

---

## Capítulo 2

### Materiales y Métodos

---

#### CONTENIDO

2.1. MATERIA PRIMA	2-3
2.2. ESTADIOS DE BLANQUEO Y ETAPAS OXIDATIVAS	2-3
2.2.1. PRETRATAMIENTO ENZIMÁTICO CON XILANASAS (X)	2-3
2.2.2. DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO (O)	2-4
2.2.3. BLANQUEO CON OZONO (Z)	2-5
2.2.3.1. En el DETIP-ETSIIT-UPC, Terrassa, España	2-5
2.2.3.2. En el CTP, Grenoble, Francia	2-8
2.2.4. ETAPA REDUCTORA CON BOROHIDRURO SÓDICO (R)	2-10
2.2.5. BLANQUEO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (P)	2-10
2.2.5.1. Determinación del peróxido residual en la etapa P	2-11
2.2.5.2. Lavado final con CO <sub>2</sub>	2-12
2.2.6. OXIDACIÓN CON PERIODATO SÓDICO PARA EL ESTUDIO DE GRUPOS FUNCIONALES	2-12
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PASTA	2-12
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES	2-13
2.5. REFINO Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL PAPEL	2-13
2.6. DETERMINACIÓN DE IONES METÁLICOS	2-13
2.7. DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS HEXENURÓNICOS	2-14
2.7.1. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES	2-14
2.7.2. PROCEDIMIENTO OPERATORIO	2-14
2.7.3. CÁLCULOS	2-15
2.7.4. NOTAS DE INTERÉS	2-17
2.8. ESTUDIOS CINÉTICOS DE BLANQUEO CON OZONO	2-18
2.8.1. CINÉTICA DE DESLIGNIFICACIÓN	2-19
2.8.2. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE CELULOSA	2-20
2.8.3. CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE CROMÓFOROS	2-20
2.9. DETERMINACIÓN DE HIDRATOS DE CARBONO	2-22

2.9.1. MÉTODO DE HIDRÓLISIS DE LA PASTA CON ÁCIDO SULFÚRICO	2-22
2.9.2. INSTRUMENTO DE MEDICIÓN DE HIDRATOS DE CARBONO	2-23
2.9.3. CÁLCULOS	2-23
2.10. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA SEM Y TEM	2-24
2.10.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	2-24
2.10.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	2-24
2.11. DETERMINACIÓN DE LA CRISTALINIDAD Y DE LA ACCESIBILIDAD	2-25
2.11.1. MÉTODO DE SORCIÓN DE YODO	2-25
2.11.1.1. Reactivos	2-25
2.11.1.2. Procedimiento	2-25
2.11.1.3. Cálculos	2-26
2.11.2. MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)	2-27
2.11.3. MÉTODO DE ÍNDICE DE RETENCIÓN DE AGUA (IRA)	2-27
2.12. DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LA PASTA	2-27
2.12.1. GRUPOS CARBONILO	2-28
2.12.1.1. Reactivos	2-28
2.12.1.2. Preparación de las soluciones	2-28
2.12.1.3. Procedimiento	2-28
2.12.1.4. Notas de interés	2-29
2.12.1.5. Cálculos	2-29
2.12.2. GRUPOS CARBOXILO	2-30
2.12.2.1. Reactivos	2-30
2.12.2.2. Preparación de los reactivos y soluciones patrón	2-31
2.12.2.3. Procedimiento	2-32
2.12.2.4. Cálculos	2-32
2.12.3. GRUPOS ALDEHÍDO	2-33
2.12.3.1. Reactivos	2-33
2.12.3.2. Preparación de soluciones	2-33
2.12.3.3. Procedimiento	2-34
2.12.3.4. Cálculos	2-34
2.12.4. GRUPOS CETONA	2-34
2.13. ENVEJECIMIENTO DE LAS PASTAS	2-34

## 2.1. MATERIA PRIMA

Principalmente se han utilizado dos tipos de materia prima:

- ❖ Una de ellas es de origen maderero, en concreto de eucalipto (*Eucalyptus globulus*). Se trata de una pasta cedida por la empresa ENCE S.A. (factoría de Pontevedra, España), en la que previamente dicha empresa realizó una cocción kraft. Las características de esta pasta, medidas en laboratorio, son: 13,6 de índice kappa, 31,7% de blancura ISO y 1090 mL/g de viscosidad.
- ❖ La otra pasta utilizada es de origen no maderero y se trata de pasta de paja de trigo (*Triticum sativum*) suministrada por la Universidad de Córdoba (España), en la que previamente dicha Universidad realizó una cocción a la sosa. Las características de esta pasta, medidas en laboratorio, son: 11,3 de índice kappa, 42% de blancura ISO y 896 mL/g de viscosidad.

Para el estudio del contenido en grupos funcionales y el envejecimiento de la pastas (Capítulo 13) se ha utilizado una pasta kraft de coníferas blanqueada industrialmente según la secuencia DEoDED, con una blancura de 89,4% ISO y un DP de 1234, ya que dicho estudio se llevó a cabo en el Centre Technique du Papier (CTP en Grenoble, Francia).

## 2.2. ESTADIOS DE BLANQUEO Y ETAPAS OXIDATIVAS

Se han realizado diferentes etapas de blanqueo, las condiciones de las cuales y el equipo empleado, se especifica a continuación.

### 2.2.1. Pretratamiento enzimático con xilanasas (X)

Este tratamiento consiste en la aplicación de una enzima a unas condiciones determinadas y que se efectúa en bolsas de polietileno en un baño termostático. Después del tiempo de realización del tratamiento enzimático, la pasta se filtra, para obtener las lejías correspondientes, y se lava minuciosamente.

Las enzimas aplicadas son xilanasas comerciales suministradas por la empresa Novo Nordisk A/S. La particularidad de estas enzimas es que pueden trabajar a pH próximos a la neutralidad.

Se han utilizado dos enzimas: la Pulpzyme HB (en los capítulos 3, 4 y 5) y la Pulpzyme HC (en los capítulos 6, 7, 8 y 9). Ambas enzimas contienen actividad endo-1,4-beta-D xilanasas y están libres de actividad celulasa. Una unidad de xilanasas (EXU) está definida como la cantidad de enzima que en condiciones estándar (50°C, pH 9,0 y 30 min de incubación) degrada una cantidad definida de xilano enlazado covalentemente al colorante Azul Brillante de Remazol. Las condiciones de trabajo recomendadas por el fabricante para la Pulpzyme HB son de pH entre 6,5-8 y temperatura entre 40-50°C, y para la Pulpzyme HC son 6,5-9,5 de pH y 40-65°C de temperatura.

Las condiciones del pretratamiento enzimático de ambas xilanasas se muestran en la Tabla 2-I (SILES *et al.*, 1996).

**Tabla 2-I**  
**Condiciones de las diferentes etapas de blanqueo X, O, Z y P**

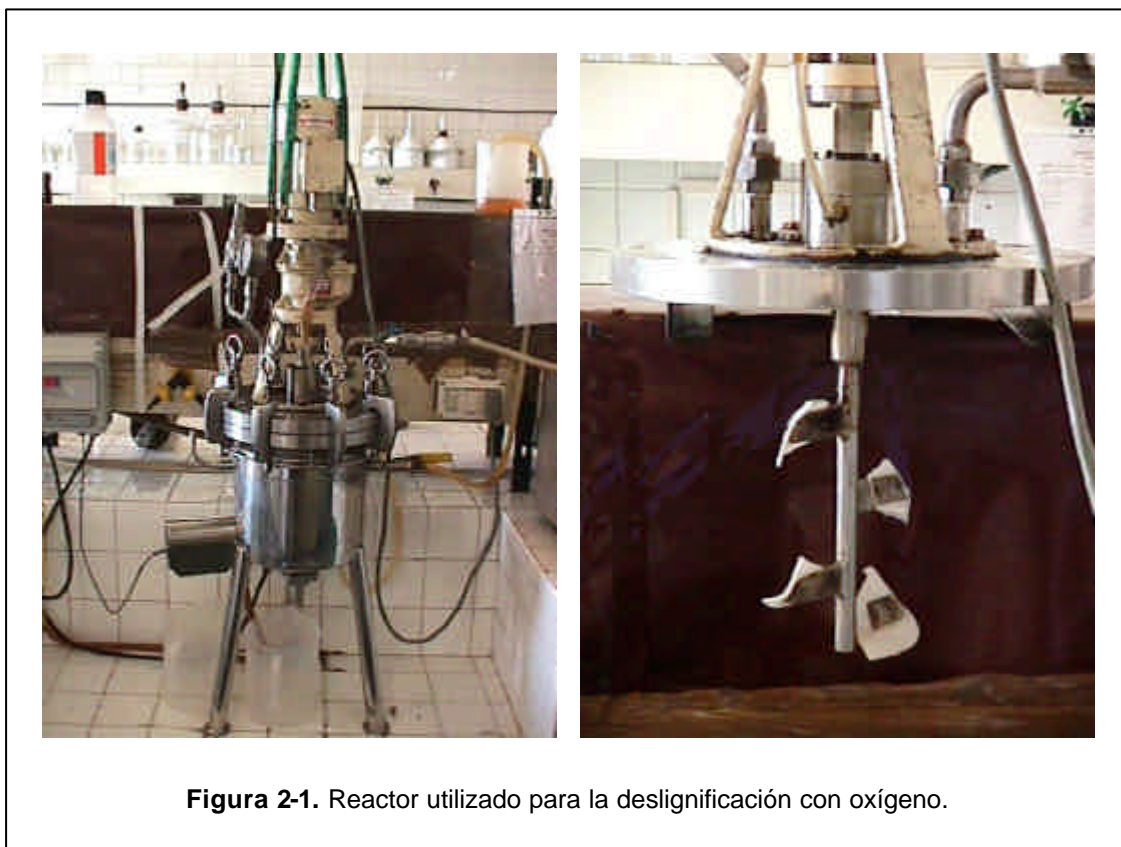
Condiciones	X		O	Z		R	P
Pulpzyme	HB	HC	-	-	-	-	-
Consistencia, % s.p.s.	10	10	10	40	0,5	10	10
Temperatura, °C	45	60	110	Amb	Amb	Amb	70
Tiempo, min	180	120	60	-	-	60	120
pH inicial	6,5-8	7-8	-	-	2,5	-	10,5
Dosis enzima, EXU/kg	550	500	-	-	-	-	-
Presión O <sub>2</sub> , MPa	-	-	0,6	-	-	-	-
Dosis O <sub>3</sub> consumido, % s.p.s.	-	-	-	0,4-0,8	1-40	-	-
Dosis NaBH <sub>4</sub> , % s.p.s.	-	-	-	-	-	0,5	-
Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , % s.p.s.	-	-	-	-	-	-	2
Dosis NaOH, % s.p.s.	-	-	1,5	-	-	-	-
Dosis MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, % s.p.s.	-	-	0,5	-	-	-	0,2
Conc. O <sub>3</sub> entrada, mg/L	-	-	-	30-40	35	-	-
Caudal O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> , LN/h	-	-	-	150-200	150	-	-
Dosis Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , % s.p.s.	-	-	-	-	-	1	-

s.p.s.: Sobre peso de pasta seca

### 2.2.2. Deslignificación con oxígeno (O)

Para la realización de esta etapa se utiliza un reactor de acero inoxidable (Figura 2-1) perfectamente hermético que permite la realización del blanqueo bajo unas condiciones de elevada presión. Además, posee un sistema de agitación adecuado para la realización de este estadio. Este reactor fue diseñado en los laboratorios de la **Especialidad Papelera y Gráfica, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera** (ETSIIT-UPC).

Las condiciones de aplicación de dicha etapa se muestran en la Tabla 2-I. (LIEBERGOTT, *et al.* 1992; VIDAL *et al.* 1997). Después del tiempo de reacción, el reactor se despresuriza, se recogen las lejías y la pasta se lava minuciosamente con agua destilada para la realización de los siguientes estadios de blanqueo.



**Figura 2-1.** Reactor utilizado para la deslignificación con oxígeno.

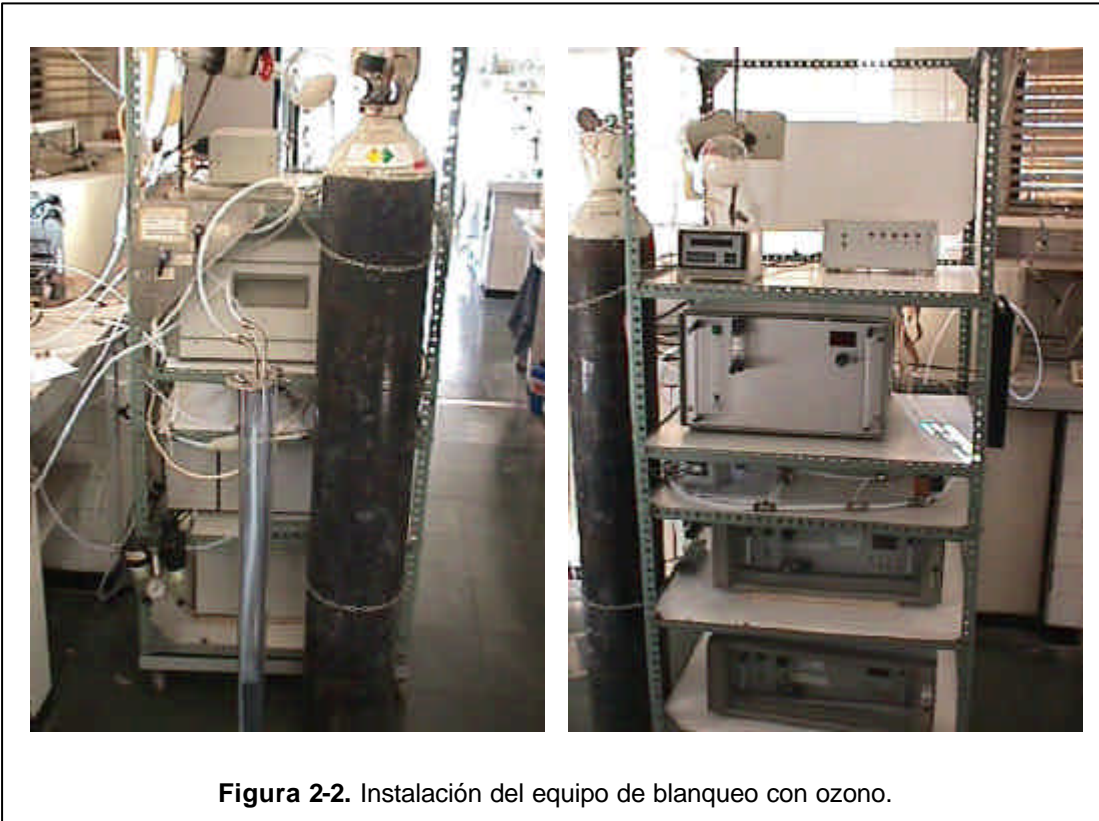
### 2.2.3. Blanqueo con ozono (Z)

Todos los blanqueos con ozono se han llevado a cabo en los laboratorios de la **Especialidad Papelera y Gráfica del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera** (DETIP) de la ETSIIT-UPC de Terrassa (España), excepto los blanqueos del Capítulo 13 que se realizaron en el **Centre Technique du Papier** en Grenoble (Francia).

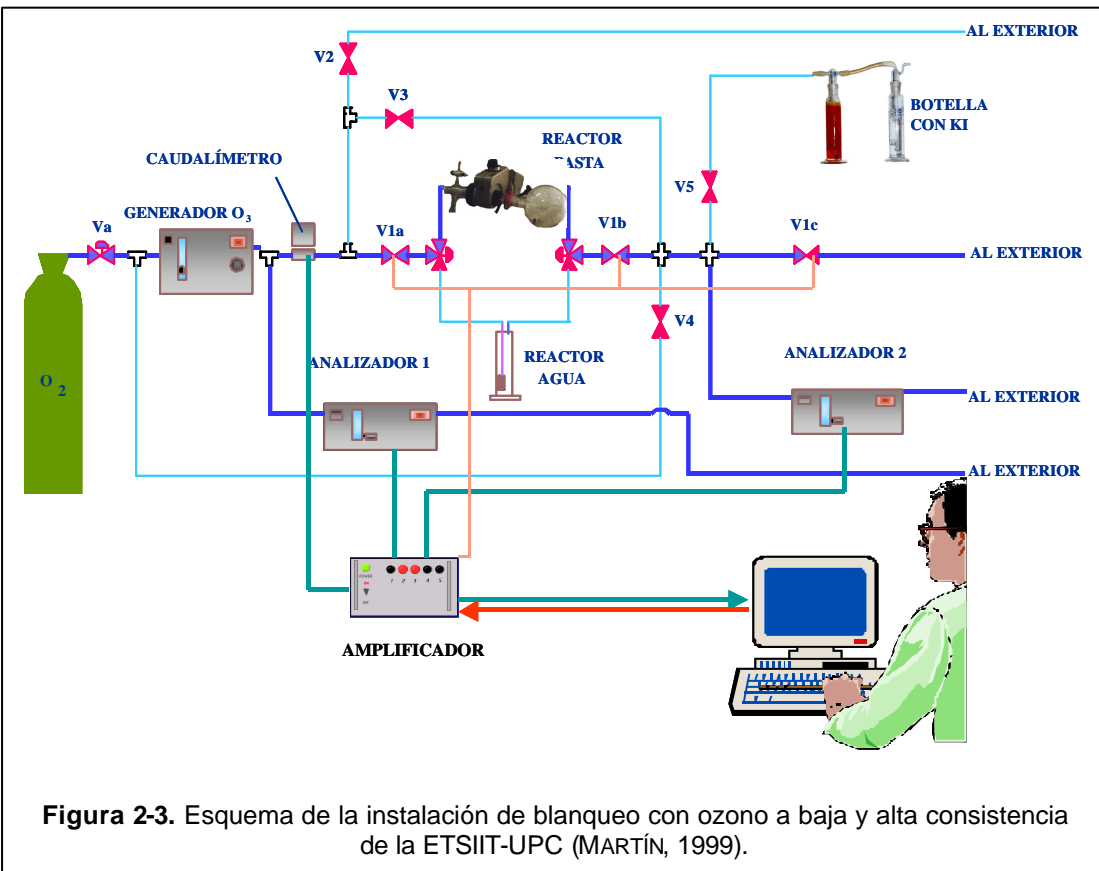
#### 2.2.3.1. En el DETIP-ETSIIT-UPC, Terrassa, España

El blanqueo con ozono se realiza en un sistema (Figura 2-2) que permite conocer en todo momento la cantidad de ozono consumida por la pasta. Este sistema fue especialmente automatizado e instalado por el laboratorio de la *Especialidad Papelera y Gráfica* (ESTIIT), que además elaboró un programa software para el control del proceso (Castillo, 1993; Martínez, 1994; Martínez, 1995; Pérez, 1996; Martín, 1999).

La instalación de blanqueo con ozono está formada por un generador de ozono, dos analizadores de ozono, un caudalímetro, dos reactores (uno para baja consistencia y el otro para alta) y un ordenador para el control del equipo mediante una tarjeta de adquisición de datos y un programa software. La Figura 2-3 muestra un esquema de la instalación del equipo de ozono en el **Departamento de Ingeniería Textil y Papelera** de Terrassa.



**Figura 2-2.** Instalación del equipo de blanqueo con ozono.



**Figura 2-3.** Esquema de la instalación de blanqueo con ozono a baja y alta consistencia de la ETSIT-UPC (MARTÍN, 1999).

Los analizadores de ozono están colocados antes y después del reactor, para así poder medir la concentración de ozono a la entrada y a la salida (cantidad de ozono que no reacciona con la pasta) del reactor. El sistema de blanqueo tiene en cuenta el calibrado de los analizadores que se realiza mediante un método yodométrico.

Mediante la tarjeta de adquisición de datos y el programa creado, se tiene un control automático de todo el circuito de blanqueo. El programa calcula la dosis de ozono consumido (cantidad que realmente reacciona con la pasta) cada segundo, utilizando los datos de concentración de ozono en la entrada y en la salida, medidos por los dos analizadores. De esta manera, el proceso no para hasta que ha reaccionado con la pasta, exactamente la cantidad de ozono que se desea.

Así pues, antes de empezar con el blanqueo se inicia el programa que paso a paso va indicando lo que se debe hacer, como por ejemplo, abrir la botella del oxígeno, poner en marcha el generador y analizadores, etc. Se debe dejar un tiempo de calentamiento, a partir del cual se puede empezar el blanqueo colocando la pasta en el reactor e introduciendo en el programa la cantidad de ozono consumido que se desee. El programa se parará cuando haya reaccionado la dosis de ozono introducida. Finalizado el blanqueo, el programa proporciona un fichero con todos los datos introducidos por el usuario y los calculados por el propio programa como por ejemplo, la dosis medida por los analizadores cada segundo.

Para los estudios de blanqueo se ha utilizado el reactor de alta consistencia (40% s.p.s.) mientras que para los estudios de cinética se ha recurrido al reactor de baja consistencia (0,5% s.p.s.).

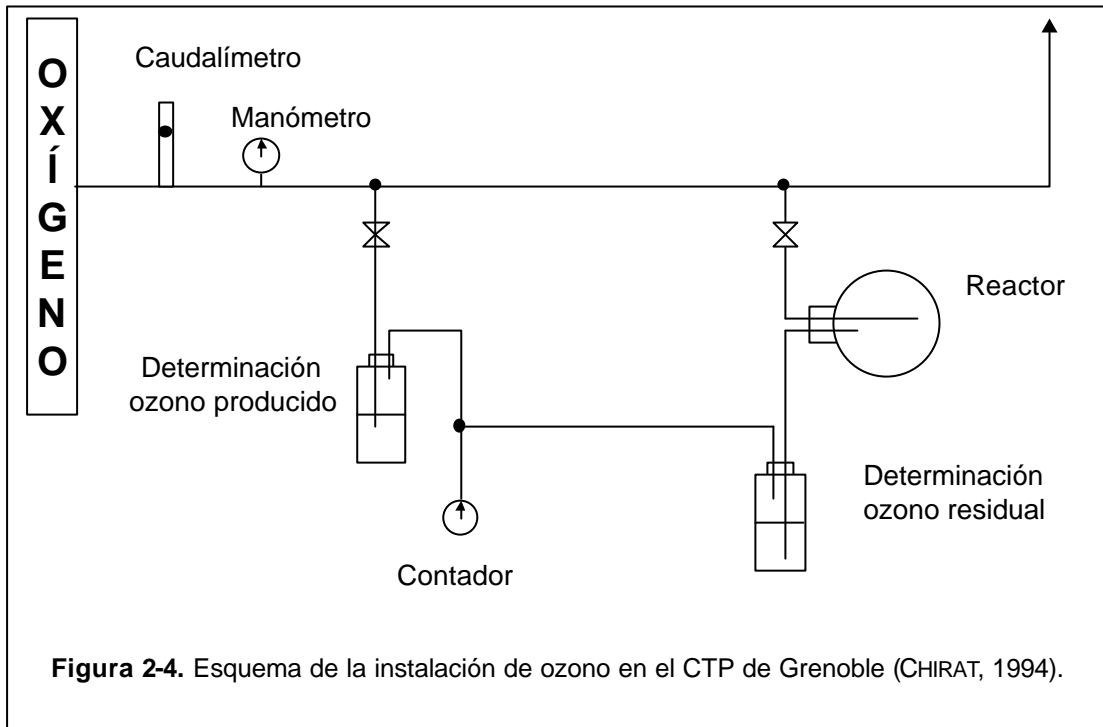
Alta consistencia (40% s.p.s.): Para poder realizar el tratamiento a alta consistencia, la pasta debe ser convenientemente preparada, por lo que primeramente es diluida a fin de conseguir una suspensión homogénea, seguidamente se filtra y se espesa formando una torta que se prensa hasta conseguir una consistencia del 40% s.p.s. Posteriormente, y para asegurar una buena superficie de contacto con el ozono, la pasta es esponjada en un molinillo. Llegado este punto ya se puede introducir la muestra en el reactor de alta consistencia. Después del blanqueo con ozono, la pasta tratada se diluye en una cantidad conocida de agua, se filtra recogiendo las lejías, y se lava minuciosamente con agua destilada.

Baja consistencia (0,5% s.p.s.): En este caso la pasta no necesita de ningún tratamiento mecánico, únicamente debe diluirse a la consistencia indicada y agitar la muestra para obtener una suspensión homogénea, momento en el que se introducirá en el reactor de baja consistencia. Después de la reacción, la pasta se filtra recogiendo las lejías, y se lava minuciosamente con agua destilada.

Las condiciones de aplicación a alta y baja consistencia se muestran en la Tabla 2-I.

2.2.3.2. En el CTP, Grenoble, Francia

En este caso el sistema de blanqueo con ozono no está automatizado, de manera que el control de la dosis de ozono es manual (apertura y cierre manual de las válvulas) y mediante determinación yodométrica. La Figura 2-4 muestra un esquema de la instalación de ozono en el **Centre Technique du Papier** de Grenoble.



El sistema está formado por un generador de ozono, un reactor que tiene una salida para el ozono sobrante (que no reacciona con la pasta) y un controlador/regulador de los litros de caudal  $O_3/O_2$  que pasan por el reactor. Este controlador tiene un contador, de manera que cada unidad (o vuelta que da el marcador) que marca equivale a 1L  $O_3/O_2$ , que debe corregirse según la temperatura, obteniendo el factor de corrección (fc) según la siguiente expresión:

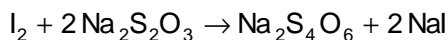
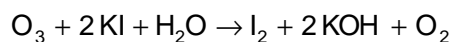
$$fc = \frac{(n^{\circ} \text{ contador}) \cdot (273K)}{273K + T^a} \quad \text{Ec. 2-1}$$

Donde  $T^a$  es la temperatura en  $^{\circ}C$ .

Antes de empezar el blanqueo debe calcularse la concentración de ozono generada, para lo que se hace pasar una cantidad determinada de litros de gas ( $O_3/O_2$ ) por 250 mL de una solución de yoduro potásico (KI) al 1N, que después de la reacción se acidifica con ácido



sulfúrico (4N) y se valora el yodo formado mediante tiosulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) al 0,5M. Las reacciones que tienen lugar son:



El resultado de la valoración (mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) multiplicado por 12 (equivalencia 2mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  por 1mol  $\text{O}_3$  y  $\text{PM}(\text{O}_3)=48\text{g/mol}$ ) da lugar a los mg de ozono que se han introducido en la solución, que teniendo en cuenta los litros de gas introducidos, se tiene la concentración a la entrada del reactor (en  $\text{mg O}_3/\text{L} (\text{O}_3/\text{O}_2)$ ).

A partir de este valor de concentración de ozono generada y del porcentaje de ozono que quiere introducirse en el reactor con la pasta, se calculan los litros de gas  $\text{O}_3/\text{O}_2$  necesarios, y, utilizando el factor de corrección, se obtiene el número que debe marcar el contador que determinará el final de la reacción.

Durante el blanqueo con ozono se recoge el ozono sobrante (que no reacciona con la pasta) en un volumen conocido de una solución KI. Finalizada la reacción, esta solución KI se valora con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  para determinar la cantidad de ozono que no ha reaccionado con la pasta. De esta manera se puede calcular el rendimiento de la ozonización mediante la siguiente expresión:

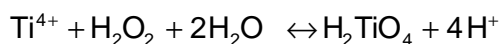
$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{mg O}_3 \text{ introducido} - \text{mg O}_3 \text{ sobrante}}{\text{mg O}_3 \text{ introducido}} \times 100 \quad \text{Ec. 2-2}$$

Y mediante el tiempo de reacción se puede calcular también el caudal (en L/min) que ha estado pasando durante el blanqueo.

En cuanto a la preparación de la pasta, ésta se encontraba congelada, por lo que después de su descongelación se ha desintegrado en agua destilada durante 5 minutos a una consistencia del 3,5% s.p.s., se ha introducido en el reactor y se ha acidificado a pH 2,5 con ácido sulfúrico. Las dosis de ozono aplicadas han sido 0,5%, 2% y 5% s.p.s.

#### Método espectrofotométrico de valoración del peróxido de hidrógeno formado durante la etapa Z

Después del blanqueo con ozono, se recogen leñas para valorar el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) formado durante dicho estadio, mediante un método colorimétrico al titanio (CHIRAT, 1994). Este método está basado en la formación de un complejo amarillo resultante de la reacción del peróxido de hidrógeno con los iones  $\text{Ti(IV)}$  en medio ácido. El complejo se forma a partir de cloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) y la reacción es la siguiente:



La formación del complejo de color amarillo es inmediata y este compuesto se mantiene estable al menos durante 6 horas. A temperatura ambiente, el reactivo reacciona selectivamente con el peróxido de hidrógeno y el complejo formado da una señal a 410 nm. La ventaja de este método es que el ozono disuelto no interfiere en la medida realizada.

La determinación se realiza en matraces aforados de 25 mL en los que se introducen:

2 mL de una solución de  $\text{TiCl}_4$  (2N) preparada en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%(v/v)

2 mL de una solución de ácido sulfúrico (36 N)

Un volumen  $V_m$  de la muestra a analizar (normalmente 5 mL)

Y se enrasa con agua destilada hasta los 25 mL

El ácido sulfúrico se añade para mantener las condiciones de acidez de la muestra. El matraz se agita fuertemente para homogeneizar la solución. La aparición del color amarillo es inmediata. La medida de la densidad óptica se realiza a 410 nm después de 10 min de reacción. Las concentraciones de peróxido de hidrógeno se determinan a partir de una curva de calibrado realizada en las mismas condiciones con soluciones de concentración conocida de peróxido de hidrógeno.

#### **2.2.4. Etapa reductora con borohidruro sódico (R)**

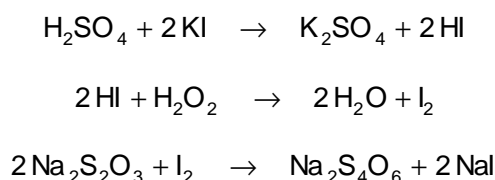
La etapa R consiste en la realización de un tratamiento con borohidruro sódico a media consistencia en bolsas de polietileno. Como el borohidruro sódico es estable a pH superiores a 9 y se hidroliza en presencia de agua a pH inferiores, es conveniente seguir un orden en la adición de reactivo. En una bolsa de polietileno se introducen los gramos húmedos de pasta, la cantidad equivalente de carbonato sódico y de borohidruro sódico, y el agua de ajuste de consistencia. Se cierra bien la bolsa, mezclando el contenido para homogeneizar la muestra, y se deja a temperatura ambiente durante una hora. Posteriormente se toman lejíjas, se mide el pH y la pasta se lava minuciosamente con agua destilada. En la Tabla 2-I se muestran las condiciones de aplicación de este estadio.

#### **2.2.5. Blanqueo con peróxido de hidrógeno**

El blanqueo con peróxido de hidrógeno se aplica como etapa final a la secuencia TCF que se estudia en este trabajo. Consiste en la realización de un tratamiento con peróxido de hidrógeno, a media consistencia en bolsas de polietileno que se introducen en un baño termostático a la temperatura deseada. En la Tabla 2-I se muestran las condiciones de aplicación. Transcurrido el tiempo de reacción, la pasta se filtra recogiendo las lejíjas y se lava minuciosamente.

### 2.2.5.1. Determinación del peróxido residual en la etapa P

En las lejías recogidas se mide la concentración de peróxido de hidrógeno residual que permite conocer exactamente la cantidad de peróxido que se ha consumido durante el blanqueo de la pasta. El método consiste en la oxidación de yoduro potásico por el peróxido de hidrógeno en medio ácido en presencia de molibdato amónico como catalizador, y valoración del yodo liberado mediante tiosulfato sódico (GARCÍA y VIDAL, 1984). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



#### Reactivos

- Ácido sulfúrico 1N
- Yoduro potásico
- Solución de molibdato amónico al 2%
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N
- Solución de almidón 0,5 a 1%

#### Procedimiento

Se toman 10 mL de la solución de peróxido de hidrógeno a analizar y se diluyen hasta un volumen de 1L. De esta solución se toman 10 mL y se introducen en un erlenmeyer de 250 mL que contiene 40 mL de ácido sulfúrico 1N y 1 g de yoduro potásico. Se añaden 3 ó 4 gotas de solución de molibdato amónico al 2% que actúa como catalizador acelerando la reacción de formación de yodo. El yodo libre se valora con solución de tiosulfato sódico 0,1N, empleando solución de almidón para la determinación del punto final de la valoración.

#### Cálculos

El peso en g/L del peróxido de hidrógeno residual se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\text{g/L de H}_2\text{O}_2 = 17 \cdot V_T \cdot N_T \quad \text{Ec. 2-3}$$

Donde:

- V<sub>T</sub>** Volumen (en mL) de tiosulfato sódico utilizados en la valoración
- N<sub>T</sub>** Normalidad del tiosulfato sódico (0,1N)

### 2.2.5.2. Lavado final con CO<sub>2</sub>

En las secuencias de blanqueo del estudio realizado en el Capítulo 6, se aplica un lavado final con CO<sub>2</sub> después del estadio P. Una vez finalizado el tiempo de reacción de la etapa P, la pasta es introducida durante 10 min en un volumen determinado de agua (para obtener una consistencia de entre 1,1-1,7% s.p.s.) acidificada con CO<sub>2</sub> consiguiendo. El CO<sub>2</sub> se obtiene de una botella de anhídrido carbónico cedida por la empresa Carbueros Metálicos. Finalizado este tiempo, se recogen lejías para poder determinar el peróxido residual y el pH, y la pasta es lavada minuciosamente con agua destilada.

### **2.2.6. Oxidación con periodato sódico para el estudio de grupos funcionales**

En el Capítulo 13 sobre la determinación de grupos funcionales, se realizan oxidaciones con periodato sódico (NaIO<sub>4</sub>) a 0,5h, 1h y 2h. Para ello, se prepara una solución de NaIO<sub>4</sub> al 0,4 N y se hace reaccionar con la pasta en una relación de 10 g de pasta por 500 mL de solución de NaIO<sub>4</sub>. La muestra introducida en un erlenmeyer (o recipiente de vidrio) debe mantenerse en la oscuridad durante la reacción. Finalizado el tiempo de reacción, la muestra se filtra y se recogen lejías para valorar la solución restante de NaIO<sub>4</sub> (con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) , ya que es importante que exista un exceso de NaIO<sub>4</sub> para asegurar que durante todo el tiempo ha habido reacción. La pasta debe lavarse minuciosamente con agua destilada.

## **2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA PASTA**

Para la determinación del índice kappa, la viscosidad y la blancura se siguieron las normas ISO 302, ISO 5351/1 y ISO 3688, respectivamente.

Para determinar la viscosidad al borohidruro, primero la pasta se debe tratar con 2% NaBH<sub>4</sub> durante 30 min a temperatura ambiente y a una consistencia del 5%. La reacción se realiza en bolsas de polietileno, y debe tenerse la precaución de cerrar bien la bolsa (procurar no dejar aire en el interior) cuando se han adicionado todos los reactivos. Finalizada la reacción, la pasta se lava y ya puede determinarse la viscosidad por el método estándar (ISO 5351/1).

El grado de polimerización (DP) se determina a partir de los valores de viscosidad (Vis) según la siguiente expresión (SCAN C-15:62):

$$DP^{0,905} = 0,75 \cdot Vis \quad \text{Ec. 2-4}$$

El número medio de cortes en la cadena celulósica (CS) se calcula a partir de la siguiente fórmula (LINDHOLM, 1990; BOUCHARD *et al.*, 2000):

$$CS = \frac{DP_o - DP}{DP} \quad \text{Ec. 2-5}$$

Donde  $DP_0$  y  $DP$  son los grados de polimerización de la muestra antes y después de un tratamiento.

## 2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES

En la caracterización de los efluentes se determina la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Color según las normas ASTM D1252-95 y ASTM D1209-79, respectivamente. Para la medida de ambas propiedades se utiliza el procedimiento basado en la medición mediante espectrofotómetro UV. La longitud de onda empleada es de 600 nm para la DQO y de 465 nm para el Color.

## 2.5. REFINO Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL PAPEL

Los refinados se llevan a cabo mediante un molino PFI según norma ISO 5264-2. En la pasta refinada se miden la resistencia al desgote por el método Schopper-Riegler (ISO 5267-1), el índice de retención de agua (IRA) (TAPPI UM 256 y Merkblatt IV/33/57) y la longitud media aritmética de la fibra mediante el aparato Kajaani (TAPPI T 271pm-91).

Con las pastas sin refinar y refinadas se realizan 10 hojas de laboratorio (ISO 5269-2) con el fin de determinar las siguientes propiedades físico-mecánicas del papel (ISO 5270):

Propiedad	Nº norma ISO	Unidades
Gramaje	536	$g/m^2$
Espesor	534	$\mu m$
Volumen específico	534	$cm^3/g$
Permeabilidad Bendtsen	5636/3	$\mu m/Pa \cdot s$
Índice de tracción	1924/1	$N \cdot m/g$
Resistencia al plegado	5626	
Índice de desgarrado	1974	$mN \cdot m^2/g$
Índice de estallido	2758	$kN/g$

En las medidas obtenidas se realiza el tratamiento de resultados discrepantes mediante la prueba de Grubbs (GRUBBS y BECK, 1972) con objeto de dar resultados más fiables.

## 2.6. DETERMINACIÓN DE IONES METÁLICOS

El contenido de iones metálicos se determina por espectroscopia de absorción atómica (AA) según la norma TAPPI T 266 om-94. Los cationes que se analizan son el hierro (Fe), cobre (Cu) y manganeso (Mn).

Estos análisis se han llevado a cabo en el laboratorio de Química de la EUITI de Terrassa, de la Universidad Politécnica de Cataluña (España).

Antes de la determinación de iones metálicos, las muestras deben ser incineradas por vía seca según la norma ISO 1762.

## 2.7. DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS HEXENURÓNICOS

Para la determinación cuantitativa del contenido de ácidos hexenurónicos (HexA) presentes en la pasta, se sigue la metodología propuesta por GELLERSTEDT y LI (1996) basada en el análisis por espectroscopia UV. Este procedimiento resulta ser más sencillo que los propuestos por otros autores y además da lugar a resultados perfectamente comparables. Estos ensayos se realizaron en el laboratorio de **Química de la Madera del Royal Institute of Technology (KTH)** de Estocolmo (Suecia).

### 2.7.1. Preparación de las soluciones

- *Solución tampón<sup>(1)</sup>*: Se pesan 18,64 g de acetato sódico que se colocan en un matraz aforado de 1 L, se añade un poco de agua destilada para que se disuelva, posteriormente se añaden 11,68 mL de ácido acético (98%) y se enrasa a 1 L con agua destilada
- *Acetato de mercurio 60 mM<sup>(2)</sup>*: Se disuelven 19,36 g de acetato de mercurio en 1 L de la solución tampón<sup>(1)</sup>. Esta solución es bastante estable y puede mantenerse fuera de la nevera a temperatura ambiente. Debe corroborarse que el pH es aproximadamente 5,4.
- *Solución de periodato<sup>(3)</sup>*: Se prepara una solución de 0,1 M de periodato sódico disuelto en ácido fosfórico (2,8 M). Existe comercializado un patrón estándar. Debe conservarse en una botella oscura.
- *Solución de arsenito sódico<sup>(4)</sup>*: Se disuelven 40 g de NaAsO<sub>2</sub> en 1 L de HCl 0,5M. No se consigue disolver totalmente, pero la cantidad que se disuelve es suficiente para la reacción que se requiere. La solución se filtra mediante un filtro n° 4 y se recoge el filtrado.
- *Ácido tiobarbitúrico 0,3%<sup>(5)</sup>*: Se disuelven 3 g de ácido tiobarbitúrico en 1L de agua destilada. Esta solución es bastante inestable (el indicativo es que se va volviendo más amarilla), por lo que es conveniente prepararla diariamente.

### 2.7.2. Procedimiento operatorio

La metodología seguida para la determinación de grupos HexA es la siguiente:

1. En un erlenmeyer de 100mL se pesa aproximadamente 1g de pasta en una balanza de precisión. Paralelamente se determina la sequedad de la pasta según norma ISO 638.

2. Se introducen 30 mL de agua destilada en el erlenmeyer y se coloca en un agitador magnético con el fin de desintegrar la pasta. Esta etapa durará el tiempo en que tarde la pasta en desintegrarse completamente.
3. *Hidrólisis*: Se añaden 30 mL de solución de acetato de mercurio<sup>(2)</sup> ( $\text{Hg}(\text{Ac})_2$ ) medidos con una probeta de 50 mL y se deja en agitación durante 20 min como mínimo, a temperatura ambiente. Se filtra la preparación a través de un filtro nº2, se recoge el filtrado que se ajusta a 100 mL con agua destilada en un matraz aforado y se conserva en la nevera un máximo de 3 días.
4. *Oxidación*: A partir de este apartado se realizan 5 repeticiones. Se toman 500  $\mu\text{L}$  de este filtrado y se introducen en un tubo de ensayo acabado en cuña, graduado a 10 mL y provisto de tapón. Bajo una campana de extracción, se añade 1 gota de HCl concentrado mediante una micropipeta Pasteur y se agita suave y manualmente. Se adicionan 500  $\mu\text{L}$  de solución de periodato<sup>(3)</sup>, se agita un poco y se deja en reposo durante 20 min a temperatura ambiente.
5. Pasados los 20 min, agitar un poco y añadir 2 mL de solución de arsenito<sup>(4)</sup> ( $\text{AsO}_2$ ) procurando ahora no agitar la muestra. Dejar reaccionar 30 min aproximadamente a temperatura ambiente. Tapar y agitar manualmente hasta conseguir que desaparezca el color marrón de la muestra. Si no desaparece, añadir solución KI gota a gota de, realizando una agitación después de cada gota, hasta que desaparezca el color marrón.
6. Ajustar a un volumen de 10 mL con ácido tiobarbitúrico<sup>(5)</sup> (TBA) y agitar manualmente 2 ó 3 veces. Calentar en un baño de agua a 50°C durante 170 min. Es importante que este tiempo de reacción sea lo más exacto posible, sobretodo si la medición se hace mediante espectroscopia UV y no mediante HPLC.
7. Finalizado este tiempo de reacción ya se puede medir directamente la absorbancia a 549 nm y a 700 nm en un espectrofotómetro UV, realizando previamente una línea de base con agua destilada. Tener la precaución de introducir la solución en las cubetas del espectrofotómetro mediante una pipeta Pasteur, tomando del sobrenadante, para evitar que se remueva la muestra y recoger parte del precipitado formado.

La Figura 2-5 muestra las reacciones básicas que tienen lugar durante el proceso de hidrólisis y oxidación de la muestra para la determinación de los grupos HexA.

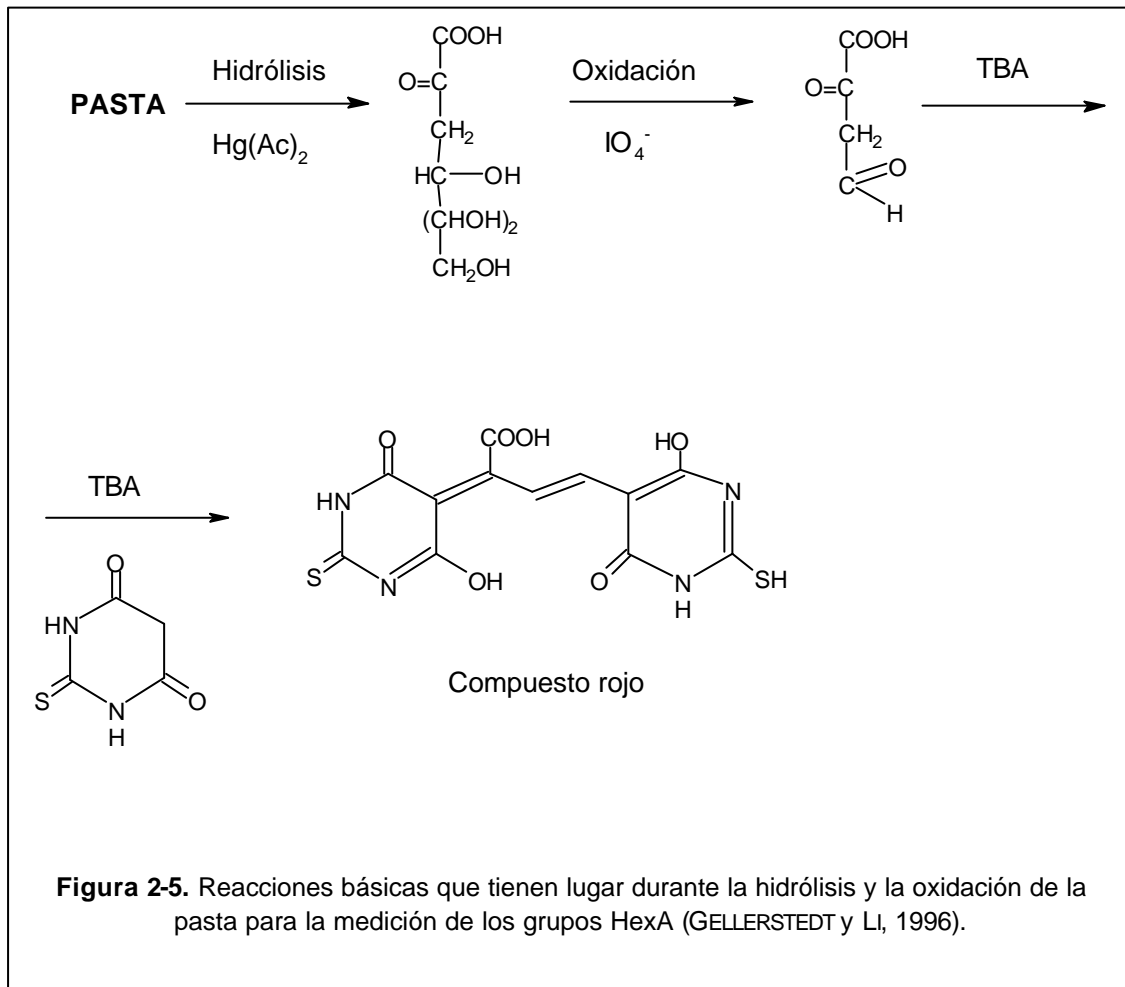
### 2.7.3. Cálculos

A partir de los valores de absorbancia a 549 y 700 nm y habiendo calculado el peso seco de pasta a partir de la sequedad de la muestra, se puede calcular el contenido en HexA según de la siguiente expresión:

$$\text{HexA} = 0,2039 \cdot \frac{V_T}{V_p} \cdot \frac{A_{549} - A_{700}}{P_s} \quad \text{Ec. 2-6}$$

Donde:

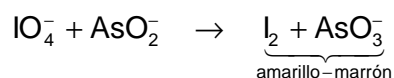
- HexA**    Contenido de grupos hexenúricos expresado en  $\mu\text{mol/g}$  pasta
- $V_T$**     Volumen total preparado en mL (= 100 mL)
- $V_p$**     Volumen parcial oxidado en mL (= 0,5 mL)
- $A_{549}$**     Absorbancia medida a 549 nm
- $A_{700}$**     Absorbancia medida a 700 nm
- $P_s$**     Peso seco de la muestra en g



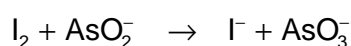


### 2.7.4. Notas de interés

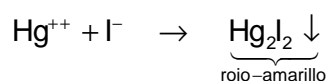
- No es necesario eliminar los extractivos de la pasta, ya que este tipo de extractivos no interfiere en la medida de los grupos HexA.
- El estado inicial de la pasta (es decir, si está totalmente seca o húmeda) no afecta en la determinación de los HexA. Lo importante es que la muestra quede bien hinchada y desfibrada, antes de realizar la hidrólisis y oxidación, por lo que debe dejarse la pasta en agua (parte 2) el tiempo necesario (es aconsejable dejarlo una noche).
- Es mejor realizar la hidrólisis con acetato de mercurio que con cloruro de mercurio, ya que este último necesita más tiempo de reacción (90 min), además de trabajar a condiciones fuertemente ácidas lo que podría dar lugar a una excesiva degradación.
- El HCl que se añade antes de la oxidación es para evitar el precipitado que puede formarse cuando se adiciona directamente el periodato en la mezcla y que puede interferir en los siguientes estadios de reacción.
- Acerca de la adición de arsenito sódico: Después de la hidrólisis, en la muestra están presentes iones  $\text{Hg}^{++}$  que pueden oxidar el complejo coloreado que se forma, haciendo imposible la detección colorimétrica. Por ello, antes de añadir el TBA, la solución debe ser reducida mediante la adición de una solución de arsenito, que convierte los iones  $\text{Hg}^{++}$  en iones  $\text{Hg}^+$ , y al mismo tiempo el yodato de la oxidación de periodato en yoduro según:



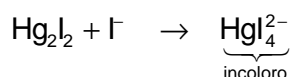
pero también puede ocurrir:



De manera que a no ser que exista un exceso de iones  $\text{I}_2$  en la solución, se puede formar un precipitado ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ) que hace imposible de nuevo la detección colorimétrica.



Esto se puede evitar completamente si se adiciona una cantidad suficiente de periodato en la etapa de oxidación, o bien añadiendo solución de yoduro potásico después de la reducción con arsenito, a fin de convertir todo el yoduro de mercurio en un complejo incoloro.



- f. La reacción entre el TBA y el producto de oxidación de periodato debe ser completamente específica para que dé lugar a un complejo que tiene su máxima absorbancia a 549 nm. Es importante pues, realizar esta reacción a 50°C y durante al menos 130 min. La máxima absorbancia se obtiene a aproximadamente 130 min y se mantiene durante 1 hora.
- g. El TBA tiene su máxima absorbancia a una longitud de onda < 400nm. Pero aún así podría existir un ligero solapamiento entre el pico correspondiente al TBA y el pico del compuesto rojo (549 nm). Se puede determinar el error correspondiente al TBA ( $E_{TBA}$ ) mediante la siguiente expresión:

$$E_{TBA} = \frac{A_{med}}{A_{549} - A_{700}} \times 100 \quad \text{Ec. 2-7}$$

Donde  $A_{med}$  es la absorbancia correspondiente al punto de corte de la asíntota del pico del TBA a 549 nm.

Si este error es inferior al 15 %, los resultados pueden aceptarse. Si no es así entonces se debe recurrir al método de medida por HPLC donde se consiguen separar perfectamente estos dos picos. Aunque, antes de recurrir a este método se puede incrementar la cantidad de filtrado que se lleva a oxidación (500 µL) y mantener el resto de condiciones, o bien, aumentar la dosis de pasta que se lleva a hidrólisis (1 g).

## 2.8. ESTUDIOS CINÉTICOS DEL BLANQUEO CON OZONO

Los estudios cinéticos del blanqueo con ozono se realizan a baja consistencia (0,5% s.p.s.) y a temperatura ambiente, como se indica en el apartado del blanqueo con ozono. La reacción tiene lugar en un reactor especialmente diseñado para ello que permite conocer, en cada segundo, la cantidad real de ozono que ha sido consumida por la pasta. En este sistema, el ozono llega a la suspensión fibrosa a través de un difusor, de manera que se mantienen unas buenas condiciones de mezcla asegurándose así la hipótesis de mezcla perfecta y la presencia de un exceso de ozono durante todo el ensayo. El volumen del reactor es 0,5 L (permanece constante durante la reacción), la concentración de ozono a la entrada es 35 mg/L y el caudal de gas es 150 LN/h.

En las pastas tratadas, se determinan las propiedades de viscosidad, índice kappa y blancura, que sirven para calcular las expresiones de degradación de la celulosa, de deslignificación y de eliminación de grupos cromóforos. Cuando se estudian los aspectos cinéticos de un proceso de blanqueo, es importante utilizar unidades químicas relacionadas con las unidades técnicas que se miden (AXEGÅRD *et al.*, 1979). Así, para la unidad técnica de índice kappa se utiliza como unidad química el contenido en lignina (L), para la blancura se recurre al contenido en cromóforos ( $k/s$ ) y para la viscosidad el número de enlaces glucosídicos presentes en la pasta (I).

Puesto que se considera el reactor como un tanque perfectamente agitado y con un volumen constante, y que existe un exceso de cantidad de ozono, la ecuación cinética puede simplificarse de manera que las ecuaciones a plantear serán del tipo:

$$\frac{dc_i}{dt} = -k \cdot c_i^n, \text{ donde } c_i \text{ es la concentración del producto que se destruye durante la}$$

reacción. Debe tenerse en cuenta que se ha realizado una importante simplificación puesto que se considera un sistema homogéneo.

### 2.8.1. Cinética de deslignificación

Para la cinética de deslignificación se empieza planteando la siguiente ecuación (PURI y ANAND, 1986; MARCOCCIA *et al.*, 1993; VANCHINATHAN y KRISHNAGOPALAN, 1995):

$$\frac{dL_T}{dt} = -k_L \cdot L_T^n \quad \text{Ec. 2-8}$$

Donde  $k_L$  es la constante cinética de deslignificación y  $L_T$  es la cantidad de lignina que se puede eliminar en un tiempo. Algunos investigadores consideran que toda la lignina presente en la pasta está disponible para reaccionar, mientras que otros consideran que existe una cierta cantidad de lignina que no es reactiva (KANEKO *et al.*, 1983; KAMISHIMA *et al.*, 1984; ERIKSSON y GIERER 1985; GERMGÅRD y SJÖGREN, 1985; SIMÕES, 1997; BENNINGTON *et al.*, 1999; TESSIER y SAVOIE, 2000). En los ensayos realizados se observa que a medida que se ozoniza la pasta, disminuye el contenido en lignina, pero llega un momento en el que aunque se aumente la dosis de ozono no se consigue eliminar totalmente la lignina, es decir, queda una lignina inaccesible ( $L_\infty$ ) en las condiciones estudiadas. Por tanto,  $L_T$  se define como la diferencia entre el contenido total de lignina ( $L_t$ ) calculado a partir de los valores experimentales y el contenido de lignina inaccesible ( $L_\infty$ ). El contenido en lignina se calcula a partir del índice kappa según la siguiente expresión empírica (MARCOCCIA *et al.*, 1993):

$$L = (0,147) * (\text{Índice kappa}) \quad \text{Ec. 2-9}$$

Resolviendo la ecuación diferencial 2-8 para diferentes órdenes de reacción ( $n = 0; 0,5; 1$  y  $2$ ), se obtiene que el mejor ajuste en todos los casos es para  $n = 1$ . Y por tanto, a temperatura ambiente y a baja consistencia (0,5%), la deslignificación durante el tratamiento con ozono sigue la siguiente ecuación:

$$L_t = (L_0 - L_\infty) \cdot \exp(-k_L \cdot t) + L_\infty \quad \text{Ec. 2-10}$$

Donde  $t$  es el tiempo de reacción y  $L_0$  es el contenido de lignina a  $t=0$ .

### 2.8.2. Cinética de degradación de la celulosa

En el estudio de cinética de degradación de la celulosa se considera la siguiente ecuación (KAMISHIMA *et al.*, 1982 y 1984; MARCOCCIA *et al.*, 1993; EMSLEY y STEVENS, 1994):

$$\frac{dl}{dt} = -k_{DP} \cdot l^n \quad \text{Ec. 2-11}$$

Donde  $k_{DP}$  es la constante cinética de despolimerización y "l" es el número de enlaces glucosídicos presentes en el sistema que se calcula a partir del valor medio del grado de polimerización de la celulosa en la pasta (DP) según la siguiente expresión:

$$l = N_o \cdot \left(1 - \frac{1}{DP}\right) \quad \text{Ec. 2-12}$$

Donde  $N_o$  es el número de unidades de monómeros en el polímero de celulosa y DP se obtiene a partir de los valores experimentales de viscosidad (Vis) según la norma SCAN C-15/62:

$$DP^{0,905} = 0,75 \cdot \text{Vis} \quad \text{Ec. 2-13}$$

Resolviendo la ecuación diferencial 2-11 para los diferentes órdenes de reacción, se obtiene el mejor ajuste para  $n=1$ . Por tanto, la cinética de despolimerización, a temperatura ambiente y a baja consistencia, es de primer orden y está controlada por la siguiente expresión:

$$\ln\left(1 - \frac{1}{DP}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{DP_o}\right) = -k_{DP} \cdot t \quad \text{Ec. 2-14}$$

donde t es el tiempo de reacción y  $DP_o$  es el grado de polimerización de la celulosa para  $t=0$ .

### 2.8.3. Cinética de eliminación de cromóforos

Para el estudio de cinética de eliminación de cromóforos se plantea la siguiente expresión:

$$\frac{d(k/s)_T}{dt} = -k_{(k/s)} \cdot (k/s)_T^n \quad \text{Ec. 2-15}$$

Donde  $k_{(k/s)}$  es la constante cinética de degradación de cromóforos y  $(k/s)$  es el coeficiente de Kubelka-Munk que da una idea del número de cromóforos presentes en la pasta y que se determina a partir de los valores experimentales de blancura (BI) siguiendo la ecuación siguiente (DENCE y REEVE, 1996):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ec. 2-16}$$

Donde  $R_{\infty} = BI/100$  es el factor de reflectancia intrínseco medido sobre una muestra constituida por un número de hojas tal que el espesor sea lo suficientemente grande para tener un efecto nulo de transparencia.

Los coeficientes  $k$  y  $s$  –coeficientes específicos de absorción y difusión respectivamente- se definen del modo siguiente:  $k$  es el valor límite de la energía luminosa absorbida por unidad de gramaje, cuando el gramaje tiende a cero, y  $s$  es el valor límite de la energía luminosa difundida por unidad de gramaje, cuando éste tiende a cero. El coeficiente  $k$  depende fundamentalmente de la longitud de onda de la luz absorbida, del índice de refracción del material y de la composición química de los componentes del medio en que es absorbida la luz. El coeficiente  $s$  aumenta con el índice de refracción y depende fundamentalmente de la estructura del papel. Puesto que el blanqueo tiene poca influencia en el coeficiente  $s$ , la relación  $k/s$  se puede considerar como una medida de la cantidad de compuestos coloreados presentes en la pasta (DENCE y REEVE, 1996).

Con el contenido en cromóforos ocurre lo mismo que con la lignina, es decir, llega un momento que aunque se aumente la dosis de ozono no se consigue eliminarlos totalmente, por lo que existe una cantidad en grupos cromóforos que no se eliminan  $((k/s)_{\infty})$  en las condiciones del blanqueo con ozono. Por tanto,  $(k/s)_T$  se define como la diferencia entre el contenido total en grupos cromóforos  $((k/s)_t)$  calculado a partir de los valores experimentales y la cantidad de grupos cromóforos inaccesible  $((k/s)_{\infty})$ . Resolviendo la ecuación diferencial 2-15 para los diferentes órdenes de reacción, se obtiene el mejor ajuste para  $n=1$ , por lo que la cinética de eliminación de grupos cromóforos sigue la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{k}{s}\right)_t = \left[\left(\frac{k}{s}\right)_0 - \left(\frac{k}{s}\right)_{\infty}\right] \cdot \exp(-k_{(k/s)} \cdot t) + \left(\frac{k}{s}\right)_{\infty} \quad \text{Ec. 2-17}$$

Donde  $t$  es el tiempo de reacción y  $(k/s)_0$  es el contenido en grupos cromóforos a tiempo  $t=0$ .

A partir de las constantes cinéticas de deslignificación y de degradación de la celulosa se obtiene la selectividad del proceso según la siguiente fórmula:

$$Slc = \frac{k_L}{k_{DP}} \quad \text{Ec. 2-18}$$

Los cálculos de ajuste de las ecuaciones cinéticas se realizan con el programa de cálculo ORIGIN.

## 2.9. DETERMINACIÓN DE HIDRATOS DE CARBONO

Para la determinación de los hidratos de carbono presentes en la pasta se realiza una hidrólisis, pero previamente se debe llevar a cabo una extracción en una mezcla de alcohol-benceno (1:2) para eliminar los extractivos presentes en la pasta (Norma UNE 57035-74).

Los ensayos de determinación de hidratos de carbono se llevaron a cabo en los “**Servicios Científico-Técnicos**” de la Universidad de Barcelona (España).

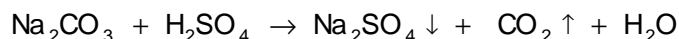
### 2.9.1. Método de hidrólisis de la pasta con ácido sulfúrico

El proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico consta de los siguientes pasos:

- Pre-hidrólisis con ácido sulfúrico concentrado al 72%: Esta pre-hidrólisis se realiza en tubos de ensayo resistentes a la temperatura, en los cuales se añade aproximadamente 50 mg de muestra problema. Se impregna totalmente la muestra con ácido sulfúrico al 72% (aproximadamente 0,5 mL), y se colocan los tubos en un agitador de movimiento suave, durante 4 horas y a temperatura ambiente.
- Hidrólisis final con ácido sulfúrico diluido: Pasadas las 4 horas de la pre-hidrólisis se adiciona agua destilada en el tubo de ensayo, hasta conseguir una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0,5M (aproximadamente 6,8 mL). Este paso debe realizarse en un baño de hielo con agitación continua para minimizar el choque térmico. Una vez diluida la solución, se extrae el oxígeno por desplazamiento con nitrógeno, se tapa y se somete a una digestión (105-110 °C) durante 4 horas.

Una vez enfriada la muestra, se adiciona una cantidad conocida (1 mL) de inositol (patrón interno) y se procede a la filtración a través de un filtro de vidrio, para eliminar la lignina insoluble en ácido sulfúrico, que es el precipitado negro que presenta la muestra. El filtrado obtenido, cuyo color es amarillento, se enrasa a un volumen conocido (matraz aforado 20 mL).

- Neutralización de la muestra: Para evitar el deterioro de la columna del cromatógrafo al utilizar una muestra con un pH muy ácido se realiza una neutralización, eliminando el ácido sulfúrico residual. Se toma una alícuota de la muestra filtrada y se añade Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hasta el cese de burbujeo lo que indica el fin de la neutralización.



Se evapora todo el líquido con N<sub>2</sub> y se realiza una extracción con metanol, es decir, se añade metanol, se deja decantar, se recoge el sobrenadante y se centrifuga. Después de la centrifugación se recoge el sobrenadante, realizándose varias veces las operaciones de extracción, secado con N<sub>2</sub> y centrifugado y se redissuelve con agua destilada a una cantidad conocida.

Llegado a este punto, la muestra ya está lista para ser inyectada en el cromatógrafo.

### 2.9.2. Instrumento de medición de hidratos de carbono

Para la medición de los azúcares presentes en las muestras hidrolizadas se ha utilizado un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) provisto de detector de índice de refracción.

La columna utilizada ha sido una AMINEX HPX-87P (resina cambiadora de cationes con la forma iónica  $Pb^{2+}$ ) adecuada para la separación de pentosas y hexosas presentes en productos de celulosa, y que está especialmente indicada para detectar celobiosa, glucosa, xilosa, galactosa, arabinosa y manosa. Además, proporciona elevada resolución y selectividad en el análisis de monosacáridos derivados de la celulosa, y es recomendable para la separación de preparaciones que contienen cantidades elevadas de hidratos de carbono, donde una gran cantidad de uno de los monosacáridos puede enmascarar una pequeña cantidad de otro de ellos. Las condiciones de operación son: agua para la fase móvil (eluyente), 0,6 mL/min de caudal, 85°C de temperatura y 30 bar de presión.

Como patrón interno se utiliza el inositol ( $C_6H_{12}O_6$ ) que no interfiere en las determinaciones correspondientes.

Pasadas las muestras patrón de los monosacáridos, se obtienen aproximadamente los siguientes tiempos de retención (min):

Glucosa (GLC)	11,10
Xilosa (XYL)	12,15
Galactosa (GAL)	13,45
Arabinosa (ARA)	14,78
Manosa (MAN)	14,92

Y los tiempos de retención de los reactivos utilizados:

TFA	7,73
$H_2SO_4$	12,6
Inositol	19,72

Los únicos monosacáridos hallados en las muestras son la glucosa (GLC) y la xilosa (XYL), puesto que las cantidades del resto de monosacáridos son pequeñas o incluso nulas (NAVAS y COLOM, 1980; VIDAL, 1982).

### 2.9.3. Cálculos

Para el análisis cuantitativo deben calcularse primeramente los factores de respuesta. Para ello se inyecta en el aparato una solución que contiene una concentración conocida de los patrones de monosacáridos y de inositol. A partir de las áreas de los picos obtenidos y de la concentración aplicada, puede determinarse el factor de respuesta. Por ejemplo, el factor de respuesta para la glucosa se determina a partir de la siguiente expresión:

$$Fr_{GLC} = \frac{\text{área pico inositol}}{\text{área pico glucosa}} \times \frac{\text{concentración glucosa}}{\text{concentración inositol}} \quad \text{Ec. 2-19}$$

Y se efectúa lo mismo para cada uno de los monosacáridos patrón, obteniéndose sus correspondientes factores de respuesta.

En cada una de las muestras a analizar se añade una cantidad conocida de inositol, lo que permite la cuantificación de los monosacáridos. Cuando se inyecta la muestra problema se obtienen los picos correspondientes a cada uno de los monosacáridos presentes en la muestra y el pico del inositol. Así pues, la concentración de glucosa, [GLC], presente en la muestra problema se calcula según la siguiente expresión:

$$[GLC] = Fr_{GLC} \times \left( \frac{\text{área pico glucosa}}{\text{área pico inositol}} \times \text{concentración inositol} \right)_{\text{muestra}} \quad \text{Ec. 2-20}$$

Se realiza lo mismo con cada uno de los monosacáridos presentes en la muestra problema, obteniéndose así su concentración.

## 2.10. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA SEM Y TEM

Tanto para el análisis por SEM como por TEM, las muestras de pasta deben ser secadas previamente.

### 2.10.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

De las pastas a analizar se realizan hojas de laboratorio para obtener muestras que tengan un contenido en agua en equilibrio permanente con el aire. Debido a la naturaleza aislante de la celulosa, las muestras deben ser cubiertas superficialmente por un film conductor de electrones. En este estudio las muestras se han recubierto con un film de oro. Posteriormente, las muestras se examinan mediante un microscopio electrónico JEOL JSM-6400 utilizando de 5 a 15 kV. Estos análisis se han llevado a cabo en los **Servicios Científico-Técnicos** de la Universidad de Barcelona (España) y en el **Departamento de Ingeniería de Materiales** de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona de la Universidad Politécnica de Cataluña (España).

### 2.10.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras a analizar se colocan durante 2 horas al vacío, realizando un secado previo durante media hora a 80°C y posteriormente se lleva a cabo una inclusión (polimerización) con resina Spurr (resina de tipo epoxi utilizada normalmente en el análisis de los vegetales) durante 24 horas a 90°C (MARTÍNEZ *et al.*, 1990; BARRASA *et al.*, 1992). Antes de examinar las muestras con el microscopio, se realizan secciones semifinas (0,5µm) que se tiñen con



azul de metileno para ser observadas en un microscopio óptico a fin de escoger las zonas más interesantes y en mejor estado. En las muestras elegidas, se realizan secciones ultra finas para su posterior análisis en el microscopio de transmisión PHILIPS 301. Estos análisis se han llevado a cabo en los **Servicios Científico-Técnicos** de la Universidad de Barcelona.

El principio de TEM es que los electrones que penetran a través de la muestra estudiada son utilizados para la formación de la imagen, mientras que en SEM, se utilizan los electrones que son principalmente reflejados en la superficie.

## 2.11. DETERMINACIÓN DE LA CRISTALINIDAD Y DE LA ACCESIBILIDAD

Para la determinación de la cristalinidad y de la accesibilidad de las pastas se han utilizado tres métodos: método de sorción de yodo, método de difracción de rayos-X (XRD) y método del índice de retención de agua (IRA).

### 2.11.1. Método de sorción de yodo

El método que a continuación se detalla está basado en el propuesto por SCHWERTASSEK con las modificaciones introducidas por NELSON *et al.* (1970). Existen dos procedimientos, el **directo** (valoración del yodo absorbido por las fibras) y el **indirecto** (valoración del yodo que no ha sido absorbido por las fibras). Se optó por el **indirecto** ya que la valoración del yodo es más fácil, y además NELSON (1970) no encontró diferencias de resultados entre ambos métodos. Con este método se obtiene el índice de sorción de yodo (ISV) que es la cantidad de yodo que ha sido absorbida por la muestra, por lo que indica el grado de accesibilidad de la misma. De manera que cuanto mayor es el valor de ISV de la muestra, mayor accesibilidad, lo que puede significar una menor cristalinidad.

#### 2.11.1.1. Reactivos

- Solución de yodo: 5 g I<sub>2</sub> + 40 g KI + 50 mL H<sub>2</sub>O
- Solución de sulfato de sodio: 200 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Solución de tiosulfato sódico 0,01N.
- Solución indicadora de almidón (0,2 %)

#### 2.11.1.2. Procedimiento

1. Colocar 0,3 g de fibra secada al aire en un erlenmeyer de 250mL previamente tarado. Pesar el erlenmeyer con la fibra. Determinar paralelamente la sequedad de la pasta (ISO 638).
2. Adicionar 2,0 mL de solución de yodo, mezclar y empapar bien las fibras utilizando una varilla de vidrio. Pesar de nuevo y dejar reaccionar 3 min. La solución de yodo debe estar a temperatura ambiente.

3. Adicionar 100 mL (pipeta o bureta) de solución de sulfato de sodio, utilizando parte del volumen para aclarar la varilla de vidrio que fue utilizada anteriormente.
4. Agitar la solución durante 1 hora a temperatura ambiente constante ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).
5. Preparar una solución blanco siguiendo el mismo procedimiento, omitiendo la parte de introducción de la muestra.
6. Después del periodo de equilibrio, tarar un filtro de vidrio y filtrar la solución (puede utilizarse un poco de vacío para aumentar la velocidad de filtración, pero procurando que no haya una succión de aire a través de las fibras).
7. Valorar partes alícuotas de la solución filtrada y la solución blanco con tiosulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,01N.
8. Lavar con agua la muestra filtrada en el filtro de vidrio, y secar el filtro con la muestra a  $105\text{-}110^\circ\text{C}$  como mínimo durante 4 horas. Enfriar el filtro en un desecador y pesar.

### 2.11.1.3. Cálculos

El índice de sorción de yodo se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\text{ISV} = \frac{(T_c - T_m) \cdot N \cdot F \cdot M_Y}{P_{m,s}} \quad \text{Ec. 2-21}$$

donde:

<b>ISV</b>	Índice de sorción de yodo (Iodine Sorption Value), expresado en mg yodo/g celulosa
$T_c = T_b \cdot \frac{Y_m}{Y_b}$	Volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ equivalente al yodo inicial antes de la reacción y corregido con el peso de yodo en la muestra y en el blanco (mL)
<b>T<sub>b</sub></b>	Volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de la alícuota del blanco (mL)
<b>Y<sub>m</sub></b>	Peso de la solución de yodo introducida en la muestra (g)
<b>Y<sub>b</sub></b>	Peso de la solución de yodo introducida en el blanco (g)
<b>T<sub>m</sub></b>	Volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de la alícuota del sobrenadante de la muestra después de la reacción (mL)
<b>N</b>	Normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,01 \text{ N}$
<b>F</b>	Factor alícuota (tener en cuenta que el volumen total es de 102 mL)
<b>M<sub>Y</sub></b>	Peso molecular del yodo = 126,91 g/mol
<b>P<sub>m,s</sub></b>	Peso seco de la muestra (g)

### 2.11.2. Método de difracción de rayos-X (XRD)

Con las muestras a analizar se preparan hojas de laboratorio según la norma ISO 5269-2, intentando conseguir que sean lo más homogéneas posible (BROWNING, 1967).

Se utiliza un difractómetro de rayos-X de geometría BRAGG-BRENTANO  $\theta/2\theta$  SIEMENS D-500. Radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a 40 KV y 30 mA. Monocromador secundario de grafito. Obertura de divergencia de  $0,3^\circ$  y obertura de recepción de  $0,05^\circ$ . Se realizaron barridos de  $5^\circ$  a  $50^\circ$   $2\theta$  con tamaño de paso de  $0,05^\circ$  y tiempo de medida por paso de 10 s.

Para determinar el porcentaje de cristalinidad de la muestra a partir de los difractogramas obtenidos, han sido propuestos en la bibliografía diferentes métodos y aproximaciones. Una aproximación simple y utilizada por bastantes autores (BAILEY *et al.*, 1958; SEGAL *et al.*, 1959; BROWNING, 1967; ROBERTS, 1991; BUSCHLE-DILLER y ZERONIAN, 1992 y 1994) consiste en tomar del difractograma la intensidad de un máximo y de un mínimo apropiados para dar un "Índice de cristalinidad" (Crl) definido como:

$$\text{Crl} = \left[ \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \right] \times 100 = \left[ 1 - \frac{I_{\text{am}}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad \text{Ec. 2-22}$$

donde:

$I_{002}$  es la intensidad del pico cristalino en el máximo a  $2\theta$  entre  $22^\circ$  y  $23^\circ$  para celulosa I (entre  $18^\circ$  y  $22^\circ$  para celulosa II).

$I_{\text{am}}$  es la intensidad en el mínimo a  $2\theta$  entre  $18^\circ$  y  $19^\circ$  para celulosa I (entre  $13^\circ$  y  $15^\circ$  para celulosa II).

Los ensayos se llevaron a cabo en los "Servicios Científico-Técnicos" de la Universidad de Barcelona (España).

### 2.11.3. Método de índice de retención de agua (IRA)

El índice de retención de agua o IRA se determina siguiendo la norma TAPPI UM 256 y Merkblatt IV/33/57, que consiste en calcular el agua contenida por las pastas después de un centrifugado enérgico.

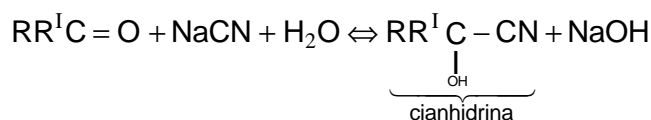
## 2.12. DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LA PASTA

Los grupos funcionales que se determinan son los grupos carbonilo (aldehído y cetona) y los grupos carboxilo. Estos ensayos se han llevado a cabo en el *Centre Technique du Papier* de Grenoble (Francia).

### 2.12.1. Grupos carbonilo

Se ha utilizado el método de LEWIN (LEWIN y EPSTEIN, 1962) que se basa en hacer reaccionar los grupos carbonilo presentes en la celulosa con un exceso de cianuro de sodio y la cantidad de cianuro que no reacciona es valorado con nitrato de plata. Este método proporciona el total de grupos carbonilo, Por tanto, la suma de grupos aldehído y cetona.

La reacción que ha de tener lugar es la siguiente:



#### 2.12.1.1. Reactivos

- Bicarbonato de sodio (NaCO<sub>3</sub>H)
- Carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- Cianuro de sodio (NaCN)
- Nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>)
- Hidróxido sódico (NaOH)
- Yoduro potásico (KI)

#### 2.12.1.2. Preparación de las soluciones

- *Solución tampón*<sup>(1)</sup>: Introducir en un matraz aforado de 1 L la cantidad de 3,1083 g de bicarbonato de sodio (o 185 mL de NaCO<sub>3</sub>H, 0,2M) y 1,3779 g de carbonato sódico (o 65 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,2M), y enrasar a un litro con agua destilada. Comprobar que el pH es aproximadamente 9,5.
- *Solución de cianuro de sodio*<sup>(2)</sup>: Disolver 1g de cianuro sódico (NaCN, aprox. 0,02M) en agua destilada, enrasando en un matraz aforado de 1L.
- *Solución de nitrato de plata*<sup>(3)</sup>: Pesar 3,4 g de AgNO<sub>3</sub> con precisión y enrasarlos a 1L con agua destilada en un matraz aforado. Conservar en lugar oscuro.
- *Solución de hidróxido sódico 2M*<sup>(4)</sup>: En un matraz aforado de un litro, disolver 81,63 g (si riqueza 98%) de perlas de NaOH en agua destilada.
- *Solución de yoduro potásico 10%*<sup>(5)</sup>: Disolver 10 g de KI en 100 mL de agua destilada.

#### 2.12.1.3. Procedimiento

1. Las muestras de pasta deben ser secadas al aire y posteriormente esponjadas. Paralelamente se determina la sequedad (ISO 638).
2. Se pesan en un erlenmeyer de 250mL provisto de tapón, aproximadamente 1 g.s. de pasta a ensayar. Se añaden 25mL de solución tampón<sup>(1)</sup> y 50mL de solución de cianuro sódico<sup>(2)</sup>, manteniendo el orden de adición. Inmediatamente se tapa el erlenmeyer, se homogeneiza la suspensión agitando suavemente y se deja reaccionar

durante 18 horas a temperatura ambiente y en la oscuridad, agitando suave y manualmente. Los ensayos se realizan por duplicado o triplicado.

3. Después de la reacción, el contenido del erlenmeyer se filtra en un crisol de placa porosa del nº 4, recuperando el filtrado en un kitasatos limpio y seco. No es necesario realizar vacío por lo que el filtrado puede recuperarse en cualquier recipiente.
4. Se toman 25 mL del filtrado que se introducen en un erlenmeyer de 100 mL. Se añaden 5 mL de solución de sosa<sup>(4)</sup> (para asegurar que se está siempre en medio alcalino) y 5 mL de yoduro potásico<sup>(5)</sup> (para evitar la formación de subproductos de reacción debido a los dos puntos de equivalencia).
5. La muestra se pone a agitación magnética suave y se valora con la solución de nitrato de plata<sup>(3)</sup> hasta la aparición de una turbulencia persistente (un láser permite ver mejor la aparición de esta turbulencia, o bien, poner un fondo oscuro ya que la turbulencia es de un color blanco). La reacción del nitrato de plata con cianuro forma un complejo del tipo  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .
6. Paralelamente debe realizarse un blanco preparando una solución de 25 mL de solución tampón<sup>(1)</sup> y 50 mL de la solución de  $\text{NaCN}$ <sup>(2)</sup>, dejándola también 18 horas de reacción y valorándola finalmente con nitrato de plata<sup>(3)</sup>.

#### 2.12.1.4. Notas de interés

- \* Trabajar bajo campana.
- \* Evitar respirar la solución de cianuro o residuos de cianuro.
- \* Mantener la solución en medio alcalino.
- \* No tirar los residuos de cianuro.

#### 2.12.1.5. Cálculos

El cálculo del número de milimoles de grupos carbonilo por 100 g de celulosa está dado por la siguiente fórmula:

$$\text{Grupos carbonilo} = \frac{2 \cdot 3 \cdot (a - b) \cdot c \cdot 100}{m} \quad \text{Ec. 2-23}$$

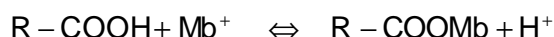
Donde:

- 2** Se necesita una molécula de  $\text{AgNO}_3$  para valorar dos moléculas de  $\text{NaCN}$
- 3** Corresponde a la relación de haber valorado 25 mL del volumen total que eran 75 mL (75/25)
- a** Volumen de nitrato de plata consumidos en la valoración del blanco (mL)
- b** Volumen de nitrato de plata consumidos en la valoración de la muestra (mL)

- c** Concentración de la solución de nitrato de plata (en mol/L)
- 100** Correspondiente a 100 g de pasta
- m** Peso seco de la muestra (g)

### 2.12.2. Grupos carboxilo

Para la determinación de los grupos carboxilo se ha utilizado el método de azul de metileno descrito por DAVIDSON (1948), basado en un intercambio de iones esquematizado en la siguiente reacción:



Donde  $\text{Mb}^+$  es el catión de azul de metileno.

Esta reacción depende de la concentración de azul de metileno, del pH y de otros cationes eventualmente presentes en la solución que pueden entrar en competición con los cationes de azul de metileno. El pH final necesario para obtener una neutralización completa de los grupos carboxilo, así como para evitar las interacciones debidas a grupos carbonilo eventualmente presentes, debe ser alrededor de 8. Es pues indispensable utilizar una solución tampón, lo que inevitablemente comporta la presencia de cationes suplementarios que pueden entrar en competición con los del azul de metileno. No obstante, la afinidad de los cationes del colorante por los carboxilos celulósicos es mayor que la de muchos otros cationes (por ejemplo el sodio). En todo caso el efecto puede ser evitado realizando un lavado previo de la pasta con ácido clorhídrico.

Existen otros métodos para la determinación de grupos carboxilo, pero presentan el inconveniente de la interferencia producida por los grupos carbonilo, lo cual no ocurre con el método de azul de metileno (SAMUELSON y TÖRNELL, 1961).

DAVIDSON (1948) determinó las condiciones operatorias con el fin de tener una estricta equivalencia entre la absorción de azul de metileno y el contenido en grupos carboxilo. Estas condiciones son determinadas al 50% del consumo de una mezcla de solución de azul de metileno 0,2 mM, de barbital (ácido 5-5 dietilbarbitúrico) 0,625 mM y de sosa 0,4 mM. Las concentraciones de azul de metileno se determinan espectrofotométricamente a 640 nm.

#### 2.12.2.1. Reactivos

- Hidróxido sódico (NaOH)
- Barbital ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ )
- Ácido clorhídrico (HCl) 0,1N
- Azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ )

### 2.12.2.2. Preparación de los reactivos y soluciones patrón

- *Solución de sosa 2M<sup>(1)</sup>*: En un matraz aforado de un litro, disolver 81,63 g (si riqueza 98%) de perlas de NaOH en agua destilada, obteniendo de esta manera una solución de sosa 2M.
- *Solución Tampón<sup>(2)</sup>*: Se prepara una solución tampón 0,0625 M, que se puede guardar en la nevera donde se conservará alrededor de un mes. En realidad, cuando se utilice la solución tampón debe ser 0,625 mM, por eso la solución tampón madre deberá diluirse 100 veces antes de su utilización para realizar la curva de calibrado. En la preparación de la solución de azul de metileno, se utiliza la solución patrón madre pues ya se tiene en cuenta el anterior comentario, ya que, junto con el azul de metileno, 10 mL de solución tampón madre se enrasan a 1L (por tanto ya se realiza la dilución para tener la molaridad de 0,625mM). Lo mismo ocurre con la solución de sosa, que para el experimento debe ser de 0,4 mM; al poner 20 ml de una solución de sosa 2M enrasadas a 1L, y posteriormente añadir 10 mL de esta solución en la solución de azul de metileno, la molaridad final de la sosa es de 0,4 mM. Anteriormente (último párrafo de la primera parte) ya se ha dicho que la solución de reacción está formada por una mezcla de solución de azul de metileno 0,2 mM, de barbital 0,625 mM y de sosa 0,4 mM.

Entonces para la preparación de la disolución tampón madre, en un matraz aforado de 1L se adicionan 900 mL de agua destilada y 11,51 g de barbital (ácido 55 dietilbarbitúrico) junto con 20 mL de sosa 2M<sup>(1)</sup> que ayudará a la disolución del barbital. Agitar hasta observar una completa disolución. Enrasar a 1L con agua destilada. Se obtiene así una solución tampón 0,0625 M.

- *Solución de Azul de Metileno 0,2 mM<sup>(3)</sup>*: Disolver 0,078 g de azul de metileno (si 82% de pureza) en 200 mL de agua destilada. Añadir 10 mL de solución tampón madre<sup>(2)</sup>. Introducir en un matraz aforado de 1L y enrasar con agua destilada. Comprobar que el pH de la solución es aproximadamente 8,6.
- *Soluciones patrón<sup>(4)</sup>*: Se preparan 4 disoluciones patrón a concentraciones conocidas (0,8  $\mu$ M, 1,6  $\mu$ M, 4  $\mu$ M y 8  $\mu$ M) de azul de metileno<sup>(3)</sup> para poder realizar la curva de calibrado. Para ello, en un matraz aforado de 1 L se adicionan 10 mL de solución tampón<sup>(2)</sup>, y se enrasa con agua destilada. Esta solución tampón diluida 100 veces (0,625 mM) servirá para enrasar los matraces de las disoluciones patrón.

Patrón 8  $\mu$ M: Solución de azul de metileno diluida 25 veces (por ejemplo, 4 mL de solución de azul de metileno en un matraz aforado de 100 mL, enrasando con la solución tampón diluida 100 veces).

Patrón 4  $\mu$ M: Solución de azul de metileno diluida 50 veces (tomar 25 mL de la solución patrón 8  $\mu$ M, llevarla a un matraz aforado de 50 mL, enrasar con la solución tampón diluida 100 veces).

1,6  $\mu\text{M}$ : Solución de azul de metileno diluida 125 veces (tomar 10 mL de la solución patrón 8  $\mu\text{M}$ , llevarla a un matraz aforado de 50 mL, enrasar con la solución tampón diluida 100 veces).

0,8  $\mu\text{M}$ : Solución de azul de metileno diluida 250 veces (tomar 5 mL de la solución patrón 8  $\mu\text{M}$ , llevarla a un matraz de 50 mL, enrasar con la solución tampón diluida 100 veces).

### 2.12.2.3. Procedimiento

1. Las muestras de pasta deben ser secadas al aire y posteriormente esponjadas. Paralelamente se determina la sequedad (ISO 638).
2. En un filtro de placa porosa del n<sup>o</sup>4, previamente tarado, 0,250 g.s. (ó 0,125 g.s. para muestras muy oxidadas ó bien realizar un ensayo previo para determinar cual es la cantidad aproximada que provoca el consumo del 50% de una solución de azul de metileno 0,1mM). Realizarlo por duplicado.
3. Se lava la muestra con 250 mL de HCl 0,1N y seguidamente con 750 mL de agua destilada.
4. Pasar la muestra a una botella de vidrio de 125 mL provista de tapón y colocar el filtro en una estufa (105<sup>o</sup>C) donde se deja un tiempo de 5h después del cual se coloca el filtro en un desecador durante 30 min y se vuelve a pesar.
5. Se adiciona, en la botella que contiene la muestra, 50 mL de la solución de azul de metileno 0,2 mM<sup>(3)</sup>, se agita bien hasta observar la completa impregnación de las fibras (procurando que queden el menor número de fibras posible adheridas a la pared de la botella), se tapa y se guarda en la oscuridad durante toda una noche a temperatura ambiente.
6. Al día siguiente, se vuelve a agitar la muestra para conseguir una buena homogeneización y posteriormente se filtra a través de un filtro de placa porosa n<sup>o</sup>4 sin utilizar vacío, recogándose el filtrado.
7. Se toman 4 mL de este filtrado y se introducen en un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con la solución tampón<sup>(2)</sup> diluida 100 veces (0,625 mM), ya que para entrar en la recta de calibrado se ha de diluir 25 veces la muestra a ser analizada.
8. La muestra está lista para ser introducida en el espectrofotómetro UV.
9. Antes de la medición de la muestra problema, se realiza una recta de calibrado con las soluciones patrón previamente preparadas.

### 2.12.2.4. Cálculos

El cálculo del contenido de grupos carboxilo expresado en milimoles por 100 g de celulosa, se realiza mediante la siguiente ecuación:



$$\text{Grupos carboxilo} = \frac{(c - c') \cdot 0,05 \cdot 100}{m + p - m'} \quad \text{Ec. 2-24}$$

Donde:

- c** Concentración inicial de azul de metileno (mmol/L) (normalmente será 0,2 mmol/L)
- c'** Concentración de azul de metileno después de la reacción (mmol/l) (deberá ser alrededor de la mitad de **c**)
- 0,05** Litros de solución de azul de metileno añadidos a la muestra problema para que se produzca la reacción (50 mL).
- 100** Relación para poder expresar el contenido de grupos carboxilo respecto a 100 g de celulosa
- m** Peso del filtro de placa porosa (g)
- p** Peso seco de la muestra de pasta ensayada (g)
- m'** Peso filtro de placa porosa después del filtrado de la pasta y de secar en la estufa (g)

### 2.12.3. Grupos aldehído

Los grupos carbonilo pueden ser de tipo cetona y/o aldehído, por lo que con el método de cianuro sódico se obtiene el contenido total de carbonilo que pueden ser de uno y/o de otro tipo. Existe una forma de determinar el contenido de grupos aldehído mediante oxidación con clorito sódico, con la que se consigue oxidar los grupos aldehído a grupos carboxilo mientras que los grupos cetona no sufren ningún cambio (LEWIN y EPSTEIN, 1962; CHIRAT, 1994). De forma que el contenido en grupos aldehído se calcula por la diferencia del contenido en grupos carboxilo antes y después de la oxidación con clorito sódico.

#### 2.12.3.1. Reactivos

- Clorito sódico ( $\text{NaClO}_2$ )
- Ácido acético

#### 2.12.3.2. Preparación de soluciones

- *Solución de clorito sódico 0,3 M<sup>(1)</sup>*: Disolver 13,75 g de clorito sódico en 62,5 mL de ácido acético, introducirlo en un matraz aforado de 500 mL y enrasar con agua destilada. Realizar esta preparación bajo campana de extracción.

### 2.12.3.3. Procedimiento

1. Las muestras de pasta deben ser secadas al aire y posteriormente esponjadas. Paralelamente se determina la sequedad (ISO 638).
2. Determinar el contenido en grupos carboxilo según el método de azul de metileno.
3. Con otra parte de la misma pasta, realizar la oxidación pesando aproximadamente 0,250 g.s. de pasta que se introducen en un erlenmeyer junto con 25 mL de la solución de clorito sódico<sup>(1)</sup>. Tapar el erlenmeyer y dejar reaccionar durante 48 h.
4. Después de la reacción, se lava la muestra con abundante agua destilada y se deja secar al aire. Realizar esta operación bajo campana de extracción.
5. Una vez seca la muestra, esponjarla y determinar la sequedad (ISO 638).
6. Realizar la determinación del contenido en grupos carboxilo según el método de azul de metileno.

### 2.12.3.4. Cálculos

El cálculo del contenido en grupos aldehído expresado en milimoles por 100 gramos de pasta seca, se determina a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Grupos aldehído} = \text{COOH}_{\text{D.O.}} - \text{COOH}_{\text{A.O.}} \quad \text{Ec. 2-25}$$

Donde:

**COOH<sub>D.O.</sub>**      Contenido en grupos carboxilo después de la oxidación con clorito sódico (mmol/100g)

**COOH<sub>A.O.</sub>**      Contenido en grupos carboxilo antes de la oxidación con clorito sódico (mmol/100g)

### **2.12.4. Grupos cetona**

Teniendo el contenido de grupos carbonilo y aldehído, se puede calcular la cantidad de grupos cetona mediante la diferencia entre ambos contenidos, e igualmente se expresa en milimoles por 100 g de celulosa.

## **2.13. ENVEJECIMIENTO DE LAS PASTAS**

Los ensayos de envejecimiento se han llevado a cabo en el *Centre Technique du Papier* de Grenoble (Francia) y se han realizado dos tipos de envejecimiento: al calor y a la luz.

Con las muestras de pastas a envejecer, se realizan hojas de laboratorio según la norma ISO 5269-2, obteniendo hojas de 50 g/m<sup>2</sup> aproximadamente.

El envejecimiento al calor se lleva a cabo en estufa a 105°C en atmósfera seca durante 24 h (norma ISO 5630/1).

El envejecimiento a la luz se realiza durante 30 min en un aparato Suntest, equipado de una fuente de Xenón y un filtro UV que permite simular la luz del día.

Es conocido que la temperatura, la humedad y el tiempo tienen un efecto importante en los resultados finales del envejecimiento (FORSSKÅHL, 1995). Es por esta razón que se realizan las mismas condiciones de envejecimiento para cada pasta, para así poder comparar los resultados.

La reversión de la blancura se expresa según la siguiente expresión:

$$PBI (\%) = \frac{BI_{\text{antes}} - BI_{\text{después}}}{BI_{\text{antes}}} \times 100 \quad \text{Ec. 2-26}$$

Donde:

- PBI** Pérdida de blancura (%)
- BI<sub>antes</sub>** Blancura antes del envejecimiento (% ISO)
- BI<sub>después</sub>** Blancura después del envejecimiento (% ISO)

La pérdida del grado de polimerización se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$PDP (\%) = \frac{DP_{\text{antes}} - DP_{\text{después}}}{DP_{\text{antes}}} \times 100 \quad \text{Ec. 2-27}$$

Donde:

- PDP** Pérdida del grado de polimerización (%)
- DP<sub>antes</sub>** Grado de polimerización antes del envejecimiento
- DP<sub>después</sub>** Grado de polimerización después del envejecimiento

**REFERENCIAS**

- AXEGÅRD, P.; MOLDENIUS, S.; OLM, L. (1979). Basic chemical kinetic equations are useful for an understanding of pulping processes. *Svenk Papperstidning*, 5: 131-136.
- BAILEY, A.V.; HONOLD, E.; SKAU, E.L. (1958). Topochemical mechanisms involved in the preparation and deacetylation of partially acetylated cottons. *Textile Research Journal*, 28 (10): 861-873.
- BARRASA, J.M.; GONZÁLEZ, A.E.; MARTÍNEZ, A.T. (1992). Ultrastructural aspects of fungal delignification of Chilean woods by *Ganoderma australe* and *Phlebia chrysocrea*. *Holzforschung*, 46(1): 1-8.
- BENNINGTON, C.P.J.; ZHANG, X-Z.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1999). Effect of fibre-width distribution on ozone bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25(4): 124-129.
- BOUCHARD, J.; MORELLI, E.; BERRY, R.M. (2000). Gas-phase addition of solvent to ozone bleaching of kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (1): 30-35.
- BROWNING, B.L. (1967). Chapter 24: Crystallinity and accessibility. En: WILEY, J. (ed.). *Methods of Wood Chemistry*. U.S.A.: Interscience Publishers, p. 499-518.
- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. (1992). Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 45: 967-979.
- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. (1994). Enzymatic and acid hydrolysis of cotton cellulose after slack and tension mercerization. *Textile Chemist and Colorist*, 26 (4): 17-24.
- CASTILLO, I. (1993). Utilización de ozono para el incremento de las propiedades ópticas y físicas, en fibras recicladas. Proyecto Final de Carrera, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- CHIRAT, C. (1994). Effet de l'ozone sur les hydrates de carbone et la lignine des pâtes à papier chimiques. Application au blanchiment. Tesis doctoral, Génie des Procédés de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, Institut National Polytechnique de Grenoble, Francia.
- DAVIDSON, G.F. (1948). The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II. The absorption of methylene blue. *Journal of Textile Institute*, 39: 65-86.
- DENCE, C.W.; REEVE, D.W. (1996). Pulp Bleaching. Principles and Practice. *TAPPI PRESS*, Atlanta, U.S.A.
- EMSLEY, A.M.; STEVENS, G.C. (1994). Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. *Cellulose*, 1: 26-56.
- ERIKSSON, T.; GERER, J. (1985). Studies on the ozonation of structural elements in residual kraft lignins. *Journal of Wood Chemical Technology*, 5 (1): 53-84.

- FORSSKÅHL, I. (1995). Temperature and humidity effects on the light-induced changes in lignocellulosic pulps. *The 8<sup>th</sup> international Symposium on Wood and Pulp Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol III, p. 9-14.
- GARCÍA, J.A.; VIDAL, T. (1984). *Blanqueo de pastas en la industria papelera*. COLOM, J.F. Terrassa (España): Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, Universidad Politécnica de Cataluña.
- GELLERSTEDT, G.; LI, J. (1996). An HPLC method for the quantitative determination of hexeneuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydrate Research*, 294: 41-51.
- GERMGÅRD U, SJÖGREN B. (1985). Ozone Prebleaching of a Modified-Cooked and Oxygen-Bleached Softwood Kraft Pulp. *Svenk Papperstidning*, 88 (15): R127-R132.
- GRUBBS, F.E.; BECK, G. (1972). Extension of sample sizes and percentage points for significance tests of outlying observations. *Technometrics*, 4(4): 847-854.
- KAMISHIMA, H.; FUJII, T.; AKAMATSU, I.; NAKAYAMA, S. (1982). The effect of organic acids on carbohydrate protection during ozone bleaching of kraft pulp. *Mokuzai Gakkaishi*, 28 (6): 370-375.
- KAMISHIMA, H.; FUJII, T.; AKAMATSU, I. (1984). Mechanism of carbohydrate protection with oxalic acid and methanol during ozone bleaching of unbleached kraft pulp. *Mokuzai Gakkaishi*, 30 (11): 927-935.
- KANEKO, H.; HOSOYA, S.; YAMA, K.; NAKANO, J. (1983). Degradation of lignin with ozone: reactivity of lignin model compounds toward ozone. *Journal of Wood Chemical Technology*, 3 (4): 399-411.
- LEWIN, M.; EPSTEIN, J.A. (1962). Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite. *Journal of Polymer Science*, 58: 1023-1037.
- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 1. *Tappi Journal*, 145-152.
- LINDHOLM, C.-A. (1990). Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching. Part 6. Strength properties. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1: 22-27.
- MARCOCCIA, B.; REEVE, D.W.; GORING, D.A.I. (1993). Photo-enhanced oxygen delignification of softwood kraft pulp. Part II: Reaction kinetics. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19 (3): J97-J101.
- MARTÍN, E. (1999). Diseño y mejora del control y calibración de un sistema automatizado de generación de ozono aplicado al blanqueo de pasta de papel. Proyecto Final de Carrera, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- MARTÍNEZ, A.T.; BARRASA, J.M.; ALMENDROS, G.; GONZÁLEZ, A.E. (1990). Fungal transformation of lignocellulosics as revealed by chemical and ultrastructural analyses. En:

Coughlam, M.P. y Amaral-Collaço, M.T. (eds). *Advances in Biological Treatment of Lignocellulosic Materials*. London: Elsevier Appl. Sci., p. 129-147.

MARTÍNEZ, J. (1994). Tratamiento con ozono de una pasta kraft de frondosas predesignificada con oxígeno. (Automatización y puesta a punto de un sistema compuesto por: un generador de ozono, analizador de O<sub>3</sub> y sistema de adquisición de datos y su tratamiento). Proyecto Final de Carrera, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña, España.

MARTÍNEZ, J.A. (1995). Estudio de las variables de la etapa de blanqueo con ozono y su control. Proyecto Final de Carrera, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña, España.

NAVAS, A.; COLOM, J.F. (1980). Teneur en hémicelluloses des pâtes. Influence de l'extraction alcaline. *Revue A.T.I.P.*, 34 (2): 67-80.

NELSON, M.L.; ROUSSELLE, MA.; CANGEMI, S.J.; TROUARD, P. (1970). The iodine sorption test. Factors affecting reproducibility and a semimicro adaptation. *Textile Research Journal*, 40 (10): 872-880.

PÉREZ, A. (1996). Estudio de la decoloración de efluentes papeleros mediante ozono. Proyecto Final de Carrera, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña, España.

PURI, S.C.; ANAND, S.M. (1986). Ozonolytic studies of softwood lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 20: 535-540.

ROBERTS, G.A.F. (1991). Accessibility of cellulose. En: Roberts, J.C. (ed.). *Paper Chemistry*. New York: Blackie & Son Ltd., p. 9-24.

SAMUELSON, O.; TÖRNELL, B. (1961). Determination of Carboxyl Groups in Cellulose. *Svensk Papperstidning*, 5: 155-159.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29: 786-764.

SILES, F.J.; TORRES, A.L.; COLOM, J.F.; VIDAL, T. (1996). Blanqueo biológico de pasta kraft de frondosas. *Afinidad*, LIII(462): 93-102.

SIMÕES, R. (1997). Branqueamento de pastas kraft com ozono: estudos de transferencia de massa e de cinética química. Tesis Doctoral, Universidade da Beira Interior, Covilha, Portugal.

TESSIER, P.; SAVOIE, M. (2000). Chlorine dioxide bleaching kinetics of hardwood kraft pulp. *Tappi Journal*, 83 (6) Peer reviewed: 1-13.

VANCHINATHAN, S.; KRISHNAGOPALAN, G.A. (1995). Kraft delignification kinetics based on

liquor analysis. *Tappi Journal*, 78(3): 127-132.

VIDAL, T. (1982). *Influencia del sistema cloro-dióxido de cloro en la primera fase de blanqueo sobre los hidratos de carbono en pastas de Eucalyptus globulus*. Tesis doctoral, Facultad de Química, Universidad de Barcelona.

VIDAL, T.; TORRES, A.L.; SILES, F.J.; COLOM, J.F. (1997). Xylanase Bleaching of *Eucalyptus* Kraft Pulp - An Economical ECF Process. *Appita Journal*, 50 (2): 144-148.