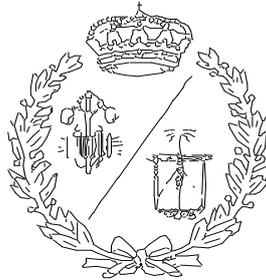


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Proyecto Fin de Máster*

**UTILIZACIÓN DE DISOLVENTES  
EUTÉCTICOS PROFUNDOS PARA LA  
MEJORA DE LA REACTIVIDAD DE  
CELULOSA HACIA LA OBTENCIÓN DE  
FIBRAS**

**(Use of deep eutectic solvents for the  
improvement of cellulose reactivity towards  
obtaining fibers)**

Para acceder al Título de

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN  
INGENIERIA INDUSTRIAL**

**Autora: Sara González López  
Enero - 2020**

## ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN .....	4
1.1	Materiales lignocelulósicos y pasta dissolving .....	5
1.2	Procesos productivos de obtención de pasta dissolving .....	7
1.2.1	Procesos de pasteado .....	8
1.2.2	Procesos de blanqueo .....	10
1.3	Valorización de la pasta dissolving .....	12
1.3.1	Proceso de obtención de la fibra viscosa a partir de pasta dissolving ..	12
1.3.2	Ventajas y desventajas del uso de viscosa .....	13
1.4	Objetivos .....	14
2	DESARROLLO.....	16
2.1	Caso de estudio .....	17
2.2	Búsqueda de parámetros clave en el proceso de obtención de fibras .....	17
2.2.1	Reactividad.....	17
2.2.2	Cristalinidad.....	18
2.2.2.1	Método de difracción de rayos X.....	19
2.3	Búsqueda de procesos sostenibles para la reducción de CS <sub>2</sub> .....	20
2.3.1	Disolventes tradicionales y líquidos iónicos.....	22
2.3.2	Disolventes eutécticos profundos .....	23
2.4	Utilización de DES para la mejora de reactividad en pasta dissolving .....	28
2.4.1	Procedimiento.....	29
2.4.2	Determinación de los parámetros de calidad.....	31
2.4.2.1	Alfa-celulosa .....	31
2.4.2.2	Micro-kappa .....	33

2.4.2.3	Viscosidad.....	35
2.4.2.4	Reactividad .....	37
2.4.2.5	Pentosanos .....	39
2.4.2.6	Índice de cristalinidad.....	39
2.4.3	Resultados.....	41
3	CONCLUSIONES .....	55
4	PRESUPUESTO .....	58
5	BIBLIOGRAFÍA .....	63
6	ANEXOS .....	69
6.1	Tablas de datos.....	70
6.1.1	Índice de micro-kappa .....	70
6.1.2	Viscosidad .....	71

## Índice de Figuras

Figura 1.	Estructura química de la celulosa .....	5
Figura 2.	Propuesta de estructura química de una fracción de lignina (Bárcena 2017) .....	6
Figura 3.	Esquema de representación del punto eutéctico en una mezcla de dos componentes (Alonso et al. 2018).....	24
Figura 4.	Estructura general para una mezcla eutéctica (DES) (Alonso et al. 2018)	26
Figura 5.	Estructuras de algunas sales de haluro y donadores de enlaces de hidrógeno usados en la formación de DES (Smith et al. 2014).....	27
Figura 6.	Montaje de filtrado.....	32
Figura 7.	Virajes del análisis de alfa-celulosa .....	33
Figura 8.	Viraje durante el análisis del índice de micro-kappa .....	34
Figura 9.	Recipiente para llevar a agitación .....	36
Figura 10.	Viscosímetro con Pi-Pump incorporado .....	36
Figura 11.	Viraje del análisis de reactividad .....	38
Figura 12.	Análisis de alfa-celulosa.....	44
Figura 13.	Análisis de micro-kappa .....	45

Figura 14. Análisis de la viscosidad intrínseca.....	46
Figura 15. Análisis de la reactividad.....	47
Figura 16. Análisis de los pentosanos.....	48
Figura 17. Difractograma de la plancha de entrada .....	50
Figura 18. Difractograma DES-Láctico.....	50
Figura 19. Difractograma DES-Urea .....	51
Figura 20. Difractograma DES-Málico.....	51
Figura 21. Difractograma DES-Oxálico .....	52

### Índice de Tablas

Tabla 1. Principales tipos de DES (Tomé et al. 2017).....	25
Tabla 2. Valores característicos de los experimentos .....	30
Tabla 3. Intervalos de viscosidad (Arce 2012) .....	35
Tabla 4. Resultados experimentales con ratio 1/5 .....	42
Tabla 5. Resultados experimentales con ratio 1/20 .....	43
Tabla 6. Resumen de los índices cristalinos de las muestras .....	49
Tabla 7. Cuadro de precios nº 1.....	60
Tabla 8. Cuadro de precios nº2.....	60
Tabla 9. Cuadro de precios nº3.....	61
Tabla 10. Cuadro de precios nº4.....	62
Tabla 11. Factor corrector de la temperatura del índice de micro-kappa (Norma UNE 57-089-74).....	70
Tabla 12. Factor de corrección de la viscosidad (Norma UNE-ISO 5351:2019) .....	71

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Materiales lignocelulósicos y pasta dissolving

Los productos lignocelulósicos, de origen agrícola o forestal son la mayor fuente de energía renovable de biomasa. Son materiales cuya estructura y composición varían en función de su origen y que, por lo tanto, presentan diferentes características para dar salida en aplicaciones industriales a través de una variedad de procesos biotecnológicos. Los principales componentes de estos materiales son: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina y otros compuestos de bajo peso molecular solubles en agua o disolventes orgánicos, así como pequeños contenidos en proteínas y sales minerales (Marqués 2010).

La celulosa es un polímero conformado por glucosas como monómero, que presentan enlaces glucosídicos, para formar moléculas de celobiosa. Cada unidad estructural contiene tres grupos hidroxilo libres (uno primario y dos secundarios). La celulosa tiene un gran grado de estabilidad y resistencia a tratamientos químicos, debido a que las cadenas lineales de celulosa forman puentes de hidrógeno con las demás cadenas adyacentes, a través de los grupos hidroxilo como se puede apreciar en la figura 1.

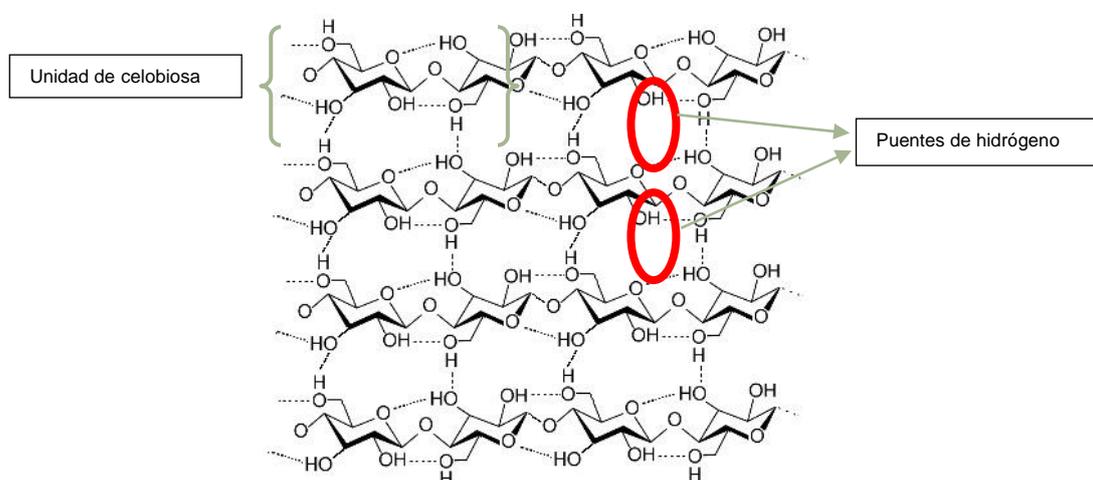


Figura 1. Estructura química de la celulosa

Por otro lado, la hemicelulosa es un heteropolisacárido que está compuesto por un conjunto de cadenas ramificadas y cortas de monosacáridos, que pueden ser pentosas, hexosas y ácidos urónicos. A continuación se presentan las características principales de ellos:

- Hexosas, azúcares de 6 carbonos como la glucosa.
- Pentosas, azúcares de 5 carbonos como la xilosa, arabinosa, galactosa y manosa.
- Ácido urónico, derivado de un monosacárido por oxidación en el carbono 6, mediante la conversión de un alcohol primario en un carboxilo: ácidos glucurónico, galacturónico y manurónico.

Por último, la lignina es un polímero polifenólico, amorfo y tridimensional, constituido por la copolimerización de tres monómeros denominados alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico. En la figura 2 se muestra un modelo de la estructura de la lignina. Dicha estructura puede variar depende del método de extracción y sus unidades estructurales, es por tanto que la figura 2 es una mera propuesta de su posible estructura (Bárcena 2017).

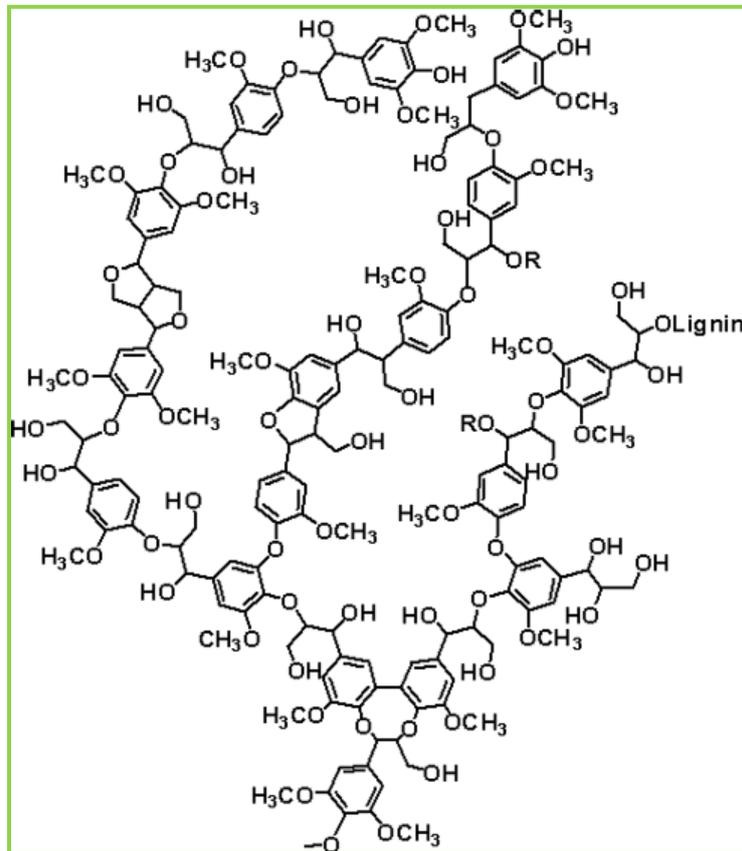


Figura 2. Propuesta de estructura química de una fracción de lignina (Bárcena 2017)

La celulosa es el componente principal de las células vegetales, comprende aproximadamente del 10 al 20% del peso seco de la hojas, entre un 43-47% de la madera de coníferas, entre 42-44% de madera de frondosas y el 90% del peso de fibras de algodón

La pasta o pulpa de celulosa es la materia prima más común en la industria papelera y de fibras celulósicas (como la viscosa). Las maderas utilizadas para este fin se denominan maderas pulpables (pino, abeto, eucalipto) (Sniace.com 2019). Otros estudios se basan en el uso de fibras no madereras del tallo de varias especies como lino, kenaf, cáñamo o yute, o de fibras provenientes de hojas o de caña de azúcar (Marqués 2010). Uno de los productos más importantes de la pasta o pulpa de celulosa es la denominada pasta dissolving que se caracteriza principalmente de una celulosa altamente pura y, por tanto, posee numerosas aplicaciones. El algodón y la madera han sido las materias primas tradicionales para disolver celulosa. Alrededor del 85% de la pasta dissolving está hecha de madera de coníferas (abeto, pino) o madera dura (haya, eucalipto), mientras que aproximadamente el 10% se hace con algodón.

En los últimos años se han reportado estudios sobre uso de materias primas no madereras incluyendo bambú (Ribas Batalhal et al. 2012), bagazo (Andrade y Colodette 2014) y tallo de maíz (Behin et al. 2008) para la producción de pasta dissolving, de gran potencial en países como China e India.

En el siglo XXI, el mercado mundial de la pasta dissolving ha crecido rápidamente, de 3,2 millones en el 2000 a 6,06 millones en el 2014, debido a una constante producción de fibras de celulosa regenerada, en particular en el mercado chino, donde se fabricó el 62% de la viscosa mundial en el 2012. La producción de algodón ha ido disminuyendo en los últimos años, por lo que se ha generado lo que se conoce como la llamada brecha de la celulosa. Al ser incapaz de satisfacer las demandas de celulosa, se recurre a las celulosas madereras o materiales lignocelulósicos no madereros, lo que supone un crecimiento de la producción de pasta dissolving (Chen et al. 2016).

## **1.2 Procesos productivos de obtención de pasta dissolving**

El proceso de producción de pasta de celulosa comprende fundamentalmente el proceso de pasteado y el proceso de blanqueado. El proceso de pasteado consiste

en separar las fibras de celulosa de la lignina y la hemicelulosa, fundamentalmente. Por otro lado, el blanqueo de la pasta tiene por objeto disolver o modificar la lignina residual que no se eliminó durante el pasteado, para mejorar las propiedades de la pasta y consecuentemente del producto final, así como obtener una mayor pureza en celulosa.

### **1.2.1 Procesos de pasteado**

Los diferentes procesos de producción de pasta celulósica a partir de madera pueden ser agrupados en mecánicos y químicos. Combinación de ambos dan lugar a procedimientos intermedios o semi-químicos, pero lo más común es que la pasta de madera se divida en mecánica y química. La principal característica de estos procesos es separar la celulosa de la lignina y de la hemicelulosa. Sin embargo, según el proceso empleado se obtienen diferentes rendimientos en la separación de los componentes y en la obtención de características adecuadas.

#### **- Pastas mecánicas**

El proceso mecánico tiene objeto la separación física de las fibras, realizándose por fragmentación mecánica utilizando molinos y refinadores de discos. La fabricación de pastas mecánicas da rendimientos de hasta 98% del material inicial. Se trata de pastas con elevada rigidez, volumen y opacidad. Sin embargo, en este proceso la lignina no se disuelve y el alto contenido de lignina va en detrimento de la calidad del papel (fibras muy ligninadas, fibras muy poco flexibles, no están bien unidas entre sí, papeles con baja resistencia).

#### **- Pastas químicas**

En el pasteado o cocción química, la deslignificación se lleva a cabo con ayuda de agentes químicos ácidos o básicos, en digestores o reactores a altas temperaturas y presiones. La pasta se produce con disolución de la lignina de la estructura lignocelulósica y los productos de degradación se disuelven en la lejía o licor de cocción. Se trata de un proceso más degradante por lo que se eliminan muchos componentes y por ello se obtienen rendimientos del 35-65%, sin embargo, la pasta

blanqueada es mejor y el producto es más resistente y de mejor calidad que en el caso del pasteado mecánico (Marqués 2010).

Las pastas químicas pueden ser agrupadas en función de calidad del producto final; dividiéndose en pastas papeleras, y las que serán estudiadas en este proyecto y que se han comentado anteriormente, las pastas dissolving. Éstas son conocidas por su alto contenido en celulosa (>90%), alta pureza, reactividad, bajísimo contenido en lignina y otra serie de propiedades. Este tipo de pasta comenzó a destacar a principios del siglo XX debido al descubrimiento del acetato de celulosa. La producción de éste se convirtió en su segundo consumidor.

Para la producción de este segundo tipo de pastas, destacan dos procesos, el proceso Kraft combinado con una prehidrólisis o al sulfato y el proceso al sulfito (García 2019). Éstos son utilizados para eliminar un elevado contenido de constituyentes no celulósicos de la madera como la hemicelulosa o la lignina. La principal diferencia entre ambos procesos se recoge en la naturaleza del licor de cocción, siendo alcalina en el Kraft y ácida en el proceso al sulfito (Duan et al. 2015) (Sixta et al. 2013). A continuación se presentan las principales características de ambos procesos.

### **Prehidrólisis Kraft**

El proceso de Kraft para la obtención de pasta de papel es un proceso químico alcalino que deriva del proceso de la sosa. El proceso de prehidrólisis es llevado a cabo debido a que el proceso Kraft convencional no es totalmente efectivo en la eliminación de hemicelulosas de la madera y no consigue una pasta de tanta pureza por lo que se deben someter a los chips de madera una hidrólisis ácida previa al proceso alcalino de obtención de la pasta.

Durante esta prehidrólisis, los chips son tratados a elevadas temperaturas en largos intervalos de tiempo; con vapor de agua o disoluciones ácidas. Una vez es llevada a cabo, se puede realizar el proceso Kraft convencional o al sulfato (Arce 2012).

El proceso Kraft implica la utilización una solución de NaOH y Na<sub>2</sub>S (licor blanco), con el fin de extraer la lignina de las fibras de la madera; usando grandes recipientes a presión (digestores). Este licor blanco (también conocido como lejía blanca) se mezcla con los chips de madera y ambos son introducidos en un

digestor, dónde tiene lugar la etapa de cocción. En ésta, la lignina y parte de la hemicelulosa, son eliminadas al disolverse a altas temperaturas en el licor blanco. Debido al proceso de cocción, se forman grupos cromóforos de la lignina residual, lo que le da a la pasta un color café (García 2019).

La ventaja de este proceso es que requiere tiempos de cocción más cortos, pues el sulfuro acelera el proceso de deslignificación reduciendo la degradación de la pasta celulósica. Para este proceso se obtiene buenos rendimientos para cualquier tipo de madera (Marqués 2010).

### **Proceso al sulfito**

El proceso al sulfito tiene lugar en condiciones ácidas, empleándose en la producción del licor de cocción diferentes bases (calcio, magnesio o sodio) y  $\text{SO}_2$ . La elección de la base tiene gran importancia, ya que, dependiendo de ésta, las condiciones de temperatura y el pH serán diferentes.

Una vez obtenido el licor de cocción (bisulfito cálcico-magnésico) y una etapa de impregnación (pretratamiento de los chips de madera) tiene lugar la etapa de cocción; la cual busca la disolución de la lignina, hemicelulosas y extractivos, para concentrar lo máximo posible el contenido de  $\alpha$ -celulosa (Arce 2012).

Terminada la digestión, el vapor residual es retirado hacia un acumulador, mientras que, la mezcla de chips y licor gastado es descargada del digestor; el cual es lavado. Por una parte, el licor gastado es enviado a una planta de concentración mientras que, la pasta obtenida, no es considerada producto final y, necesita ser purificada (García 2019).

En estos procesos también se degradan los hidratos de carbono por rotura de los enlaces glicosídicos, lo que provoca una disminución del grado de polimerización mayor que en el Kraft, siendo la pasta menos resistente, pero por lo contrario estas pastas son más fáciles de blanquear. El método al sulfito ha sido relegado en parte por el proceso Kraft (Marqués 2010) (Basaras 2013).

### **1.2.2 Procesos de blanqueo**

En el proceso de blanqueo se trata químicamente la pasta de celulosa para conseguir un producto con menos lignina después del proceso de cocción. Tras la

etapa de cocción, el producto no tiene la calidad de celulosa correspondiente a la pasta dissolving, por lo que es necesaria una etapa de purificación, denominada blanqueo. Se podría considerar un alargamiento de la etapa de cocción, sin embargo, ésta reduciría la calidad de la pasta debido a un aumento excesivo en la degradación de la celulosa.

El proceso de blanqueo sigue un número de etapas hasta alcanzar el punto de blancura requerido. Es la etapa más importante de todo el proceso porque en ella se va a eliminar la lignina residual (deslignificación) y la hemicelulosa, y se va a aumentar el grado de celulosa y la blancura. Para ello, intervienen una gran cantidad de químicos, pudiendo generar altos niveles de contaminación. Además, demanda la mayor parte del consumo de agua en una planta de celulosa; generando una gran cantidad de efluentes líquidos (Iciforestal.com, 2014) (Singh 2019).

Los productos químicos blanqueadores más comunes son oxidantes con base de oxígeno y cloro ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaClO}$ , además del oxígeno y el cloro). El proceso tradicional usó durante años el cloro elemental,  $\text{Cl}_2$ , junto con otros químicos con contenido en cloro, como el hipoclorito ( $\text{NaClO}$ ). Sin embargo, su impacto medioambiental y en el ser humano (compuestos organoclorados), hizo que el cloro fuera eliminado de la etapa de blanqueo. Como consecuencia, se desarrollaron dos nuevas tecnologías, ECF y TCF (García 2019).

### **Blanqueo libre de cloro elemental (ECF)**

Esta tecnología emplea dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) además de otros compuestos libres de cloro, que, aunque son menos dañinos no consiguen eliminar los compuestos orgánicos clorados de los efluentes por lo que hay literatura relacionada con esta tecnología en la que se investigan formas de reducir ese impacto ambiental: i) Research progress of ozone-containing ECF bleaching. (Wang 2018), ii) Improvement in rice straw pulp bleaching effluent quality by incorporating oxygen delignification stage prior to elemental chlorine-free bleaching (Kaur 2017), iii) Blanqueo EFC de pasta de bagazo (Huang et al. 2012) (García 2019).

### **Blanqueo totalmente libre de cloro (TCF)**

Este método usa compuestos totalmente libres de cloro, centrándose en el empleo de oxígeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  y perácidos; destacando el peróxido para la eliminación de lignina. Para esta tecnología, se ha realizado una investigación para pastas con

diferentes orígenes: i) "Totally chlorine-free bleaching of Acetosolv pulp" (Abad 2001), ii) "TCF bleaching pulp of eucalypt kraft pulp with oxygen" (Yaqoob 2010), iii) "Pulping and TCF bleaching of canadian wheat straw and oat straw" (Hurter 2018).

También ha habido otros estudios donde se ha observado la mejora con respecto a los blanqueos con cloro o con otras tecnologías (ECF): iv) "A comparative study on the sources and emissions of dioxins in china's pulp and paper industry" (Chen 2019), v) "Techno-economic analysis of ECF bleaching and TCF bleaching for a bleached eucalyptus Kraft pulp mill (De Assis 2017). Ambos, reducen considerablemente la cantidad de clorados liberados en el medio ambiente; y además son más eficientes, ya que se logra una mayor blancura a un menor costo de producción. Con el ECF se logró una solución parcial, más cara, pero con menos contaminante; sin embargo, genera algunos subproductos tóxicos y tiene un manejo difícil. Con la llegada del TCF, se obtuvo un proceso más limpio y a un costo aceptable (Iciforestal.com 2014) (García 2019).

### **1.3 Valorización de la pasta dissolving**

La pasta dissolving, conocida como pasta celulósica, está siendo producida en gran cantidad y tiene muchas aplicaciones, tales como la celulosa regenerada (rayón o viscosa), ésteres de celulosa (acetatos y nitratos), éteres de celulosa (carboximetil- y etilo celulosa) y otros productos basados en la celulosa (celulosas nano- y micro-cristalinas) (Chen et al. 2016)

#### **1.3.1 Proceso de obtención de la fibra viscosa a partir de pasta dissolving**

La viscosa o rayón, es una fibra artificial proveniente de la celulosa, destaca por su suavidad, brillo y pureza. Confiere a los productos con los que se fabrican con ellas propiedades difícilmente sustituibles como: absorción, tacto, brillo o transpiración. Se usa en aplicaciones al 100% o en mezclas con fibras naturales (algodón, lana o lino) o sintéticas (poliéster, polipropileno, acrílicas o poliamidas) (Sniace.com, 2019). Esta fibra era vendida como "seda artificial", hasta que en 1924 adoptó el nombre "rayón" o viscosa (Europa). Su método de producción comenzó a principios de los 90 y tiene esa capacidad de producir tanto filamentos como fibras entretejidas.

El proceso de producción de la viscosa, comienza con la mercerización, donde la celulosa (pulpa dissolving) obtenida de la madera es sumergida en sosa cáustica (NaOH). La disolución es prensada para eliminar el exceso de NaOH, triturada (pasta blanca o blanqueada) y secada por acción del oxígeno, finalizando la mercerización. Posteriormente es mezclada con disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) en un proceso denominado xantogenación. Este compuesto hace que la pasta blanqueada modifique su composición y se transforme en xantato de celulosa, adquiriendo un color anaranjado. La viscosa se deja reposar o madurar un tiempo para luego filtrarla y eliminar las partículas no disueltas. Posteriormente, es sometida a una desgasificación (eliminación de burbujas de aire), seguida de una extrusión y de una inmersión en un baño de  $H_2SO_4$ ; obteniéndose los filamentos de rayón. Éstos son estirados, para fortalecer las fibras, lavados, eliminados de residuos químicos y, finalmente, cortados (García 2019).

### **1.3.2 Ventajas y desventajas del uso de viscosa**

La viscosa es un material semi-sintético con numerosas ventajas. Es la fibra con más humedad y además es muy absorbente y transpirable. Las fibras se pueden teñir fácilmente y tiene mucho peso, por lo que le aporta una caída especial a las prendas de ropa y movimientos estéticos, es cálida y estable a la luz.

Dentro de sus muchas aplicaciones o usos, las principales se encuentran en la industria textil o confección textil: blusas, vestidos, chaquetas, lencería, trajes, etc. Además de su uso en esta industria, también puede usarse en productos del hogar (mantas, colchas, relleno de almohadas, tapicería), productos de higiene femenina, médico sanitario, limpieza del hogar, industria (componente principal de neumáticos), entre otros. En la actualidad es difícil encontrar prendas de tejidos naturales, como podría ser el algodón, porque resultan más caras y requieren mayor cuidado en su uso.

Una de las principales desventajas de la industria textil es que es la segunda más contaminante después de la del petróleo, debido a su proceso de producción. Según la ONU, produce el 10% de las emisiones de carbono y de las aguas residuales en el mundo. Esto conlleva un gran consumo de agua y genera gran cantidad de aguas residuales, incluyendo su contenido químico.

Por ende, aunque la viscosa tiene unas características que la hacen ser muy demandada e importante en la actualidad, alguna de las etapas de su proceso de producción conlleva a importantes impactos ambientales. Uno de ellos es la utilización de disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) en la etapa de xantogenación. El  $\text{CS}_2$  utilizado es impuro, siendo un líquido anaranjado, soluble en agua, con un olor desagradable y altamente inflamable. El proceso de producción de la viscosa emplea este reactivo en gran medida, además de otros como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{NaOH}$ . El  $\text{CS}_2$  siempre se dosifica en exceso puesto que se debe asegurar toda la transformación de la celulosa en viscosa, o que indica un peligro potencial en caso de fuga de los tanques de almacenamiento. Además, la pasta tiene un alto poder absorbente, lo que hace que después del proceso de xantogenación, el exceso de  $\text{CS}_2$  almacenado en la fibra pase a las aguas de lavado (García 2019).

## 1.4 Objetivos

Este proyecto de final de Máster tiene como objetivo la mejora de la reactividad de la pasta dissolving hacia la obtención de fibras de viscosa para su aplicación en un proceso industrial, en concreto en la fábrica de Sniace que fabrica la pasta mediante el proceso al sulfito. Para ello, se han buscado diferentes vías más sostenibles y se han seleccionado métodos novedosos basados en el uso de disolventes eutécticos profundos (DES). Mediante este proyecto se pretende conseguir una reducción del disulfuro de carbono en el proceso formación de la viscosa y, por tanto, una gran mejora ambiental del proceso de fabricación de la viscosa.

Se trata de un método innovador de aplicación en materiales lignocelulósicos con una característica muy selectiva para la recuperación de celulosa en la etapa posterior al blanqueo, cuando ya se tiene las planchas de pasta dissolving.

Ésta es una de las características de estas mezclas eutécticas de bajo punto de fusión que nos ha llevado a querer aplicarlo a la pasta de celulosa, pues es el aumento de la celulosa mejora la calidad de la viscosa.

Además de querer aumentar la reactividad, los DES son mezclas económicas, muy respetuosas con el medio ambiente y que no requieren grandes cantidades de energía aportada para su uso.

La utilización de los DES sigue siendo campo de estudio muy amplio por sus numerosas propiedades y se siguen buscando más aplicaciones para procesos de la industria química, alimentaria, biomedicina, etc.

# 2 DESARROLLO

## 2.1 Caso de estudio

La pulpa dissolving tiene algunas propiedades únicas y características, incluyendo un contenido muy alto de alfa-celulosa (>90%), un contenido de hemicelulosas bajas (3-6%) y cantidad mínimas de lignina y otras impurezas (Sixta 2006).

La pulpa dissolving empleada en este trabajo fin de máster proviene de un proceso al sulfito ácido y se obtuvo directamente de la empresa.

La tecnología de blanqueo empleada en Sniace es la TCF (Totally Chlorine-Free); la cual tiene tres etapas: Ozonización, EOP (extracción con NaOH) y PO (oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La etapa de ozonización, es la primera parte del proceso y tiene como objetivo principal la deslignificación. La segunda etapa, la EOP, es considerada más un proceso de purificación que de blanqueo. Su objetivo es la eliminación de hemicelulosa para aumentar el contenido de  $\alpha$ -celulosa. Por último, la etapa PO, busca la eliminación de la lignina residual no eliminada anteriormente, utilizando reactivos oxidantes no clorados. Eliminando esta lignina se consigue aumentar la blancura del producto final. (García 2019)

## 2.2 Búsqueda de parámetros clave en el proceso de obtención de fibras

Los parámetros que indican la calidad de la pulpa dissolving incluyen el contenido en alfa-celulosa, solubilidad en álcali, el grado de polimerización, la distribución del peso molecular y la reactividad.

En este trabajo nos vamos a centrar en la reactividad, el cual está ligado a otro parámetro denominado cristalinidad, que se desarrolla a continuación. Además de ambos parámetros, también se estudiarán otros relacionados con la pureza de la celulosa obtenida.

### 2.2.1 Reactividad

La reactividad de la pasta dissolving es una propiedad crítica porque una alta reactividad puede disminuir el costo de producción y el impacto ambiental de los reactivos utilizados, principalmente CS<sub>2</sub>, en particular para la producción de rayón de viscosa (Li 2018). Por ejemplo, una reactividad baja causaría problemas de funcionamiento durante el proceso de producción de viscosa, tales como la

obstrucción de las boquillas giratorias, lo que requiere un aumento en el consumo de disulfuro de carbono, disminuyendo el rendimiento de la reacción. Ello conducirá a la baja eficiencia de la producción, altos costos de producción, baja calidad del producto y más contaminación ambiental.

La reactividad de la disolución de la pasta se ve afectada por las características físicas y químicas de la pulpa. Durante la fase de disolución del procedimiento de formación de la viscosa, la fácil accesibilidad/disponibilidad de los grupos hidroxilo de la celulosa es crítico para la reactividad de la disolución de la pasta con sosa cáustica y dióxido de carbono. Los factores que afectan a la reactividad de pasta dissolving se pueden clasificar en tres aspectos: materias primas, procesos de fabricación, secado y oxidación (Chen et al. 2016).

### 2.2.2 Cristalinidad

Además de la reactividad, otra propiedad importante de la pasta celulósica es la cristalinidad. La fibra celulósica es un agregado policristalino, formado por regiones cristalinas y regiones amorfas que podrían estar relacionadas con el comportamiento de la fibra frente a diferentes reactivos y con propiedades finales de la pasta. Mediante diferentes técnicas (sorción de yodo, DRX e IRA) se determinan la cristalinidad y accesibilidad de las fibras blanqueadas con el fin de relacionar estas características con las propiedades finales de la pasta. El método de difracción de rayos X (DRX) es útil para la determinación del grado de cristalinidad de las fibras celulósicas de pasta de papel. Con el blanqueo aumenta la cristalinidad de la pasta.

Las hemicelulosas y la lignina son sustancias amorfas mientras que la celulosa posee regiones ordenadas (cristalinas).

Las moléculas de celulosa tienen una fuerte tendencia a formar enlaces por puentes de hidrogeno intra e intermoleculares. La existencia de estos enlaces tiene un efecto importante en la reactividad. Las zonas de elevada cristalinidad son difíciles de penetrar por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas relativamente más desordenadas (amorfas) son más accesibles y más susceptibles a reacciones químicas. El alto grado de cristalinidad confiere protección a la célula y constituye un impedimento ante el ataque de reactivos.

Las hemicelulosas son polisacáridos formados por cadena lineal de azúcares unidos a la cadena principal. Constituyen polímeros fácilmente hidrolizables que nunca forman agregados, aunque pueden cocrystalizar con la celulosa.

La lignina es el segundo polímero más abundante en la superficie de la tierra después de la celulosa. Está considerado un heteropolímero amorfo ópticamente inactivo. Desde el punto de vista químico, la lignina exhibe un alto grado de variabilidad estructural dependiendo de la especie y el tejido y también tipo de célula. La posición de lignina en las paredes celulares proporciona rigidez y dureza a los tejidos vegetales, a la vez que los impermeabiliza.

Basándonos en la diferencia de reactividad o susceptibilidad a reacciones químicas que parece existir en las zonas cristalinas (no accesibles) y las zonas no cristalinas (accesibles), se supone que muy posiblemente se pueda relacionar la cristalinidad de las pastas con la reactividad y con el hecho de que algunos reactivos de blanqueo sean más efectivos que otros y con las propiedades físicas de las pastas que se obtienen.

En la literatura aparecen diferentes métodos de determinar la cristalinidad y la accesibilidad de las fibras celulósicas, como pueden ser métodos físicos, químicos y de sorción.

En general, según algunos autores, los métodos físicos determinan el porcentaje de cristalinidad mientras que los químicos y de sorción determinan el grado de accesibilidad de la celulosa (Roncero 2001).

En el presente trabajo se pretende hallar una relación entre la cristalinidad y la accesibilidad de las pastas y los efectos de los diferentes tratamientos realizados sobre la pasta dissolving.

### **2.2.2.1 Método de difracción de rayos X**

Esta técnica se utiliza para identificar estructuras, fases cristalinas y parámetros de la red cristalina. También se utiliza en la estimación de tamaños de partículas nanométricas o de la distancia interlaminar en una muestra de grafeno (Aguirre 2015).

Con las muestras a analizar, se preparan las hojas de laboratorio según la norma ISO 5269-2, intentando conseguir que fueran lo más homogéneas posibles.

Se utilizó un difractómetro comercial Bruker D8 Advance en atmósfera de aire. Provisto de un tubo de cobre. Radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1,5418$ ) a 40 KV y 30 mA. Monocromador secundario de grafito. El espectro fue recogido en ángulos  $2\theta$  entre  $10^\circ$  a  $70^\circ$  de paso  $0,05^\circ$  y tiempo de medida por paso de 3s.

Los ensayos se llevaron a cabo en el laboratorio de Rayos X del grupo de Magnetismo del CITIMAC, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

### **2.3 Búsqueda de procesos sostenibles para la reducción de $CS_2$**

Con el objetivo de disminuir la utilización de reactivos utilizados en el proceso de fabricación de la viscosa, principalmente el disulfuro de carbono, durante la etapa de xantogenación, se han buscado alternativas hacia el aumento de la reactividad. Para aumentar la reactividad de la pasta dissolving hay varios métodos que incluyen el tratamiento mecánico, el tratamiento enzimático, la extracción cáustica, la extracción de líquido iónico, el tratamiento ácido, el tratamiento con ozono, la degradación térmica, y sus combinaciones (Li et al. 2018).

#### **Tratamiento mecánico**

Los métodos mecánicos pueden causar cambios morfológicos a las fibras de la celulosa, por ejemplo, acortamiento de las fibras, fibrilaciones, aumento de volumen del poro (Tian et al. 2014). Todos estos cambios suponen un aumento del área superficial específica de la fibra de la pasta, lo que lleva a un aumento de la accesibilidad y reactividad. Se pueden dar tanto en la estructura interna como externa de la fibra (Li et al. 2018).

#### **Tratamiento enzimático**

Las principales funciones de la enzima se aplican para la eliminación selectiva de hemicelulosas, el ajuste de la viscosidad de la pasta y el aumento de la reactividad de la reactividad de la pasta

La celulasa (endoglucanasa) puede degradar las cadenas de celulosa, rompiendo así la estructura interna de las fibras de pulpa y disminuyendo el grado de polimerización (GP). Al disminuir el grado de polimerización (GP), aumenta la reactividad debido a la mayor accesibilidad de los reactivos a los grupos hidroxilo en

las macromoléculas de celulosa. Las enzimas son eficaces en la reducción selectiva del GP de la pulpa aunque deben aplicarse condiciones óptimas. Hay al menos cuatro tipos diferentes de enzimas para la degradación de la celulosa: A, B, C y D (Li et al. 2018).

### **Extracción cáustica**

El tratamiento cáustico se puede aplicar para eliminar las hemicelulosas residuales y otras impurezas (extractivos, cenizas) y/o despolimerizar las cadenas de celulosa. El tratamiento cáustico incluye tanto la extracción cáustica en frío (CCE), entre 25-45°C con altas concentraciones de NaOH (hasta 100g/L) y la extracción cáustica en caliente (HCE), entre 70-120°C, con concentraciones de NaOH entre 3-8 g/L (Li et al. 2018).

### **Extracción con líquidos iónicos**

Más recientemente, se han utilizado líquidos iónicos para la eliminación de hemicelulosas de la pasta dissolving, sin causar degradación en la celulosa ni en las hemicelulosas. En otro estudio, la adición de polietilenglicol a la solución cáustica en un proceso de CCE, mejora la penetración y/o difusión de NaOH y hemicelulosas, así como la hinchazón de celulosa, mejorando así el rendimiento del proceso de CCE (Li et al. 2016). La adición de agua a los líquidos iónicos disminuye notablemente su habilidad de disolución de celulosa. Por esta razón, el proceso con líquidos iónicos tiene muy altos rendimientos tanto de celulosa como hemicelulosa y el disolvente puede ser fácilmente recuperable. Las diferentes combinaciones de líquidos iónicos se pueden adaptar a diferentes funciones.

El tratamiento de líquido iónico también puede aumentar la reactividad de la pulpa por la disminución de la cristalinidad de la celulosa. Cabe decir que la extracción con líquidos iónicos solo se usa a escala de laboratorio, ya que son tratamientos muy caros para hacer a nivel industrial (Li et al. 2018).

### **Tratamiento con ácido**

El tratamiento ácido se puede usar para mejorar la reactividad, además de otros parámetros de la pulpa dissolving. En primer lugar, las condiciones ácidas inducen a la hidrólisis ácida de celulosa y disminuye su grado de polimerización. En segundo

lugar, el tratamiento ácido también causa hidrólisis ácida de las hemicelulosas para facilitar su retirada de la estructura de las fibras. En tercer lugar, el ácido puede eliminar las impurezas metálicas y reducir el contenido de ceniza de la pulpa de la disolución, que también tiene un efecto positivo sobre la reactividad (Li et al. 2018).

### **Tratamiento con ozono**

El ozono es una sustancia química oxidativa que se usa en los procesos de fabricación de pasta dissolving, como en la deslignificación/blanqueo y/o en el control de viscosidad que causa oxidación/degradación localizada en las fibras de la pasta, beneficioso para la reactividad (Li et al. 2018).

### **Degradación térmica**

El tratamiento de fibras de la pasta dissolving a altas temperaturas provoca la degradación térmica de la celulosa. La pirolisis de la celulosa amorfa se produce a aproximadamente 300°C, mientras que la celulosa cristalina a aproximadamente 350°C. A temperaturas menores de 300°C, se cree que hay dos vías de degradación térmica. La primera es la auto oxidación donde se forman los radicales, por iniciación, propagación y descomposición, los enlaces glucosídicos se rompen. La segunda vía es la hidrólisis ácida, debido a que el medio es ligeramente ácido (pH 4-5) lo que contribuye a la escisión de las cadenas ya que la extensión de la degradación de la celulosa depende del pH (Li et al. 2018).

### **Tratamientos combinados**

La combinación de dos o más tratamientos a menudo es más eficaz para aumentar la reactividad de la disolución de la pulpa, al mismo tiempo, se reducirán al mínimo los efectos negativos asociados. Un buen ejemplo es un tratamiento enzimático en combinación con un tratamiento mecánico y/o de extracción cáustica (Li et al. 2018).

#### **2.3.1 Disolventes tradicionales y líquidos iónicos**

En este trabajo fin de máster, se ha optado por otro proceso diferente que tiene numerosas aplicaciones en biorrefinería. Es el uso de disolventes eutécticos profundos (Deep Eutectic Solvents, DES) en la etapa posterior al blanqueo, cuando se obtiene la pasta dissolving, basándose en la gran cantidad de resultados

encontrados en la literatura sobre el tratamiento de la pasta con estos disolventes. Anteriormente a este trabajo se desarrolló una alternativa al aumento de la reactividad hacia las fibras viscosas mediante el ajuste de las variables que afectan al proceso de blanqueo (García 2019), pero en este trabajo se pretende usar una tecnología novedosa una vez blanqueada la pasta.

Los disolventes más comunes como el tolueno, cloroformo, dimetilsulfóxido, hexano, etc. proceden todos del petróleo. Todos ellos son volátiles (se acumulan en la atmosfera), son inflamables, en muchos casos son tóxicos y no biodegradables, por lo que el impacto ambiental es preocupante. Por otra parte, la huella de carbono de estos disolventes comunes volátiles (Volatile Organic Compounds, VOCs) es enorme, si tenemos en cuenta su proceso de elaboración, reciclado y destrucción final. Por lo tanto, la búsqueda de alternativas menos abusivas con el medio ambiente, tanto actual como a largo plazo, es necesaria.

Una alternativa a estos VOCs son los líquidos iónicos, compuestos orgánicos formados generalmente, por un catión amonio, como puede ser de imidazol o de piridinio, y un anión con una baja nucleofilia. Son compuestos térmicamente muy estables, tienen una presión de vapor casi nula, no son inflamables y son inmiscibles con muchos disolventes orgánicos típicos, y lo más importante, sus propiedades se pueden modular con la síntesis. Sin embargo, han aparecido algunos inconvenientes como su alto precio, estabilidad frente al agua, toxicidad, baja biodegradabilidad e ineficiencia en su síntesis (usando disolventes orgánicos, reactivos derivados del petróleo y generando muchos residuos). Todo esto ha llevado a dejar de considerarlos por más tiempo como disolventes sostenibles (Alonso et al. 2018).

### **2.3.2 Disolventes eutécticos profundos**

Los DES (Deep Eutectic Solvents) son mezclas eutécticas de bajo punto de fusión que poseen una transición vítrea. Los DES contienen iones grandes y asimétricos que tienen una red baja de energía y, por lo tanto, puntos de fusión bajos. Generalmente, se obtienen por la complejación de una sal de amonio cuaternario con una sal metálica o un donador de hidrógeno (HBD). La deslocalización de carga que ocurre a través de los enlaces de hidrógeno, por ejemplo, el ión haluro y el

donador de hidrógeno, es responsable de la disminución del punto de fusión de la mezcla en relación con el punto de fusión de los componentes por separado. En 2001, en un estudio realizado por Abbott et al. (Abbott et al. 2010) se calentó una gama de sales de amonio con  $ZnCl_2$  y se encontró que el punto de fusión más bajo ( $23-25^\circ C$ ) se obtuvo con el cloruro de colina usado como sal de amonio. Este estudio se extendió y a partir de ahí se encontró una gran gama de mezclas eutécticas. Estos líquidos se denominaron disolventes eutécticos profundos para diferenciarlos de los líquidos iónicos que contienen solo aniones discretos. En la figura 3 se puede apreciar la representación de estas mezclas y su punto eutéctico. Es el ratio molar de los componentes el que da a la mezcla el más bajo punto de fusión.

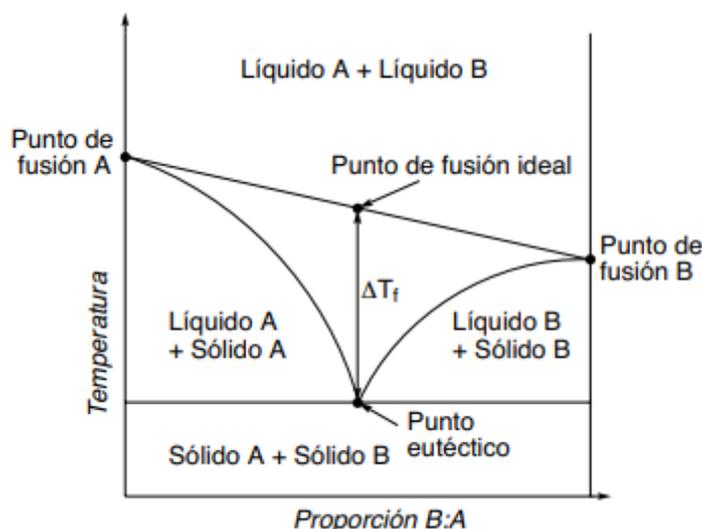


Figura 3. Esquema de representación del punto eutéctico en una mezcla de dos componentes (Alonso et al. 2018)

En 2001, fue Abbott et al. el primero en dar una fórmula general a los DES (Smith et al. 2014):



Donde  $\text{Cat}^+$  es el catión de cualquier sal de amonio, sulfonio o fosfonio, y  $\text{X}^-$  es una base de Lewis, generalmente el anión haluro de la sal. Y es una base de Lewis o de

Bronsted, y  $z$  es el número de moléculas  $Y$ . Las especies aniónicas complejas se forman entre  $X^-$  e  $Y$ . Las principales interacciones entre la sal haluro o HBA y HBD son esencialmente enlaces de hidrógeno, aunque ocasionalmente fuerzas electrostáticas e interacciones de Van der Waals son probables que se establezcan.

Existen cuatro tipos de DES, clasificados en base a sus propiedades y composición, como se puede ver en la tabla 1.

Tabla 1. Principales tipos de DES (Tomé et al. 2017)

Tipos	Fórmula	Términos
I	$Cat^+ X^- zMCl_x^-$	M:Zn,Sn,Fe,Al,Ga,In
II	$Cat^+ X^- zMCl_x \cdot yH_2O$	M:Cr,Co,Cu,Ni,Fe
III	$Cat^+ X^- zRZ$	Z:CONH <sub>2</sub> ,COOH,OH
IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	M:Al, Z:CONH <sub>2</sub> ,OH

Los DES del tipo I contienen una sal de amonio cuaternaria y un haluro metálico. Debido al uso de haluros metálicos anhidros para su preparación, son generalmente más caros y tóxicos comparados con otros tipos de DES, siendo la causa de que no sean utilizados como disolventes respetuosos con el medio ambiente. Los DES del tipo II son parecidos a los del tipo I, pero tienen en su estructura haluros metálicos hidratados, lo que los hacen más baratos, generando una amplia variedad de mezclas eutécticas a baja temperatura. Los DES del tipo III son los más importantes, desde el punto de vista químico orgánico, debido a su facilidad de preparación y a su potencial uso como disolventes sostenibles (baratos, no tóxicos). Están formados, generalmente, por una sal de amonio cuaternaria que interactúa con compuestos que tienen carácter dador de hidrógeno, como amidas, ácido y alcoholes. Los DES del tipo IV se forman combinando un haluro metálico con un ácido de Lewis o de Brønsted. Los líquidos eutécticos del tipo III son obtenidos generalmente al mezclar un compuesto con carácter aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), típicamente una sal con alto punto de fusión, como el cloruro de colina (ChCl), con una sustancia que actúe como dadora de enlaces de hidrógeno (HBD). La adición de esta última a la sal hace que se establezcan enlaces de hidrógeno entre los dos componentes de manera que la carga del anión de la sal se

deslocaliza, disminuyendo la fuerza del enlace iónico entre el catión y el anión de la sal y, por tanto, la energía de la red cristalina hasta distorsionarla totalmente. Esta disrupción de la estructura cristalina (Figura 4) da lugar a una disminución del punto de fusión de la mezcla. La nueva estructura formada está constituida por una red extensa de enlaces de hidrógeno entre los componentes, en donde existen huecos o agujeros, tal y como puede observarse en la figura 4. Esta estructura está menos ordenada y su densidad disminuye. Cuanto más fuerte es la interacción entre los componentes, mayor es la depresión del punto de fusión (Alonso et al. 2018).

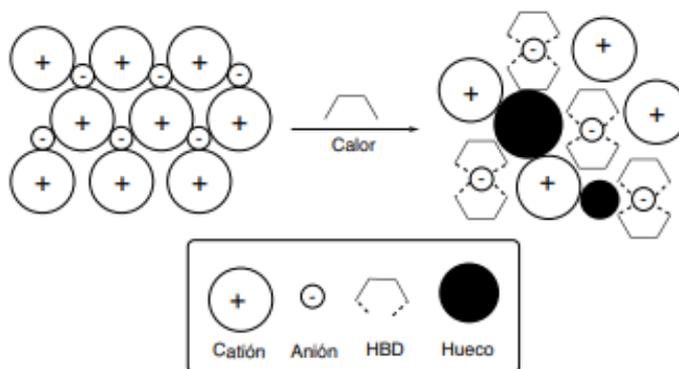


Figura 4. Estructura general para una mezcla eutéctica (DES) (Alonso et al. 2018)

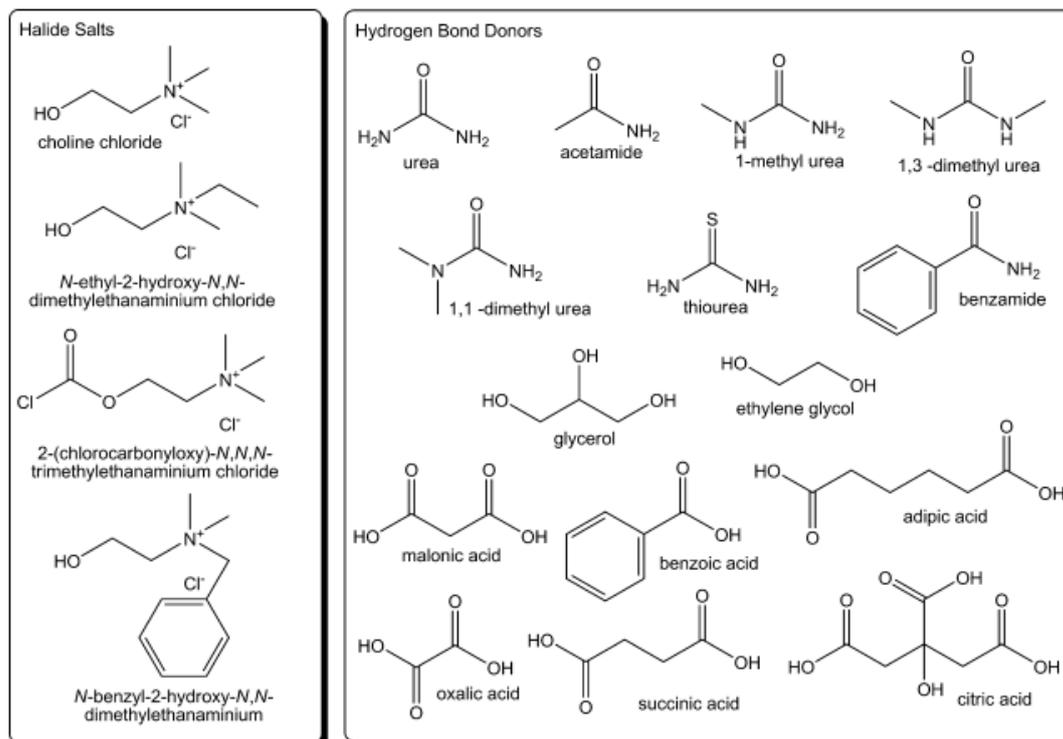
La toxicidad de los DES es casi nula, sobre todo aquellos que provienen de fuentes naturales y tienen una biodegradabilidad muy alta.

La formación de los DES es muy sencilla, no genera ningún tipo de subproducto y no necesita ninguna etapa de purificación. Tiene una alta solubilidad en agua, tanto componentes orgánicos como inorgánicos, gracias a polaridades que van desde 4 (incluso menos, con la incorporación de DES fuertemente lipofílicos) hasta polaridades superiores a la del agua (80).

También tienen algunos inconvenientes como pueden ser su alta viscosidad y densidad, lo que supone un inconveniente sobre todo a escala industrial o en su aplicación en química de flujo continuo. Sin embargo, este problema comienza a solucionarse con la adición de un tercer componente, como puede ser agua, ácidos carboxílicos, haluros y la generación de mezclas ternarias eutécticas.

Estos disolventes han sido de aplicación en numerosos campos como biotecnología, química analítica, reacciones de polimerización, procesos de extracción y separación, nanotecnología o valorización de biomasa. Incluso empezamos a tener

evidencias de que el mecanismo para sobrevivir de ciertas células a temperaturas extremas, así como de metabolismo y biosíntesis de moléculas fuertemente lipofílicas, tiene lugar en este tipo de disolventes eutécticos. Importante aplicación en la síntesis orgánica a nivel industrial, donde juegan un papel crucial desde el punto de vista ambiental (Figura 5) (Alonso et al. 2018).



**Figura5. Estructuras de algunas sales de haluro y donadores de enlaces de hidrógeno usados en la formación de DES (Smith et al. 2014)**

Hay dos clases particulares de DES que recientemente han ganado una atención creciente: los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) y los disolventes eutécticos profundos terapéuticos (THEDES).

Los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) son mezclas que contienen combinaciones de metabolitos que ocurren en gran medida en las células, con un papel crucial en procesos biológicos como crioprotección, resistencia a la sequía, germinación y deshidratación. Aminoácidos/ácidos orgánicos o azúcares se evaluaron, resultando en el descubrimiento de más de 100 NADES. El papel futuro de NADES en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica ha sido señalado

repetidamente, y estos solventes a menudo se han aplicado con éxito en procesos extracción y separación.

En el contexto de las ciencias farmacéuticas, el término de solventes eutécticos profundos terapéuticos (THEDES) se ha definido como los sistemas eutécticos bioactivos compuestos de un ingrediente activo farmacéutico (API). El interés en estos sistemas depende de su uso potencial basado en formulaciones farmacéutica mejoradas, para superar los problemas asociados con la permeabilidad y solubilidad de las drogas. El primer informe sobre THEDES fue publicado por Scott et al. En 1998, que preparo una mezcla compuesta de mentol e ibuprofeno, comprobando la mejora en la permeación de la piel y desarrollo de un sistema de administración transdérmica (Tomé et al. 2018).

## **2.4 Utilización de DES para la mejora de reactividad en pasta dissolving**

La biomasa puede convertirse para ser utilizada en aplicaciones para diferentes materiales, biocombustibles y bioquímicos por medio de nuevas tecnologías de biorrefinería o desarrollando nuevos procesos. Un fraccionamiento limpio de los componentes de la biomasa supone un gran paso a favor de la economía verde, para la eliminación de la huella de carbono en este campo de la industria. Por esta razón buscamos métodos más eficientes de pretratamiento/fraccionamiento en términos energéticos, simplificación de las tecnologías, utilización de disolventes verdes, etc. Una tecnología prometedora son los DES, con aplicaciones para biocatálisis, tratamientos de galvanización o tratamientos de biomasa.

El pretratamiento de la bioamasa lignocelulósica con DES es un proceso prometedor y desafiante para la producción de biocombustibles y productos químicos de valor, los cuales se engloban dentro de la biorrefinería.

Los DES se pueden aplicar a procesos similares a los de separación a nivel industrial por su elevada selectividad, ventajas económicas y parámetros ambientales. En el campos de la catálisis, los DES se pueden aplicar como líquidos catalíticos, por ejemplo, para la obtención de 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Interesantes estudios se obtuvieron por parte de Strakova (2015) usando ultrasonidos para estudiar el tratamiento de la paja de trigo con DES a base de

ácido láctico/cloruro de colina y se obtuvo una mejora de rendimiento en el tratamiento; también se observó la disminución de polisacáridos después del tratamiento. Otras aplicaciones de los DES pueden ser la extracción de flavonoides de las plantas, disolventes para síntesis orgánica, degradación enzimática, deshidrataciones o disolventes para extracciones (Skulkova et al. 2016).

No son muchos los estudios sobre este tema, pero el estudio de diferentes DES sobre tres tipos de biomasa (paja de trigo, madera de pino, paja de arroz) han dado buenos resultados, observando la influencia de los enlaces donadores de hidrógeno y los ratios de cada componente en el rendimiento de la reacción.

Dentro de este marco, se puede destacar la tesis publicada por Dio et al en 2013, en donde se trataba la extracción de lignina de la madera de pino y paja de trigo.

Otra aplicación interesante de los DES se trata de en la obtención de etanol a partir de mazorcas de maíz. El coste del sustrato en un proceso de fermentación representa el 80% del coste en el cómputo global del proceso para las plantas de producción de etano tradicionales. Se ha estudiado que el coste global de producción se reduce al 30-40% del habitual usando materiales lignocelulósicos. Sin embargo, el pretratamiento es necesario para mejorar la accesibilidad de las enzimas sacáridas en la celulosa y hemicelulosa. Se probaron tres mezclas diferentes: cloruro de colina/glicerol; cloruro de colina/urea; cloruro de colina/imidazol (Procentese et al. 2015).

Por último, una variedad de los DES, conocidos como disolventes eutécticos profundos naturales (NADES), se testaron en el pretratamiento de materiales lignocelulósicos mostrando una alta solubilidad hacia la lignina y un nivel de pureza alto de la misma en residuos agrícolas como paja de arroz (Kumar et al. 2016).

### 2.4.1 Procedimiento

Para este proyecto vamos a emplear cuatro de los DES que según la literatura son más selectivos hacia la eliminación de lignina respecto de la biomasa de corteza de eucalipto utilizado en el proceso Sniace. Se usarán cuatro DES con base de cloruro de colina (ChCl) con los ratios molares S/L (Pasta dissolving/DES) que se enumeran en la tabla 2. Además, la experimentación se realizó con dos ratios molares sólido/líquido diferentes (1/20 y 1/5) para observar la influencia de la cantidad de DES empleada en las propiedades de la pasta.

**Tabla 2. Valores característicos de los experimentos**

DES	Ratio S/L	Ratio (mol)	Temperatura(°C)	Tiempo (h)
Ácido láctico/ChCl	1/20-1/5	1/9	60	1
Urea /ChCl	1/20-1/5	1/2	60	1
Ácido oxálico/ChCl	1/20-1/5	1/3	60	1
Ácido málico/ChCl	1/20-1/5	1/1	60	1

El proceso de aplicación de los DES sobre la pasta dissolving consta de dos fases. Una primera fase de pesado de los reactivos por separado. En el caso del cloruro de colina se ha de tener en cuenta que es un producto muy higroscópico por lo que absorbe gran cantidad de humedad ambiental y hay que pesarlo lo más rápido posible para el pesado sea más preciso. A continuación, se pone a calentar la mezcla de reactivos en un baño de silicona hasta obtener una mezcla líquida e incolora. Al mismo tiempo ponemos a agitar 30 gramos de pasta dissolving con 651 mL de agua destilada a 400 rpm para obtener una consistencia de la pasta del 4%. La segunda fase consiste en la incorporación del DES a la pasta, para lo cual se mezclan ambos dos en un Erlenmeyer, el cual se sumerge en un baño de silicona caliente para atemperar la mezcla hasta los 60°C y dejarlo en agitación a 400 rpm durante una hora. Cumplido el tiempo de agitación, en el que se supone que ha habido una buena reacción entre los dos productos, se realiza el filtrado y el lavado de la pasta, momento en que se retira el agua de lavado hasta obtener un pH similar al del agua de red, aproximadamente 7.

Una vez terminado el proceso de lavado, vamos a conservar el producto en forma de tortas de 15 gramos. Para ello, ponemos a agitar 30 gramos de muestra con 450 mL de agua destilada durante 15 min a 300 rpm. Posteriormente, es necesario secar la pasta a través de un filtro y una bomba de aspiración hasta quitar la mayor parte de la humedad a la pasta y finalmente, se deja secar la torta en la habitación hasta el día siguiente. El resto del producto sobrante se almacena en la nevera.

---

## 2.4.2 Determinación de los parámetros de calidad

Para observar cómo afectan las cuatro tipos DES a la calidad de la pasta, se realizaron además dichos análisis a la pasta dissolving sin tratar, con el fin de hacer una comparativa con los resultados anteriores al uso de los DES. Los análisis desarrollados a continuación, fueron sobre propiedades de la pasta como la  $\alpha$ -celulosa, la viscosidad y el índice de micro-kappa, realizados en los laboratorios del departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria, además de otros análisis como la reactividad y la cantidad de pentosanos en la pasta, que fueron desarrollados en los laboratorios de calidad de Sniace. Estos análisis se basan en las normas UNE de calidad de la pasta (Arce 2012).

### 2.4.2.1 Alfa-celulosa

En la pasta hay varios tipos de celulosa denominados como  $\alpha$ -celulosa,  $\beta$ -celulosa y  $\gamma$ -celulosa. En la producción de pasta tipo dissolving, el componente mayoritario es la  $\alpha$ -celulosa, por ello es este tipo de celulosa el que se mide. Este análisis está basado en la norma TAPPI T 203 cm-99 (TAPPI T 1999).

Previo al análisis, es necesario realizar un ensayo en blanco, se realiza de manera muy similar al ensayo normal, pero no se emplea muestra. En un Erlenmeyer se vierten 12,5 mL de NaOH al 17,5 y 12,5 mL de agua destilada, atemperadas a 25°C. Después se vierten 10 mL de  $K_2Cr_2O_7$  y 50 mL de  $H_2SO_4$ . Se deja reposar durante 15 minutos y cuando pasen los 15 minutos se vierten 50 mL de agua destilada, y se deja enfriar en un baño con agua corriente durante otros 15 minutos. Posteriormente se añaden unas gotas de ferroína y se valora con sal de Mohr. Cuando el color de la disolución cambie, se para la valoración y se apunta el volumen como EB1.

Se pesan entre 1,6 y 1,61 g en una balanza de precisión y se pasan a un recipiente de teflón, mientras se hace la pesada se mide el contenido seco de la torta en un medidor de humedad. El valor del contenido seco debería estar en torno al 90%.

Posteriormente la muestra se mezcla con 75 mL de NaOH al 17,5 % y se pone en agitación durante media hora a unas 300 rpm. Transcurrido el tiempo de reacción y

una vez detenida, se vierten 25 mL de NaOH al 17,5 % y 100 mL de agua destilada y se pone en un baño termostático a 25°C durante media hora.

La concentración de NaOH tiene que ser del 17,5 % porque la  $\alpha$ -Celulosa es resistente a esa concentración de sosa, por lo que la sosa disuelve a la  $\beta$ - celulosa y a la  $\gamma$ -celulosa y realmente son las que se valoran, y el valor de  $\alpha$ - celulosa se obtiene por diferencia.

Una vez pasado la media hora de atemperar la muestra se filtra con un vidrio de gel número 2 y un quitasato. En el filtro queda una torta que se desechará ya que lo que se va a analizar es el filtrado. En la figura 1 se muestra el montaje del sistema de filtrado.



Figura 6. Montaje de filtrado

Se toman 25 mL del filtrado con una pipeta y se vierten exactamente 10mL de dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ) con la ayuda de una bureta automática posteriormente se vierten 50 mL de  $H_2SO_4$  con cuidado ya que la reacción es bastante violenta, sobre todo con los primeros 25 mL.

La muestra se deja reposar durante 15 min, se vierten 50 mL de agua destilada y deja enfriar en agua corriente durante otros 15 min. Cuando el Erlenmeyer esté suficientemente frío se valorará la disolución con sal de Mohr añadiendo ferroína como indicador. El viraje de este procedimiento es muy característico. Inicialmente la disolución tiene un color entre amarillo y verde. Cuando está a punto de producirse el viraje del indicador redox, la disolución se torna de un color esmeralda

y cuando la valoración termina la disolución se torna de un marrón-rojizo, característico de la ferroína. Se apunta el volumen de sal de Mohr gastado como V. En la figura 2 se muestran los diferentes cambios que toma la muestra.



Figura 7. Virajes del análisis de alfa-celulosa

El valor del porcentaje de alfa-celulosa se obtendrá empleando la ecuación (1):

$$\text{Alfa-celulosa(\%)} = 100 - \left[ \frac{6,85 \cdot (\text{EB1} - \text{V}) \cdot 2}{25 \cdot \text{masa} \cdot \text{CS}} \right] \quad (1)$$

Siendo:

EB1=volumen de sal de Mohr en la prueba de blanco

V=volumen de sal de Mohr empleado en la prueba

Masa CS=masa de contenido seco

#### 2.4.2.2 Micro-kappa

Este análisis, que corresponde a la norma UNE 57-089-74, es empleado únicamente cuando la designificación de la pasta es importante, es decir, en las etapas finales de blanqueo; concretamente en la etapa de oxidación con peróxido (IRANOR, 1974) (Arce 2012).

Se pesan entre 1 y 2 gramos de muestra en un vaso de precipitados; previamente calentadas en la estufa durante 15 minutos. Se añaden 150 mL de H<sub>2</sub>O destilada y

se lleva a agitación. Durante la misma, 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4N) y otros 20 mL de  $\text{KMnO}_4$  son vertidos en un vaso de precipitados con la ayuda de una micropipeta. Además, 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  son utilizados para lavar el vaso y se vierten en el cual está agitando. Una vez pasado el tiempo de reacción, 10 mL de KI son vertidos, adquiriendo un color pardo, y se detiene la agitación. La muestra se lleva a valorar con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , añadiendo previamente unas gotas de almidón como indicador. La valorización finalizará cuando la muestra adquiera un aspecto transparente; como es mostrado en la Figura 8. En este análisis, también es necesario la realización de un blanco.

Para el cálculo del grado de deslignificación son usadas las ecuaciones (2) y (3):

$$G_d = \frac{P \cdot f}{E} \cdot [1 + 0,013 \cdot (25 - t)] \quad (2)$$

Siendo, P:

$$P = \frac{(V - v) \cdot T}{0,1} \quad (3)$$

Siendo, las variables:

V=volumen de tiosulfato empleado en la prueba de blanco

v=Volumen de tiosulfato empleado en la prueba

T=Normalidad de tiosulfato

t=temperatura de reacción

f y E=factores de corrección indicados en la norma

(Tabla 11 Anexos)

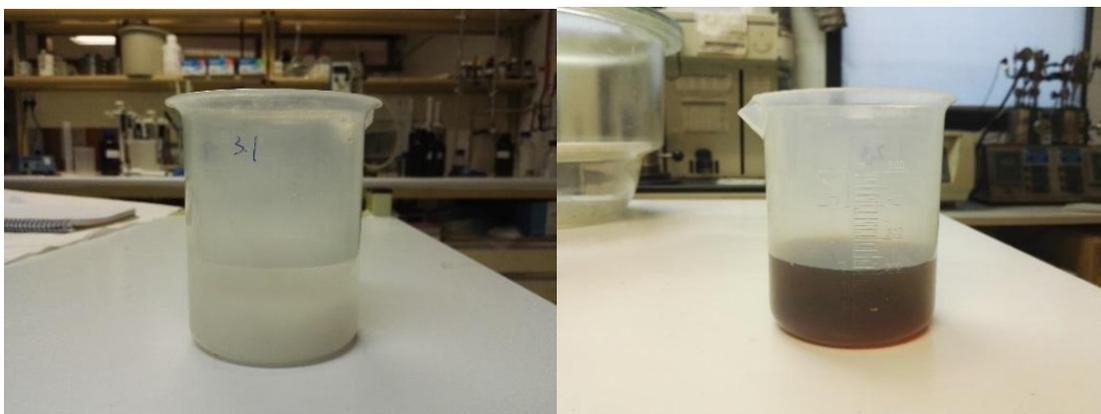


Figura 8. Viraje durante el análisis del índice de micro-kappa

### 2.4.2.3 Viscosidad

En general, la viscosidad de los DES se ve afectada por la estructura química de sus componentes (dando idea de la relación óptima entre HBD y HBA), por la temperatura y el contenido en agua.

En este caso, el método utilizado para medir la viscosidad será el recogido en la norma UNE-ISO 5351:2019.

Antes de llevarlo a cabo, se debe estudiar en que rango de viscosidad está la pasta con la que se va a trabajar.

Tabla 3. Intervalos de viscosidad (Arce 2012)

Índice de viscosidad límite (ml/g)	Cantidad de muestra (mg/50 ml)	Concentración (g/ml)
<400	250	0,005
401-650	250	0,005
651-850	200	0,004
851-10000	150	0,003
1001-1400	120	0,0024

Una vez escogido, las muestras deben ser introducidas en la estufa durante 15 minutos. Transcurridos, se pesa una cantidad de pasta de acuerdo al rango escogido de muestra en un recipiente especial para la realización de este análisis, junto con un trozo de cobre. A continuación, se introducen 25 mL de H<sub>2</sub>O destilada y 25 mL de CED en el recipiente; el cuál es tapado y llevado a agitación durante 30 minutos. Cumplido el tiempo, se lleva el recipiente a un baño a temperatura (25°C) durante 15 minutos.



Figura 9. Recipiente para llevar a agitación

Finalmente, se hace pasar la muestra por un viscosímetro, representado en la Figura 5, con la ayuda de un aspirador Pi-Pump que aspire el líquido. Se anotará el tiempo de efusión, entre las marcas del viscosímetro.

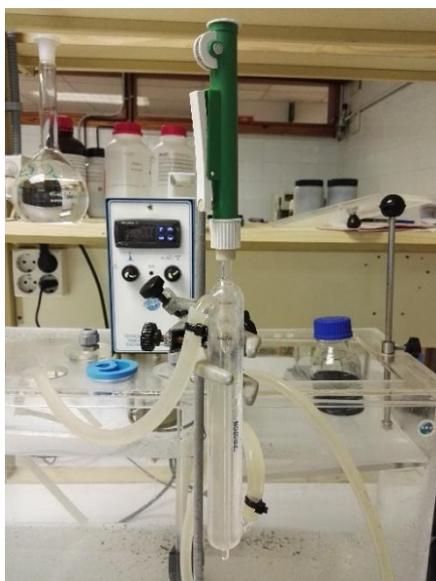


Figura 10. Viscosímetro con Pi-Pump incorporado

Una vez obtenido el tiempo de efusión ( $t$ ) y tomando la constante del viscosímetro ( $h$ ), se tiene la relación de viscosidad (4):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = h \cdot t \quad (4)$$

A continuación, la tabla del anexo B de la norma UNE es utilizada y aplicando la ecuación (5), se tiene el valor de viscosidad:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] \cdot c \quad (5)$$

La variable  $c$ , es el valor que aparece en la tabla 12 del apartado Anexos.

#### 2.4.2.4 Reactividad

Hay dos métodos principales para las pruebas de la reactividad de las pulpas dissolving: la filtrabilidad china y la reactividad Fock. La filtrabilidad china se basa en el método estándar chino (FZ / T 50010.13- 2011, FZ / T 50.010,14-2.014). Otro método para determinar la reactividad de las pulpas dissolving es la llamada reactividad de Fock, que fue desarrollada en la década de 1950 (Fock 1959) y recientemente modificada por Tian et al. (2013). Se mide la cantidad de celulosa regenerada, que luego se convierte en fibra de viscosa, que se produce a partir de la fibras de pulpa dissolving, bajo condiciones especificadas (Chen et al. 2016). También puede ser definida como la habilidad de los grupos hidroxilo de reaccionar con el  $CS_2$  durante la xantogenación de celulosa. Lo cual, hace a la reactividad ser un parámetro de calidad para la producción de viscosa y también para calcular la cantidad de  $CS_2$  (Fock 1959, Tian et al. 2013).

Para el análisis Fock se pesan 0,5 gramos de muestra en un vaso de precipitados de 250 ml; al cuál se le añaden 50 mL de NaOH y se lleva el vaso a agitación en un baño (19°C), durante 10 minutos. A continuación, el  $CS_2$  es añadido, el vaso sellado con plástico de parafilm y, llevado a agitación por unas horas. Pasadas las horas, se añade agua desionizada hasta que la disolución alcance un total de 100 gramos. Después de una fuerte agitación, la muestra es transferida a un tubo Falcon, el cual se cierra y se lleva a centrifugación (5000 rpm) unos 15 minutos. El proceso de centrifugación hace que la disolución se separe en dos fases de celulosa en el interior del tubo; disuelta y no reaccionante. Se toman 10 mL de la parte disuelta, que son transferidos a un matraz (100 mL) y llevados a neutralizar con 3 mL de  $H_2SO_4$  al 20%. La celulosa es regenerada al cabo de 15-20 horas y desgasificada para la eliminación del  $CS_2$ .

Para la medición de la celulosa disuelta, se le añaden 20 mL de  $H_2SO_4$  (68%) al matraz, que es llevado a agitación (1 hora), para acidificar la celulosa regenerada. Transcurrido el tiempo, 10 ml de  $K_2Cr_2O_7$  le son añadidos, y es llevado a hervir a reflujo durante otra hora. En este tiempo es cuando se produce la etapa de oxidación.

Una vez la mezcla es enfriada a temperatura ambiente, es diluida en un matraz volumétrico (100 mL). Se transfieren 40 mL de esa disolución a un Erlenmeyer de 250 mL, a la que se le añaden 5 mL de KI, unas gotas de almidón y se lleva a valorar con  $Na_2S_2O_4$ . El volumen utilizado de tiosulfato es utilizado para obtener el porcentaje de celulosa que ha reaccionado con  $CS_2$  (Tian et al. 2013).

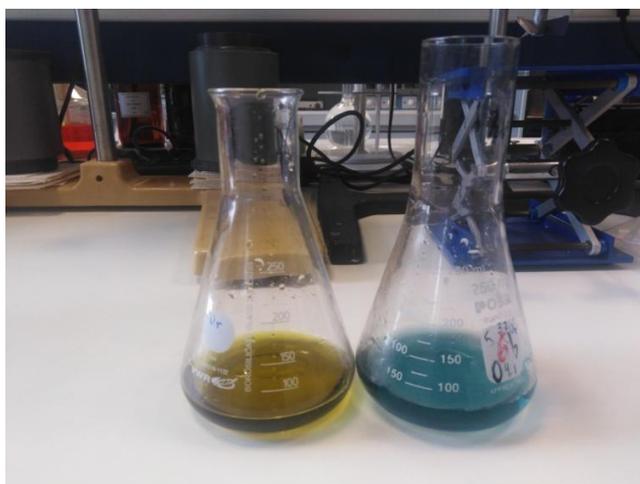


Figura 11. Viraje del análisis de reactividad

El porcentaje de celulosa disuelta se calcula aplicando la ecuación (6):

$$\text{Celulosa disuelta(\%)} = \frac{\left( V_1 \cdot C_1 - \left( V_2 \cdot C_2 \cdot \frac{100}{40} \right) \cdot \frac{1}{6} \right) \cdot M \cdot \left( \frac{1}{4} \right) \cdot \frac{100}{1,4}}{m} \cdot 100 \quad (6)$$

Siendo:

$V_1$ =Volumen de  $K_2Cr_2O_7$  añadido (0,01 L)

$C_1$ =Concentración de  $K_2Cr_2O_7$

$V_2$ =Volumen de  $Na_2S_2O_4$

$C_2$ =concentración  $Na_2S_2O_4$

M=peso molecular de la glucosa

### 2.4.2.5 Pentosanos

El pentosano es un polisacárido de diferentes pentosas presentes en todas las células vegetales que contienen celulosa. Lo más interesante son los pentosanos de arabinosa y xilosa, llamados arabinoxilanos (Mansberger et al. 2013). Para realizar este análisis se ha seguido la metodología explicada en la norma UNE.

Se comienzan pesando 1,6 gr de pasta, y se vierten 100 mL de NaOH (5% de concentración). Se agitan durante 3 minutos y se deja en baño a 25°C durante 30 min. Posteriormente se filtra la muestra a través de un vidrio de gel número 2 con la ayuda de una bomba para hacer vacío; quedando una fase sólida, la cual se descarta, y una fase líquida.

A continuación, se toman 15 mL de la fase líquida y se vierten 10 mL  $K_2Cr_2O_7$  y 35 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Se deja enfriar la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente (15 min) y posteriormente, se añaden 50 mL de  $H_2O$  destilada. Se deja la muestra en baño durante media hora. Cumplido el tiempo, se añaden unas gotas de ferroína y se valora con sal de Mohr.

$$\text{Pentosanos(\%)} = 6,85 \cdot \frac{V_B - V_{\text{sal}}}{15 \cdot \text{masa} \cdot \% \text{seco}} \quad (7)$$

Siendo:

$V_B$  = Volumen de blanco

$V_{\text{sal}}$  = Volumen de sal de Mohr

Masa = masa de pasta sin humedad

%seco = porcentaje de pasta seca

### 2.4.2.6 Índice de cristalinidad

Evans et al. (1995) consideran que aunque existe un gran número de métodos que han sido utilizados para la determinación de la cristalinidad y la accesibilidad de celulosas, son pocos los adecuados para determinar la cristalinidad de celulosas de madera y pasta. Según bibliografía hallada, únicamente la difracción con rayos X (DRX), la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía NMR han sido utilizados para la determinación de la cristalinidad en madera y pastas, obteniéndose

resultados diferentes de celulosa ordenada y no ordenada para la misma muestra debido a que tienen sensibilidades de medida diferentes. Estos tres métodos son los más adecuados porque en ellos no interfiere la presencia de las hemicelulosas y de la lignina.

Las estructuras de celulosa presentan tres niveles o tipos de organización. Han sido propuestas dos conformaciones moleculares ordenadas y estables, celulosa I y celulosa II. La celulosa maderera es la celulosa I (Roncero 2001).

Los difractogramas típicos que se obtiene de una pasta dissolving se muestran a continuación. Los máximos que se observan son producidos por reflexiones específicas de las regiones cristalinas. Para determinar el porcentaje de cristalinidad de la muestra se ha utilizado un método aproximado que consiste en tomar del difractograma la intensidad de un máximo y de un mínimo apropiados para dar un índice de cristalinidad (CrI) definido en la fórmula (8):

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (8)$$

Siendo:

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

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

### 2.4.3 Resultados

La recopilación de datos tras la realización de los análisis explicados en el apartado 2.4.2 se encuentra en las tablas 4 y 5, que se exponen a continuación. Primero se realizaron los análisis con el ratio molar (S/L) 1/5 y después con el ratio molar (S/L) 1/20 para apreciar la posible mejora de los resultados de cara a la reactividad debido a la utilización de poca cantidad de disolvente en un principio en contraste con la utilización de cuatro veces más de disolvente, todo ello, basándose en los ratios molares encontrados en la literatura.

Tabla 4. Resultados experimentales con ratio 1/5

RATIO 1/5							
Muestra	Alfa-Celulosa	Índice micro-kappa	Viscosidad	Desv. Típica Viscosidad	Reactividad Fock (%)	Desv. Típica Reactividad	Pentosanos (%)
Raw pulp	91,08	1,16	455,72	3,35	82,31	7,12	3,01
DES-LA	91,09	0,28	488,41	4,52	90,88	1,66	2,83
DES-Ur	89,46	0,79	508,72	1,94	93,26	2,56	2,82
DES-MA	91,01	0,11	491,31	0,00	88,00	8,87	2,60
DES-OxA	89,94	0,78	441,40	2,54	93,98	5,59	2,73
ÍNDICES DE MEJORA (%)							
DES-LA	0,01	75,47	7,17		10,42		6,08
DES-Ur	-1,78	31,75	11,63		13,31		6,28
DES-MA	-0,08	90,87	7,81		6,91		13,56
DES-OxA	-1,25	32,45	-3,14		14,18		9,38
	CONSTANTE	DISMINUYE	AUMENTA		AUMENTA		DISMINUYE

Tabla 5. Resultados experimentales con ratio 1/20

RATIO 1/20							
Muestra	Alfa-Celulosa	Índice micro-kappa	Viscosidad	Desv. Típica Viscosidad	Reactividad Fock (%)	Desv. Típica Reactividad	Pentosanos (%)
Raw pulp	91,02	0,91	476,17	0	78,86	0,91	2,77
DES-LA	92,52	0,07	509,25	0	93,70	1,83	2,93
DES-Ur	91,28	0,52	507,00	2,42	94,81	3,21	3,85
DES-MA	91,88	0,62	479,61	1,55	85,18	0,69	2,98
DES-OxA	86,86	0,87	338,70	4,49	100	2,52	3,37
ÍNDICES DE MEJORA (%)							
DES-LA	1,65	91,83	6,95		18,81		5,55
DES-Ur	0,29	43,17	6,47		20,22		38,99
DES-MA	0,94	31,78	0,72		8,01		7,42
DES-OxA	-4,57	3,71	-28,87		28,08		21,66
	CONSTANTE	DISMINUYE	AUMENTA		AUMENTA		AUMENTA



A continuación, se comentan las gráficas de resultados de los análisis a los ratios molares (S/L) 1/5 y 1/20 realizados sobre las cinco muestras de pasta dissolving. La primera columna indica la muestra de pasta dissolving sin tratar y las otras cuatro columnas indican las muestras de pasta dissolving sobre las que se han aplicado los DES.

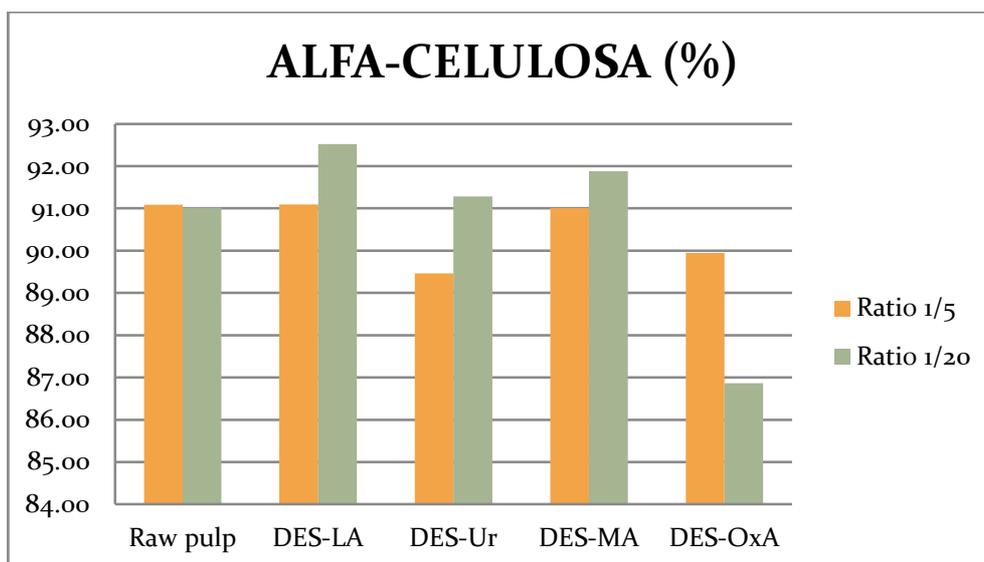


Figura 12. Análisis de alfa-celulosa

Como podemos apreciar, parece que a 1/5 la reacción es incompleta pues no se consigue aumentar el porcentaje de celulosa en ninguno de los casos, si no que disminuye, mientras que en un ratio 1/20 se aumenta como máximo en 1,50%, por lo que podemos considerar un valor constante de mejora, a excepción del oxálico con el que se degrada. Este hecho se explica en la literatura acerca de que la celulosa cristalina se mantiene inalterable con el uso de los DES. Esto se puede comprobar con los estudios realizados por Skulková et al. (2017) con los cuales se verifican cambios en la cristalinidad aunque se declaró que la celulosa es insoluble en estos DES.

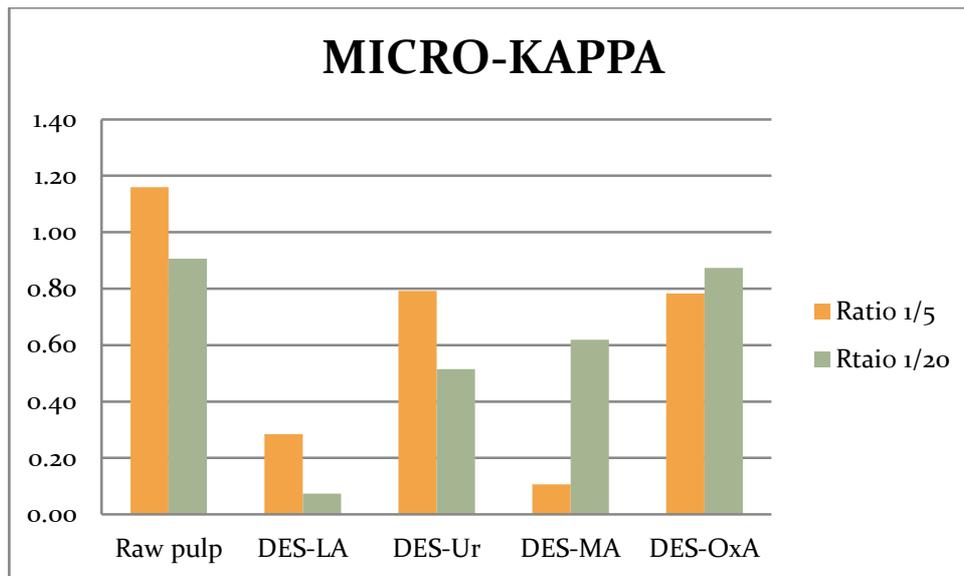


Figura 13. Análisis de micro-kappa

Utilizando los DES, se demuestra la capacidad deslignificante de los mismos, en cualquiera de los cuatro empleados y para ambos ratios, a excepción del DES-OxA, el DES-Ur a 1/5 y el DES-MA a 1/20 que parecen ser los menos deslignificantes. Se aprecia que la disminución de la lignina está relacionada con el aumento de la alfa-celulosa y viceversa, con el uso de estos cuatro DES. Tal y como demuestra en el artículo de Javlonski et al. (2018), una evaluación de la deslignificación de la pulpa dissolving (selectividad en el blanqueo) se puede expresar como una disminución en el número de kappa.

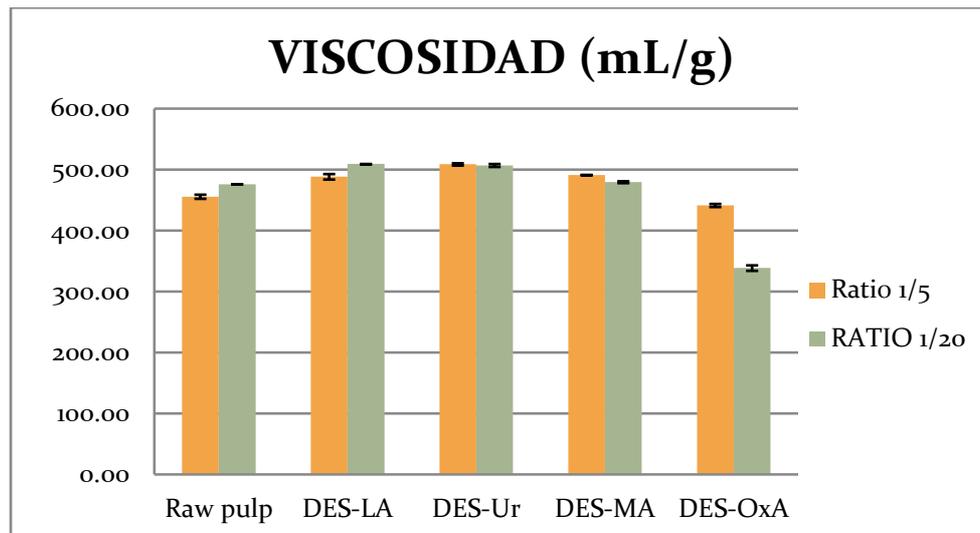


Figura 14. Análisis de la viscosidad intrínseca

En cuanto a la viscosidad intrínseca, se aprecia un aumento de la misma, respecto del valor de entrada, en todos los casos excepto en el caso del DES-OxA. Esto está relacionado con el aumento de la concentración de alfa-celulosa. La liberación de cadenas largas de celulosa, hacen que aumente la viscosidad de la pasta, lo que posteriormente dará lugar a unas fibras de viscosa resistentes. En el caso del DES-OxA, se produce una disminución de la viscosidad, debido a la disminución de la concentración de alfa-celulosa.

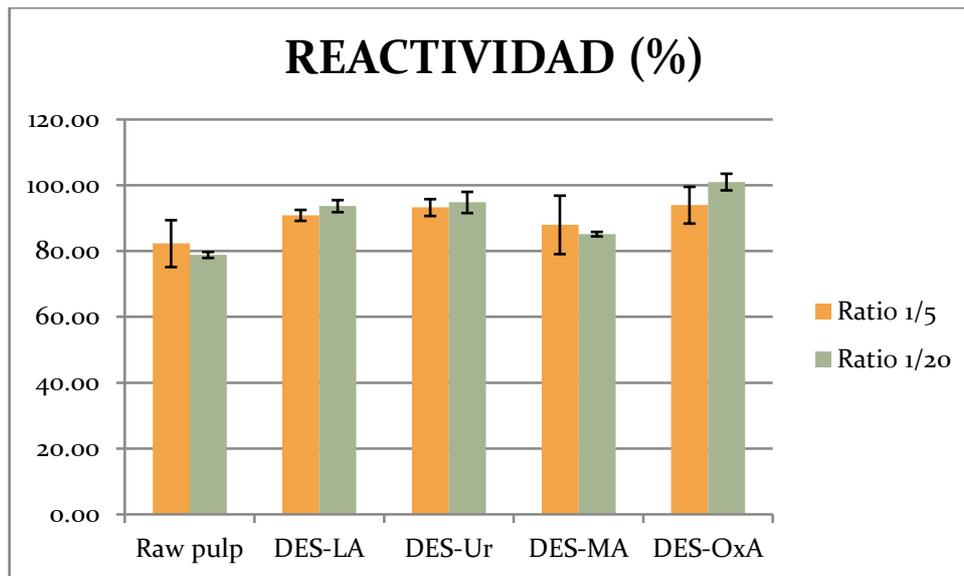


Figura 15. Análisis de la reactividad

En estos resultados podemos ver como el DES-OxA es el que más aumenta la reactividad de la pasta, es decir, esta pasta es capaz de transformar más celulosa en fibra viscosa. Este hecho se ve desfavorecido por ser el DES que más celulosa degrada, por lo tanto, menos cantidad de viscosa se obtiene a partir de su uso. El que menos mejora de reactividad produce es el DES-MA. En este parámetro, además, debido a que se considera el más importante en este trabajo fin de máster, se han añadido las barras de error de los resultados obtenidos. En todos los casos se obtienen resultados muy similares, excepto en el caso de utilizar ácido málico para un ratio 1/5.

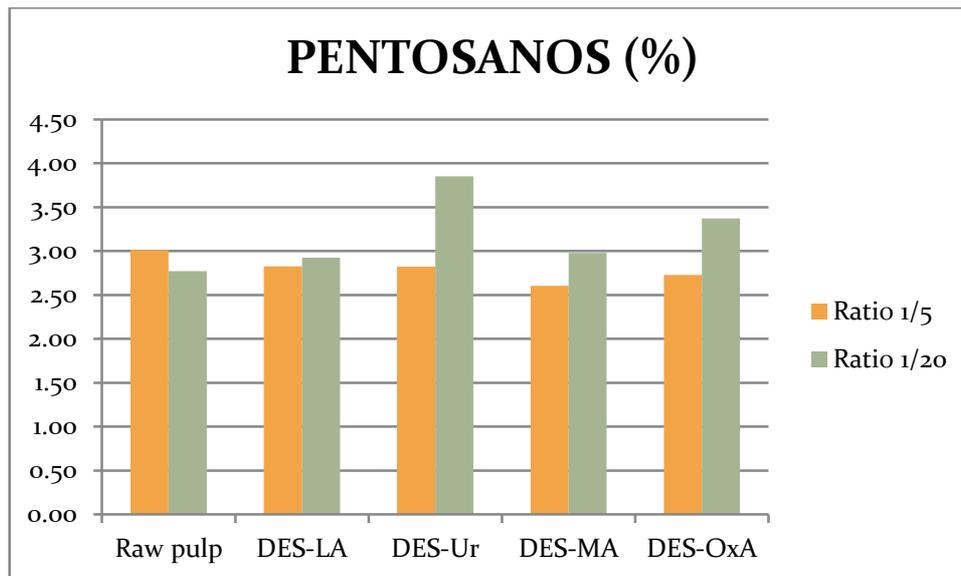


Figura 16. Análisis de los pentosanos

Los pentosanos hacen referencia a las hemicelulosas, el tercer macro componente de la pasta de celulosa. Como podemos comprobar, las hemicelulosas aumentan ligeramente para el ratio 1/20, lo que tiene sentido respecto a la disminución en la lignina y que la alfa-celulosa se mantiene constante. Sin embargo, no es muy coherente la disminución de lignina y de hemicelulosa para el ratio 1/5. Según Duan et al. (2015), un alto contenido en hemicelulosas podría causar mala calidad de la viscosa y problemas de proceso.

### **Resultados de índices de cristalinidad por el método de DRX**

Aplicando la fórmula (8), obtenemos unos resultados del índice de cristalinidad (Crl) que podemos ver a continuación:

**Tabla 6. Resumen de los índices cristalininos de las muestras**

<b>Muestra</b>	<b>Índice cristalinidad (%)</b>	<b>Reactividad 1/20</b>
Pasta dissolving	83,21	78,86
DES-LA	75,43	93,70
DES-Ur	77,04	94,81
DES-MA	79,03	85,18
DES-OxA	71,49	100

De esta manera, hemos podido comprobar que realmente, se produce una reducción de la cristalinidad, hecho que está relacionado con que aumente la accesibilidad de los reactivos durante el proceso de formación de la viscosa y, por lo tanto, aumente la reactividad hacia la formación de la misma.

A continuación, se muestran los diferentes difractogramas obtenidos en el difractor de rayos X para las cinco muestras de pasta dissolving a un ratio 1/20 (con el que obtuvimos mejores resultados en los análisis).

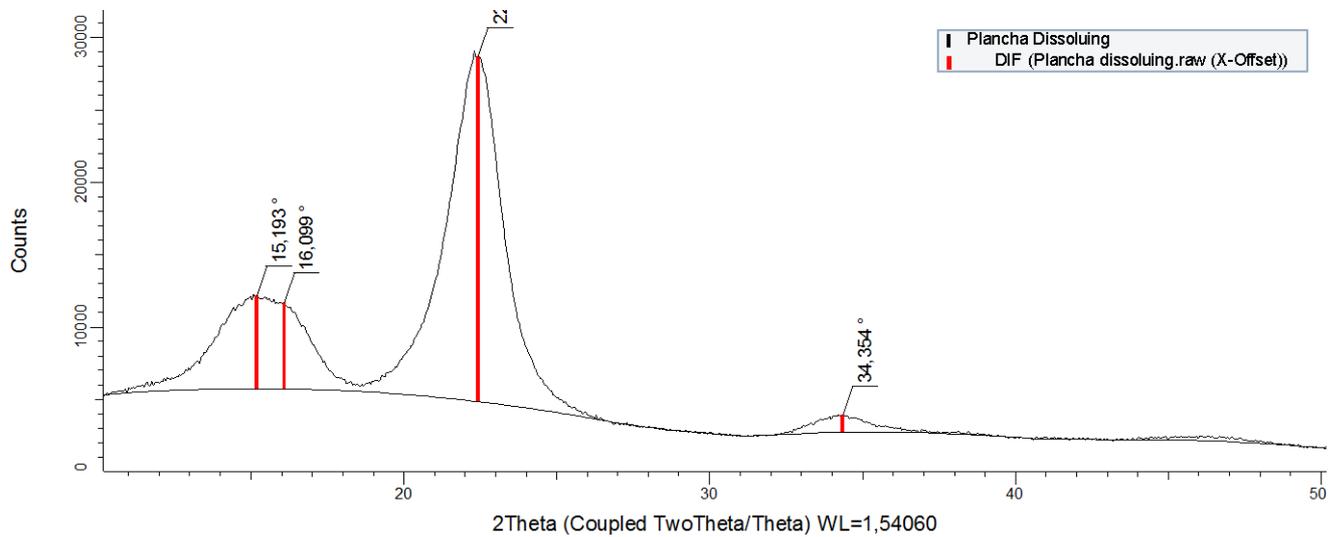


Figura 17. Diffractograma de la plancha de entrada

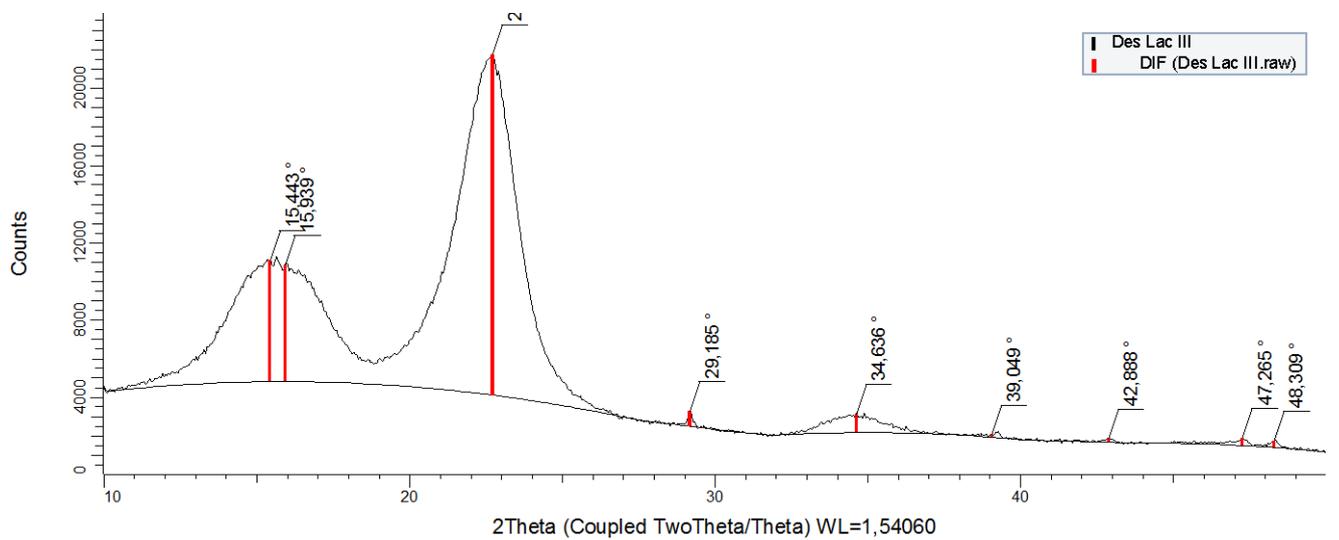


Figura 18. Diffractograma DES-Láctico

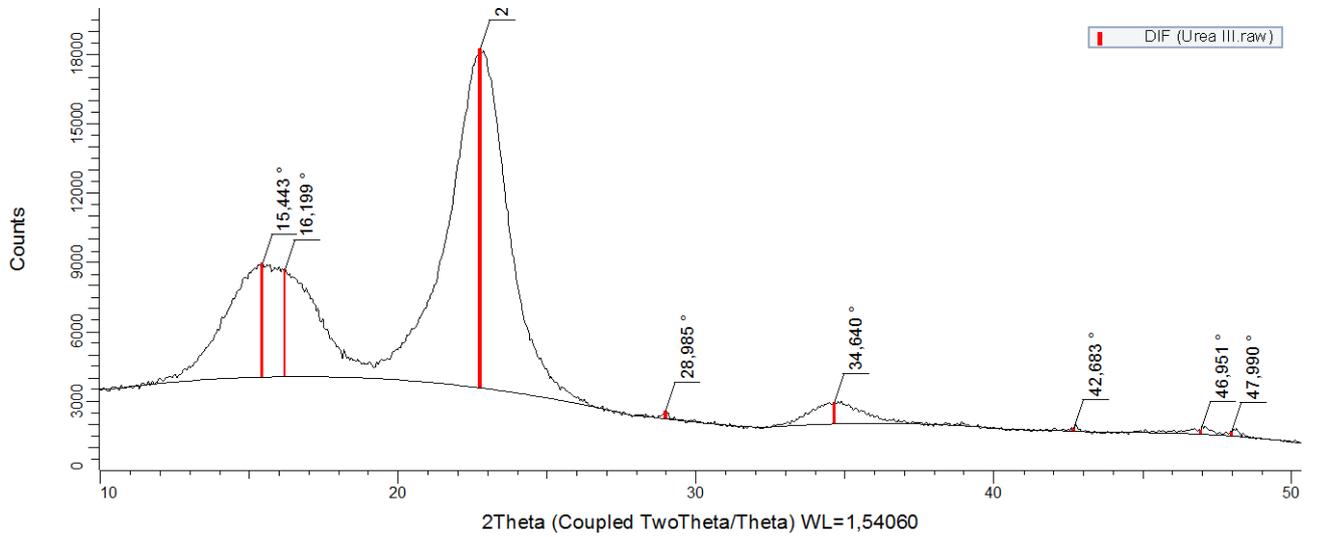


Figura 19. Difractograma DES-Urea

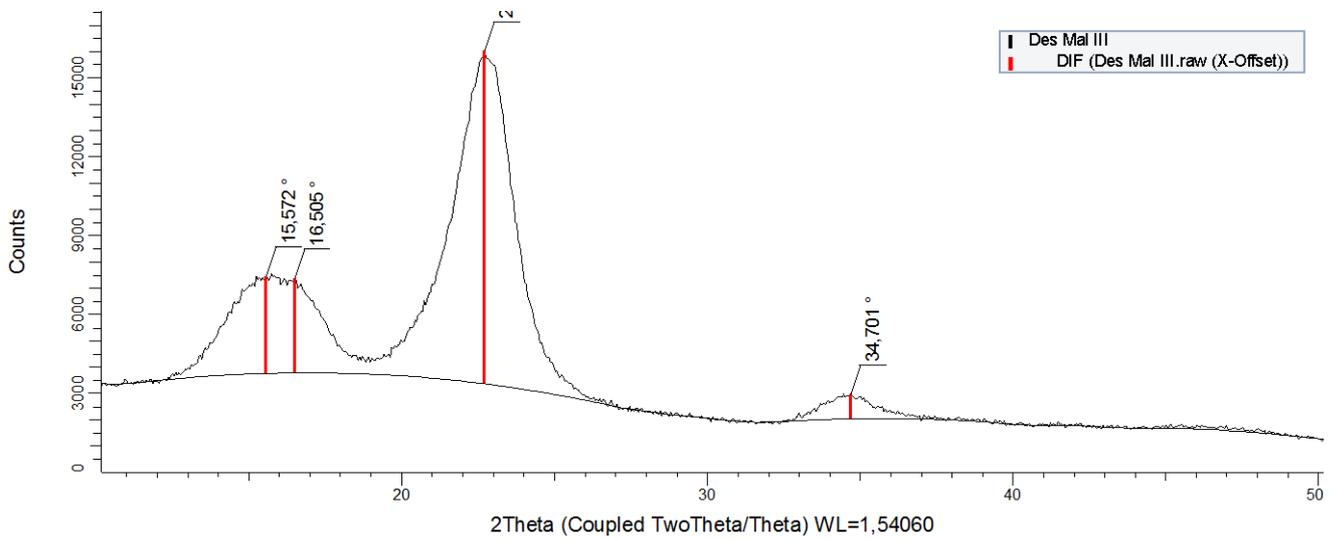


Figura 20. Difractograma DES-Málico

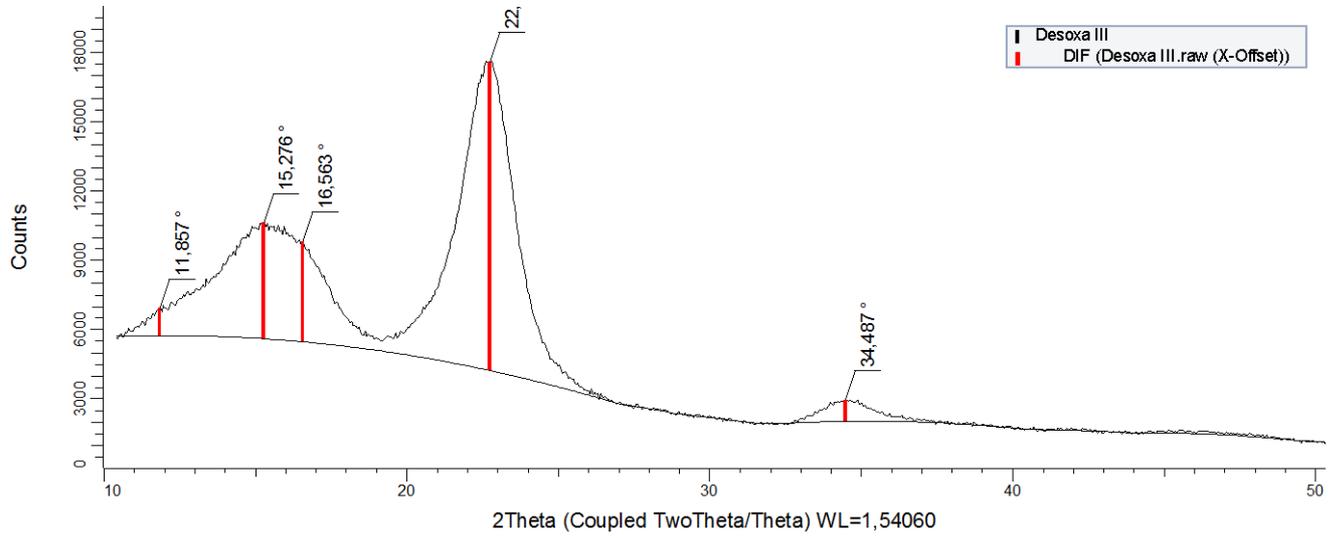


Figura 21. Difractograma DES-Oxálico

## **Discusión global de los resultados**

Como podemos observar, la alfa-celulosa apenas se degrada con el uso de cualquiera de los cuatro DES, obteniendo peores resultados con el uso de ChCl/ácido oxálico a 1/5, el cual degrada alfa-celulosa. Podemos decir que con el resto de los DES a 1/5 se degrada menos la alfa-celulosa, pero no aumenta tanto la reactividad respecto a 1/20 porque sería necesario reactivo en exceso.

Teniendo en cuenta, que la pasta dissolving se trata de un producto con un alto contenido en alfa-celulosa (>90%) es de esperar que este macro componente tienda a ser constante en el computo global. Por lo tanto, esto quiere decir que los otros dos macro componentes (lignina y hemicelulosa) deben disminuir y aumentar, respectivamente. Como podemos apreciar en el caso de estudio con un ratio 1/5, tanto la lignina como la hemicelulosa (pentosanos) disminuyen. Esto nos puede llevar a pensar que el disolvente no ha llegado a hacer su efecto completamente, es decir, que la reacción es incompleta para esta cantidad de disolvente.

Por otro lado, hemos podido comprobar que el carácter deslignificador de los DES, independientemente del ratio de mezcla. El sistema que muestra mejores parámetros de selectividad hacia la lignina es ChCl/ácido láctico y el que peor resultados obtiene es ChCl/ácido oxálico.

Las hemicelulosas varían ligeramente en el ratio 1/20, obteniéndose valores más elevados, aunque si este valor sigue aumentando podría causar mala calidad de la viscosa y problemas de proceso.

La reactividad más alta coincide con el DES ChCl/ácido oxálico para un ratios de 1/20. Tal y como se puede comprobar al obtener el índice de cristalinidad más bajo, la reactividad y la accesibilidad de los reactivos en el proceso de obtención de viscosa está relacionado.

Menos celulosa es degradada con ratio molar 1/5 de ChCl/ácido oxálico, pero en este caso, la cantidad de alfa-celulosa al final del proceso es muy baja y por ello, el hecho de esta alta reactividad hacia viscosa no interesa. Por lo tanto, podemos

concluir que el DES compuesto por ChCl/ácido oxálico se puede descartar para futuras aplicaciones en el proceso de producción de viscosa.

# 3 CONCLUSIONES

Este trabajo fin de máster se ha desarrollado como primera etapa de estudio del aumento de reactividad en la producción de fibra viscosa a partir de pasta dissolving con el objeto de reducir la cantidad de disulfuro de carbono y, por tanto, disminuir el coste económico y ambiental del proceso.

Para ello, en primer lugar se han estudiado las principales variables del proceso, destacándose la reactividad, junto a la cristalinidad de la celulosa, recomendándose los procesos Fock y DRX para estudiar ambas variables.

Por otro lado, se ha llevado a cabo el estado del arte de diferentes procesos de aumento de reactividad, señalándose como un proceso novedoso la utilización de disolventes eutécticos profundos.

Del estudio del proceso, lo primero que hay que destacar es que el material principal que se ha tratado en este trabajo es pasta dissolving obtenida en un proceso a escala industrial basado en el método al sulfito y un método consecutivo de etapas de blanqueo sin cloro y utilizando como materia prima principal los chips de eucalipto, por lo que se trata de un material altamente heterogéneo, por lo que podemos encontrar diferencias en las propiedades iniciales de la pasta dissolving para cada uno de los experimentos y de ahí la gran varianza de algunos de los resultados obtenidos. Sin embargo, los resultados de reactividad en la mayor parte de los procesos utilizados permiten destacar por su escasa variabilidad.

Se han llevado a cabo diferentes tratamientos con disolventes eutécticos profundos a dos relaciones pasta dissolving/masa de DES, obteniéndose mejores resultados de deslignificación con el ratio 1/20 (masa de pasta dissolving/masa de DES), que con el ratio 1/5, el cual parece ser insuficiente cantidad de DES para producirse la reacción completa en toda la muestra de pasta dissolving, por lo que se destaca como trabajo futuro un estudio más profundo de esta variable.

De las variables analizadas, se destaca que la mezcla más favorable y, por tanto, el DES más recomendado hacia la obtención de viscosa, con mejor reactividad, mayor cantidad de alfa-celulosa y menor cantidad de lignina, es el compuesto por ácido

láctico y cloruro de colina en el ratio molar 1/20. Además, se descarta el uso del ácido oxálico.

Como trabajo futuro se destaca el estudio de esta mezcla en diferentes proporciones, con el objetivo de aumentar aún más la reactividad, lo que supondría para el proceso de producción de la viscosa:

- Un ahorro económico en la compra de reactivos, es especial de  $\text{CS}_2$ , debido a la reducción en su dosificación.
- Un menor impacto ambiental, ya que las aguas de lavado tendrían una composición química mejor, disminuyendo peligros para el ecosistema.
- Un menor impacto para la salud, tanto de los trabajadores expuestos al compuesto como de los habitantes de los alrededores donde tiene lugar el proceso de producción de la viscosa.

# 4 PRESUPUESTO

Este trabajo de fin de máster se ha realizado en el Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria, como parte de un proyecto colaborativo con la empresa Sniace.

Este proyecto se ha realizado desarrollando las siguientes tareas:

- Estudio del estado del arte sobre pasta dissolving y técnicas para el aumento de la reactividad de ésta, con el fin de conseguir un proceso que debe requerir menos consumo de  $CS_2$  en la producción de fibra viscosa.
- Realización de los experimentos y análisis de los factores que influyen en la calidad final de la pasta dissolving tras el uso de los DES. Dichos experimentos se han llevado a cabo, tanto en los laboratorios de la universidad como en los laboratorios de calidad de Sniace.
- Interpretación de los datos y discusión de los resultados. Comparación con el estado del arte.

De acuerdo con todo lo anterior, el coste del proyecto se puede dividir en subapartados, como el coste del material y equipo empleado para su realización y es coste personal.

- El asesoramiento de dos tutores de proyecto en forma de reuniones de seguimiento ha sido de 4 horas/mes, y equivaldría al coste de un Ingeniero Jefe de Proyecto (65 €/hora).
- El trabajo realizado por el investigador novel tiene un coste similar al de un ingeniero sin experiencia y su dedicación ha sido de aproximadamente 900 €/mes (4 meses).

El precio total estimado del proyecto es de NUEVE MIL CUATROCIENTOS NOVENTA Y NUEVE EUROS Y SETENTA Y SIETE CÉNTIMOS.

A continuación, se desarrolla el presupuesto desglosado:

**Tabla 7. Cuadro de precios nº 1.**

Nº DE ORDEN DE LA UNIDAD	DESIGNACIÓN DE LA UNIDAD	PRECIO EN CIFRAS	PRECIO EN LETRAS
1	FUNGIBLES	1.425,84€	Mil cuatrocientos veinticinco euros y ochenta y cuatro céntimos
2	INVENTARIABLES	3.433,93€	Tres mil cuatrocientos treinta y tres euros y noventa y tres céntimos
3	PERSONAL	4.640,00 €	Cuatro mil seiscientos cuarenta euros

**Tabla 8. Cuadro de precios nº2**

FUNGIBLES				
CONCEPTO	COSTE UNIDAD	UNIDAD DE MEDIDA	CANTIDAD	TOTAL (€)
Tubo para centrifuga	0,19	Ud	20	3,80
Tapón de silicona 36mm	5,31	Ud	10	53,10
Vaso de precipitado 100 mL	2,45	Ud	2	4,90
Vaso de precipitado 400 mL	3,19	Ud	10	23,90
Vaso de precipitado 1000 mL	6,86	Ud	2	13,72
Erlenmeyer de vidrio 250 mL	2,95	Ud	10	21,10
Erlenmeyer de vidrio 2000 mL	16,11	Ud	2	32,22
Matraz de fondo redondo 100 mL	4,73	Ud	10	35,20
Matraz aforado de vidrio 100 mL	11,37	Ud	10	85,30
Matraz aforado de vidrio 500 mL	13,95	Ud	2	27,9
Matraz aforado de vidrio 1000 mL	21,43	Ud	2	42,86

<b>FUNGIBLES</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>COSTE UNIDAD</b>	<b>UNIDAD DE MEDIDA</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>TOTAL (€)</b>
Pipeta de vidrio 25 mL	4,28	Ud	2	8,56
Clips PVC 14/23	1,39	Ud	50	52
Clips PVC 29/32	1,74	Ud	25	32,75
Micropetas 10 mL	190,84	Ud	1	190,84
Puntas para micropipeta 10 mL	90,63	300 Ud	1	90,63
Serpentín 250 mL	23,07	Ud	4	92,28
Ác. Sulfúrico 1L	12,00	Ud	1	12,00
Ác. Oxálico dihidratado 1kg	54,80	Ud	1	54,80
Ác. Láctico extra puro 2,5L	99,75	Ud	1	99,75
Urea 99,5% 1kg	25,00	Ud	1	25,00
Cloruro de colina 99% 5kg	289,35	Ud	1	289,35
Ác. Málico 99% 500g	27,18	Ud	1	27,18
IVA Reactivos (21%)	106,70	%	-	106,70

Tabla 9. Cuadro de precios nº3

<b>INVENTARIABLES</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>COSTE UNIDAD</b>	<b>UNIDAD DE MEDIDA</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>TOTAL (€)</b>
Centrífuga	2.034,90	Ud	1	2.034,90
Balanza electrónica	260,00	Ud	2	520,00
pH metro digital	399,63	Ud	1	399,63
Placa agitadora	239,70	Ud	2	479,40

**Tabla 10. Cuadro de precios nº4.**

<b>PERSONAL</b>				
<b>CONCEPTO</b>	<b>COSTE UNIDAD</b>	<b>UNIDAD DE MEDIDA</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>TOTAL (€)</b>
<b>Asesoramiento tutores</b>	65	Horas	16	1.040,00 €
<b>Personal de estudio</b>	900	Mes	4	3.600,00 €

**PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN DEL MATERIAL**

	1.425,84 €
FUNGIBLES	
INVENTARIABLES	3.433,93€
PERSONAL	4.640,00 €
<b>TOTAL PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN DEL MATERIAL</b>	<b>9.499,77€</b>

**EL PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN DEL MATERIAL ASCIENDE A NUEVE MIL CUATROCIENTOS NOVENTA Y NUEVE EUROS Y SETENTA Y SIETE CÉNTIMOS.**

Santander, a 8 de Enero de 2020

Fdo: Sara González López

# 5 BIBLIOGRAFÍA

- 
- Marqués, G. (2010). *Valorización de diferentes cultivos lignocelulósicos para la fabricación de pasta de papel : Caracterización química , modificación estructural de sus constituyentes orgánicos durante los procesos de cocción y blanqueo y aplicaciones biotecnológicas*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
  
  - Bárcena, V. (2018). *Caracterización química y vías de valorización de residuos del café*. Trabajo Fin de Grado.
  - Chen, C., Duan, C., Li, J., Liu, Y., Ma, X., Zheng, L., Ni, Y. (2016). Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review. *BioResources*. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.Chen>
  - Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012, November 7). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, pp. 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
  - Sixta, H., Iakovlev, M., Testova, L., Roselli, A., Hummel, M., Borrega, M., Schottenberger, H. (2013). Novel concepts of dissolving pulp production. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9943-1>
  - Duan, C., Li, J., Ma, X., Chen, C., Liu, Y., Stavik, J., & Ni, Y. (2015). Comparison of acid sulfite (AS)- and prehydrolysis kraft (PHK)-based dissolving pulps. *Cellulose*, 22(6). <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0781-1>
  - Arce, C. (2012). *Etapas de blanqueo EOP y PO de pasta dissolving al sulfito ácido*. Proyecto Fin de Carrera.
  - García, P. (2019). *Evaluación de la mejora de la reactividad durante el blanqueo TCF de pasta dissolving*. Trabajo Fin de Grado.
  - Sixta, H. (2006) *Pulp properties and applications*. In: Sixta H (ed) *Handbook of pulp*. Wiley-VCH, Weinheim, pp 1009–1067
  - Basaras, E. 2013. *Situación actual de los procesos y productos en biorrefinería forestal*. Proyecto fin de Carrera.
  - Anónimo. 2013-2014. *Blanqueo de celuloso: El proceso clave*. [Consulta: julio 2019]. Disponible en: <http://www.iciforestal.com.uy/la-region/1724-blanqueo-de-la-celulosa-el-proceso-clave>

- 
- Singh, A. K., & Chandra, R. 2019. *Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards*. *Aquatic Toxicology*, 202-216. DOI: 10.1016/j.aquatox.2019.04.007.
  - SNIACE. 2018. [Consulta: Octubre 2019].  
Disponible en: <http://www.sniace.com/seccion2.php?id=59&area=2&video=3>
  - Wang, C., Yao, S., Shi, L., Liu, B., Huang, L., Qin, C. (2018). Research progress of ozone-containing ECF bleaching. [含臭氧段ECF漂白的研究进] *Chung-Kuo Tsao Chih/China Pulp and Paper*, 37(4), 65-70. DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2018.04.013.
  - Kaur, D., Bhardwaj, N. K., & Lohchab, R. K. 2017. *Improvement in rice straw pulp bleaching effluent quality by incorporating oxygen delignification stage prior to elemental chlorine-free bleaching*. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(30), 23488-23497. DOI:10.1007/s11356-017-9965-6.
  - Huang, Y., Zhou, M., Xu, C., Chen, S., Zhan, L., Wang, S.-. 2012. *Production practice of bagasse pulp ECF bleaching*. *Chung-Kuo Tsao Chih/China Pulp and Paper*, 31(4), 55-57.
  - Abad, S., Santos, V., & Parajó, J. C. 2001. Totally chlorine-free bleaching of acetosolv pulps: A clean approach to dissolving pulp manufacture. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(11), 1117-1123. DOI:10.1002/jctb.4947.
  - Yaqoob N., Stack K., L. Nguyen, K.L. 2010. *TCF bleaching of eucalypt kraft pulp with oxygene*. *Appita Journal*, 63 (5), 381-386.
  - Hurter, R. W., & Byrd, M. V. (2018). *Pulping and TCF bleaching of canadian wheat straw and oat straw*. Paper presented at the *Pulping Engineering and Environmental Recycling Sustainability Conference, PEERS 2018: Technical Solutions for Today and Beyond*, 207-220.
  - Chen, C., Su, C., Lyu, Z., Jiang, B., Lyu, Z., Sun, H., Ren, Y. (2019). A comparative study on the sources and emissions of dioxins in china's pulp and paper industry. *Zhongguo Zaozhi Xuebao/Transactions of China Pulp and Paper*, 34(1), 43-49. DOI:10.11981/j.issn.1000-6842.2019.01.43.

- 
- De Assis, T., Perrin, J., Jameel, A., Phillips, I., Lachenal, O., Kirkman, A., & Gonzalez, O. (2017). *Techno-economic analysis of ECF bleaching and TCF bleaching*.
  - Li, H., Legere, S., He, Z., Zhang, H., Li, J., Yang, B., Ni, Y. (2018). *Methods to increase the reactivity of dissolving pulp in the viscose rayon production process: a review*. *Cellulose*, 25(7), 3733–3753. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1840-1>.
  - Li, J., Ma, X., Duan, C., Liu, Y., Zhang, H., Ni, Y. (2016) *Enhanced removal of hemicelluloses from cellulosic fibers by poly (ethylene glycol) during alkali treatment*. *Cellulose* 23:231–238. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0800-2>.
  - Roncero, M. B. (2001). *Obtención de una secuencia "TCF" con la aplicación de ozono y enzimas, para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Optimización de la etapa Z. Análisis de los efectos en la fibra celulósica y sus componentes*. Tesis doctoral, UPC, Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera, Disponible en: <http://hdl.handle.net/2117/93800>
  - Aguirre, F. (2015). *Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura*. Trabajo de Fin de Máster, Universidad del País Vasco.
  - Alonso, D. A., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez, C., Guillena, G., Marset, X., Saavedra, B. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. In *An. Quím* (Vol. 114). Retrieved from [www.rseq.org](http://www.rseq.org)
  - Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Munro, H. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Chem. Commun.* 2001, 2010.
  - Tomé, L. I. N., Baião, V., da Marqués, W., & Brett, C. M. A. (2018). Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, Vol. 10. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>
  - Škulcová, A., Kamenská, L., Kalman, F., Ház, A., Jablonský, M., Cížová, K., & Šurina, I. (2016). Deep eutectic solvents as medium for pretreatment of

- 
- biomass. *Key Engineering Materials*, 688, 17–24. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.688.17>
- Tomé, L. I. N., Baião, V., da Marqués, W., & Brett, C. M. A. (2018). Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, Vol. 10. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>
  - Straková, M. (2015) *The use of ultrasound processing of lignocellulose materials*. Diploma thesis Bratislava, 2015, Slovakia.
  - Škulcová, A., Kamenská, L., Kalman, F., Ház, A., Jablonský, M., Cížová, K., & Šurina, I. (2016). Deep eutectic solvents as medium for pretreatment of biomass. *Key Engineering Materials*, 688, 17–24. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.688.17>
  - Procentese, A., Johnson, E., Orr, V., Garruto Campanile, A., Wood, J. A., Marzocchella, A., & Rehmann, L. (2015). Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.053>
  - Kumar, A. K., & Sharma, S. (2017). Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0137-9>
  - TAPPI T 203 CM-99. Alpha-,beta- and gamma-cellulose in pulp. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 1999.
  - Instituto Nacional de Racionalización y Normalización (Espanya). 1974. *Pastas para papel: determinación del grado de deslignificación (índice micro-kappa)*. [Consulta: Octubre 2019].
  - AENOR. *Pastas. Determinación de la viscosidad intrínseca en disoluciones de cuprietilendiamina (CED)*. UNE-ISO 5351:2019. AENOR, 2019.
  - Tian, C., Zheng, L., Miaao Q., Nash, C., Cao, C. (2013). *Improvement in the fock test for determining the reactivity of dissolving pulp*. *Tappi Journal*.12 (11). 21-26
  - Mansberger, A., D'Amico, S., Novalin, S., Schmidt, J., Tömösközi, S., Berghofer, E., & Schoenlechner, R. (2014). Pentosan extraction from rye bran on pilot scale for application in gluten-free products. *Food Hydrocolloids*, 35, 606–612. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.010>
-

- 
- AENOR. *Pastas para papel. Determinación del contenido de pentosanos.* UNE 57086:1974.AENOR, 2015.

# 6 ANEXOS

## 6.1 Tablas de datos

### 6.1.1 Índice de micro-kappa

Tabla 11. Factor corrector de la temperatura del índice de micro-kappa (Norma UNE 57-089-74)

P	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.996	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.029	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.006	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

Tabla II  
Corrección de temperatura

Temperatura °C	Coficiente $1 + 0,013 (25-t)$
18	1.0910
18,5	1.0845
19	1.0780
19,5	1.0715
20	1.0650
20,5	1.0585
21	1.0520
21,5	1.0455
22	1.0390
22,5	1.0325
23	1.0260
23,5	1.0195
24	1.0130
24,5	1.0065
25	1.0000
25,5	0.9935
26	0.9870
26,5	0.9806
27	0.9740
28	0.9675

Los valores obtenidos en las valoraciones fueron:

$$\begin{aligned} V &= 19,95 \text{ cm}^3 \\ v &= 11,0 \text{ cm}^3 \\ t &= 23^\circ\text{C} \end{aligned}$$

lo que permite calcular E y P,

$$E = 1,511 \times \frac{93}{100} = 1,404$$

$$P = 0,5 (19,95 - 11,0) = 4,475$$

El consumo de permanganato 0,05 N es del 44,75 %.

La *Tabla I* da, para un consumo de 44,75 %, un factor  $f = 0,989$ .

Para  $t = 23$ , la *Tabla II* da un valor de  $1 + 0,013 (25-t)$  de 1,0260.

Por tanto, el grado de delignificación o índice micro-Kappa de la pasta ensayada será:

$$G_D = \frac{4,475 \times 0,989}{1,404} \times 1,0260 = 3,22$$

#### 12 NORMAS PARA CONSULTA

UNE 7 050 - *Cedazos y tamices de ensayo.*

UNE 57 016 - *Pastas para papel. Determinación del contenido de materia seca.*

### 6.1.2 Viscosidad

Tabla 12. Factor de corrección de la viscosidad (Norma UNE-ISO 5351:2019)

$\eta_{rel}$	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,0	0,000	0,010	0,020	0,030	0,040	0,049	0,059	0,069	0,078	0,088
1,1	0,097	0,107	0,116	0,125	0,134	0,144	0,153	0,162	0,171	0,180
1,2	0,189	0,198	0,207	0,216	0,224	0,233	0,242	0,250	0,259	0,268
1,3	0,276	0,285	0,293	0,302	0,310	0,318	0,326	0,335	0,343	0,351
1,4	0,359	0,367	0,375	0,383	0,391	0,399	0,407	0,415	0,423	0,431
1,5	0,438	0,446	0,454	0,462	0,469	0,477	0,484	0,492	0,499	0,507
1,6	0,514	0,522	0,529	0,537	0,544	0,551	0,558	0,566	0,573	0,580
1,7	0,587	0,594	0,601	0,608	0,615	0,622	0,629	0,636	0,643	0,650
1,8	0,657	0,664	0,671	0,678	0,684	0,691	0,698	0,705	0,711	0,718
1,9	0,725	0,731	0,738	0,744	0,751	0,757	0,764	0,770	0,777	0,783
2,0	0,790	0,796	0,802	0,809	0,815	0,821	0,827	0,834	0,840	0,846
2,1	0,852	0,858	0,865	0,871	0,877	0,883	0,889	0,895	0,901	0,907
2,2	0,913	0,919	0,925	0,931	0,937	0,943	0,949	0,954	0,960	0,966
2,3	0,972	0,978	0,983	0,989	0,995	1,001	1,006	1,012	1,018	1,023
2,4	1,029	1,035	1,040	1,046	1,051	1,057	1,062	1,068	1,073	1,079
2,5	1,084	1,090	1,095	1,101	1,106	1,111	1,117	1,122	1,127	1,133
2,6	1,138	1,143	1,149	1,154	1,159	1,164	1,170	1,175	1,180	1,185
2,7	1,190	1,196	1,201	1,206	1,211	1,216	1,221	1,226	1,231	1,236
2,8	1,241	1,246	1,251	1,256	1,261	1,266	1,271	1,276	1,281	1,286
2,9	1,291	1,296	1,301	1,306	1,310	1,316	1,320	1,325	1,330	1,335
3,0	1,339	1,344	1,349	1,354	1,358	1,363	1,368	1,373	1,377	1,382
3,1	1,387	1,391	1,396	1,401	1,405	1,410	1,414	1,419	1,424	1,428
3,2	1,433	1,437	1,442	1,446	1,451	1,455	1,460	1,464	1,469	1,473
3,3	1,478	1,482	1,487	1,491	1,496	1,500	1,504	1,509	1,513	1,517
3,4	1,522	1,526	1,531	1,535	1,539	1,544	1,548	1,552	1,556	1,561
3,5	1,565	1,569	1,573	1,578	1,582	1,586	1,590	1,595	1,599	1,603
3,6	1,607	1,611	1,615	1,620	1,624	1,628	1,632	1,636	1,640	1,644
3,7	1,648	1,653	1,657	1,661	1,665	1,669	1,673	1,677	1,681	1,685
3,8	1,689	1,693	1,697	1,701	1,705	1,709	1,713	1,717	1,721	1,725
3,9	1,729	1,732	1,736	1,740	1,744	1,748	1,752	1,756	1,760	1,764
4,0	1,767	1,771	1,775	1,779	1,783	1,787	1,790	1,794	1,798	1,802
4,1	1,806	1,809	1,813	1,817	1,821	1,824	1,828	1,832	1,836	1,839
4,2	1,843	1,847	1,851	1,854	1,858	1,862	1,865	1,869	1,873	1,876
4,3	1,880	1,884	1,887	1,891	1,894	1,898	1,902	1,905	1,909	1,912
4,4	1,916	1,920	1,923	1,927	1,930	1,934	1,937	1,941	1,944	1,948
4,5	1,952	1,955	1,959	1,962	1,966	1,969	1,973	1,976	1,979	1,983
4,6	1,986	1,990	1,993	1,997	2,000	2,004	2,007	2,010	2,014	2,017
4,7	2,021	2,024	2,028	2,031	2,034	2,038	2,041	2,044	2,048	2,051
4,8	2,054	2,058	2,061	2,064	2,068	2,071	2,074	2,078	2,081	2,084
4,9	2,088	2,091	2,094	2,098	2,101	2,104	2,107	2,111	2,114	2,117
5,0	2,120	2,124	2,127	2,130	2,133	2,137	2,140	2,143	2,146	2,149
5,1	2,153	2,156	2,159	2,162	2,165	2,168	2,172	2,175	2,178	2,181
5,2	2,184	2,187	2,191	2,194	2,197	2,200	2,203	2,206	2,209	2,212
5,3	2,215	2,219	2,222	2,225	2,228	2,231	2,234	2,237	2,240	2,243
5,4	2,246	2,249	2,252	2,255	2,258	2,261	2,264	2,267	2,270	2,273
5,5	2,276	2,280	2,283	2,286	2,288	2,291	2,294	2,297	2,300	2,303
5,6	2,306	2,309	2,312	2,315	2,318	2,321	2,324	2,327	2,330	2,333
5,7	2,336	2,339	2,342	2,345	2,347	2,350	2,353	2,356	2,359	2,362
5,8	2,365	2,368	2,371	2,374	2,376	2,379	2,382	2,385	2,388	2,391
5,9	2,394	2,396	2,399	2,402	2,405	2,408	2,411	2,413	2,416	2,419

## APLICACIÓN DE LOS DES EN EL PROCESO DE BLANQUEO

$\eta_{\text{blanco}}$	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	2,422	2,425	2,427	2,430	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,659
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,681	2,683
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,758	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,166	3,168	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
10	3,326	3,344	3,363	3,381	3,399	3,416	3,434	3,452	3,469	3,487
11	3,504	3,521	3,538	3,554	3,571	3,588	3,604	3,620	3,636	3,653
12	3,669	3,684	3,700	3,716	3,731	3,747	3,762	3,777	3,792	3,807
13	3,822	3,837	3,852	3,866	3,881	3,895	3,910	3,924	3,938	3,952
14	3,966	3,980	3,994	4,008	4,021	4,035	4,048	4,062	4,075	4,088
15	4,101	4,115	4,128	4,141	4,153	4,166	4,179	4,192	4,204	4,217
16	4,229	4,242	4,254	4,266	4,279	4,291	4,303	4,315	4,327	4,339
17	4,351	4,362	4,374	4,386	4,397	4,409	4,420	4,432	4,443	4,455
18	4,466	4,477	4,488	4,499	4,510	4,521	4,532	4,543	4,554	4,565
19	4,576	4,586	4,597	4,608	4,618	4,629	4,639	4,650	4,660	4,670