

III. MATERIALES Y METODOS

1. MATERIALES

1.1 Materiales lignocelulósicos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2 Pastas comerciales

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

Tabla 3.1. Principales características de pastas blanqueadas comerciales no madereras

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

2. METODOS

2.1 Descripción de los reactores empleados.

Reactor discontinuo de 10 litros

Descripción del equipo

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

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

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

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

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

Procedimiento de Operación

- Carga de reactivos

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

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

- Calentamiento del equipo

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

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

- Operación a régimen

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

- Enfriamiento

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

- Descarga y recogida de los productos

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

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

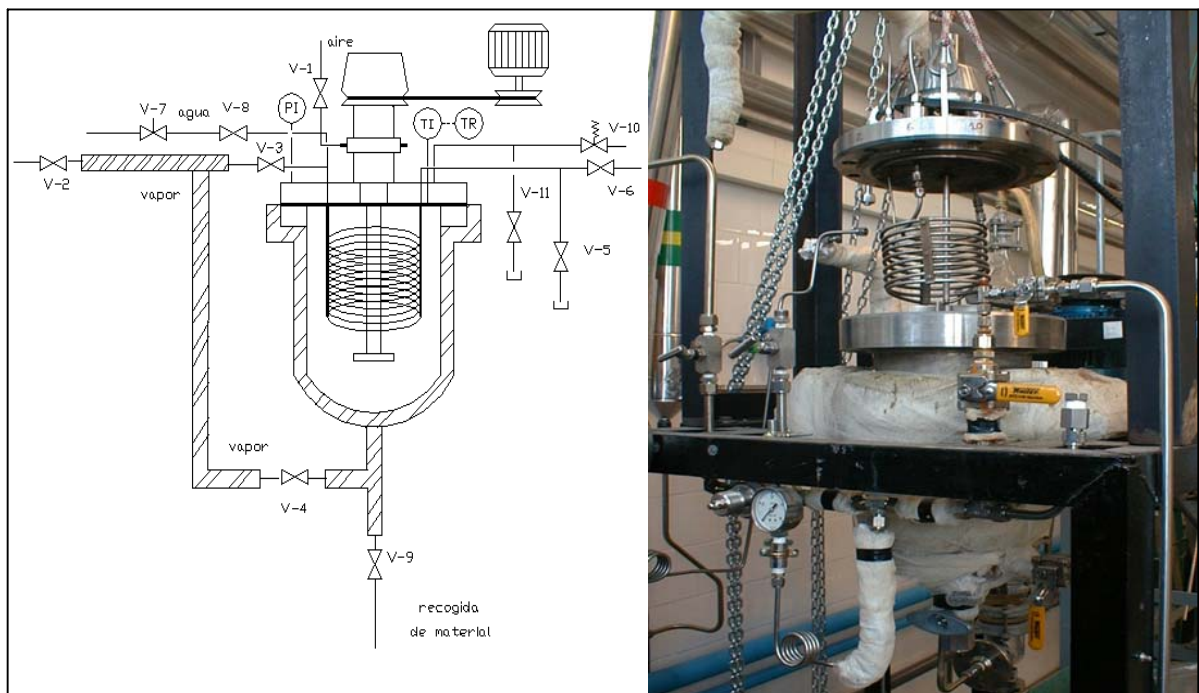


Figura 3.1. Esquema del reactor discontinuo de 10 L.

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

Reactor de descompresión con vapor (steam explosión)

Descripción del equipo

Los procesos de descompresión con vapor estudiados en este trabajo se han realizado en un reactor encamisado discontinuo de 8 litros, diseñado y construido en los laboratorios de investigación del Departament d'Enginyeria Química de la URV. En la figura 3.2 se presenta un esquema del reactor de descompresión con vapor. Tiene un volumen nominal de 8 litros y está construido en acero inoxidable AISI 304L. El equipo está diseñado para trabajar hasta una presión de 40kg/cm^2 y una temperatura de 250°C .

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

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

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

Procedimiento de Operación

- Impregnación

Antes de empezar a trabajar con el reactor, el material lignocelulósico que se va a utilizar se impregna con los reactivos necesarios para la cocción. La impregnación se llevó a cabo de dos maneras diferentes. La primera se realizó en un recipiente de plástico con capacidad para 10 litros, con una relación licor madera de 10:1, tiempo de 48 horas a presión atmosférica y temperatura ambiental. La segunda forma de impregnación se realizó utilizando un equipo de impregnación que consta de tres partes: un recipiente con capacidad para 3 litros de acero inoxidable AISI 304L, diseñado para trabajar hasta una presión de 30kg/cm^2 a una temperatura de 80°C , una bombona de nitrógeno seco y un calentador doméstico de agua.

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

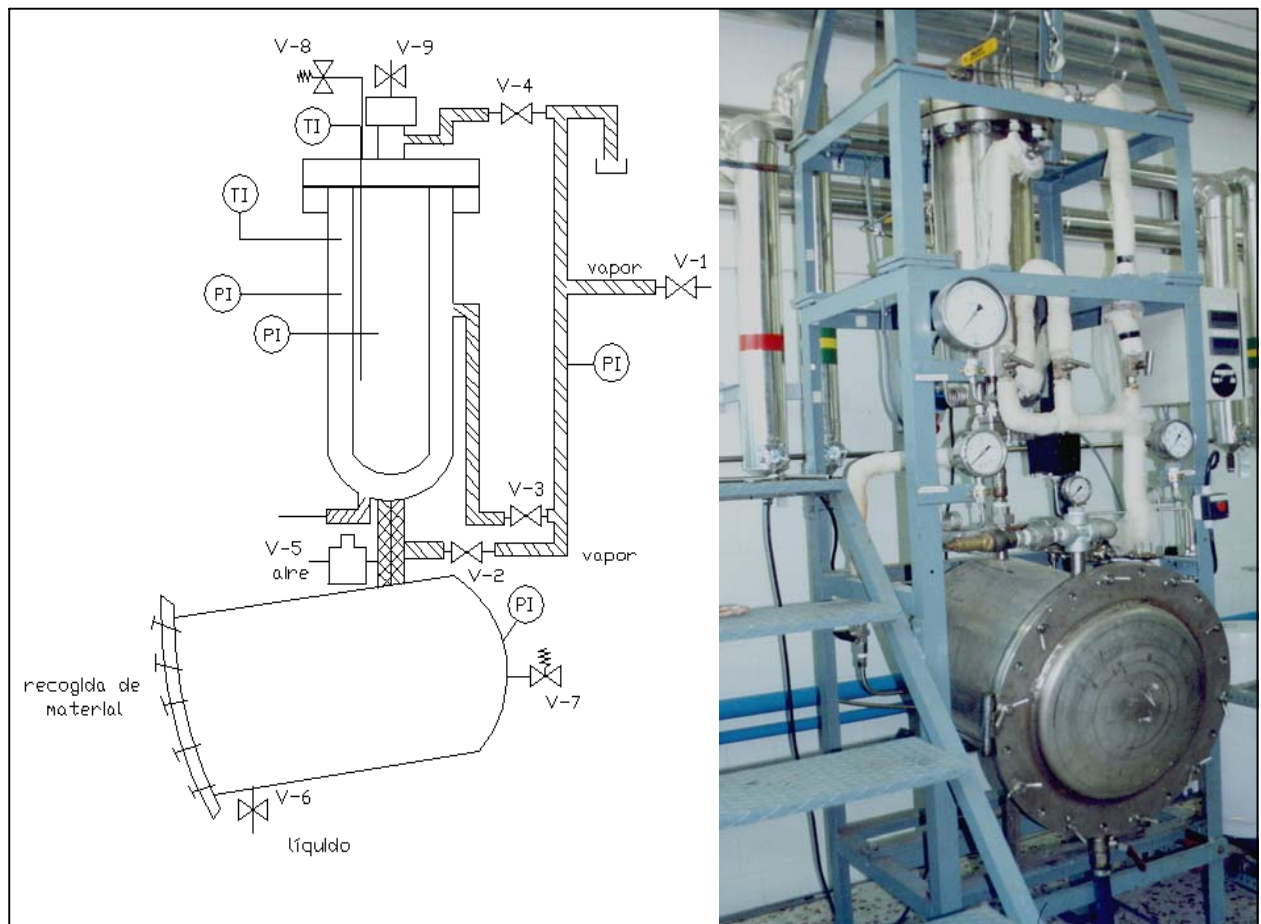


Figura 3.2. Equipo del reactor con descompresión con vapor (*steam explosion*)

- Precalentamiento del reactor

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

- Carga de reactivos y operación a régimen

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

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

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

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

- Descompresión

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

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



Figura 3.3 Equipo de impregnación

2.2 Blanqueo de la celulosa.

Pastas de Chopo, pino y paja de trigo

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

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

Pastas de *Miscanthus sinensis*

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

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

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

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

Pastas de henequén y bagazo de caña

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

Procedimiento

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

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

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

Cálculos

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

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

siendo c la consistencia a la que se ajusta.

2.3 Propiedades mecánicas de pasta de *Miscanthus sinensis*

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

Tabla 3.3. Ensayos físicos y normativas utilizadas

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

2.4 Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC)

Descripción del reactor

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

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

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



Figura 3.4. Esquema del reactor de síntesis de carboximetilcelulosa

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

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

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

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

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

2.5 Procedimientos analíticos

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

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

Substrato original y fracción insoluble

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

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

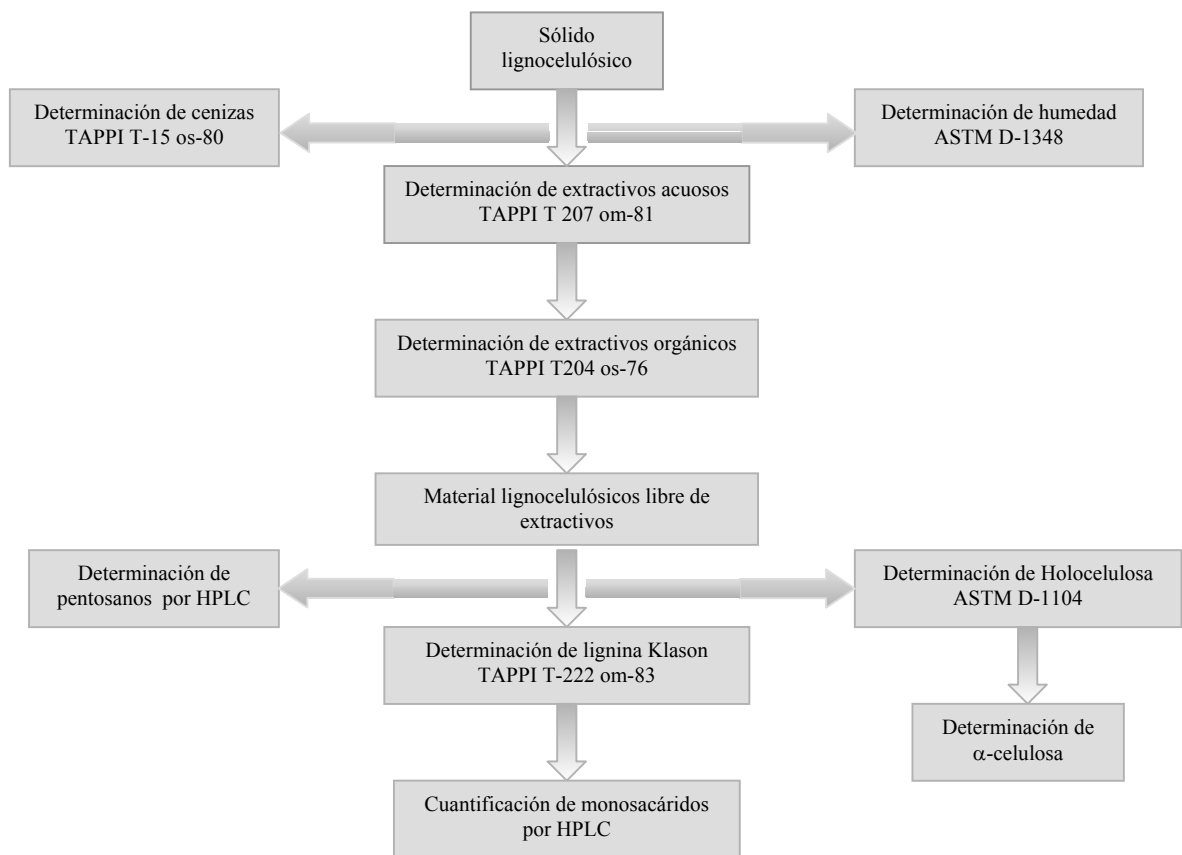


Figura 3.5. Secuencia analítica de caracterización de la materia prima y fibra sólida obtenida después del pretratamiento.

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

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

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

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

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

Alcali Residual

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

Microscopía de barrido

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

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

Microscopía óptica (características microscópicas de las pastas)

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

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

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

Difracción de rayos X

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

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

Absorción de agua en los espacios interfibrilares de celulosas blanqueadas comerciales

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

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

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

2.6 Caracterización de carboximetilcelulosa (CMC)

Grado de Sustitución (DS)

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

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

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

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

Procedimiento

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

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

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

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

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

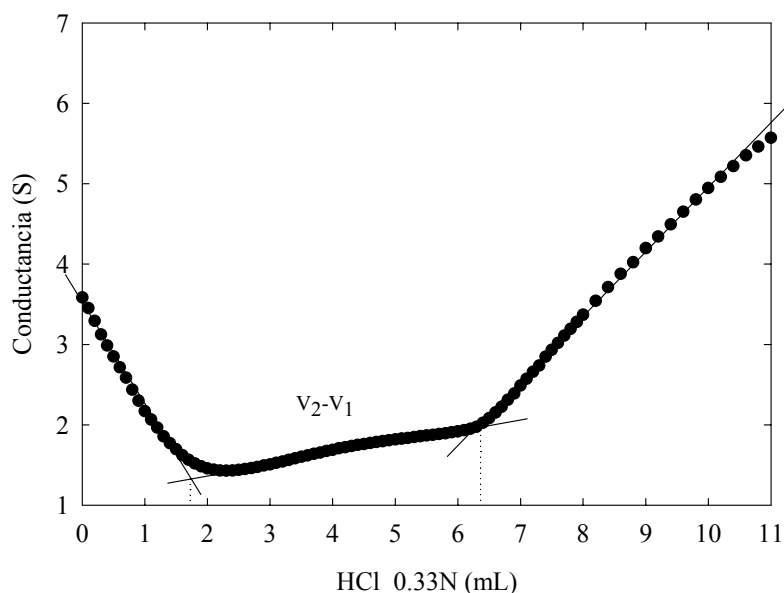


Figura 3.6. Ejemplo de una curva de valoración para el cálculo del DS de muestras de CMC

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

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

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

Procedimiento

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

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

Cálculos

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

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

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

o

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

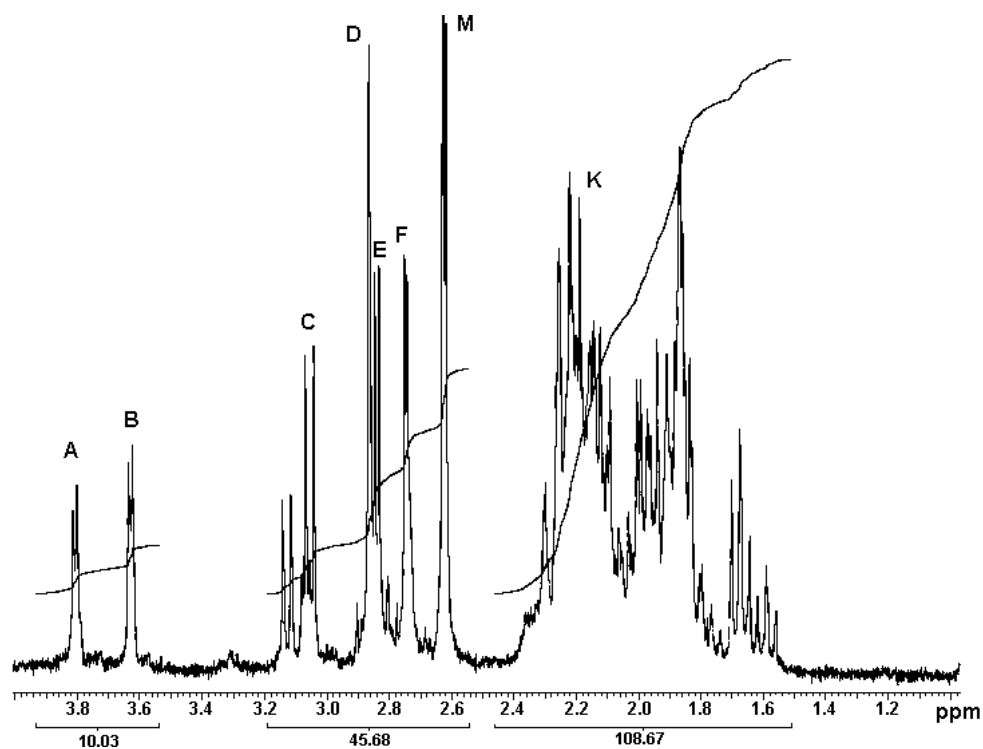


Figura 3.7. Espectro de RMN H^+ de una muestra de CMC con $DS \approx 1$

Pureza de la carboximetilcelulosa (ASTM D 1439-72)

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

Procedimiento

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

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

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

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

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

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

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

Cálculos

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

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

donde:

A = masa del residuo,

B = masa de la muestra usada

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

Relación esfuerzo-velocidad de deformación

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

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

Procedimiento.

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

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

Viscosidad de polímeros en solución

Viscosidad intrínseca

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

Procedimiento 1

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

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

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

Procedimiento 2

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

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

Cálculos

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

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

donde:

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

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

Viscosidad dinámica

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

Obtención de peso molecular medio y distribución de pesos moleculares

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

Microfiltración

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