

V. CONCLUSIONES

1. OBTENCIÓN DE PASTAS DE CELULOSA

1.1 Obtención de pastas de cocción rápida

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

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

Pastas de *Miscanthus sinensis*

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

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

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

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

2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBOXIMETILCELULOSA

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

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

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

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

2.2 Obtención de carboximetilcelulosa a partir de pastas de plantas anuales

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

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

3. RECOMENDACIONES

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

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

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

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

CONCLUSIONS

4. CELLULOSE PULP OBTAINING

4.1 Fast cooking pulps

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

4.2 IRSP pulps

Miscanthus sinensis pulps

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

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

Annual plant pulps (impregnated with pressure and temperature)

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

5. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBOXYMETHYLCELULOSE

5.1 Carboxymethylcellulose from fast cooking pulps

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

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

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

5.2 Carboxymethylcellulose from annual plants

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

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

6. FUTURE WORK

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

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

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