

## II. FUNDAMENTOS

### 1. MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

#### 1.1 Situación actual

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

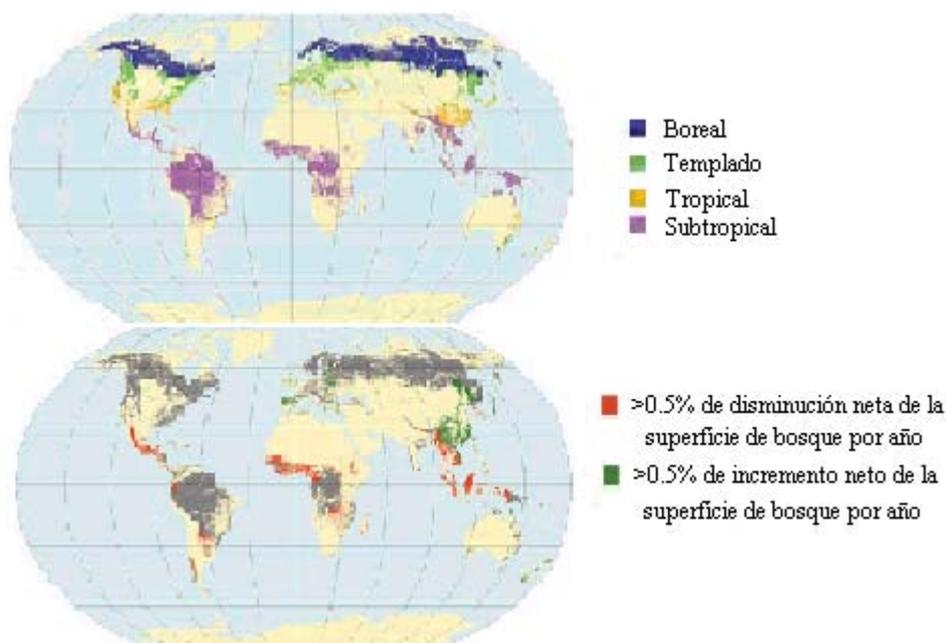


Figura 2.1. Ubicación de los bosques en los países con las tasas más elevada y más reducida de variación neta de la superficie forestal.

## 1.2 Materiales lignocelulósicos para la fabricación de pasta de celulosa

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

Según datos de la FAO, en 1998 el 55% de las fibras para la producción de pasta de celulosa procedían de madera virgen, 9% de otras fibras vegetales denominadas no madereras y 16% de papel recuperado (figura 2.2). En España la industria papelera consumió ese año 5 millones de m<sup>3</sup> de madera y la tendencia es que este consumo siga aumentando.

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

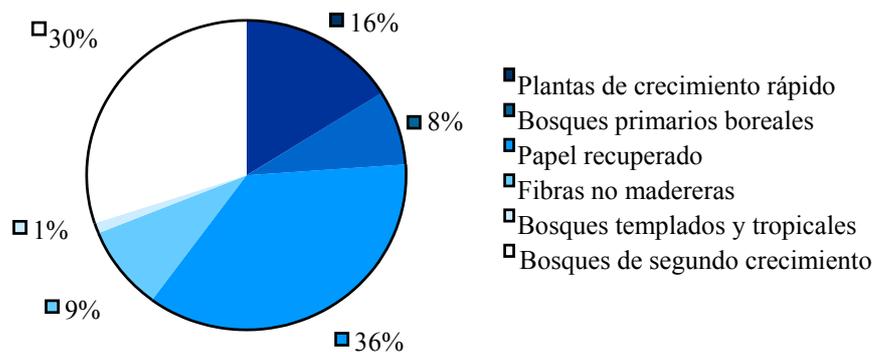


Figura 2.2 Procedencia de las fibras vegetales utilizadas por la obtención de celulosa a escala mundial

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

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

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

### 1.3 Fibras lignocelulósicas no madereras

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 2.1. Principales fibras disponibles a escala mundial.

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

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

## 1.4 Composición Química de las fibras

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

Tabla 2.2. Composición química de algunas fibras naturales

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

---

---

Fundamentos

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

---

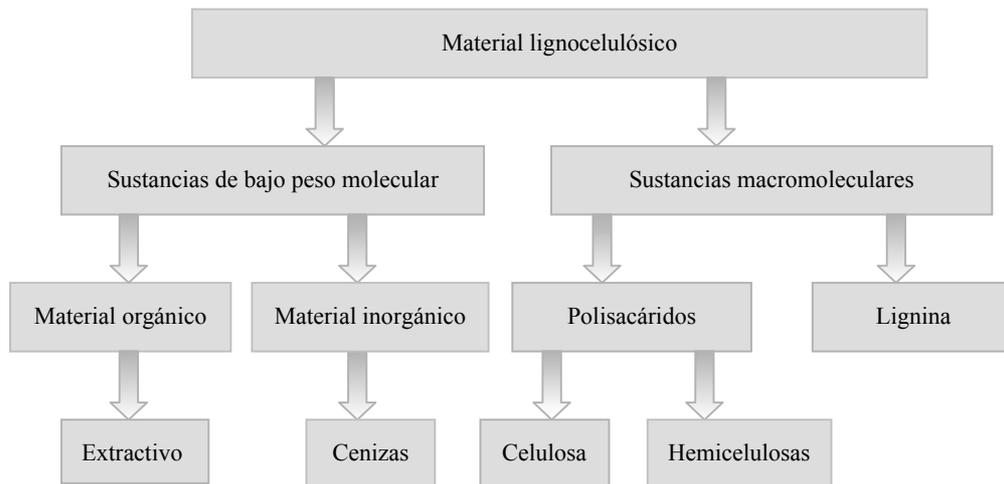


Figura 2.3 Esquema general de los componentes químicos de los materiales lignocelulósicos

### Sustancias macromoleculares

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

#### *Celulosa*

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

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

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

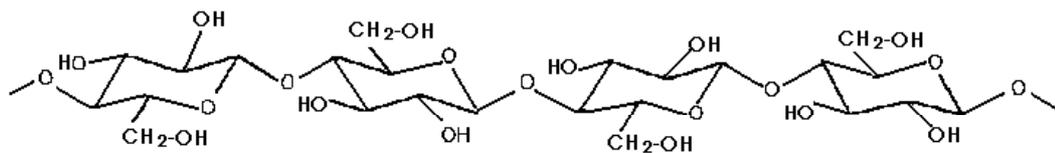


Figura 2.4 Estructura de la cadena de celulosa

#### *Grado de Polimerización*

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

#### *Cristalinidad*

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

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

#### *Hemicelulosas o poliosas*

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

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

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

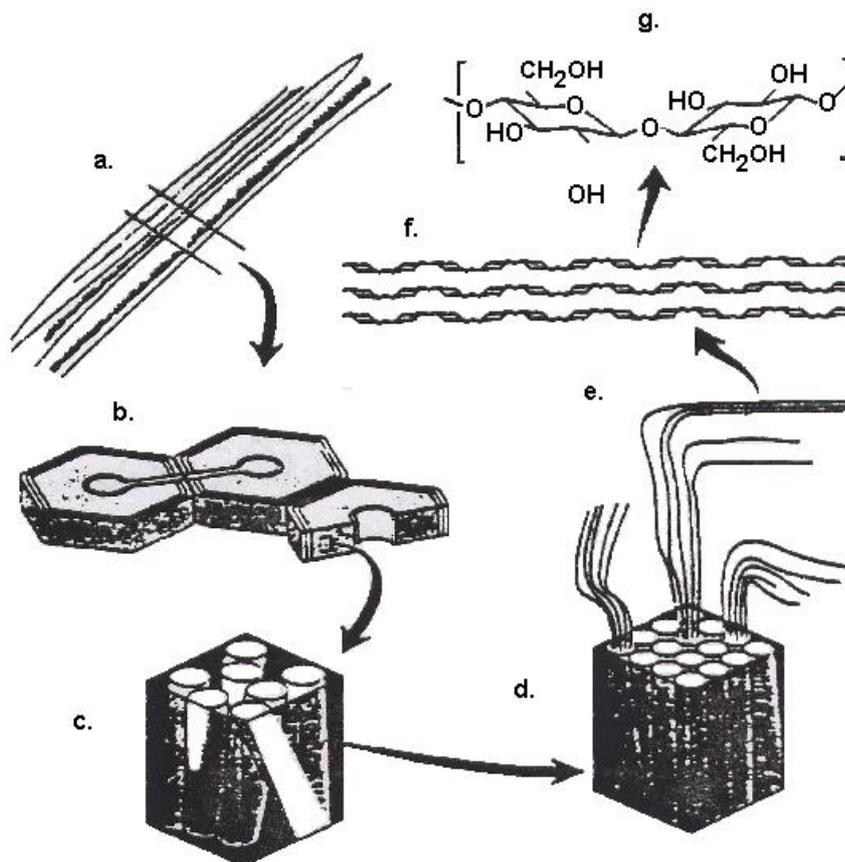


Figura 2.5 Estructura de la pared celular. a) Fibra vegetal; b) Sección de fibra mostrando las células; c) Fragmento de la pared secundaria donde aparecen las macrofibrillas de la celulosa y el espacio interfibrillar; d) Fragmento de la macrofibrilla donde se visualizan las microfibrillas celulósicas;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

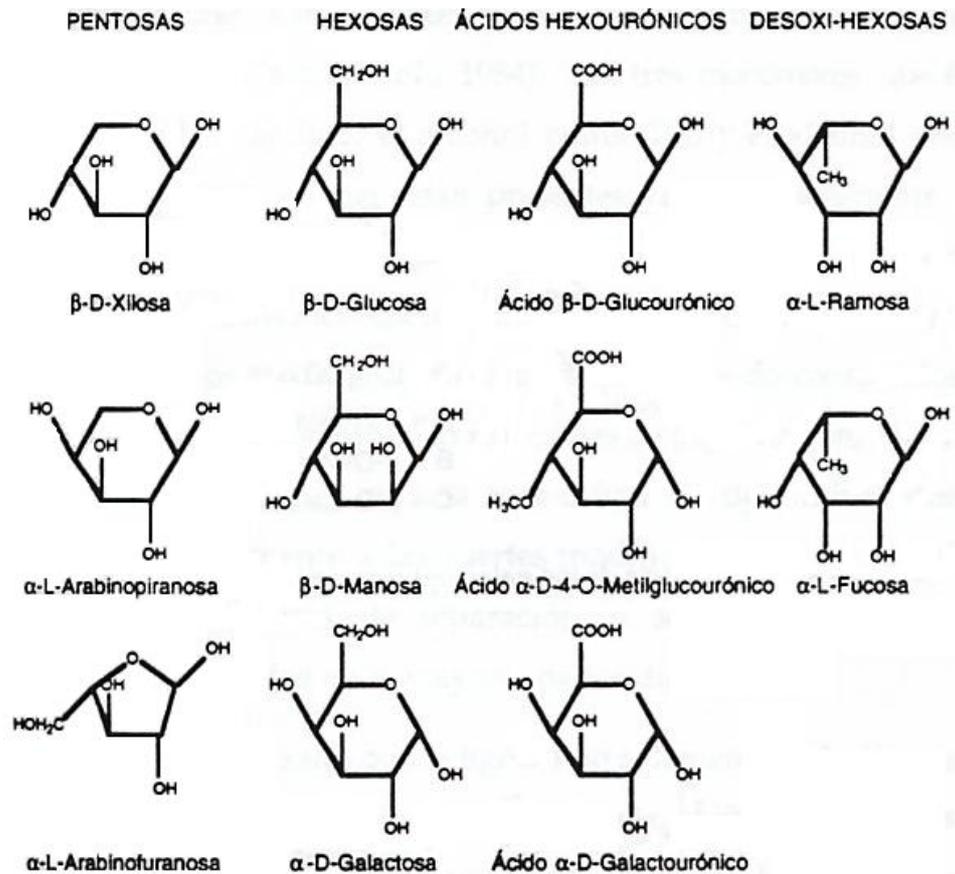


Figura 2.6. Monómeros precursores de las hemicelulosas (Fengel y Wegener, 1984).

### Lignina

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

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

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

### **Sustancias de bajo peso molecular**

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

#### *Extractivos*

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

#### *Cenizas*

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

## 2. OBTENCION DE CELULOSA

### 2.1 Procesos de fabricación de pasta de celulosa

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

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

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

### Pastas mecánicas

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

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

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

### **Pastas químicas**

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

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

Entre los procesos químicos más importantes tenemos:

#### ***Proceso Kraft o al sulfato***

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

El agente químico de pulpeo es una mezcla de NaOH y Na<sub>2</sub>S. La resistencia de la pasta "Kraft", del alemán resistencia es la característica principal de la cual deriva su nombre. El sulfuro acelera la reacción y se forma por la reducción de sulfato de sodio adicionando por sustitución el álcali perdido durante el proceso. (Montané *et al.*, 1984;

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

### ***Proceso a la sosa***

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

### ***Proceso Sosa-AQ***

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

### ***Delignificación con antraquinona***

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### ***Procesos al sulfito ácido***

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

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

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

---

## ***Otros procesos de delignificación***

### ***Proceso IRSP (Impregnation rapid steam pulping process)***

Se basa en dos estudios realizados en la década de 1960 por Kleitner (1964) y Munk, et al., (1964) en el pulpeo kraft con vapor a escala de planta piloto. Este método incluye la impregnación de astillas de madera con licor de impregnación a bajas presiones, posterior drenaje del licor y calentamiento rápido de las astillas impregnadas con vapor saturado entre 175 y 185°C. El proceso ofrecía las siguientes ventajas sobre el proceso convencional kraft: Cocido uniforme de las astillas, reducción del tiempo total de pulpeo hasta 30-40min y reducción del consumo de álcali hasta 65-75% del consumo de un digestor convencional. Posteriormente se desarrolló el proceso *S-pulping* (Kotka y Vit, 1987; Kotka, 1989; Kotka y Ahmed, 1993), el cual se empleaban soluciones de NaOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> para impregnar durante largos tiempo (24h) a 60°C y cocciones a 180-190°C en cortos períodos (4min), seguida de una desfibración por descompresión súbita. Con este proceso se obtuvieron altos rendimientos de pasta de celulosa, típicamente entre 80 y 95%,

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

### ***Procesos de delignificación prolongada (Extended delignification)***

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

#### ***Proceso Kamyr's MCC® (modified continuous cooking)***

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

#### ***Proceso EMCC® (Extended modified continuous cooking)***

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

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

#### *Proceso Sunds's Super Batch®*

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

#### *Proceso Beloit's RDH® (Rapid displacement heating)*

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

#### *Proceso Voest-Alpine's EnerBatch®*

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

### ***Delignificación con oxígeno***

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

#### *Proceso sosa-oxígeno en dos etapas*

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

#### *Proceso sosa-oxígeno en una sola etapa*

La delignificación se realiza en soluciones ligeramente alcalinas (pH 7-9) con hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) o bicarbonato (NaHCO<sub>3</sub>), también en presencia de peróxido de hidrógeno a temperaturas entre 140 y 150°C y altas presiones de oxígeno entre 20 y 40 bares. La cocción a presión se realiza a baja consistencia para

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

### ***Procesos solvóticos***

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

#### *Proceso ASAM® (Alkaline sulfite-anthraquinone-methanol)*

Este proceso fue desarrollado por Patt y Kordsachia en la Universidad de Hamburgo y opera desde 1990. Emplea como reactivos el hidróxido de sodio (NaOH) y el carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sulfito de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH) y una pequeña cantidad catalítica de anthraquinona. Permite obtener celulosas con características de resistencia comparables a las del proceso al sulfato y con grados de blancura similares a los del sulfito. Las numerosas pruebas de preparación de pasta de papel llevadas a cabo durante muchos años con una gran variedad de maderas frondosas y coníferas dieron resultados satisfactorios y además confirmaron la aptitud del proceso ASAM para el blanqueo sin la utilización de cloro, (Depto. Técnico de Kraftanlagen, Heidelberg, 1991).

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

#### *Proceso Organocell ®*

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

#### *Proceso Alcell®*

Desarrollado por Repap Enterprises, Inc. Montreal, emplea una mezcla de agua y etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) como medio de cocción a 180-200°C (Alcell, 1991; Pye, *et al.*, 1991; Williamson, 1987). Opera desde 1989 y se le ha denominado método de pulpeo petroquímico, “petrochemical pulping”, porque combina la tecnología de procesos de la

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

#### *Proceso Acetocell®*

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

#### *Proceso Milox ®*

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

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

### **Pastas de fraccionamiento**

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

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

#### ***Pretratamientos fisicoquímicos***

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

---

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

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

Del líquido que resulta al final del proceso, después de la descompresión se recogen los azúcares y fracciones despolimerizadas durante el tratamiento (Wong, 1986; Croon, *et al.*, 1987; Focher, *et al.*, 1991). Algunos lignocelulósicos, especialmente las coníferas requieren la adición de pequeñas cantidades de catalizador para incrementar la eficacia del proceso. El más utilizado en los sistemas TM-V es el SO<sub>2</sub> que actúa acidificando el medio, aunque también se incorpora una pequeña parte a la lignina formando lignosulfonatos (Clark, *et al.*, 1987, 1989; Wayman, *et al.*, 1984, 1986; Carrasco, *et al.*, 1992). El ácido sulfúrico se puede igualmente utilizar como catalizador impregnando las astillas del material antes del tratamiento con vapor (Mackie, *et al.*, 1985). A escala industrial se encuentran procesos discontinuos del tipo Masonite, figura 2.7 (Mason, 1929) y reactores en continuo como el proceso STAKE, donde el material lignocelulósico se alimenta con la ayuda de un anillo coaxial y de un pistón (Heitz, *et al.*, 1991).

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

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

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

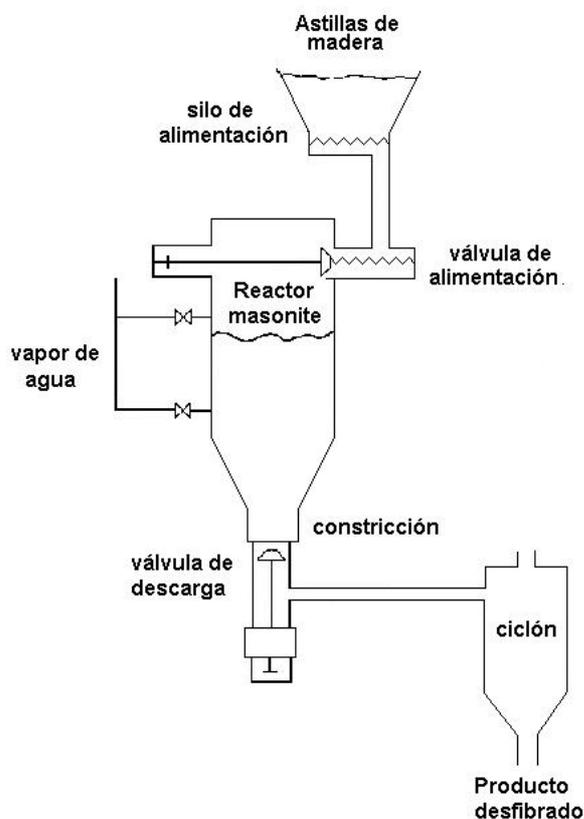


Figura 2.7 Esquema del proceso Masonite (discontinuo)

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

### *Procesos TM-S (termomecánicos en fase orgánica)*

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

### *Procesos AFEX (Ammonia Freeze Explosion)*

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

## **Delignificación**

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

### Características de las pastas

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

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

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

## 2.2 Procesos de Blanqueo

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

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

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

Debido a su costo inferior, el cloro y el oxígeno son empleados tradicionalmente como primera etapa de blanqueo para la eliminación de la lignina, pero no pueden emplearse de manera más prolongada a causa de su pobre selectividad que produce una degradación de la celulosa. Históricamente el cloro se ha empleado en todas las plantas de blanqueo de pastas químicas. El cloro era invariablemente seguido por una extracción para hidrolizar y disolver la clorolignina, la cual se ha mejorado en los últimos años concretamente a partir de la década de los 80 con la adición de oxígeno (etapa E<sub>0</sub>). El dióxido de cloro, hipoclorito y peróxido se pueden utilizar en etapas posteriores de blanqueo debido a su mayor selectividad (Gilbert, *et al.*, 1991). Por un lado, el incremento de medidas de control y reducción de los compuestos organoclorados ha provocado la eliminación de la mayor parte de etapas donde interviene el hipoclorito, ya que produce cantidades significativas de cloroformo y el incremento en la utilización del dióxido de cloro en lugar de cloro (Hernández, *et al.*, 1989; Torregrosa, *et al.*, 1991; Xu, 1993). Actualmente, la tendencia es reducir al máximo la utilización de clorados especialmente si se trata de cloro elemental. Para conseguirlo hay dos estrategias principales: incrementar la delignificación de la pasta antes de que llegue a la planta de blanqueo y b) emplear secuencias y reactivos de blanqueo alternativos (Kinstrey, 1983). La depuración de las aguas de vertido en la industria del blanqueo de papel está adquiriendo cada día más importancia. Durante las etapas de cloración y extracción alcalina del blanqueo de pastas kraft, se producen de 45 a 90kg de material organoclorado por tonelada de pasta que se blanquea. De este material, la mayor parte son compuestos orgánicos de cloro de alto peso molecular, poniendo de manifiesto su toxicidad, (Hernández, y Sánchez, 1991; Montilla, 1992; Hultman, 1993).

### 3. DERIVADOS DE CELULOSA

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

#### 3.1 Tipos de derivados.

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

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

### 3.2 Factores que afectan las propiedades de los derivados

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

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

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

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

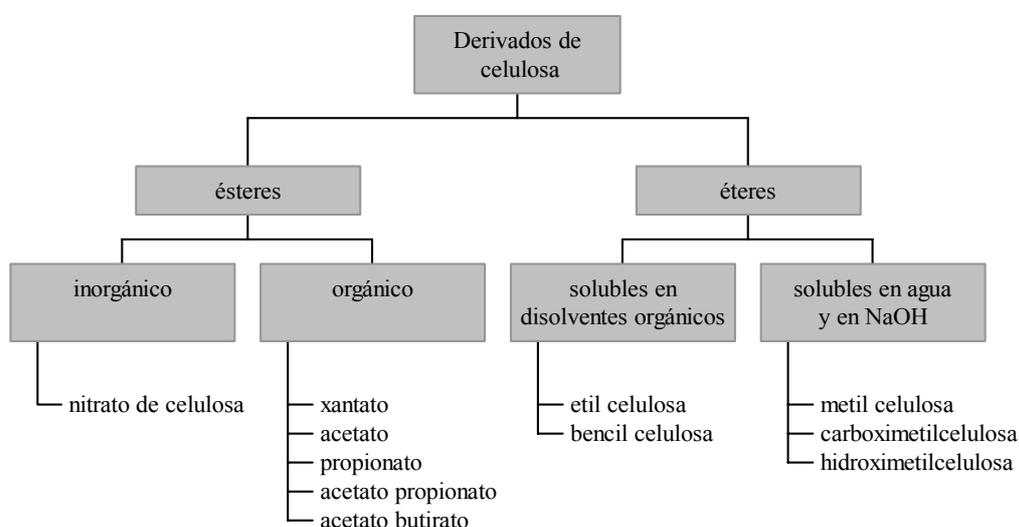


Figura 2.8. Clasificación de los derivados de celulosa más importantes a escala industrial

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

### 3.3 Esteres de celulosa.

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

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

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

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

### 3.4 Éteres de celulosa.

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

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

## Producción de éteres de celulosa

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

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

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

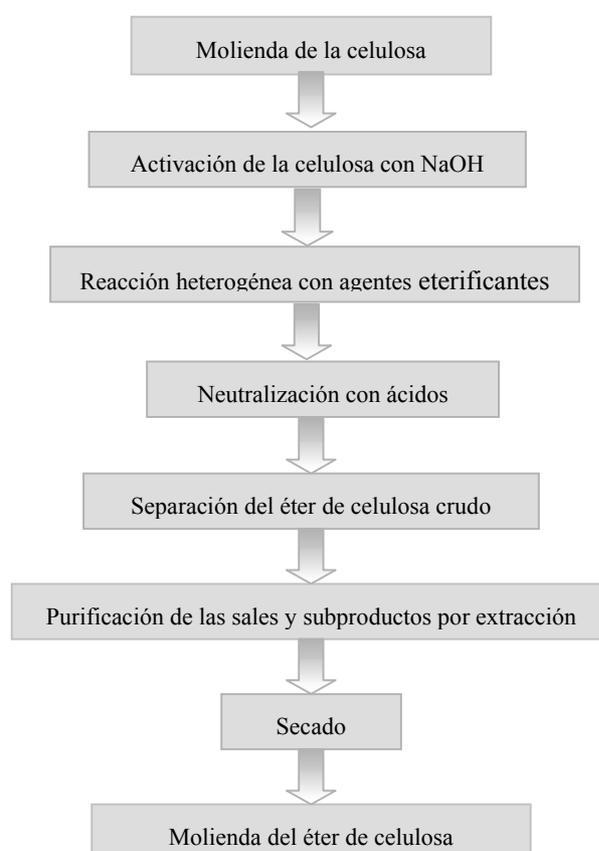


Figura 2.9 Esquema general para la producción de éteres de celulosa

### **Apariencia física**

Los éteres de celulosa son sólidos blancos o con tonalidades amarillas. Se encuentran en forma de gránulos o polvo con un contenido de humedad de hasta 10%. Las densidades aparentes de los polvos varían entre 0.3 y 0.5g/cm<sup>3</sup>. Algunos productos fibrosos tienen densidades de menos de 0.2g/cm<sup>3</sup>. Se encuentran en diferentes grados de pureza que se han ajustado de acuerdo a las necesidades y aplicaciones comerciales que se requieran. Los productos puros son inodoros e insípidos. Los productos crudos pueden contener hasta un 40% en peso de sales, por lo general NaCl.

### **Estabilidad.**

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

### **Manejo y Toxicología**

Polvos muy finos de éteres de celulosa pueden formar mezclas explosivas en el aire. Por ejemplo, las concentraciones críticas para metilcelulosa e hidroximetilcelulosa se alcanzan a 28 g/m<sup>3</sup>.

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

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

#### 4. CARBOXIMETILCELULOSA SODICA.

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

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

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

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

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

##### 4.1 Importancia del producto.

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

## 4.2 Aplicaciones de la carboximetilcelulosa

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

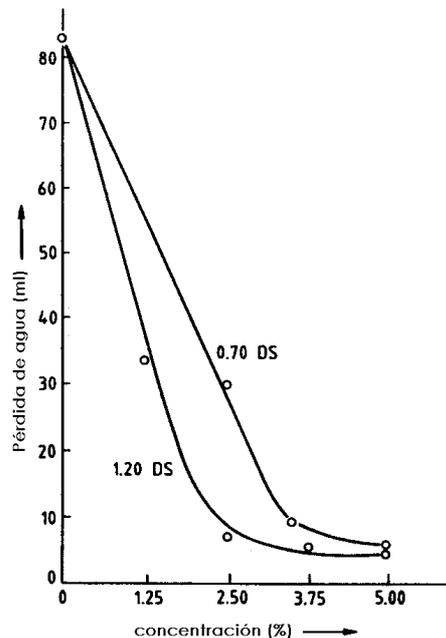


Figura 2.10. Efecto de la pérdida de agua en el grado de sustitución de la carboximetilcelulosa.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 4.3 Aspectos económicos

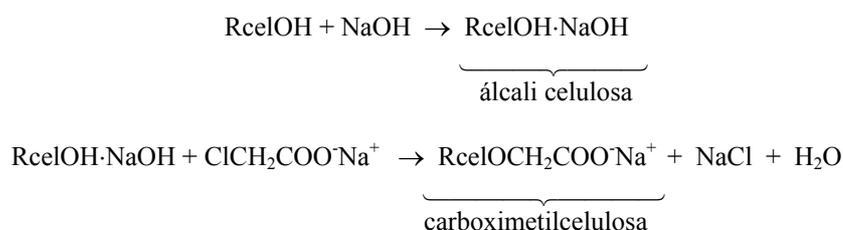
La producción mundial total es de aproximadamente 300000 ton/a, la mayoría de la cual está localizada en los Estados Unidos y en Europa del este. La producción japonesa es de cerca de 30000 ton/a, de la cual el 55% es exportado al sudeste de Asia.

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

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

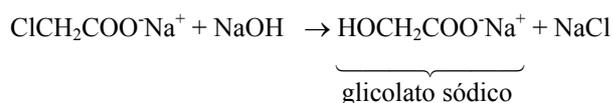
#### 4.4 Fabricación de la carboximetilcelulosa.

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



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

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



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

#### 4.5 Descripción del proceso Druvacell®.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

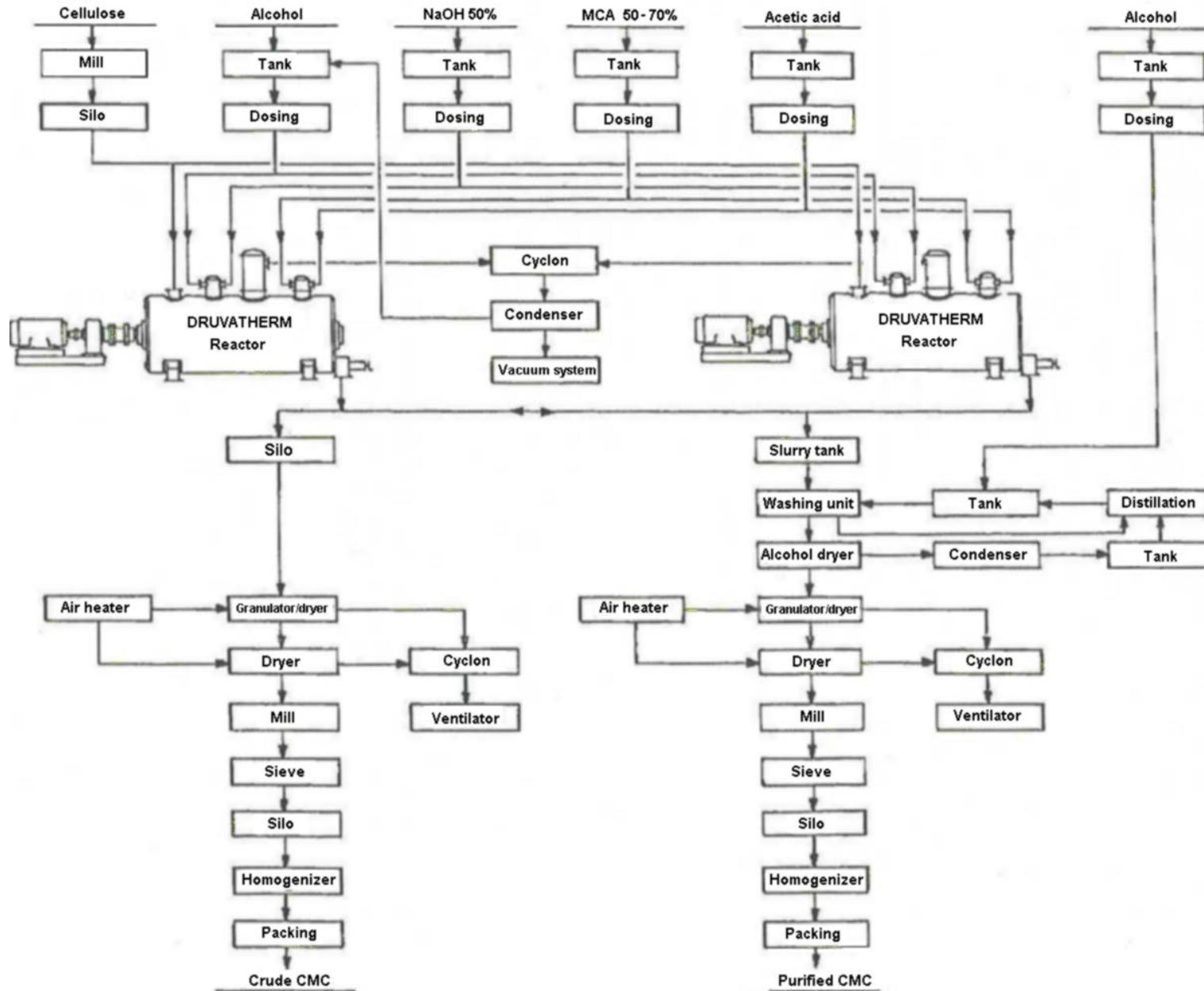
De esta manera se obtienen tres tipos de calidades: CMC pura, CMC técnicamente pura y CMC recuperada (SNIACE S.A., 1998).

#### 4.6 Propiedades de la carboximetilcelulosa.

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

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

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



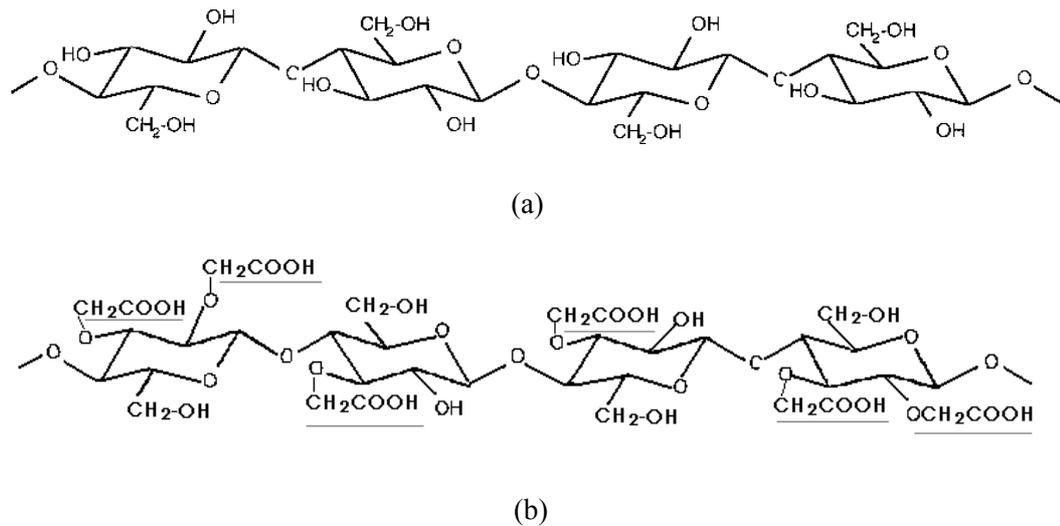


Figura 2.12. Estructura de la celulosa (a) y carboximetil celulosa DS 1.5 (b).

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

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

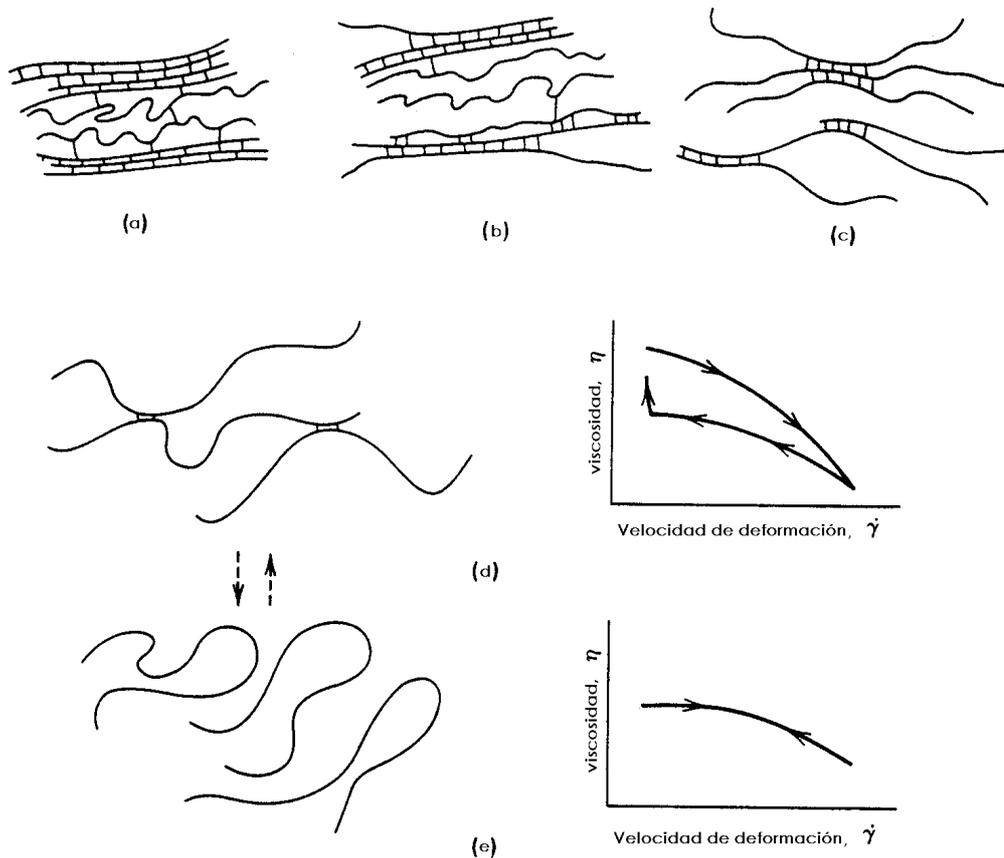


Figura 2.13. Etapas de solvación de la reacción de eterificación de los éteres de celulosa.

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

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

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

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

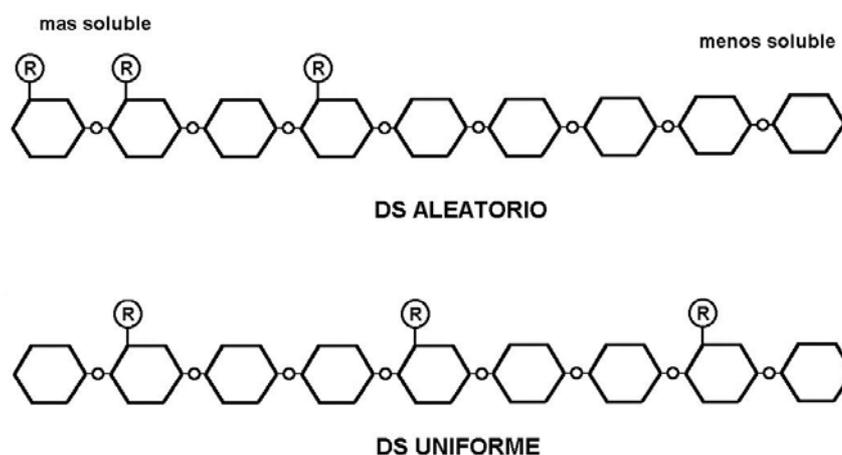


Figura 2.14. Efecto de la uniformidad en las propiedades de la CMC

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

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

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

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

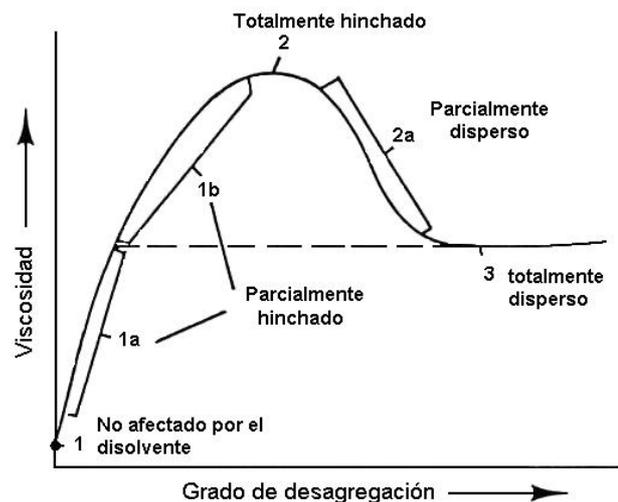


Figura 2.15 Efecto de la desagregación del polímero (CMC) en la viscosidad del sistema

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

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

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

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

Tabla 2.7. Características típicas de la CMC

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

<sup>a</sup> Después de 5 días de incubación, <sup>b</sup> O<sub>2</sub> requerido respecto a CMC en el efluente

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

#### 4.7 Propiedades de los geles

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

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

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

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

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

Se pueden distinguir dos grandes grupos de geles:

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

### Los geles físicos

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

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

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

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

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

### Comportamiento viscoelástico de los geles

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

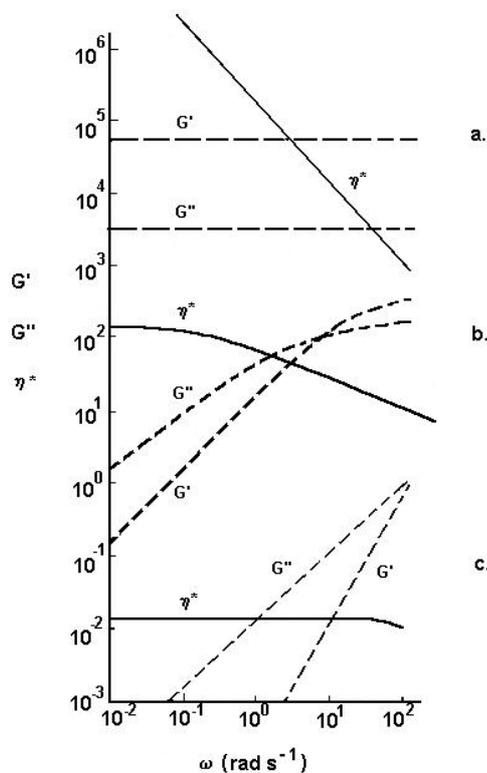


Figura 2.16 Variación de los módulos de conservación  $G'$  y de pérdida  $G''$  para a) un gel fuerte, b) una solución concentrada ( $c < c^*$ ) y c) una solución diluida ( $c > c^*$ ) donde  $c^*$  es la concentración de intersección

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

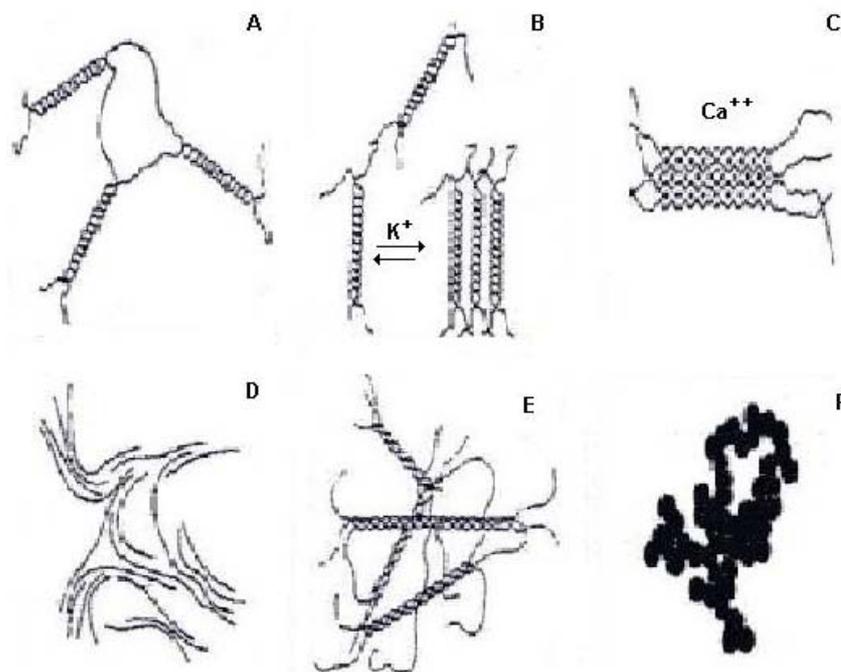


Figura 2.17 Ejemplos de estructuras de geles de biopolímeros (Djabourov y Guenet, 1995). a) gel de carragenanos, b) gel de k-carragenanos en presencia de potasio, c) gel de pectinas débiles metiladas en presencia de calcio (modelo del cartón de huevos), d) gel ácido de pectinas débiles metiladas, e)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

### Determinación del punto de gel

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

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

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

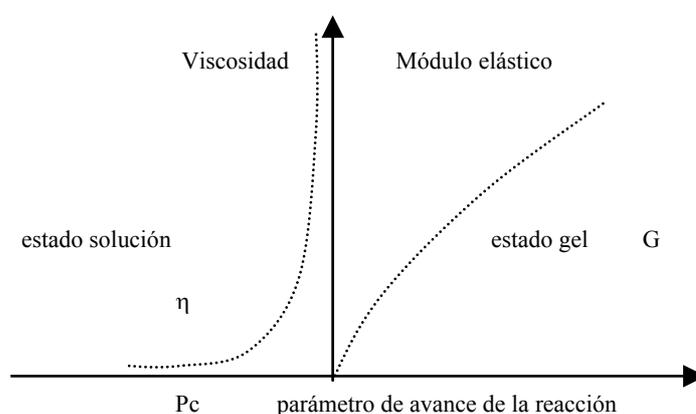


Figura 2.18. Variación de la viscosidad y del módulo elástico en la vecindad del punto gel

#### 4.8 Síntesis de carboximetilcelulosa con otros disolventes

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

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

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

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

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

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

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

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

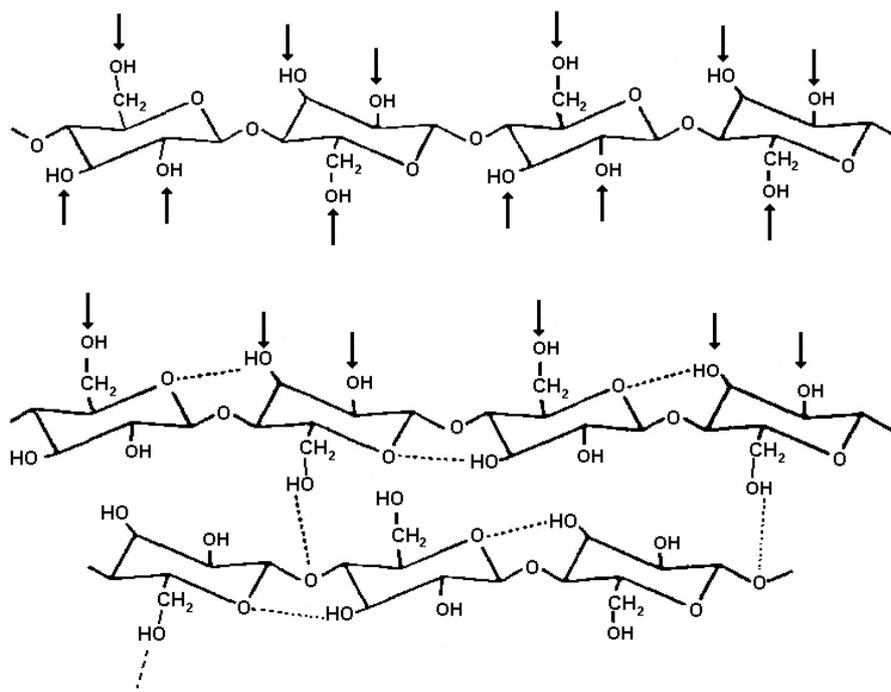


Figura 2.19. Medios de reacción homogénea (arriba) y heterogénea (abajo)

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

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

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