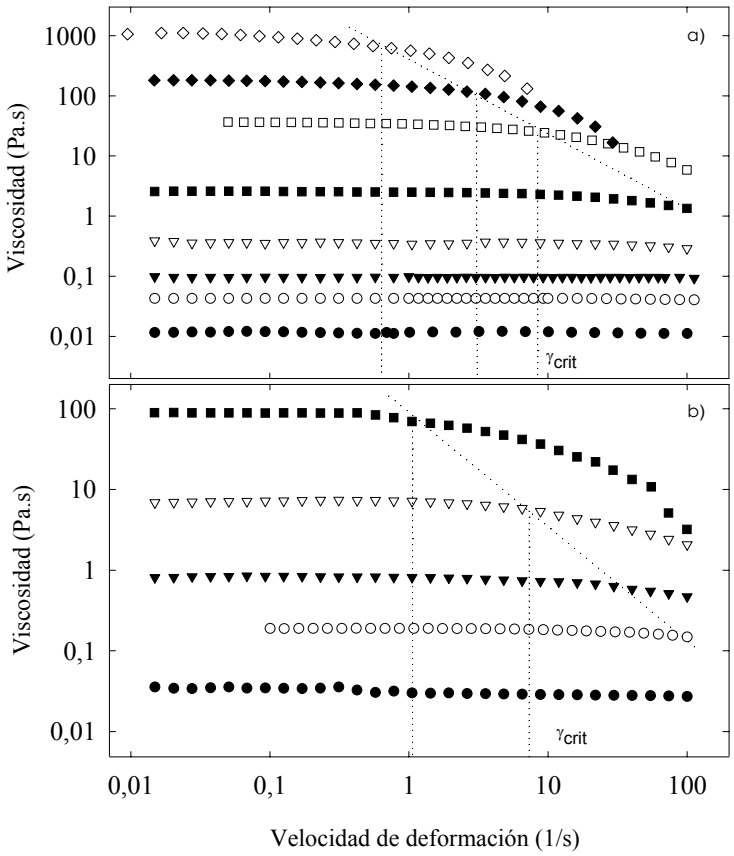


Figura 4.51. Viscosidad en función de la velocidad de deformación a diferentes concentraciones: a) CMC de abacá eterificado dos veces ●7.5, ○15, ▼20, ∇30, ■ 50, □100, ◆150 y ◊200g/L b) CMC de *Miscanthus sinensis* eterificado dos veces ●10, ○20,▼30, ∇50, ■ 100g/L in 0.1M NaCl a 20° C.

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.

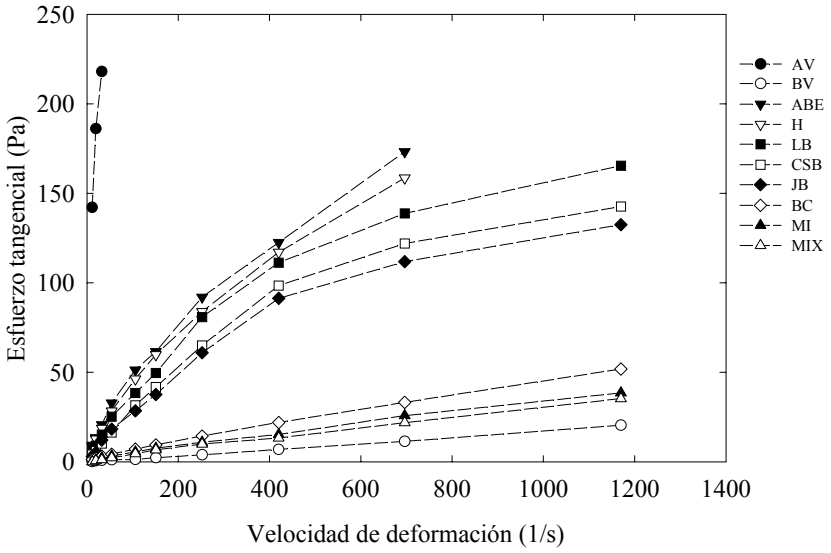


Figura 4.52. Relación entre esfuerzo y velocidad de deformación en las soluciones acuosas al 2% de CMC de bagazo de caña y henequén. (Las iniciales AV y BV definen a las CMCs comerciales de alta y baja viscosidad respectivamente)

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
Miscanthus (MI1)	0.03	1.02	0.983
Miscanthus 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 20ºC.

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 $4.02x10^5$ a $2.09x10^6$ (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.

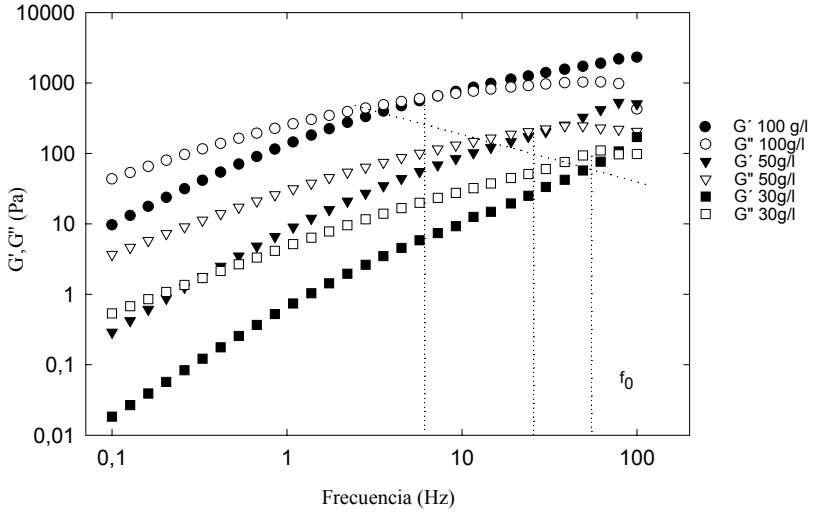


Figura 4.53 Módulos de conservación y pérdida en función de la frecuencia para muestras de CMC de abacá (ABE2) a diferentes concentraciones en 0.1M NaCl a 20°C.

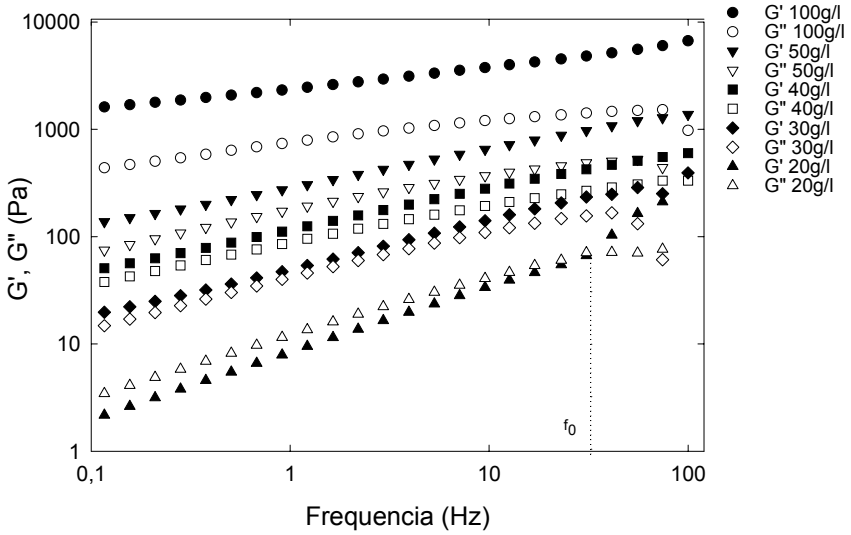


Figura 4.54. Caracterización reológica de una muestra de CMC de abacá (ABE1) (derivada una vez) a diferentes concentraciones (C=20g/l G" >G´ para ω< 25Hz; C > 20g/l G´>G" en todas el rango de ω).

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).

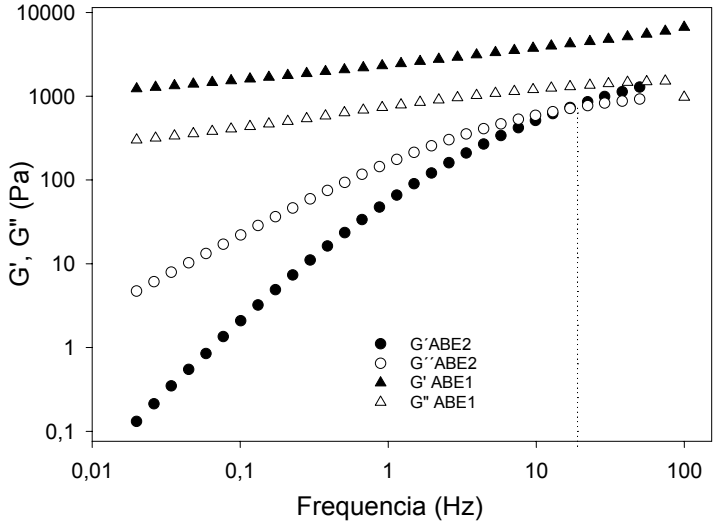


Figure 4.55. Módulos de conservación y pérdida en función de la frecuencia para muestras de CMC de abacá (ABE1 y ABE2) a una concentración de 100g/L en 0.1M NaCl a 20°C

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 η*(ω) y η(γ) 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)

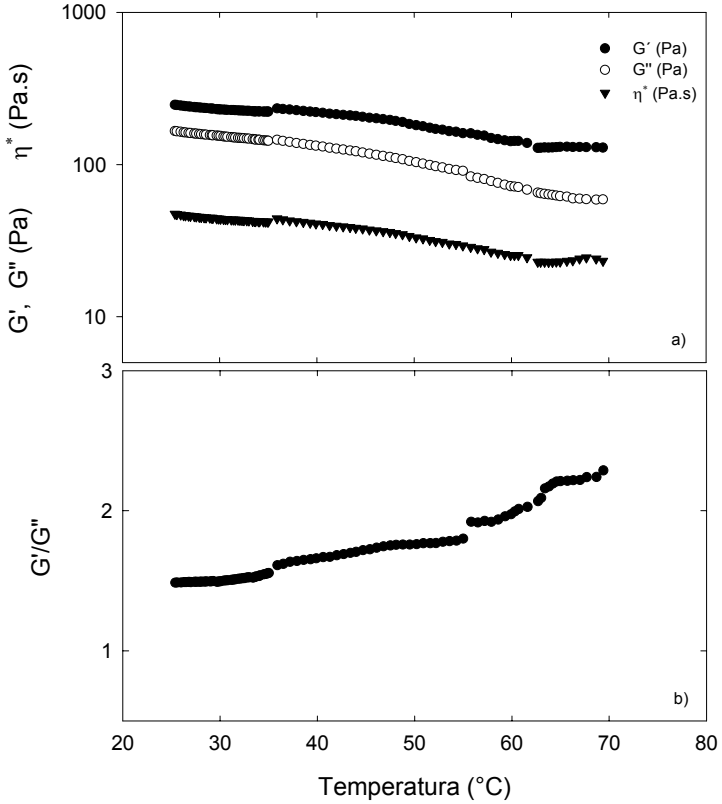


Figura 4.56. Evolución de la temperatura en a) módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") y viscosidad compleja η* y b) relación G´/G" de una muestra de CMC de abacá (una derivación). Condiciones: C=50g/l; frecuencia=1 Hz.

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 [η], tienen el mismo módulo elástico (además de la misma viscosidad específica) como función de la concentración del polímero.

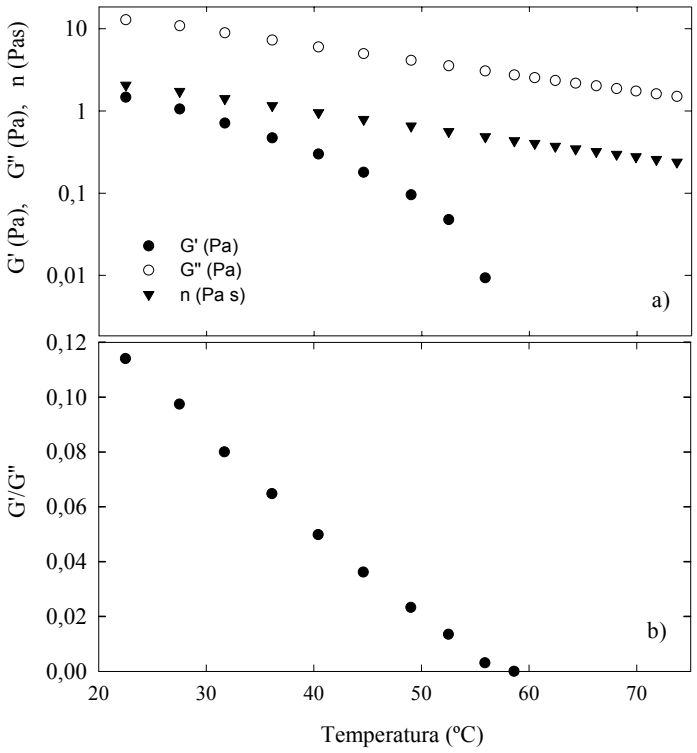


Figura 4.57. Evolución de la temperatura en a) módulo elástico (G'), módulo viscoso (G") y viscosidad compleja η* y b) relación G´/G" de una muestra de CMC de abacá (derivada dos veces). Condiciones: C=50g/l; frecuencia=1 Hz.

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**≅ 20g/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),

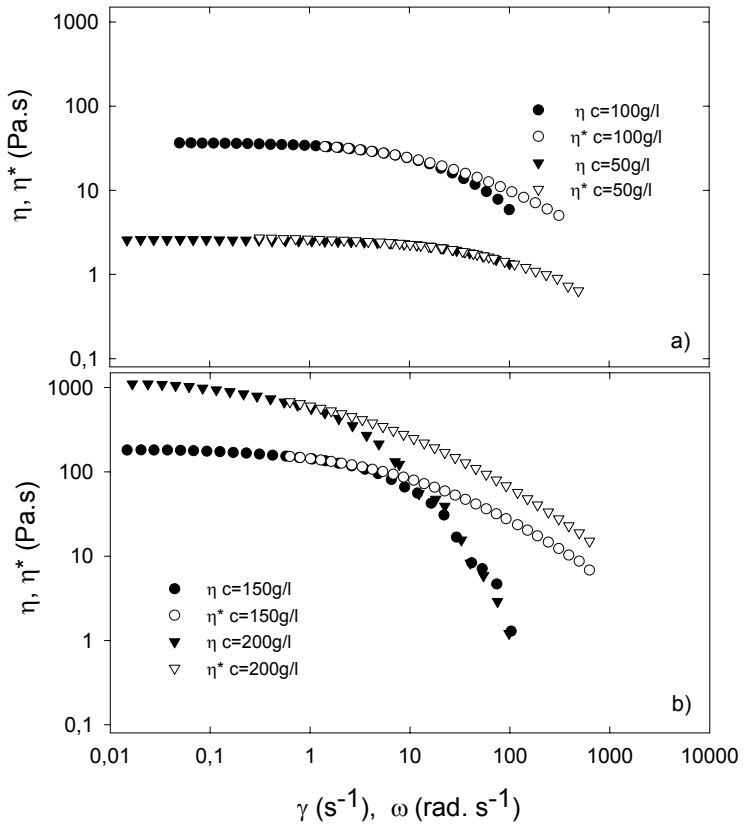


Figura 4.58. Viscosidad y viscosidad compleja η y η* frente a la velocidad de deformación (γ) y pulsación (ω) para una muestra de abacá dos veces eterificada (ABE2).

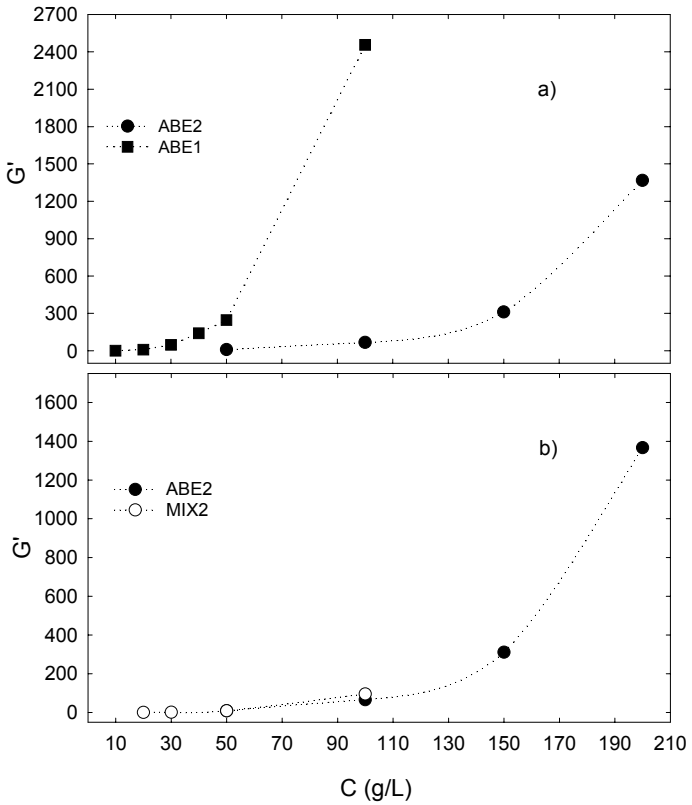


Figura 4.59. Módulo elástico (G') en función de la concentración de a) CMC de ABE1 y b) CMC de ABE2 y MIX2

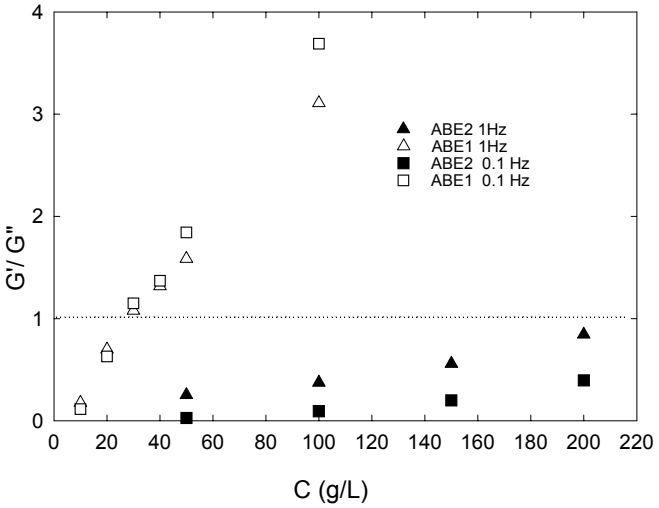


Figura 4.60. Relación entre el módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la concentración de la muestra de CMC de abacá después de una y dos eterificaciones (ABE1 y ABE2).