

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales lignocelulósicos residuales representan una fuente importante de materiales poliméricos de interés industrial debido a su origen renovable, biodegradabilidad de sus derivados.

De la gran variedad de fuentes lignocelulósicas disponibles, la madera es el material 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 generalmente llamadas *fibras naturales*, que proceden plantas anuales. 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. 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. 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 algunos países desarrollados, como es el caso de En Estados Unidos, la mayoría de los granjeros son obligados a incinerar el excedente de sus cosechas.

Para convertir la celulosa, componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos, en derivados químicos de importancia comercial se necesitan una serie de etapas previas encaminadas a despolimerizar el substrato lignocelulósico para conseguir la máxima separación y purificación de la fracción celulósica. Entre estas etapas destacan los procesos de producción de pastas de celulosa. Tradicionalmente, los derivados de celulosa se preparan a partir de pastas que proceden de procesos papeleros. Estos procesos dan como resultado pastas que deben cumplir con características específicas como larga longitud de cadena para mejorar las propiedades mecánicas del papel y la preservación de hemicelulosas que ayudan a mejorar su rendimiento. Para corresponder con estas especificaciones los procesos papeleros requieren selectividad en las materias primas (generalmente astillas de pino), cocciones a bajas temperaturas durante largo tiempo, reactores grandes y plantas industriales integradas. Por el contrario, para la fabricación de derivados de celulosa se requieren pastas con un alto grado de pureza y longitud de cadena limitada, por lo que no es extraño que exista la necesidad de desarrollar procesos para la fabricación de derivados de celulosa que difieran de los procesos papeleros, modificando las condiciones de operación y utilizando materiales lignocelulósicos no convencionales.

En la actualidad, el estudio de la obtención de los derivados de celulosa está recobrando importancia debido a múltiples aplicaciones innovadoras en áreas relacionadas

con el consumo directo del ser humano, donde la biocompatibilidad de estos derivados es un factor esencial en aplicaciones relacionadas con medicina, cosmetología, farmacia y alimentos.

Los éteres de celulosa constituyen una parte importante de los derivados de celulosa que funcionan como espesantes, agentes controladores del flujo de fluidos, suspensores, coloides protectores y agentes hidrofílicos. Sus propiedades los hacen idóneos para el uso en una gran variedad de aplicaciones en diversas industrias como: alimentos, pinturas, recuperación de aceite, papel, cosméticos, farmacia, adhesivos, impresión, agricultura, cerámica, textiles y medicina.

Pese a que se han sintetizado una gran variedad de éteres de celulosa, con diferentes niveles de viscosidad, pureza y comportamientos reológicos, solo pocos han ganado importancia comercial. Gracias a la versatilidad de sus propiedades, la carboximetilcelulosa se ha convertido en el éter de celulosa industrialmente más importante. Se produce en grandes cantidades en grados industriales crudos, es decir sin ninguna refinación para su uso en detergentes, lodos de perforación y papel, y en grados de alta pureza para ser utilizados en alimentos, farmacia y medicina.

En los últimos años, el principal interés se ha enfocado en optimizar la tecnología de producción y diversificar métodos para la obtención de derivados que estén hechos a la medida, reuniendo las características necesarias para un uso específico.

1.2 OBJETIVOS

El trabajo de investigación que se presenta se ha centrado en la obtención de carboximetilcelulosa a partir de pastas de cocción rápida y pastas IRSP hechas en los laboratorios de investigación de la URV y a partir de pastas papeleras comerciales provenientes de procesos sosa/antraquinona. Como materia prima para la obtención de este derivado de celulosa se han utilizado diferentes materiales lignocelulósicos residuales: astillas de pino, serrín de chopo y paja de trigo; fibras de plantas no madereras: *Miscanthus sinensis*, bagazo de caña de azúcar, henequén; además de pastas papeleras de abacá, sisal, yute y lino. Para cumplir con este propósito general, se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Estudio de procesos de cocción rápida con sosa antraquinona incluyendo preimpregnación en solución acuosa, calentamiento, cocción con vapor y enfriamiento rápido aplicado a chopo, pino y paja de trigo. Estudio del efecto de las condiciones de operación en las características, esencialmente en el aspecto químico, de las pastas.
- Estudio del proceso de cocción IRSP (Impregnation Rapid Steam Process) aplicado a *Miscanthus sinensis*, bagazo de caña de azúcar y henequén. Estudio del efecto de las condiciones de impregnación y de cocción en las características químicas, esencialmente en el aspecto químico, de las pastas, blanqueo y propiedades mecánicas de las mismas.

- Síntesis de carboximetilcelulosa a partir de pastas de materiales residuales que provienen de procesos de cocción rápida sosa/antraquinona de chopo, pino y paja de trigo. Caracterización de las CMCs obtenidas en función de su grado de sustitución (DS), viscosidad intrínseca $[\eta]$ y relación esfuerzo-velocidad de deformación y comparación con las CMCs comerciales. Estudio de la influencia de las condiciones de cocción con sosa/antraquinona en las propiedades de CMCs obtenidas
- Síntesis de carboximetilcelulosa a partir de pastas de materiales no madereros: abacá, sisal, yute, lino, *Miscanthus sinensis*, bagazo de caña de azúcar y henequén. Caracterización de sus propiedades principales. Estudio reológico de soluciones de CMC en agua en función de la concentración del polímero. Influencia de las características de las pastas de celulosa de partida en las propiedades de CMCs obtenidas.

1.3 ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

La memoria que se presenta a continuación se ha estructurado en cinco capítulos centrados cada uno de ellos en una parte específica del trabajo efectuado.

En el Capítulo I se introducen brevemente los temas a tratar en este trabajo de investigación, especificándose los objetivos principales que se pretenden cubrir.

El Capítulo II una revisión bibliográfica sobre los antecedentes y estado actual de las áreas que se desarrollaron en la investigación. El capítulo inicia con una revisión sobre la importancia de los materiales lignocelulósicos, su composición y las principales vías de su aprovechamiento. Dentro de este campo se enfatizan los procesos de transformación y separación de la fracción celulósica; especialmente los procesos de fabricación de pastas de celulosa (cocciones rápidas con sosa/antraquinona y explosión con vapor). Y finalmente se trata la obtención de derivados de celulosa, específicamente de la carboximetilcelulosa, su síntesis, principales características aplicaciones.

El Capítulo III se separa en dos partes principales: materiales y métodos. En apartado de materiales se describen las características de todos los substratos lignocelulósicos empleados para fabricación de pastas de celulosa, además de las principales características de las pastas papeleras comerciales utilizadas para la síntesis de carboximetilcelulosa. En la parte de métodos describe detalladamente los diferentes equipos utilizados y su procedimiento de operación, además se comentan los métodos analíticos empleados a lo largo de este trabajo.

En el Capítulo IV se presentan los resultados obtenidos en las distintas fases del trabajo y se divide en 4 partes: En la primera parte se detallan los resultados referentes a la caracterización de las materias primas empleadas en las diferentes cocciones. La segunda parte presenta los resultados de la obtención de pastas de celulosa cocciones rápidas sosa/AQ y cocciones mediante el método IRSP a partir de diferentes materiales lignocelulósicos. En la tercera parte, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las principales propiedades de pastas papeleras comerciales de plantas no madereras. Y finalmente en el

cuarto apartado, se muestran los resultados correspondientes a la síntesis de carboximetilcelulosa a partir de las pastas de celulosa descritas en los apartados anteriores. En cada caso se detallan las condiciones experimentales aplicadas.

Basándose en los resultados obtenidos en los diferentes apartados, el Capítulo V es un compendio de las conclusiones más relevantes.

Finalmente el capítulo VI y anexo de apéndices, presentan las referencias bibliográficas en las cuales se basó esta investigación y los métodos aplicados que no corresponden a un método estándar en concreto.

1.4 INTRODUCTION

Lignocellulosic materials are an important source of polymeric materials. They are of industrial interest because of their renewable origin and derivative biodegradability and because they can be recycled.

Of the wide variety of lignocellulosics available in the world, wood is the material that is most often used, mainly to manufacture cellulose and dissolving pulps, in construction and in the furniture industry, and as a fuel.

In regions where wood is scarce, the production of different annual fibers, usually called *natural fibers*, has been developed. So far, these fibers have been used only for textile and paper products, where they are constantly competing with synthetic and wood fibers, respectively. The possibility of using the components of these fibers in other applications has not been widely explored. The main problems with using these materials are how to collect and store them. From the technical point of view, non-wood fibers have a wide range of qualities that, if correctly exploited, can be used to develop cellulose pulps with innovative properties. There has been interest recently in finding new uses for crops because of increasing overproduction of agricultural residues in the food area. In some countries like the United States, farmers are forced to burn their agricultural surpluses.

To convert cellulose, the principal component of lignocellulosic materials, into important commercial chemical derivatives, several stages need to be introduced for the depolymerization of the lignocellulosic substrate in order to obtain the maximum separation and purification of cellulose fraction. Of these stages, we need to stress the importance of obtaining cellulose pulps processes. Cellulose derivatives are traditionally prepared from pulps from paper processes. These pulps must have certain characteristics such as large fiber length, which improves the mechanical properties of paper and hemicellulose preservation, which improves its yield. Paper pulp processes involve long cooking times in order to conserve fiber length and obtain further good properties. On the other hand, to produce dissolving pulps (pulps for cellulose derivatives), the length of the fiber is not as important as a high purity of cellulose. For this kind of process, therefore, the cooking temperature can be increased, thus reducing the cooking time. To satisfy these specifications, paper processes require selected raw materials (generally pine chips), low temperatures and long cooking times, large reactors and integrated factories. On the other hand, to produce cellulose derivatives, the main requirement is to obtain high purity cellulose with a limited chain length. For this, specific processes need to be developed for producing cellulose derivatives that are different from those for producing paper: the operating conditions need to be modified and non-conventional lignocellulosics need to be used.

Cellulose derivatives are becoming more and more important. They now have a wide range of applications that are directly related to human consumption. The biocompatibility of these cellulose derivatives is fundamental to applications in areas such as medicine, cosmetology, pharmacy and food.

Cellulose ethers are important cellulose derivatives that function as thickeners, flow-fluid controllers, suspensors, protector colloids and hydrophilic agents. They are ideal for a wide range of applications in many industries such as foods, paints, oil recovery, paper, cosmetics, pharmacy, adhesives, printing, agriculture, ceramics, textiles and medicine.

A wide range of cellulose ethers have been developed with various purity levels, viscosities and rheological properties, but only a few have gained commercial importance. Carboxymethylcellulose is the most important industrial cellulose because it is so versatile. It is produced in large quantities as crude grades (not refined), for use in detergents or drilling muds, or purified for use in food, pharmacy or medicine.

In the last few years, the main interest has been in optimizing production technology and further diversifying types to obtain tailor-made products for each industry.