

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



**TRATAMIENTO DE IMPREGNACIÓN CON ÁLCALI Y
PERIÓXIDO DE HIDRÓGENO PARA REDUCIR EL
CONSUMO ENERGÉTICO EN LA PRODUCCIÓN DE
PASTAS MECÁNICAS: MODIFICACIONES
ESTRUCTURALES DE LA MOLÉCULA DE LIGNINA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Cristina de la Macorra García

Bajo la dirección del director
Juan Carlos Villar Gutiérrez

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2664-X

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**TRATAMIENTOS DE IMPREGNACIÓN CON ÁLCALI Y
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO PARA REDUCIR EL
CONSUMO ENERGÉTICO EN LA PRODUCCIÓN DE
PASTAS MECÁNICAS. MODIFICACIONES
ESTRUCTURALES DE LA MOLÉCULA DE LIGNINA.**

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta
CRISTINA DE LA MACORRA GARCÍA

MADRID, 2003

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**TRATAMIENTOS DE IMPREGNACIÓN CON ÁLCALI Y
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO PARA REDUCIR EL
CONSUMO ENERGÉTICO EN LA PRODUCCIÓN DE
PASTAS MECÁNICAS. MODIFICACIONES
ESTRUCTURALES DE LA MOLÉCULA DE LIGNINA.**

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta
CRISTINA DE LA MACORRA GARCÍA

Director:
Juan Carlos Villar Gutiérrez

MADRID, 2003

A mis padres

A mi hermano

A mis abuelos (in memoriam)

A Juan

*No sabréis nunca lo que valgo hasta
que no pueda ser junto a vosotros
todo lo que soy.*

El presente trabajo de investigación ha sido realizado en el Departamento de Celulosas del INIA y en el Centro Técnico Papelero de Grenoble (Francia), con la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia, mediante el proyecto QUI-97. El desarrollo del trabajo se ha llevado a cabo bajo la dirección de D. Juan Carlos Villar Gutiérrez, a quien agradezco su saber científico y su apoyo personal.

Durante todo el tiempo transcurrido en la realización de este trabajo, he pasado momentos buenos y malos. Durante mi estancia en Francia tuve la gran suerte de conocer a gente estupenda que me acogió como un miembro más de su familia: José, Claudine, Christiane Balme, François Cottin, Valerie Meyer y como no, el jefe de todos ellos, Michel Petit-Conil. Sin ellos y sin su colaboración no podría haberse llevado a cabo esta Tesis. A todos ellos, aunque estén lejos, les doy las gracias.

Pero la mayor parte de este trabajo lo he realizado aquí, en el INIA, y siempre tendré un gran recuerdo de la gente que ha formado este grupo de trabajo del departamento de Celulosas. Agradezco, por tanto, la compañía que me han dado durante todo este tiempo a: Pilar, Juan Antonio, Aurora, Remedios, Carlos, Gema, Luis, Luismi, Jesús, Conchi, M^a Mar, sin olvidarme de Beatriz, Serfaty, Estrella, M^a Bri, Ramón, Antonio y Alicia, por todos los momentos que hemos pasado juntos y que siempre llevaré conmigo. Pero tengo que nombrar de una manera especial a mis compañeros y amigos Rosa, Nuria, Esteban y Chema quienes me han aguantado sin rechistar en los momentos más duros, siempre teniendo para mí palabras de apoyo y cariño.

Agradezco también su apoyo a mis amigos del CIB-CSIC, Carmen Terrón y Ricardo; Virginia Alonso y Félix García-Ochoa, de la Universidad de Químicas y a mis compañeros de la UAX: Marisa, Rosa, Marta, Amalia, Susana, Pilar, Pedro y muchos más. De una manera especial quería agradecer a Danielle Robert toda la colaboración que me prestó en mis análisis sobre las ligninas. Gracias a toda su sabiduría, hoy puedo hablar un poco más de ellas.

Pero el apoyo más grande y el más importante de todos ellos ha sido la tenacidad de mis padres y hermano, y el gran cariño, la paciencia y el apoyo de Juan. Es a ellos, y a mis abuelos, quienes vieron el comienzo, pero no el final de este trabajo, a quienes dedico mi Tesis, y a los que agradezco el compartir cada minuto de mi vida con ellos. Gracias de corazón. Gracias a Dios.

Gracias a todos y hasta siempre.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. LA MADERA	1
1.1.1. Composición Química de la Madera.....	2
1.2. FABRICACION DE PASTA DE PAPEL	9
1.2.1. Procesos de Fabricación de Pastas Químicas.....	9
1.2.2. Procesos de Fabricación de Pastas Mecánicas o de Alto Rendimiento.....	11
1.2.3. Nuevos Procesos de Fabricación de pasta.....	19
1.3. OBJETO DEL TRABAJO	31
2. ESTABILIDAD DEL PEROXIDO DE HIDRÓGENO	33
2.1 INTRODUCCIÓN	33
2.1.1. Objetivo de este Estudio.....	38
2.2. MATERIALES Y MÉTODOS	39
2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	41
2.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	52
2.4.1. Medio de Reacción Sin Madera.....	52
2.4.1.1. <u>Efecto del pH y la Temperatura</u>	52
2.4.1.2. <u>Efecto de los Distintos Quelantes</u>	54
2.4.1.3. <u>Efecto del Silicato Sódico</u>	55
2.4.2. Medio de Reacción Con Madera.....	57

3 . PRODUCCIÓN DE PASTA DE ALTO RENDIMIENTO.	
PROCESO “APRM”	66
3.1. OBJETIVO DE ESTE ESTUDIO	67
3.2. PRODUCCIÓN DE PASTA “APRM” CON <i>Eucalyptus globulus</i>	68
3.2.1. Materiales y Métodos	72
3.2.1.1. <u>Análisis Químico de Maderas</u>	72
3.2.1.2. <u>Producción de Pastas</u>	72
3.2.1.3. <u>Análisis de las Pastas</u>	77
3.2.2. Resultados Experimentales y Discusión	82
3.2.2.1. <u>Impregnación en Una Etapa</u>	82
3.2.2.2. <u>Impregnación en Dos Etapas</u>	97
3.2.3. Aspectos Ambientales	104
3.2.4. Calidad de las Pastas Mecánicas de <i>Eucalyptus globulus</i>	107
3.3. PRODUCCIÓN DE PASTA “APRM” CON <i>Pinus radiata</i>	112
3.3.1. Materiales y Métodos	114
3.3.1.1. <u>Análisis Químico de Maderas</u>	114
3.3.1.2. <u>Producción de Pastas</u>	114
3.3.1.3. <u>Análisis de las Pastas</u>	116
3.3.2. Resultados Experimentales y Discusión	117
3.3.2.1. <u>Efecto del Porcentaje de NaOH y H₂O₂ en la Calidad de las Pastas</u>	122
3.3.2.2. <u>Efecto de la Temperatura en la Segunda Etapa de Impregnación</u>	143
3.3.3. Aspectos Ambientales	165
3.3.4. Calidad de las Pastas Mecánicas de <i>Pinus radiata</i>	166
4. MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE LA LIGNINA	174
4.1. INTRODUCCIÓN	174
4.1.1. Reacciones de la Lignina con el H ₂ O ₂	175
4.1.2. Objeto del Estudio.....	185

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS	186
4.2.1. Análisis Químico de las Pastas	187
4.2.2. Aislamiento de la Lignina	191
4.2.3. Caracterización de la Lignina	196
4.3. RESULTADOS CON <i>Eucalyptus globulus</i>	205
4.3.1. Discusión de los Resultados	207
4.4. RESULTADOS CON <i>Pinus radiata</i>	232
4.4.1. Discusión de los Resultados	234
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	257
5.1. RESUMEN	257
5.2. CONCLUSIONES	263
6. NOMENCLATURA	266
7. BIBLIOGRAFÍA	269
APÉNDICE A	285
APÉNDICE B	293

1. INTRODUCCIÓN

1.1 LA MADERA

La madera, material natural renovable de amplias aplicaciones, es la principal materia prima en la industria de pasta de papel. En Europa, en el año 2000, el 99% de la producción de fibra virgen se llevó a cabo a partir de madera (47 millones de toneladas); el resto, se produce a partir de residuos agrícolas como el bagazo de caña, paja de trigo, o de plantas anuales como bambú, lino, abacá, sisal, etc; si bien estas últimas materias primas se emplean, sobre todo, en países en vías de desarrollo o con escasos recursos forestales.

Los vegetales se pueden clasificar en dos categorías: gimnospermas, árboles de especies coníferas y, angiospermas, que incluyen monocotiledóneas y dicotiledóneas o árboles de especies frondosas (Praham y Gray,1984). La madera de coníferas está formada en su mayor parte (95%) por células tubulares, con extremidades cerradas más o menos puntiagudas, llamadas traqueidas; o fibras en el ámbito papelerero; que juegan a la vez el papel de sostén y de conducción de la savia. En un plano radial, se encuentran unas estructuras lineales llamadas, radios leñosos; también se observan igualmente unos canales resiníferos destinados a la circulación de la resina en el árbol.

En las maderas de coníferas se pueden distinguir dos tipos de traqueidas: de primavera y de otoño. Las primeras tienen paredes finas (5 a 7 μm) y diámetro de lumen (cavidad interior de la fibra) entre 60-80 μm . Las paredes de las fibras de otoño son más gruesas (10 a 15 μm) y el lumen más estrecho (30-50 μm). Los radios leñosos están constituidos por una fila de células de parénquima; estas células, apiladas verticalmente, poseen unas punteaduras simples que permiten la comunicación con las traqueidas.

Por el contrario, la madera de especies frondosas es más compleja y está formada por tres tipos de elementos: fibras, semejantes a las de las especies coníferas, aunque en mucha menor proporción y que, en general, son más cortas y con la función única de sostén; células de gran diámetro (70-250 μm), llamadas vasos, cuya función es la de conducir la savia; y radios leñosos, similares a los encontrados en la madera de coníferas.

1.1.1. Composición Química de la Madera

La composición química de la madera presenta grandes variaciones entre especies e incluso dentro de una misma especie si se dan diferentes condiciones de crecimiento. Sus constituyentes químicos se pueden clasificar en:

- Componentes mayoritarios: que incluyen celulosa y hemicelulosas, polisacáridos que representan entre el 60 y el 82% de la madera, según especies, y la lignina, que supone entre el 17 y el 30%.
- Componentes minoritarios: que incluyen una amplia variedad de compuestos, que por su naturaleza se clasifican en extractos (ácidos resínicos, ácidos grasos, ceras, fenoles, proteínas, etc., que representan entre un 1 y un 10% de la madera) y en compuestos minerales (sílice, carbonatos, etc., representan hasta un 1%).

Celulosa

La celulosa es el constituyente principal de las células vegetales ya que representa entre un 43 y un 47% en maderas de coníferas y entre un 42 y un 44% en maderas de frondosas (Aitken y col., 1988). La celulosa (Figura 1.1) es un polímero lineal formado por unidades de

β -D-glucopiranosas unidas entre sí por enlaces β -1-4-O glucosídicos. Dos unidades de glucosa adyacentes se unen eliminando una molécula de agua entre los grupos hidroxilo del C1 y el C4 de la otra unidad. El grado de polimerización de la celulosa en la madera está comprendido entre 7000 y 10000. La unión de estas macromoléculas se produce mediante enlaces de hidrógeno y alterna la sucesiva formación de regiones cristalinas, inaccesibles a los reactivos y de regiones amorfas. La fracción amorfa de la celulosa, en la que la disposición de las moléculas está más o menos desordenada, es la más accesible al agua y a los agentes químicos, y es donde se inician las reacciones químicas.

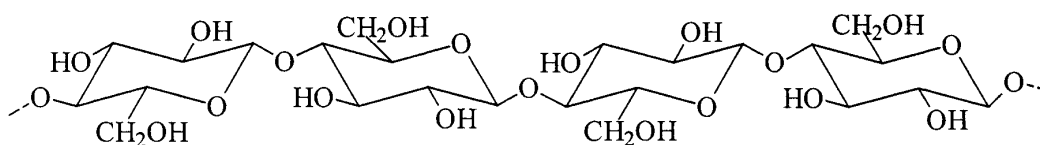


Figura 1.1: Molécula de celulosa.

Como se muestra en la Figura 1.2, esta macromolécula posee dos extremidades diferentes, una extremidad alcohólica inerte, llamada extremidad no reductora, y una extremidad hemiacetal reductora que está en equilibrio con la estructura abierta (forma aldehídica).

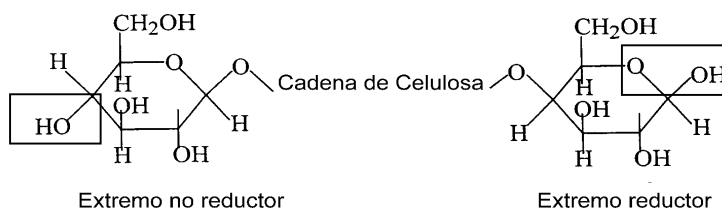


Figura 1.2: Extremidades reductora y no reductora de una molécula de celulosa.

Hemicelulosa

Las hemicelulosas, también llamadas poliosas, son polisacáridos más complejos que la celulosa ya que son químicamente heterogéneos. La fracción hemicelulósica representa entre un 25 y un 30% en especies coníferas y entre un 20 y un 43% en frondosas (Aitken y col., 1988). Las cadenas de hemicelulosas presentan grados de polimerización medios de 150, estando constituidas principalmente por pentosas y hexosas, a las que se unen los ácidos urónicos y las deoxi-hexosas. La Figura 1.3 muestra las fórmulas químicas de los azúcares más frecuentemente encontrados en las hemicelulosas.

Las cadenas de hemicelulosas más importantes en las frondosas son los xilanos, formados por polimerización de unidades de xilosa mediante uniones de tipo 1-O-4 y, para las especies coníferas, los glucomananos, que se forman por polimerización de unidades de glucosa y manosa, con una relación de 3 unidades de manosa por una unidad de glucosa.

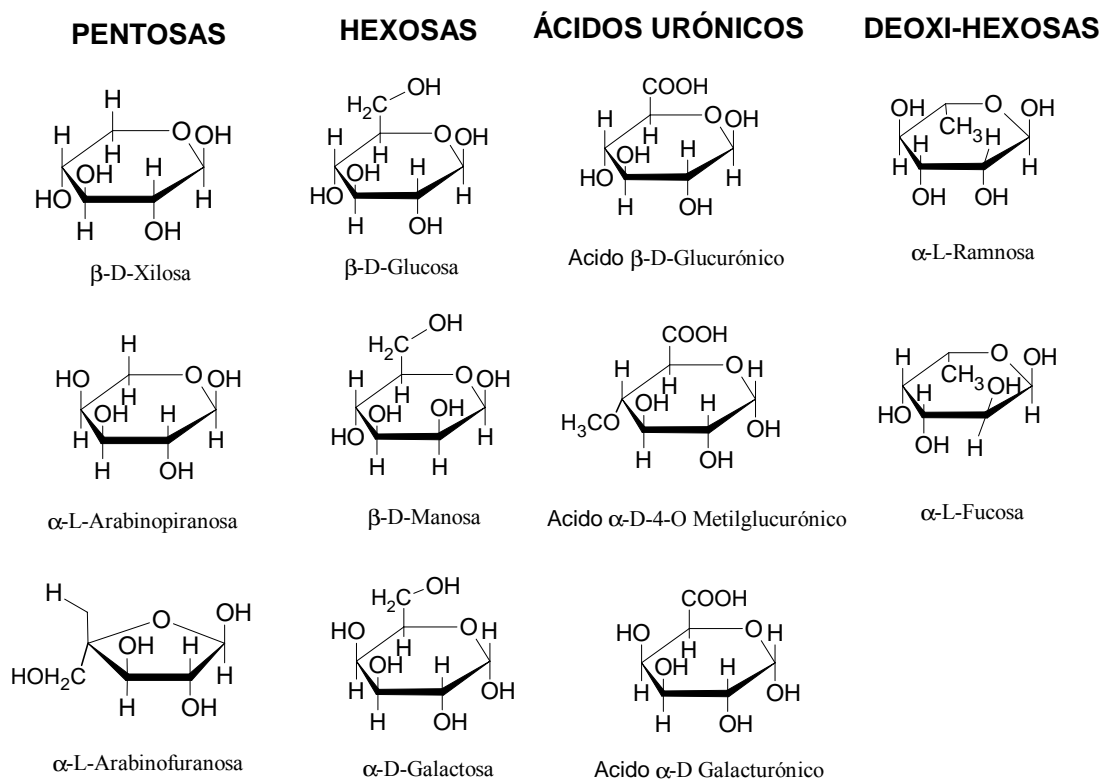


Figura 1.3: Azúcares más frecuentes en las hemicelulosas.

Lignina

La lignina es el segundo principal constituyente de los vegetales, representando entre un 25 y un 33% en especies coníferas y entre un 18 y un 34% en frondosas (Aitken y col., 1988). El término lignina agrupa polímeros heterogéneos basados en unidades fenil propano; posee una estructura química variable, según el tipo de madera, constituida por monómeros derivados del *p*-hidroxifenil propano.

Los monómeros que componen las moléculas de lignina pueden también variar según el tipo de madera considerado (Figura 1.4). En las coníferas, la unidad fenil propano es, en su gran mayoría, del tipo guayacil propano, con el grupo fenólico en forma eterificada o en forma libre. En frondosas, las unidades fenil propano son del tipo guayacil propano y siringil propano. Tanto para coníferas como para frondosas, aparecen también unidades del tipo *p*-hidroxifenil propano, pero en muy poca cantidad. Estas unidades son, sin embargo, relativamente frecuentes en la lignina de las plantas herbáceas.

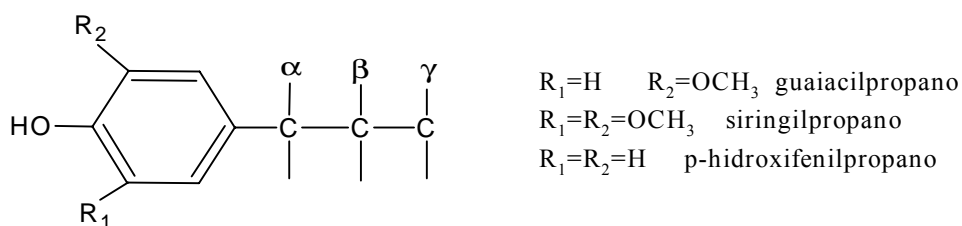


Figura 1.4: Estructura de las unidades guayacil propano, siringil propano y *p*-hidroxifenil propano.

Las uniones entre monómeros dan lugar a una estructura tridimensional. Aunque la variedad de uniones es amplia, se pueden diferenciar dos tipos: uniones de tipo éter (Figura 1.5) y uniones carbono carbono (Figura 1.6). La frecuencia encontrada de este tipo de uniones se muestra en la Tabla 1.1

- Uniones éter: se diferencian principalmente dos tipos, uno de ellos basado en la unión de la cadena de propano de un monómero de la lignina a un átomo de carbono del anillo bencénico de otra unidad fenilpropano, la unión más corriente de este tipo es la β -O-4. La

unión α -O-4 es menos frecuente pero más fácil de romper. El otro tipo lo constituyen las uniones entre dos átomos de carbono de dos anillos bencénicos diferentes, como por ejemplo la unión 4-O-5.

- Uniones de tipo carbono carbono: más difíciles de romper que las uniones éter, incluyen las uniones de dos cadenas alifáticas (del tipo β - β), las debidas a la unión de un carbono de un anillo bencénico con el de una cadena alifática de otra unidad (uniones β -5 o β -1) y las uniones entre carbonos de anillos bencénicos (unión 5-5).

Tabla 1.1: Frecuencia de los distintos tipos de enlace encontrados en la lignina (por cada 100 unidades fenil propano). * Erikson y col. (1973), Sakakibara (1980), Glasser (1981), ** Larsson y Miksche (1971), Nimz (1974).

Uniones	Coníferas*	Fronchosas**
β -O-4	44-55	62-65
α -O-4	6-10	6
β -5	9-16	5-6
β -1	2-10	2-15
5-5	6-11	2,3-4,5
4-O-5	3-4	1,5-6,5
β - β	2-14	7,5
γ -O- α	10-20	-
γ -O-4	2	-

La lignina también se encuentra unida covalentemente a las hemicelulosas y a la celulosa, formando el llamado complejo lignina-hidrato de carbono. Existen al menos 3 tipos de estas uniones: uniones éter, éster y fenil glucosídico. Una representación de la estructura de la molécula de lignina en madera de coníferas, propuesta por Adler (1977), es la mostrada en la Figura 1.7.

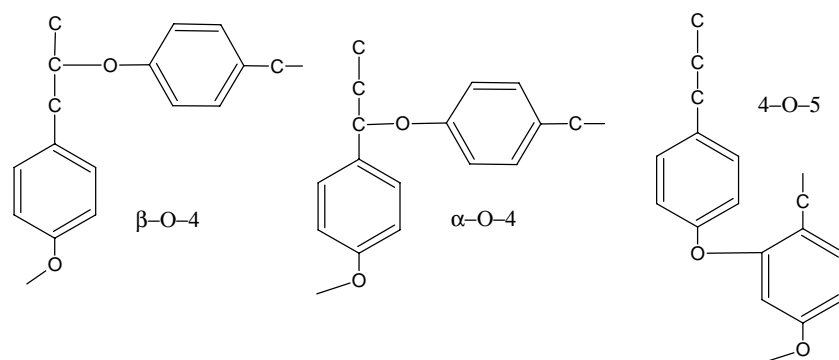


Figura 1.5: Algunas de las uniones éter encontradas en moléculas de lignina

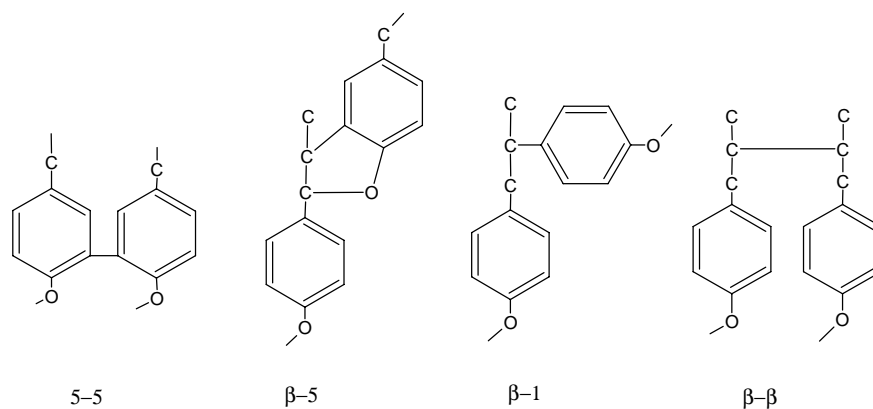


Figura 1.6: Algunas de las uniones carbono-carbono encontradas en moléculas de lignina.

Extractos.

El término extractos cubre una amplia variedad de compuestos que pueden ser separados de la madera mediante extracciones con agua o con disolventes orgánicos. Se encuentran en la madera en pequeña cantidad, pero su presencia puede interferir en la deslignificación.

La cantidad y la composición de los extractos varía según la especie considerada. Entre ellos se encuentran los taninos, más abundantes en las frondosas, cuya estructura química participa en la coloración de la madera, y los terpenos y terpenoides, polímeros del isopreno,

que contienen funciones ácidas carboxílicas, ácidos resínicos, que se encuentran principalmente en las coníferas.

Otro grupo de extractos de la madera son los ácidos grasos, compuestos por una cadena hidrocarbonada, saturada o no, con una función carboxílica terminal. En la madera se encuentran principalmente en forma de ésteres del glicerol, pudiéndose extraer con disolventes orgánicos, como la acetona, éter etílico o éter de petróleo.

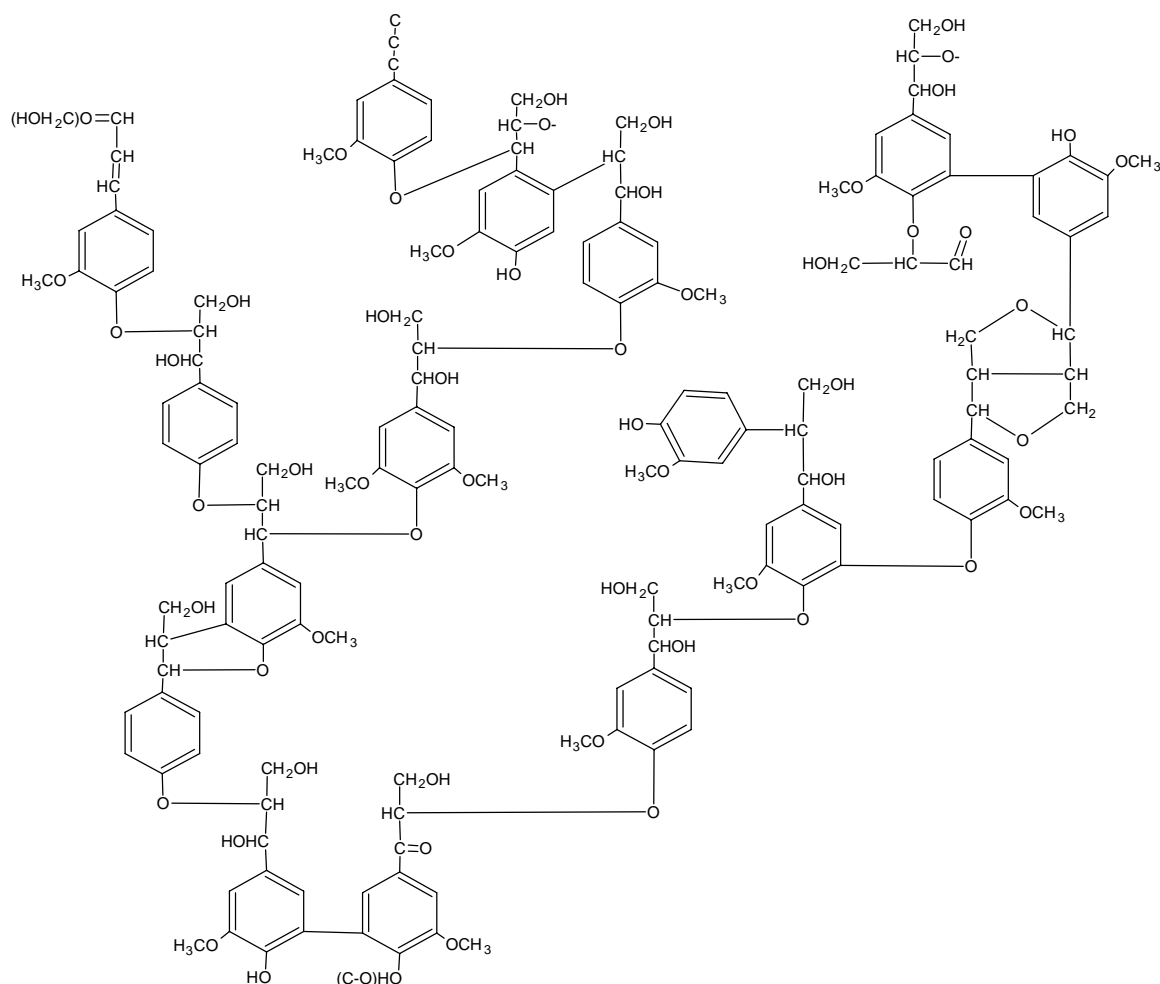


Figura 1.7: Modelo de la estructura de la lignina de coníferas (Adler 1977)

Compuestos minerales

La cantidad de materia inorgánica es pequeña (generalmente menos de un 1% del total de la madera), pero indispensable para el crecimiento del árbol. Los principales elementos de la materia mineral de la madera son el calcio, el potasio y el magnesio, seguidos, en menor cantidad, de manganeso, sodio, fósforo y cloro. Los llamados elementos traza, presentes en concentraciones inferiores a 50 ppm, son el aluminio, el hierro, el zinc y el cobre, entre otros.

1.2 FABRICACIÓN DE PASTA DE PAPEL

La fabricación de pasta de papel, a partir de madera, se basa en una separación de las fibras que la componen, mediante el empleo de técnicas que eviten, en lo posible, la rotura de las mismas. Para ello existen dos grandes tipos de procesos de pasteado, que se diferencian en el tipo de energía empleada.

Cuando el proceso de separación de las fibras se basa en el empleo de reactivos químicos, para disolver la lignina que las mantiene unidas, las pastas reciben el nombre de **pastas químicas**. Si el tratamiento químico empleado es suave, será necesario aplicar energía mecánica para la completa separación de las fibras. Las pastas obtenidas en este caso reciben el nombre de **semiquímicas**. Cuando la energía empleada para separar las fibras es únicamente energía mecánica, las pastas producidas reciben el nombre de **pastas mecánicas** o **pastas de alto rendimiento** (rendimientos de fabricación superiores al 85%). Las propiedades y usos de las pastas son diferentes y, en general, las pastas químicas son pastas resistentes, mientras que las mecánicas presentan buenas características para la impresión.

1.2.1. Procesos de Fabricación de Pastas Químicas

Existen principalmente dos tipos de procesos de fabricación de pasta química papelera: los procesos alcalinos (proceso al sulfato y a la sosa) y el proceso ácido al sulfito, todos ellos con rendimientos cercanos al 50%.

El proceso al sulfato, o Kraft, es el proceso de fabricación de pasta más empleado en el mundo. En torno al 95% de las pastas químicas se fabrican mediante este proceso. La

posibilidad de trabajar con cualquier especie forestal y la capacidad para recuperar los reactivos y de obtener, de la materia orgánica disuelta en las lejías negras, la energía que abastece el proceso, son las claves de este éxito.

El proceso Kraft consiste en una cocción de las astillas con un licor constituido por hidróxido sódico y sulfuro sódico, a temperaturas próximas a los 170°C y durante periodos que variarán, según la especie, entre 1'5 y 3 horas. Produce pastas con propiedades mecánicas elevadas pero oscuras y difíciles de blanquear. La deslignificación va acompañada de disolución de hidratos de carbono, lo que supone rendimientos cercanos al 50% en pasta. Las pastas obtenidas mediante este proceso presentan índices Kappa (indicativo de la cantidad de lignina residual en la pasta) entre 15 (especies frondosas) y 30 (especies coníferas). La cocción Kraft prolongada y la deslignificación posterior con oxígeno, son algunas opciones para reducir aún más el índice kappa.

El proceso a la sosa, antecesor del proceso Kraft, es similar en muchos aspectos, como en la recuperación de reactivos y energía, pero las pastas obtenidas tienen menor resistencia mecánica, consecuencia de una deslignificación menos selectiva que la que tiene lugar en el proceso Kraft.

En los procesos ácidos, el licor de la cocción está compuesto por una disolución de bisulfito, que puede ser cálcico, sódico, amónico o magnésico, y anhídrido sulfuroso. La temperatura de la cocción varía entre 120 y 150°C y su duración entre 8 y 12 horas. Este proceso es relativamente poco empleado debido a la dificultad que presenta en la recuperación de reactivos y en las limitaciones para el uso de la materia prima. Las características mecánicas de estas pastas son inferiores a las de las pastas al sulfato. No obstante, presentan una blancura y una aptitud para el blanqueo superiores a las de las pastas Kraft, siendo más fácil eliminar la lignina y las hemicelulosas residuales. Se emplea para obtener papeles de impresión o como materia prima para producir derivados de celulosa.

1.2.2. Procesos de Fabricación de Pastas Mecánicas o de Alto Rendimiento

El objetivo de los tratamientos mecánicos en la madera es la transformación de la materia prima en fibras papeleras, sin pérdida excesiva de rendimiento. Al contrario que en los procesos químicos, la lignina no es extraída, es reblandecida para facilitar el desfibrado y, en algunos casos, se modifica mediante un pretratamiento químico suave que facilita la posterior separación mecánica de las fibras.

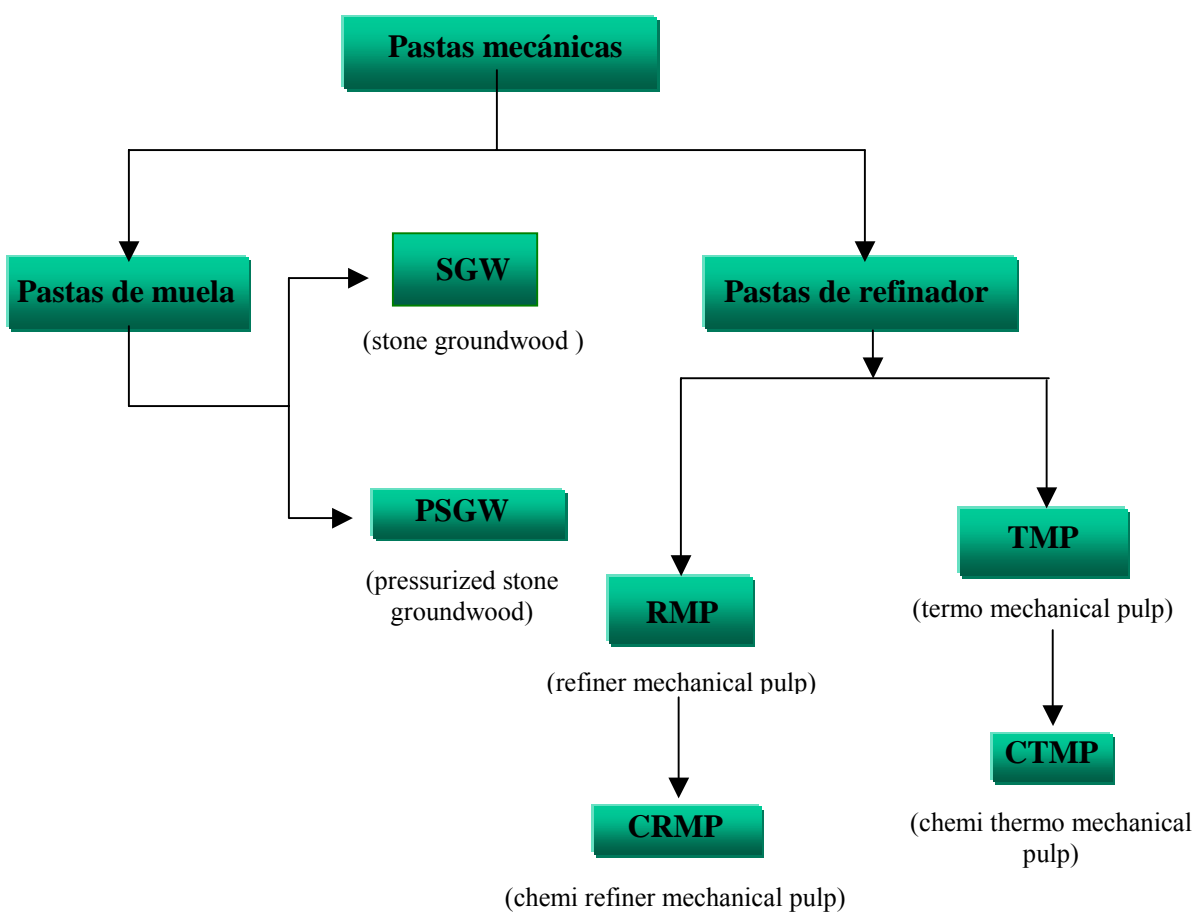


Figura 1.8: Esquema de clasificación de procesos mecánicos de producción de pasta.

Existe una gran variedad de procesos mecánicos de fabricación de pasta y numerosas denominaciones y clasificaciones de las pastas que tienen en cuenta diferentes aspectos del

proceso, como el tipo de desfibrador (pastas de muela y pastas de refinador), la presión en el desfibrado (pastas *termo* y pastas desfibradas a presión atmosférica) o la impregnación química antes del desfibrado (pastas *químico*). En la Figura 1.8, se muestra un posible esquema de la clasificación más usual y comúnmente admitida en la que no se tienen en cuenta otras subdivisiones que, a nuestro juicio, complican innecesariamente el esquema y diferencian entre pastas que son, en esencia, iguales.

Puesto que el objeto de estudio de este trabajo es el efecto de la etapa química de impregnación sobre la calidad de las pastas mecánicas, por conveniencia, se hará una diferenciación entre las pastas mecánicas obtenidas con y sin dicho tratamiento.

Procesos mecánicos sin pretratamiento químico

En las pastas mecánicas clásicas, los troncos de madera, previamente descortezados, se someten a la acción de una muela en rotación, con una superficie abrasiva, rugosa, que desprende las fibras de la superficie del tronco. Las fibras están sometidas a fuerzas de compresión cuando el grano de la muela pasa sobre ellas. Además, el roce con la muela genera calor y llegan a alcanzarse temperaturas elevadas que reblandecen la lignina y favorecen la separación de las fibras. Para evitar un gran aumento de temperatura, la muela se rocía con agua. Las pastas obtenidas reciben el nombre de pastas de muela y son conocidas por sus siglas en inglés **SGW** (stone groundwood). Este proceso puede llevarse a cabo a presión atmosférica o bajo presión (**PSGW**).

El consumo de energía en este tipo de procesos es del orden de 1200-1400 kWh/t de pasta (Vallette y Choudens, 1992). El inconveniente que presenta es el deterioro excesivo de la pared de las fibras, por lo que no es recomendable su uso en especies frondosas cuyas fibras son, en su mayor parte, de paredes finas.

Debido a la poca resistencia que presentan las pastas de muela, se desarrollaron otros procesos de fabricación, para mejorar la separación de las fibras y obtener pastas más resistentes. Para ello se emplearon desfibradores de discos, alimentados directamente con madera en forma de astillas. Éstas se introducen en el desfibrador, donde unos discos en rotación las someten, repetidamente, a fuerzas de compresión y de cizalla. El resultado es el

desfibrado y posterior refinado de las fibras. Son las llamadas pastas de refinador (**RMP**), con propiedades mejoradas y un consumo de energía que se encuentra próximo a 1800 kWh/t de pasta (Vallette y Choudens, 1992).

Textor (1957) obtuvo los primeros resultados sobre pastas RMP en planta piloto y posteriormente, en los años 70, se compararon este tipo de pastas con las pastas mecánicas de muela. Se observó la calidad superior de las RMP frente a las SGW debido a la menor degradación de las primeras. El proceso RMP presenta otras ventajas, como el posible uso de especies frondosas, “más débiles” que las coníferas, y el hecho de aceptar la materia prima en forma de astillas, que permite también el desfibrado de la madera de árboles retorcidos y de desechos de serrería, entre otros.

Si el desfibrado se lleva a cabo bajo presión, y por tanto a temperaturas superiores a los 100 °C, las pastas obtenidas reciben el nombre de pastas termomecánicas (**TMP**). La mayor temperatura provoca el reblandecimiento de la lignina y hace que la separación mecánica de las fibras sea más selectiva y que su estructura quede menos degradada. Las pastas obtenidas de esta forma son más resistentes que las pastas SGW y RMP. A temperaturas altas (superiores a 130°C), se puede llegar a producir la plastificación de la lignina seguida de su acumulación en la superficie de las fibras, lo que hace que sea más difícil la individualización de las fibras en la etapa de refinado. Esto se traduce en gastos energéticos superiores (2000 kWh/t) en este tipo de pastas respecto a las pastas RMP (Vallette y Choudens, 1992).

Procesos mecánicos con pretratamiento químico

Cuando, anterior al tratamiento mecánico, se lleva a cabo un pretratamiento químico suave de las astillas, las pastas reciben el nombre de pastas químico termo mecánicas (**QTM**) o pastas químico mecánicas de refinado (**QRM**) en función de que sean una variante de los procesos TMP o RMP, respectivamente.

El fundamento de la obtención de estas pastas se relaciona con el comportamiento de la madera en las condiciones de trabajo. En estado natural, la madera, a temperaturas superiores a 20°C y en estado húmedo, presenta las hemicelulosas y la celulosa amorfa reblandecidas. Tan solo la lignina y la celulosa cristalina le confieren resistencia (Olsson y Salmen, 1991). A

temperaturas dentro del intervalo 130-140 °C, la lignina, exenta de humedad, experimenta la transición desde un estado vítreo a un estado elástico. Esta temperatura se conoce como temperatura de transición vítrea (TTV) y su valor depende, en gran medida, del contenido en humedad, de forma que a medida que la madera se satura de agua, el valor de la TTV disminuye (Irvine, 1984). La composición química de la lignina también afecta a la TTV, siendo ésta menor en maderas frondosas que en maderas coníferas. Debido al mayor grado de entrecruzamiento de la estructura de la lignina en las coníferas, formada casi exclusivamente por unidades guayacil-propano, su estructura es más rígida, lo que dificulta los desplazamientos de moléculas que se producen cuando se alcanza la TTV.

El descenso de la TTV en la lignina depende de su capacidad de hidratación y ésta, a su vez, de lo hidrófila que sea la lignina. Por ello, los tratamientos químicos que se aplican a la madera tienen por objeto modificar la lignina para aumentar su hidrofília y, consecuentemente, su capacidad de retención de agua. Como consecuencia de esta disminución de la TTV, se logra un importante descenso en el consumo de energía en el desfibrado y refino.

Los procesos de obtención de estas pastas se inician con un descortezado y astillado de la madera seguidos, opcionalmente, de tratamiento con vapor de las astillas para expulsar el aire de su interior e incorporar agua que favorezca la difusión de los reactivos químicos. Se realiza entonces la impregnación, que va seguida del desfibrado en refinador de discos (a presión o atmosférico) y posterior refinado atmosférico de la pasta.

Los pretratamientos químicos conllevan tiempos cortos y concentraciones de reactivos (como Na_2SO_3 y NaOH), comparativamente bajas que evitan la solubilización de los componentes mayoritarios de la madera y el consiguiente descenso en el rendimiento y en la opacidad. El resultado de la impregnación es que, tras el tratamiento mecánico, las fibras individualizadas son más flexibles y las pastas tienen menor proporción de finos y de haces de fibras que las pastas RMP o TMP. Esto prueba que el desfibrado ha sido de mayor calidad y se traduce en mejores características físicas, aunque con rendimientos ligeramente inferiores.

Las principales ventajas de estas pastas, frente a otras pastas mecánicas, son la posibilidad de uso de especies frondosas y mayor resistencia mecánica. Son, además, fácilmente blanqueables, con buena mano y alta opacidad, por la existencia de finos y de zonas cristalinas de celulosa. Por su alta porosidad, tienen buena absorción de tintas y se

emplean para hacer papel prensa y el resto de papeles de impresión y escritura. En la Tabla 1.2 se muestran éstas y otras aplicaciones de las pastas QTM y QRM.

Sin embargo, estas pastas también tienen una serie de inconvenientes, como la poca estabilidad de color y la tendencia al amarillamiento, un consumo de energía elevado y el uso de compuestos de azufre en las etapas químicas de impregnación, con los consecuentes problemas de contaminación y corrosión de instalaciones.

Tabla 1.2: Principales usos de las pastas QTM y QRM y requisitos de las mismas.

Usos	Requisitos
Productos absorbentes	Bajo contenido en extractos Bajo porcentaje en rechazos Alta proporción de fibra larga Blancura Elevada absorción de agua
Tissue	Bajo contenido en extractos Bajo porcentaje en rechazos Alta proporción de fibra larga Blancura Elevada absorción de agua Suavidad Buena resistencia en húmedo
Cartón	Alta resistencia a la flexión Buena imprimabilidad Buena resistencia al deslaminado Alta resistencia a la compresión Buen comportamiento en máquina Alta estabilidad dimensional
Papel prensa	Buena imprimabilidad Buena mano Alta blancura Buen comportamiento en máquina
Impresión/escritura	Buena imprimabilidad Estabilidad dimensional Opacidad Rigidez Mano Buen comportamiento en máquina

Dentro de los procedimientos de obtención de pastas QTM y QRM, puede haber varios tipos de procesos atendiendo a los reactivos químicos empleados: proceso a la sosa en frío, proceso al sulfito neutro, al sulfito alcalino, y procesos álcali peróxido.

En el **proceso a la sosa en frío** (CCS, cold caustic soda), el término “en frío” indica que la impregnación de las astillas con los reactivos se realiza a temperaturas que oscilan entre 20 y 95°C. En este intervalo no se produce apenas deslignificación, ya que ésta comienza a temperaturas superiores a 100°C. Las astillas se impregnan en una solución de NaOH (entre 25 y 40 g/l) durante 2-3 horas y posteriormente son tratadas mecánicamente en el desfibrador de discos.

En este proceso, los polisacáridos interactúan con los iones OH⁻, produciéndose reacciones de hidrólisis (Renaud y col., 1991). Se produce entonces el debilitamiento de los enlaces interfibrilares por la separación de los grupos acetilos ligados a la porción poliurónica de las hemicelulosas en la laminilla media, ocasionando un aumento en la capacidad de hidratación de la pared celular, el hinchamiento de las fibras y el aumento de permeabilidad, lo que favorece la transferencia de los reactivos. Este proceso permite reducir la energía necesaria en el pasteado, que queda en torno a 600-900 kWh/t de pasta (Vallette y Choudens, 1992).

Debido al mayor contenido en hemicelulosas y celulosa en las especies frondosas respecto a las coníferas, la impregnación de las primeras se realiza con mayores cantidades de álcali, para aprovechar así el hinchamiento de las fibras y favorecer el desfibrado. El debilitamiento de los enlaces es más pronunciado a medida que se aumenta la temperatura de la impregnación y va acompañado de un aumento en la solubilización de las hemicelulosas y de la lignina. Este es el motivo por el que este proceso, que se emplea sobre todo con vegetales anuales, se realiza a baja temperatura, para limitar las pérdidas de rendimiento y de opacidad. Las pastas que se obtienen presentan resistencias mecánicas elevadas y baja blancura.

En los **procesos al sulfito neutro**, se adiciona el licor de impregnación formado por Na₂SO₃ con un pH inicial neutro. Durante la impregnación, a temperaturas ligeramente superiores a 100°C, tiene lugar la formación de ácidos orgánicos debido a la acción del sulfito, que produce la extracción de los ácidos presentes en la madera, la hidrólisis de las hemicelulosas y la oxidación de los grupos carbonilos de los hidratos de carbono. Se produce

una disminución del pH del medio, que provoca la hidrólisis de los hidratos de carbono y la consecuente pérdida de rendimiento. Para amortiguar las variaciones del pH y mantenerlo neutro durante la cocción se adiciona Na_2CO_3 .

Durante este proceso se produce la sulfonación de la lignina por los iones HSO_3^- formados a partir del Na_2SO_3 . El ataque de estos iones, más activo en los grupos bencil alcohol y bencil éter, hace que los oxígenos sean sustituidos por los grupos sulfonatos, altamente polares, dando lugar a los lignosulfonatos. La sulfonación está acompañada de la liberación de grupos fenólicos. Ambos fenómenos contribuyen a hacer más hidrófila la lignina y causan la disolución parcial de la laminilla media y el debilitamiento de las uniones entre fibras que favorece el desfibrado y reduce el contenido en finos y en rechazos de la pasta (de los Santos y Poveda, 1987). La extensión de estos fenómenos debe de estar controlada para limitar en lo posible la pérdida de rendimiento y de opacidad.

Para aprovechar el mayor contenido en lignina de las especies coníferas, las concentraciones de sulfito empleadas son superiores a las empleadas con especies frondosas. Las resistencias mecánicas de estas pastas son inferiores a las obtenidas por el proceso a la sosa en frío, aunque la blancura es sensiblemente superior.

Para paliar las pérdidas de rendimiento provocadas por el descenso en el pH, se añade una concentración de hidróxido sódico suficiente para neutralizar los ácidos que se forman durante la impregnación, surge así el **proceso al sulfito alcalino**. En él se combinan los efectos del NaOH y del Na_2SO_3 sobre la celulosa y la lignina, respectivamente, consiguiendo pastas con buenas resistencias mecánicas, alta blancura y bajo contenido en rechazos, que pueden emplearse en papeles de impresión escritura sin que sea preciso añadir pasta química de refuerzo. Se usan también en productos absorbentes, donde, a diferencia de las pastas termo mecánicas, sus propiedades se mantienen con el tiempo.

Durante la impregnación, el grado de sulfonación de la madera depende de la especie que se emplee y como regla general en las especies frondosas la sulfonación ha de ser más suave que en las coníferas, debido a la menor TTV de la lignina de frondosas y al menor contenido en lignina de éstas. La velocidad de sulfonación aumenta con la temperatura de operación, con lo que la TTV se reduce más rápidamente. Cuando la sulfonación tiene lugar a pH dentro del intervalo de 4 a 10, la TTV de la lignina sulfonada permanece constante. Si el

pH se eleva hasta 12 (proceso sosa-sulfito) se produce un brusco descenso, que se ha relacionado con la disociación de los grupos hidroxilo fenólicos que tiene lugar a un pH próximo a 10 (Atack y Heitner, 1979). A valores superiores a 13,5 se registra un aumento de la TTV respecto al valor correspondiente a la madera original, que se ha relacionado con la aparición de reacciones de condensación similares a las que tienen lugar en la cocción al sulfato (Gierer, 1985). Esto supone que el pH para una adecuada sulfonación se fije en valores próximos a 12 (Atack y Heitner, 1979; Olsson y Salmen, 1991). Se ha observado que los efectos de la temperatura y del pH son similares en maderas de especies frondosas y coníferas.

Con especies coníferas, Axelson y Simonson (1982, 1983) demostraron que la cantidad de sulfito sódico debe elegirse con cuidado, a fin de obtener elevadas resistencias a la tracción y un máximo coeficiente de difusión de luz para una buena opacidad y blancura. Si la concentración de éste es insuficiente o inexistente, como es el caso de la pasta TMP o RMP, no hay sulfonación de la lignina, por lo que la energía necesaria en el desfibrado es elevada y las fibras poco flexibles. Una cantidad excesiva conlleva una reducción del coeficiente de difusión y del índice de desgarro (Petit-Conil, 1995) y un aumento del consumo energético. La cantidad de hidróxido sódico aplicada es un parámetro determinante en la blancura final de las pastas y por tanto en el coeficiente de difusión de luz. Un aumento en el NaOH, reduce la blancura y la opacidad de las pastas.

En especies frondosas, la transferencia de los reactivos es mucho más lenta que en coníferas, debido a la diferente morfología de ambas. Las frondosas, por su baja permeabilidad, tienen impedida la transferencia de reactivos, sobre todo en medios ácidos o neutros. Es totalmente necesario un medio fuertemente alcalino para que tengan lugar las reacciones de hinchamiento y solvatación de las poliosas y se consigan aumentos en las propiedades físicas, aunque inferiores a las obtenidas con especies coníferas. Petit-Conil (1995) observó que con especies frondosas, el hidróxido sódico añadido reacciona en su totalidad, produciéndose un descenso brusco en el pH debido a las reacciones del sulfito sódico. Un exceso de álcali en el medio de reacción oscurece la pasta; esto supuso que las pastas obtenidas con especies frondosas no tuvieran características físicas comparables a las especies coníferas. Con el empleo de ditionito sódico, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, se obtienen pastas con mejores características mecánicas, debido a la mejor regulación del pH.

1.2.3. Nuevos Procesos de Fabricación de Pasta

Hasta los años 80, en su mayor parte, la producción industrial de pastas QTM y QRM se basaba en la utilización de maderas de coníferas (pino y picea esencialmente) y en el pretratamiento químico de las astillas de estas especies, con soluciones de sulfito sódico. Mediante el empleo de este reactivo químico, no recuperable, se generan efluentes sulfurados, que necesitan un tratamiento antes de su vertido. Los consumos energéticos empleados en estos procesos pueden llegar a superar los 3000 kWh/t de pasta, lo que supone que estas pastas no resulten competitivas en países con costes energéticos elevados. Hay que buscar, por tanto, procesos de obtención de pastas de alto rendimiento, con buenas propiedades mecánicas y ópticas y que tengan un consumo energético reducido, evitando, en lo posible, el uso de reactivos con azufre. El proceso debe ser aplicable tanto a especies frondosas como a coníferas y los reactivos que se empleen no deben causar un grave impacto ambiental.

Los métodos basados en el empleo de peróxido de hidrógeno en medio alcalino van en la dirección indicada. El proceso álcali peróxido de producción de pasta mecánica cumple con estos requisitos. Fue descrito por primera vez en una patente francesa (Société d'électrochimie, 1959), pero no fue presentado hasta 1989 por Bohn y Sferraza en el International Mechanical Pulping Conference. Desde entonces, un gran número de estudios se han llevado a cabo sobre las características de este proceso, comparándolo con el proceso convencional QTM y sus aplicaciones con distintas especies (Bohn, 1990; Sferraza y Bohn, 1990; Stevenson, 1990; Münster, 1990; Sferraza y col., 1991; Cort y Bohn, 1991; Sabourin y col., 1993; Petit-Conil, 1995; Heimburger, 1996; Münster, 1998; Pan y Leary, 1998; Xu y Sabourin 1999).

El proceso se basa en un tratamiento químico de las astillas, con disoluciones alcalinas, anterior al desfibrado. Puesto que el empleo de álcali produce un oscurecimiento de la pasta, se introduce peróxido de hidrógeno en el medio de reacción, que actúa, por un lado, como agente de blanqueo y por otro, como agente de pasteo modificando químicamente la lignina y reduciendo el gasto de energía en el desfibrado (Cort y Bohn, 1991).

El principal inconveniente de este proceso se encuentra en el uso del peróxido de hidrógeno. Este reactivo es poco estable en ciertas condiciones de pH y temperatura o en presencia de cationes metálicos. Autores como Reichert y col. (1944), Bambrick (1985), Brow

y Abbot (1995), entre otros, describen que la presencia de pequeñas trazas de iones metálicos, un aumento de la temperatura ($T^a > 80^\circ\text{C}$) o un pH fuera de un intervalo 10-11,5, aceleran la descomposición de este reactivo. Para evitar el contacto entre el metal y el peróxido de hidrógeno, se recurre a agentes quelantes encargados de secuestrar los cationes presentes en disolución, formándose quelatos cuya estructura anular envuelve a dichos iones, inhibiendo su efecto catalítico, eliminándose, después, mediante lavado (Berry y Nugent, 1989). El silicato sódico, otro agente estabilizante, mantiene el pH en el intervalo requerido. También es frecuente añadir trazas de MgSO_4 , que actúa como agente estabilizante durante el proceso de almacenamiento del licor de blanqueo.

Otro inconveniente del peróxido de hidrógeno es que es un reactivo más caro que otros agentes de blanqueo o pasteado, pero el coste extra podría asumirse si se obtienen ventajas derivadas de la menor carga contaminante, de la mayor blancura o del ahorro de energía. Por todo ello, el uso óptimo del peróxido de hidrógeno requiere de agentes estabilizantes y que la cantidad de álcali sea tal que mantenga el pH dentro del intervalo antes citado.

Los procesos de pasteado mecánico que incorporan peróxido de hidrógeno en medio alcalino se pueden agrupar de la siguiente forma: procesos APMP (Alkaline Peroxide Mechanical Pulping), procesos SCOTT, procesos ISP (InterStage Peroxide) y procesos Bivis. En todos ellos, las impregnaciones se llevan a cabo a temperaturas inferiores a 90°C .

Bohn y Sferraza (1989) describieron el proceso APMP como la impregnación de las astillas en dos etapas, mediante la secuencia de tratamiento descrita en la Figura 1.9.

En algunos países como Irán, China, Canadá y Brasil se han instalado las primeras fábricas de producción de pastas mecánicas por el proceso álcali peróxido que se ha aplicado fundamentalmente a especies frondosas como el chopo y, en algunos casos, con picea como especie conífera.

La descripción del proceso SCOTT, según Gentile y Wilder (1987) se asemeja en su concepción al proceso APMP. En él, las astillas sufren tratamientos mecánicos de compresión para mejorar la penetración y transferencia de los reactivos. Las principales diferencias residen en el número de etapas de tratamiento químico (3) y en la composición de las disoluciones de impregnación. Los diferentes tratamientos se realizan a temperaturas entre 15 y 90°C . La empresa Meadow Lake de la Sociedad MILLAR WESTERN implantó este proceso en 1990,

trabajando con álamo. De forma general, el proceso consiste en el esquema descrito en la Figura 1.10.:

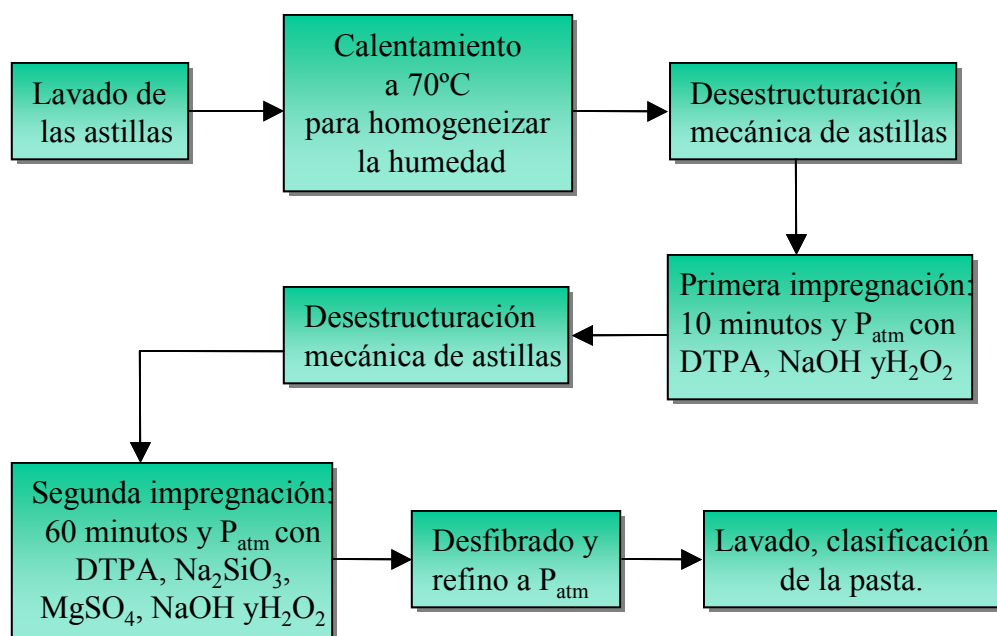


Figura 1.9: Secuencia de tratamiento para la obtención de pasta mecánica mediante el proceso APMP (Bohn y Sferraza, 1989).

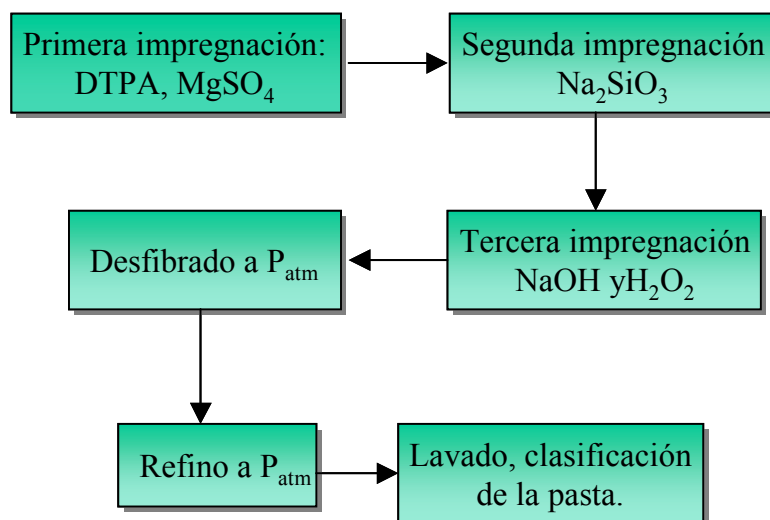


Figura 1.10: Secuencia de tratamiento para la obtención de pasta mecánica mediante el proceso SCOTT (Gentile y Wilder, 1987).

En la descripción del proceso ISP efectuada por Lowrie y Duncan (1989), se lleva a cabo un tratamiento químico de las astillas con una disolución de impregnación formada por H_2O_2 y NaOH sobre la pasta TMP desfibrada, es decir, entre la etapa de desfibrado y refinado del proceso. Es una mejora del proceso TMP, ya que el tratamiento químico se lleva a cabo sobre una mezcla de fibras y de haces de fibras sin separar.

Por último, el proceso BIVIS, descrito por Choudens y col. (1984) se basa en la utilización de la máquina BIVIS (Figura 1.11) para el tratamiento mecánico de las astillas. Las astillas son previamente lavadas y sufren el tratamiento químico y mecánico simultáneamente en la máquina Bivis. Seguidamente son desfibradas y refinadas, y la pasta obtenida depurada.



Figura 1.11: Máquina BIVIS para la impregnación de astillas en la fabricación de pasta mecánica..

Todos estos procesos son similares en cuanto al principio de tratamiento de las astillas. La variación se presenta principalmente en el número de etapas de impregnación y en las condiciones de las mismas. Ahrel (1980) patentó un sistema de impregnación en dos etapas, la primera etapa en un medio concentrado en carbonato o bicarbonato y la segunda en un medio concentrado en peróxido de hidrógeno. Aumentando la temperatura del tratamiento entre 50 y 80°C, se puede reducir el tiempo de impregnación, con un óptimo a 70°C, durante 20 minutos. Ahrel (1980) trabajó con abedul y álamo temblón, obteniendo pastas con buena capacidad de absorción de agua, adecuadas para uso en papel, por ejemplo, tisú.

El efecto del número de etapas en la impregnación ha sido una de las cuestiones más estudiadas de este proceso. Puri y col. (1981) estudiaron la posibilidad de producir pastas en una y en dos etapas trabajando con *Eucalyptus regnans* y con *Pinus radiata*. Cuando trabajaron en una etapa, todos los reactivos (NaOH, H₂O₂, y agentes estabilizantes de este último) fueron añadidos a la vez y la impregnación se realizó durante 2 horas a 70°C. Trabajando en dos etapas, la primera impregnación se realizó únicamente con NaOH, durante 24 horas y a temperatura ambiente. Añadieron después H₂O₂ y sus agentes estabilizantes, que mantuvieron a 70 °C durante periodos de tiempo que oscilaron entre 60 y 120 minutos. En ambos casos las propiedades mecánicas de las pastas fueron similares a las de las pastas TMP, pero con dos etapas de impregnación, la blancura de la pasta fue siempre entre un 2 y un 10% superior, alcanzándose valores de hasta 74% ISO en el caso de *E. regnans*.

Münster (1990) trabajó con especies frondosas (álamo) y coníferas (picea y pino banksiano) en dos etapas de impregnación, la primera concentrada en álcali y la segunda concentrada en peróxido, a 70°C y variando los porcentajes de NaOH entre 2-8% y de H₂O₂ entre un 1-5%. Pastas blancas requerían elevados porcentajes de peróxido de hidrógeno, mientras que pastas con buenas propiedades físicas, altos porcentajes de álcali. Aplicando un 4,6% de H₂O₂ y un 4,5% de NaOH al álamo, consiguió una blancura de 80% ISO y propiedades similares a las de una pasta QTM, por lo que se evitaban posteriores etapas de blanqueo. Con picea, aplicó un 4,1% de H₂O₂ y un 5,4% de NaOH, consiguiendo una blancura de 66% ISO y un ahorro energético del 30% respecto a una pasta QTM con iguales propiedades mecánicas. Trabajó igualmente con pino banksiano con 4,1% H₂O₂ y 3,3% NaOH, consiguiendo blancuras de 77% ISO con ganancia de 17% ISO y ahorros energéticos del 20% respecto a la pasta QTM blanqueada. Comprobó que un aumento en el porcentaje de NaOH provocaba un mayor ahorro energético. Con mezclas de las tres especies observó que las propiedades mecánicas se mejoraban con el aumento del porcentaje en las especies coníferas y la blancura con el contenido en especies frondosas.

Heimbürger y col. (1996) trabajaron con mezcla de astillas de especies coníferas (tsuga y abeto), y observaron que el tratamiento era más efectivo en dos etapas de impregnación que en una única etapa. Con un 2% de H₂O₂ la blancura de la pasta aumentó hasta 65% ISO, un 20% más que la blancura de la pasta TM y hasta 10% más que la pasta obtenida en una sola etapa de impregnación. En todos los casos, el tratamiento químico produjo una considerable

mejora de las propiedades mecánicas de las pastas, más acentuada en la impregnación en dos etapas. El consumo de energía es mayor en la pasta tratada químicamente, aunque la comparación se realiza a un grado de desgote constante de 100ml de Canadian Standard Frenes (en adelante CSF), en lugar de comparar a la misma densidad de la hoja.

Los trabajos que se acaban de citar muestran la conveniencia de utilizar dos etapas de impregnación, por lo que este procedimiento ha sido el modo más frecuente de actuar en la impregnación de astillas con álcali y peróxido de hidrógeno. No obstante, se han encontrado trabajos en los que el número de etapas se amplía a tres, como el de Gentile y col. (1991) que trabajaron con el proceso Scott. Utilizaron álamo temblón y *P.radiata* con porcentajes de NaOH del 5% y 3% y del 3% y 3,5% de H₂O₂, respectivamente. La primera etapa fue una impregnación con el agente quelante, seguida de una segunda etapa con una sal de magnesio y, por último, la impregnación con NaOH y H₂O₂. El resultado más destacado es la elevada blancura de las pastas, 80% ISO con el álamo y 78% ISO con pino radiata, aunque el consumo energético fue elevado (1500 kWh/t) para el bajo grado de desgote (CSF, 500 ml).

Sferraza y col. (1991) aplicaron el proceso álcali peróxido en tres etapas a una mezcla de especies frondosas y coníferas (álamo, arce, abedul, picea mariana y abeto balsámico). Estudiaron el efecto del porcentaje de las especies sobre la calidad de la pasta y demostraron la posibilidad de obtener pasta de calidad a partir de una determinada composición de especies (ID 6,5 mNm²/g). Los aumentos del porcentaje de maderas coníferas mejoraron la resistencia mecánica de la pasta, pero a costa de aumentar el consumo energético. Las propiedades mecánicas de la mezcla de pastas mejoraban sensiblemente las obtenidas por otros autores (Rosengren, 1986; Kokta y Zhan, 1987) que procesaron las tres especies frondosas por separado, con valores del ID en torno a 3,9 mN.m²/g. La efectividad del uso conjunto de especies frondosas ya había sido demostrada por Law y col. (1984).

El resto de trabajos consultados realizan la impregnación en dos etapas. Cort y Bohn (1991) utilizaron álamo temblón, con 3,8 % H₂O₂ y 4,5 % NaOH, consiguiendo blancuras de 80% ISO y ahorros energéticos del 35% respecto a una pasta QTM de similares propiedades mecánicas. Comprobaron que un aumento en el porcentaje de NaOH proporcionaba mayores ahorros de energía y la mejora de las propiedades mecánicas, aunque con merma de la

opacidad. Por otra parte, los aumentos en el porcentaje de H_2O_2 incrementaban la blancura de la pasta.

Petit-Conil (1995) trabajó con álamo temblón y picea, aplicando una primera etapa a $70^\circ C$ y una segunda a $80^\circ C$. El porcentaje de NaOH varió entre 2,5 y 5% y el de H_2O_2 se fijó en el 5%. Con el álamo obtuvo reducciones del 20% en el consumo energético al aumentar el porcentaje de NaOH del 2,5 al 5% (23% respecto a una pasta QTM) y una blancura máxima de 76% ISO. Con picea no se obtuvieron reducciones en los consumos energéticos al aumentar el contenido de álcali, pero sí reducciones del 16% respecto al de la pasta QTM. Las blancuras obtenidas en este caso estuvieron próximas a 60% ISO.

Xu y Sabourin (1999) trabajaron con *Eucalyptus saligna* y *Eucalyptus grandis*, produciendo pastas QTM y APMP. En el proceso APMP trabajaron en dos etapas a $45^\circ C$, variando los porcentajes de NaOH entre 4-7% y los de H_2O_2 entre un 2-4%. Con un 3,8% de H_2O_2 se consigue una blancura de 80% ISO. Mientras que el aumento del porcentaje de NaOH, desde 4,6 a 5,9 %, produce una gran caída en el consumo energético, que no es tan marcada cuando se sigue aumentando el álcali hasta el 6,8%, un porcentaje de 5,9% de NaOH consigue las mejores propiedades mecánicas de las pastas. El aumento en el ahorro energético a medida que aumenta la carga de NaOH es similar tanto en pastas QTM como en APMP, aunque más marcado en estas últimas.

Ese mismo año, Xu (1999) obtuvo blancuras cercanas a los 80% ISO en un trabajo en el que impregnó *Acacia mangium* (procedente de Malasia, Brasil e Indonesia) a $70^\circ C$, con porcentajes de NaOH entre 2,7 y 9,3 % y de H_2O_2 entre 2,1 y 8,3%. También trabajó con álamo temblón (procedente de Canadá y de Wisconsin) produciendo pastas RM, TM, QTM y APMP. En el proceso APMP, realizó impregnaciones en dos etapas, con porcentajes de NaOH entre 2,9 y 6,6 % y de H_2O_2 entre 2,1 y 4,6%. Se obtuvieron blancuras de 82% ISO superiores en 20 puntos a las blancuras de las pastas QTM. Con la madera de acacia encontró que las propiedades mecánicas de las pastas seguían las mismas tendencias que las que encontró con eucalipto (Xu y Sabourin, 1999) y con álamo temblón. Ni la zona de procedencia de la madera, ni el proceso de pasteado tenían efecto sobre el comportamiento de los índices que miden la resistencia mecánica.

Tras la impregnación química, las astillas pueden ser desfibradas a presión atmosférica o bajo presión. Puri y col. (1981) observaron que, al contrario que con las pastas QTM, en el proceso APMP, el desfibrado en un intervalo de temperatura entre 50 y 150°C, no afecta a las propiedades mecánicas de las pastas aunque, a medida que la temperatura aumenta, se produce un descenso en la blancura y en el consumo energético. Este último hecho fue anteriormente demostrado por Sakai y Kondo (1976) en un estudio de desfibrado del haya.

Ante el problema que plantea la pérdida de blancura en el desfibrado a alta temperatura, y para aprovechar el hecho de que los tratamientos presurizados son los que consiguen los mayores ahorros de energía, Sandstrom y col. (1981) propusieron, en una patente, introducir los reactivos de impregnación en el instante previo a la entrada al refino de las astillas. Al introducir todos los reactivos químicos directamente en el refino presurizado o instantes antes, se plantea el problema de que se produzcan deposiciones de compuestos de sílice que deterioran los discos del refino. Para evitar este inconveniente, Akerlund y Hook (1982) patentaron, un año después, la idea de realizar un pretratamiento de las astillas con una disolución de silicato sódico, como paso previo a la inyección directa del resto de los reactivos al refino presurizado.

Sin embargo, en las condiciones que se daban en el refino presurizado, con temperatura superior a 100°C y alcalinidad, la estabilidad del H₂O₂ es muy baja. Otra posible solución se encuentra en el trabajo de Tyrväinen y col. (1997), que aplicaron dos etapas de impregnación (primera concentrada en álcali y segunda en peróxido de hidrógeno a 90°C, durante 30 minutos) entre las etapas de desfibrado presurizado y refino a presión atmosférica, con el objeto de aumentar la blancura de la pasta sin renunciar al desfibrado a alta temperatura. Trabajaron con *Pinus banksiana* y picea, consiguiendo con el primero ahorros energéticos del 25% en el refinado respecto a una pasta TMP y blancuras de 62% ISO, pero las propiedades mecánicas no eran muy elevadas, como consecuencia de que las fibras se encontraban rotas por la acción mecánica de desfibrado de las astillas sin impregnación previa. La picea responde con mejores propiedades mecánicas y blancuras de 64%ISO.

Lanouette y col. (1997, 1998) hicieron un estudio comparativo, con pino banksiano, entre una pasta TMP y pastas obtenidas mediante diferentes tratamientos. Realizaron ensayos en una sola etapa (3% NaOH, 3,5% H₂O₂, 115°C, 5 minutos) y en dos etapas de impregnación

(primera etapa a 70°C, con 0,5% NaOH y 0,5% H₂O₂, seguida de otra a 115°C, con 2,5% NaOH y 3% H₂O₂). Realizaron también ensayos con inyección directa de los reactivos en el refino presurizado (3% NaOH y 3,5% H₂O₂) y por último intentaron optimizar el trabajo realizado por Tyrväinen y col. (1997) realizando una única etapa de impregnación intermedia (3% NaOH, 3,5% H₂O₂, 67°C, 50 minutos) entre el desfibrado presurizado y el refino atmosférico. La pasta obtenida mediante inyección directa de los reactivos se llevó a cabo sin silicato sódico ni sulfato magnésico, ya que Valade y col. (1995) demostraron que estos no eran necesarios en estos casos, debido al corto periodo de impregnación en el propio refino. La adición de 3,5% de H₂O₂ en dos etapas, presenta dos efectos positivos, la reducción del consumo energético en un 25% frente a la pasta TMP y un aumento en las propiedades físicas, pero las blancuras obtenidas son bajas (50% ISO), debido a la elevada temperatura de impregnación (115°C). Cuando la adición de H₂O₂ se hace directamente en el refino presurizado, el descenso en el consumo energético es similar, pero las propiedades mecánicas son muy bajas. Con una etapa de impregnación intermedia, no se consiguieron rebajar los consumos energéticos, aunque las blancuras estuvieron cercanas a los 70% ISO.

Por su parte, Choudens y Angelier (1987) simultanearon el tratamiento mecánico y químico de las astillas en la máquina Bivis, consiguiendo reducciones en el consumo energético del 30% respecto a las pastas QTM, y blancuras muy elevadas, cercanas a 85% ISO, pero las pastas obtenidas presentaban propiedades mecánicas inferiores a las obtenidas mediante procesos otros APMP.

Un resumen de los trabajos y resultados comentados se muestra en la Tabla 1.3. Las impregnaciones en dos etapas son las que proporcionan mejores propiedades mecánicas y ópticas, junto a los mayores ahorros energéticos. Un aumento en el porcentaje de H₂O₂ implica principalmente una ganancia en la blancura de la pasta, mientras que un aumento en NaOH va acompañado de una mejora en las propiedades físicas y de menores consumos energéticos, aunque concentraciones superiores al 6% de NaOH no son recomendables (Xu y Sabourin, 1999). En contrapartida, la mayor alcalinidad produce descensos considerables del rendimiento en pasta y de la opacidad. La impregnación a temperaturas elevadas o la inyección de reactivos al refino presurizado (temperaturas superiores a 100°C) también suponen mejoras en el consumo de energía y en las propiedades de la pasta, pero la inestabilidad del H₂O₂ a altas temperaturas es un serio inconveniente y se puede esperar una

considerable pérdida de blancura. La posibilidad de mejorar la estabilidad del peróxido de hidrógeno y aprovechar las posibles ventajas derivadas de trabajar a mayores temperaturas plantea la necesidad de encontrar agentes quelantes, distintos a los usados actualmente, que eviten la descomposición del H_2O_2 a las temperaturas a las que tiene lugar la impregnación de las astillas (superiores a $60^\circ C$).

Tabla 1.3: Resumen de resultados encontrados en la revisión bibliográfica sobre producción de pastas APMP.

	%NaOH	%H ₂ O ₂	T ^o (C)	Propiedades mecánicas	Blancura (% ISO)	Energía	Conclusiones
Puri y col., 1981 <i>E. regnans</i> (F) <i>P. radiata</i> (C)	<i>1 etapa de impregnación</i>			= TMP	-	-	<i>Se mejora la blancura al trabajar en dos etapas</i>
	-	-	70°				
	<i>2 etapas de impregnación</i>			= TMP	2-10%↑ que en 1 etapa (74% ISO)	-	
	-	-	70°				
Münster, 1990	<i>2 etapas de impregnación</i>						<i>Al ↑ [NaOH], ↑ el ahorro energético pero ↓ blancura</i>
<i>Álamo</i> (F)	4,5	4,6		= QTM	80%	-	
<i>Picea</i> (C)	5,4	4,1	70°	= QTM	60%	↓30% QTM	
<i>P. banksiano</i> (C)	3,3	4,1		= QTM	77%	↓20% QTM	
Heimbürger y col., 1996 <i>Tsuga</i> y <i>abeto</i> (C)	<i>1 etapa de impregnación</i>			+ TMP	-	↑ TMP	<i>En 2 etapas se mejoran las propiedades mecánicas y la blancura</i>
	-	2	-				
	<i>2 etapas de impregnación</i>			++TMP	↑20% TMP y 10% (1 etapa) 65% ISO	↑TMP	
	-	2	-				
Cort y Bohn, 1991 <i>Álamo temblón</i> (F)	<i>2 etapas de impregnación</i>			= QTM	80%	↓ 35% QTM	<i>Al ↑ [NaOH], ↑ el ahorro energético y ↓ opacidad. Al ↑ [H₂O₂], ↑ blancura</i>
	4,5	3,8	-				
Petit-Conil, 1995	<i>2 etapas de impregnación</i>						<i>Se consiguen mayores blancuras y ahorros energéticos con frondosas</i>
<i>Álamo temblón</i> (F)	5	5	70°	-	76%	↓23% QTM	
<i>Picea</i> (C)	5	5	70°	-	60%	↓16% QTM	

Tabla 1.3: continuación.

Xu y Sabourin, 1999 <i>E. saligna, E. grandis</i> (F)	2 etapas de impregnación						[NaOH] por encima de 6%, no disminuye el consumo energético.
6	3,8	45°	+QTM	80%	↓↓ QTM		
Xu, 1999 <i>Álamo temblón</i> (F)	2 etapas de impregnación						Al ↑ [NaOH], ↓ el consumo energético y ↑ las propiedades mecánicas
2,9-6,6	2,1-4,6	70°	-	82% (↑20 puntos QTM)	-		
Lanouette y col., 1997 <i>P. banksiano</i> (C)	1 etapa de impregnación						Blancuras ↓↓ por la alta <i>r</i> de operación. En 2 etapas se mejoran las prop. mecánicas y se reduce el consumo energético. Con la inyección directa, ↓ prop. mecánicas. Con 1 etapa intermedia, no se reduce el consumo energético.
	3	3,5	115°	-	70%	-	
	2 etapas de impregnación						
	3	3,5	115°	+TMP	50%	↓ 25% TMP	
Inyección directa en el refino						↓ 25% TMP	
3	3,5	-	-TMP	-			
1 etapa de impregnación entre desfibrado y refino						= TMP	
3	3,5	67°	-	70%			
Tyrväinen y col., 1997 <i>P. Banksiana</i> (C)	2 etapas de impregnación entre desfibrado y refino						↓ las propiedades mecánicas por el corte de las fibras en el desfibrado previo
-	-	90°	-TMP	62%	↓ 25% TMP		
Gentile y col, 1991 <i>Álamo temblón</i> (F) <i>P. radiata</i> (C)	3 etapas de impregnación						En 3 etapas los consumos energéticos son elevados.
	5	3	-	-	80%	↑ consumos	
3	3,5	-	-	78%	↑ consumos		

(F): especie frondosa

(C): especie conífera

1.3. OBJETO DEL TRABAJO

La principal característica de la producción de pasta mecánica o de alto rendimiento es el aprovechamiento de la materia prima, con sólo una pequeña pérdida de rendimiento. El consumo de pasta de papel en España ha aumentado en un 4,1% en el año 2001, situándose el aumento de consumo de pasta mecánica en un 26%, aunque corresponde a un aumento sobre una producción muy baja. El principal uso dado a este tipo de pastas es la producción de papeles prensa, impresión o escritura, que en buena medida se importan de otros mercados.

En España, donde el consumo de pasta mecánica es superior a su producción, se ha producido un aumento del 28,1% en la importación de este tipo de pastas durante el año 2001. A pesar de las claras ventajas de este tipo de pastas, el alto coste de la energía y la falta de materias primas de calidad, condicionan fuertemente su producción.

Para contribuir a cambiar esta situación, el presente trabajo propone buscar procesos eficaces de pasteado mecánico aplicables a las especies forestales españolas de uso papelerero, como son el *Eucalyptus globulus* y *Pinus radiata*, representantes, respectivamente, de una madera frondosa y una madera conífera. Para alcanzar este objetivo, el estudio se ha centrado en el proceso álcali-peróxido, uno de los más eficaces energéticamente, pero que incluye el uso de peróxido de hidrógeno, un reactivo caro y con problemas de estabilidad.

Para ello, los objetivos concretos que se plantean en este estudio son los siguientes:

1. Determinar las condiciones de estabilidad del peróxido de hidrógeno, uno de los reactivos empleados en este proceso, en el medio alcalino en el que transcurre la impregnación de la madera. De especial interés es determinar su estabilidad a altas temperaturas y diversas concentraciones de álcali, ya que en ciertas condiciones se favorece la producción de pastas de calidad.
2. Establecer las condiciones más adecuadas de pasteado para la aplicación de este proceso a las especies de uso papelerero: *Eucalyptus globulus* y *Pinus radiata*, las

más utilizadas por la industria nacional. Se buscarán aquellas condiciones que posibiliten la obtención de pastas resistentes, de alta blancura y con un bajo consumo energético.

3. Analizar los cambios químicos ocurridos en la lignina como consecuencia de las condiciones de impregnación y explicar las características de las pastas (resistencia, blancura y consumo energético) en función de dichos cambios.

2. ESTABILIDAD DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

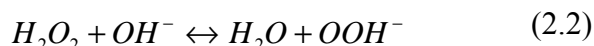
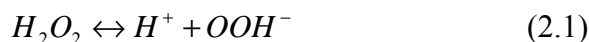
2.1 INTRODUCCION

A comienzos de los años 40 se empezó a introducir como nuevo agente de blanqueo peróxido de hidrógeno. Hoy en día juega un importante papel en los métodos de blanqueo libres de cloro ECF (elemental chlorine free) y TCF (total chlorine-free). Pero el uso del H_2O_2 en la industria pastera comprende, además del blanqueo de pasta, nuevos procesos de pasteado como el proceso al peróxido alcalino, variante de los procedimientos convencionales QTM, donde el Na_2SO_3 se sustituye por el H_2O_2 , que actúa, simultáneamente, como agente de blanqueo y como agente de pasteado. Con este tipo de procesos se obtienen pastas con elevadas blancuras, que llegan a 80% ISO, con propiedades mecánicas muy similares, e incluso superiores, a las obtenidas mediante los procesos QTM convencionales, y con consumos energéticos inferiores a los empleados en procesos al sulfito alcalino (Bohn y Sferraza, 1989). Todo esto, unido a la ausencia de compuestos de azufre en los reactivos de impregnación, hace que el uso del H_2O_2 como agente de pasteado haya cobrado gran importancia en la obtención de pastas de alto rendimiento, tanto con especies frondosas como coníferas.

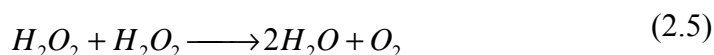
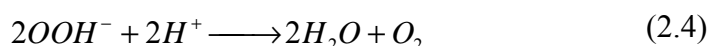
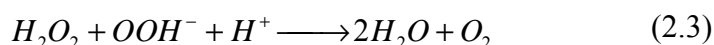
Este reactivo presenta como gran inconveniente su baja estabilidad. La velocidad de descomposición del H_2O_2 aumenta con el pH de la reacción y con la temperatura (Reichert y col., 1944). Desde el trabajo de Isbell y col. (1975), diversos autores pusieron de manifiesto que el H_2O_2 es muy sensible a la presencia de pequeñas trazas de iones metálicos, especialmente al Cu^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} y Fe^{+3} , presentes en los reactivos químicos y en las pastas, que catalizaban su descomposición.

Efecto del pH en la estabilidad del H_2O_2

El H_2O_2 es un ácido débil que se disocia según la reacción (2.1). En medio alcalino, medio en el que se desarrolla el proceso álcali-peróxido, se disocia según la reacción (2.2).



Bajo ciertas condiciones, el ión perhidroxilo, OOH^- , puede reaccionar con el H_2O_2 no disociado, o con él mismo, descomponiéndose en oxígeno gas, según las reacciones (2.3) y (2.4). Por otra parte, el H_2O_2 , en vez de disociarse, puede también descomponerse según la reacción (2.5).

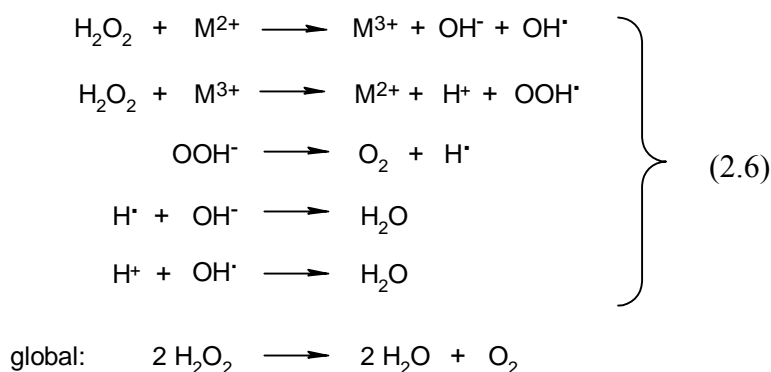


Las condiciones óptimas de actuación del H_2O_2 se basan en promover la reacción (2.2) limitando las reacciones (2.3) (2.4) y (2.5). Martín (1957) observó que para valores de pH menores de 10,5, menos de un 10% del H_2O_2 estaba presente como ión perhidroxilo y, por encima de este valor, se favorecía la reacción (2.2). Pero también observó que a medida que este valor aumentaba, se iba favoreciendo la reacción (2.5), por lo que un elevado medio alcalino, necesario para desarrollar la resistencia de las pastas, favorecía

globalmente la descomposición del H_2O_2 . Se fija, por tanto, un intervalo de pH, al comienzo de la reacción, entre 10 y 11,5 que asegure la efectividad y estabilidad del H_2O_2 .

La descomposición del H_2O_2 en medio alcalino está catalizada por la presencia de trazas de cationes metálicos como Mn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} y Fe^{+3} , presentes en el medio. Estos son insolubles y forman unos óxidos/hidróxidos coloidales que precipitan, catalizando las reacciones de descomposición del H_2O_2 mediante el mecanismo radicalico descrito en el esquema de reacciones (2.6) resultando la reacción global anteriormente descrita (2.5) (Isbell y col., 1975; Smith y McDonough, 1985). Este mecanismo no tiene en cuenta la especie metálica puesta en juego, lo que significaría que todos los metales catalizarían la descomposición del H_2O_2 de igual forma. Esto fue desmentido por Galbacs y Csanyi (1983) y por Smith y McDonough (1985) quienes hicieron un estudio detallado de la descomposición del H_2O_2 en presencia de Mn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} y Fe^{+3} , llegando a diferentes resultados. Mientras que Smith y McDonough vieron que la descomposición era de orden 1 cuando el ión presente en el medio era Mn^{+2} , Cu^{+2} o Fe^{+2} , Galbacs y Csanyi indicaron un orden de reacción cercano a 1 en el caso del ión Mn^{+2} y un orden de reacción 2 para el caso del Fe^{+3} y Cu^{+2} . Desde entonces se han seguido estudiando distintos ordenes de reacción para cada uno de estos iones.

Normalmente durante los procesos de pasteado mecánico, el pH sufre un descenso brusco debido a la formación de ácidos orgánicos, por lo que hay que introducir una base débil que actúe como tampón de forma que amortigüe el descenso de pH. Esta base débil es el silicato sódico. Este compuesto además de actuar de tampón en este tipo de procesos, tiene función estabilizadora evitando el contacto entre los cationes metálicos presentes en el medio y el H_2O_2 , mediante la formación de silicatos metálicos insolubles. Se emplea, normalmente, en forma líquida, conteniendo el equivalente a un 11,5% en peso de álcali, expresado como hidróxido sódico.



Además de este agente, es deseable la presencia de pequeñas cantidades de iones magnesio, en forma de sulfato magnésico (normalmente $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). El magnesio actúa como estabilizante durante el proceso de almacenamiento del licor de blanqueo, probablemente formando hidróxido de magnesio insoluble en el medio de reacción, que puede adsorber o coprecipitar los iones metálicos no deseados (Strunk, 1985). Trabajos realizados por Burton (1985) han demostrado que la adición de iones Mg^{+2} no es totalmente necesaria, debido a que, normalmente, el agua de planta empleada para el proceso ya presenta la dureza suficiente.

Efecto de la temperatura en la estabilidad del H_2O_2

La temperatura es otro factor decisivo en la descomposición del H_2O_2 , ya que un aumento de temperatura implica una mayor velocidad de actuación del agente de blanqueo, pero también mayor facilidad de descomposición del mismo. Por esto, los blanqueos de pastas no se suelen hacer a temperaturas por encima de $70\text{-}80^\circ \text{C}$. Pero en los procesos de pasteado, aumentos de la temperatura favorecen el desfibrado y producen pastas de mayor calidad. En el desfibrado de los procesos QTM, la temperatura supera los 100°C , lo que favorece la descomposición del H_2O_2 . Si el desfibrado se realizara a menor temperatura (presión atmosférica), la blancura de la pasta aumentaría, pero empeorarían sus resistencias mecánicas como consecuencia de un desfibrado de menor calidad. Por ello es necesario encontrar un modo de mejorar la estabilidad del H_2O_2 a temperaturas superiores a 80°C , a las que puedan obtenerse pastas de elevada blancura y con buenas propiedades mecánicas.

Efecto de iones metálicos

Los compuestos de iones metálicos como el Mn^{+2} , Fe^{+3} y el Cu^{+2} , catalizan la descomposición del H_2O_2 por medio de las reacciones expresadas en el esquema (2.6), teniendo el mismo efecto que algunas enzimas con grupos metálicos como la catalasa. Según Kumar y col. (1992), la capacidad catalítica de estos iones sigue la tendencia siguiente: $Mn^{+2} > Fe^{+3} > Cu^{+2}$, mientras que otros iones metálicos como Fe^{+2} , Al^{+3} y Ca^{+2} tienen un menor efecto en la descomposición catalítica del H_2O_2 aunque en grandes concentraciones pueden provocar reversión de color (Stromberg y Szopinski, 1994).

Estos metales no deseados se pueden encontrar en la madera, en las instalaciones de la industria y también en el agua. Como ejemplo, decir que la madera puede contener, con frecuencia, 100 ppm de manganeso, cantidad suficiente para producir la descomposición del H_2O_2 en un sistema de blanqueo.

Los procesos de control de estos iones metálicos incluyen técnicas para evitar el contacto entre el metal y el H_2O_2 . Esto se lleva a cabo mediante agentes quelantes, encargados de secuestrar los cationes presentes en disolución formando quelatos, cuya estructura anular envuelve a dichos iones inhibiendo su efecto catalítico y eliminándolos posteriormente mediante lavado (Berry y Nugent, 1989).

Existe una gran variedad de agentes quelantes, pero los más efectivos son los aminocarboxilatos, dentro de los que se encuentran el DTPA (ácido dietilen triamino pentaacético), agente quelante comúnmente usado industrialmente debido a su gran estabilidad en blanqueos oxidativos y a su afinidad por el Mn^{+2} (Van Lierop y col., 1994) y el EDTA (ácido etilen diamino tetraacético), que presenta una gran afinidad por el Fe^{+3} (Xu y col., 1994). Todos ellos aseguran una estabilidad del H_2O_2 hasta temperaturas de 60°C (Kadla y col., 1997), temperatura que, como se mencionó anteriormente, está muy por debajo de la temperatura de desfibrado de las astillas en el proceso mecánico.

Hoy en día se están empezando a evaluar otros agentes quelantes conteniendo fósforo, como es el PPA (ácido polifosforoso), el DTMPA (ácido dietilen triamino

pentametileno fosfónico), o el BL que es una mezcla del DQTMP (ácido diamino-ciclohexil-tetraquis-fosfónico) y HDTMP (ácido hexileno-diamino-tetraquisfosfónico), los cuales mantienen la estabilidad del H_2O_2 a temperaturas superiores a los $60^\circ C$ (Kadla y col., 1997; Xu y col., 1994). El DTMPA tiene un intervalo óptimo de pH de 7-11,5, lo que hace que sea uno de los quelantes más efectivos en el pasteado de pastas mediante procesos alcalinos (Prasakis y col., 1996). Dence y Omori (1986) sugieren que el uso del DTMPA puede evitar el empleo parcial o total de silicato sódico, eliminando así los problemas que este producto puede provocar, por deposición en las instalaciones.

2.1.1 Objetivo de este Estudio

El objetivo de esta parte del trabajo, el primero de los definidos en el capítulo anterior, es establecer las condiciones que permitan lograr un aprovechamiento óptimo del H_2O_2 en el pasteado y tratar de compaginar la obtención de pastas de alta blancura con elevadas resistencias mecánicas. Para ello es fundamental estabilizar el H_2O_2 a altas temperaturas y concentraciones de NaOH. Se va a estudiar, por tanto, la estabilidad del H_2O_2 a distintas temperaturas, distintas concentraciones de álcali, y en presencia o ausencia de silicato sódico. De especial interés es el papel que puede jugar el agente quelante; así los ensayos que se llevarán a cabo con aminocarboxilato, DTPA, y con fosfonato, DTMPA, permitirán establecer la posibilidad de mantener estabilizado el H_2O_2 a altas temperaturas, para poder emplear temperaturas cercanas a los $100^\circ C$ que mejoren el proceso de pasteado, como es el caso de la inyección directa del H_2O_2 en el refino presurizado.

Los estudios se van a realizar tanto en presencia como en ausencia de madera, para diferenciar así entre el porcentaje de H_2O_2 “adsorbido” por la madera y el desaparecido debido a la descomposición del mismo en el medio de reacción. Se estudiará así la influencia de este parámetro sobre la estabilidad del H_2O_2 .

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se han realizado dos tipos de ensayos, con y sin madera en el medio, todos ellos, excepto los realizados a 130°C, en erlenmeyers de 1 litro sumergidos en un baño de agua a la temperatura de operación. En los matraces se añaden 500 ml de disolución formada por NaOH, H₂O₂ y sus agentes estabilizantes: Na₂SiO₃ (3% s.m.s.) y el agente quelante: DTPA (0,5% s.m.s.) o DTMPA (0,2% s.m.s.), según los casos. Las temperaturas ensayadas han sido: 60, 75, 90 y 130°C. Los porcentajes de reactivos a emplear se eligieron basándose en los estudios de pastado. Los porcentajes de NaOH están comprendidos entre 4 y 6 % (s.m.s.) que equivalen a 6,0 y 8,6 g/l, respectivamente, y el porcentaje de H₂O₂ empleado en todos los ensayos ha sido 4% (6,0 g/l). En los casos en los que se ha introducido madera, la relación lejía / madera se ha fijado en 7 ml/g. En los casos en los que no se introdujo madera, los porcentajes de reactivos se refieren a la cantidad introducida en el ensayo equivalente, realizado con madera.

En los ensayos realizados a 130°C se ha empleado un reactor cerrado de acero inoxidable de 500 ml de capacidad, con 100 ml de disolución, introducido en un baño de aceite a dicha temperatura. Hay que mencionar que, debido a las especiales condiciones que impone la temperatura de reacción, el ensayo se ha realizado introduciendo primero los reactivos en el reactor y llevándolos después a la temperatura del ensayo, de modo que, cuando ésta se alcanza, parte de la reacción ya ha tenido lugar. Sin embargo, y a pesar de las deficiencias de este método, sirve para evaluar la estabilidad a temperaturas superiores a 100°C, y en particular para comparar la eficacia de los diferentes agentes estabilizantes.

La estabilidad del H₂O₂ se ha medido en tres medios diferentes, el medio A, quelado con DTPA y silicato sódico, medio B, quelado con DTMPA y silicato sódico y medio C, quelado con DTMPA y sin silicato sódico. La composición de esos tres medios y el valor de las variables se muestra en la Tabla 2.1. La madera utilizada para estos ensayos es de *E. globulus*. Cada 15 minutos se tomaron cantidades alícuotas de muestra de todos los ensayos, para determinar las concentraciones de NaOH y de H₂O₂ a lo largo del tiempo. La cuantificación de las mismas se llevó a cabo mediante valoración con una disolución de

ácido clorhídrico y por iodometría, respectivamente, valorando el yodo, con tiosulfato sódico, (valoraciones detalladas en capítulo 3, materiales y métodos).

Tabla 2.1: Condiciones de los ensayos de estabilidad del H₂O₂.

<i>Medio</i>	<i>Composición</i>	<i>Referencia</i>	<i>Condiciones</i>		
			<i>Temperatura (°C)</i>	<i>NaOH g/l (% s.m.s.)</i>	<i>Madera</i>
A	Quelante: DTPA H ₂ O ₂ : 4% (6 g/l) Na ₂ SiO ₃ : 3% (4,3 g/l)	A1	60	5,3 (3,7)	No
		A2	60	6,9 (4,9)	No
		A3	60	8,6 (6,0)	Si
		A4	75	6,1 (4,2)	No
		A5	75	9,3 (6,5)	No
		A6	75	9,2 (6,4)	Si
		A7	90	5,4 (3,8)	No
		A8	90	8,0 (5,6)	No
		A9	90	8,2 (5,7)	Si
B	Quelante:DTMPA H ₂ O ₂ :4% (6 g/l) Na ₂ SiO ₃ :3% (4,3 g/l)	B1	90	6,5 (4,6)	No
		B2	90	7,6 (5,3)	Si
		B3	90	5,7 (3,9)	Si
		B4	90	5,1 (3,5)	No
		B5	130	7,7 (5,4)	No
		B6	130	5,2 (3,6)	Si
		B7	130	6,6 (4,6)	No
C	Quelante: DTMPA H ₂ O ₂ :4% (6 g/l)	C1	90	6,6 (4,6)	No
		C2	90	7,1 (4,9)	Si
		C3	90	5,9 (4,1)	Si

2.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos, que incluyen las variaciones del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂, se muestran en las Tablas 2.2 a 2.20.

Tabla 2.2: Experimento A1. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 60°C, [NaOH]₀= 5,3g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	[NaOH] (g/l)	[H ₂ O ₂] (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,33	5,31	4,45	0
15	11,27	5,14	4,44	0
30	11,26	5,21	4,45	0
45	11,2	5,03	4,45	0
60	11,02	5,10	4,22	5

Tabla 2.3: Experimento A2. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 60°C, [NaOH]₀= 6,9g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,52	6,94	6,04	0
15	11,71	7,09	4,08	32
30	11,64	7,19	3,71	39
45	11,60	6,91	3,31	45
60	11,64	7,09	3,11	49

Tabla 2.4: Experimento A3. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 60°C, [NaOH]₀= 8,6g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,61	8,61	5,56	0
15	11,44	6,16	3,77	32
30	11,07	5,10	2,88	48
45	10,81	4,11	2,47	56
60	10,73	3,73	1,98	64

Tabla 2.5: Experimento A4. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 75°C, [NaOH]₀= 6,1g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,37	6,09	5,13	0
15	11,24	5,99	5,11	0
30	11,35	5,85	4,12	20
45	11,38	6,06	3,51	32
60	11,49	6,24	3,35	35

Tabla 2.6: Experimento A5. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 75°C, [NaOH]₀= 9,3g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,85	9,28	5,22	0
15	11,87	9,39	2,87	45
30	12,04	9,03	1,46	72
45	12,07	9,46	0,90	83
60	12,04	9,03	0,68	87

Tabla 2.7: Experimento A6. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 75°C, [NaOH]₀= 9,2g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,76	9,21	5,51	0
15	11,24	6,27	3,45	37
30	11,26	5,24	2,35	57
45	11,04	4,36	1,69	69
60	10,84	3,58	1,19	78

Tabla 2.8: Experimento A7. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 5,4g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,62	5,42	5,17	0
15	11,30	5,31	5,09	2
30	11,51	5,39	3,09	40
45	11,43	5,03	2,63	49
60	11,61	5,56	2,29	56

Tabla 2.9: Experimento A8. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 8,0g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	12,49	8,04	5,23	0
15	12,46	8,08	0,90	83
30	12,74	8,68	0,10	98
45	13,10	8,80	0,08	98
60	13,67	8,85	0,08	98

Tabla 2.10: Experimento A9. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTPA y Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 8,2g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,80	8,18	5,12	0
15	11,15	4,71	1,85	64
30	10,98	3,90	0,49	90
45	10,81	2,87	0,13	97
60	10,81	2,66	0,08	98

Tabla 2.11: Experimento B1. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA y Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 6,5g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,68	6,54	5,26	0
15	11,65	6,16	5,26	0
30	11,58	6,20	4,83	8
45	11,58	6,02	4,36	17
60	11,64	5,95	3,36	36

Tabla 2.12: Experimento B2. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA y Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 7,6g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,73	7,62	5,14	0
15	11,60	4,78	2,15	58
30	11,38	3,12	0,61	88
45	11,01	2,34	0,14	97
60	10,75	1,91	0,09	98

Tabla 2.13: Experimento B3. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA y Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 5,7g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,54	5,75	5,00	0
15	11,39	4,95	3,10	38
30	11,49	4,35	1,25	75
45	11,28	3,40	0,28	94
60	11,07	2,90	0,09	98

Tabla 2.14: Experimento B4. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA y Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 5,1g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,43	5,08	5,36	0
15	11,36	5,03	5,24	2
30	11,49	4,99	5,02	6
45	11,49	5,25	4,62	14
60	10,90	5,42	4,21	21

Tabla 2.15: Experimento B5. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA y Na₂SiO₃, 130°C, [NaOH]₀= 7,7g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	12,19	7,75	4,76	0
15	11,99	7,03	0,95	80
30	12,74	7,49	0,07	99
45	12,86	7,45	0,07	99
60	-	-	-	-

Tabla 2.16: Experimento B6. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA y Na₂SiO₃, 130°C, [NaOH]₀= 5,2g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,95	5,20	3,12	0
15	11,03	3,00	1,25	60
30	10,28	1,86	0,08	97
45	9,85	1,14	0,04	99
60	-	-	-	-

Tabla 2.17: Experimento B7. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA y Na₂SiO₃, 130°C, [NaOH]₀= 6,6g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H2O2} (%)
0	11,98	6,65	6,50	0
15	11,50	6,35	1,22	81
30	11,42	6,47	0,09	99
45	11,63	6,14	0,07	99
60	-	-	-	-

Tabla 2.18: Experimento C1. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA, sin Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 6,6g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, sin madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,84	6,66	5,16	0
15	11,76	6,66	5,08	2
30	11,81	6,51	4,51	13
45	11,78	6,48	3,70	28
60	11,90	6,38	2,28	56

Tabla 2.19: Experimento C2. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA, sin Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 7,1g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,46	7,07	4,97	0
15	11,71	4,39	1,08	78
30	11,39	2,62	0,05	99
45	11,11	2,05	0,02	100
60	10,86	1,80	0,03	100

Tabla 2.20: Experimento C2. Variación del pH y de las concentraciones de NaOH y H₂O₂ con el tiempo. Medio estabilizado con DTMPA, sin Na₂SiO₃, 90°C, [NaOH]₀= 5,9g/l, [H₂O₂]₀= 6g/l, con madera.

Tiempo (min.)	pH	NaOH (g/l)	H ₂ O ₂ (g/l)	X _{H₂O₂} (%)
0	11,71	5,88	4,57	0
15	11,74	3,93	0,99	78
30	11,42	2,27	0,08	98
45	11,18	1,84	0,05	99
60	10,85	1,34	0,05	99

Los resultados de las tablas incluyen la evolución con el tiempo de la concentración de hidróxido sódico: [NaOH] y de peróxido de hidrógeno: [H₂O₂], del pH y de la conversión de H₂O₂ en tanto por cien, designada como X_{H₂O₂} y calculada mediante la ecuación (2.7), donde el subíndice “o” representa el valor de la concentración en el instante inicial de la reacción. Esta conversión corresponde al H₂O₂ descompuesto en los ensayos realizados sin madera; mientras que en los ensayos realizados con madera se debe tanto al H₂O₂ descompuesto como al “adsorbido” por las astillas.

$$X_{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} \quad (2.7)$$

La serie A de experimentos se recoge en las Tablas 2.2 a 2.10, y tiene como objetivo, estudiar la estabilidad del H_2O_2 a diferentes temperaturas (60, 75 y 90°C) y a dos concentraciones de NaOH en un medio estabilizado con DTPA y silicato sódico. Los experimentos se llevaron a cabo en presencia y en ausencia de madera para diferenciar entre el H_2O_2 descompuesto en el medio de reacción y el “adsorbido” por las astillas.

La serie B de experimentos, recogidos en las Tablas 2.11 a 2.17, corresponden a un medio estabilizado con DTMPA y con silicato sódico y realizados a 90°C, la temperatura más alta empleada en la serie anterior, y a 130°C, ya que se espera que el DTMPA sea un estabilizante más eficaz que el DTPA a altas temperaturas. Con el mismo objetivo que en la serie A, los experimentos se realizaron con y sin presencia de madera.

La serie C de experimentos, recogidos en las Tablas 2.18 a 2.20, corresponden también a un medio estabilizado con DTMPA y están realizados a la temperatura de 90°C, si bien en este caso, no se ha introducido silicato sódico, con el fin de verificar la necesidad de su uso.

En todas las series de experimentos se observa que, cuando no se añade madera, la concentración de NaOH permanece estable a lo largo del tiempo. Por el contrario, la adición de astillas provoca un descenso pronunciado en su concentración causado por su “adsorción” sobre las astillas. La evolución de la concentración de H_2O_2 muestra un comportamiento diferente, con una reducción en su concentración, más o menos acusada dependiendo de factores como la temperatura, la concentración de NaOH y el tipo de estabilizantes.

2.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

2.4.1. Medio de Reacción Sin Madera

Se estudia el efecto de la alcalinidad del medio, de la temperatura y del tipo de estabilizante sobre la descomposición del peróxido de hidrógeno. Para diferenciar entre los efectos de descomposición propiamente dicho y de “adsorción”, el estudio se realiza sobre los experimentos en los que no se ha introducido madera en el medio.

2.4.1.1. Efecto del pH y la Temperatura

En los ensayos realizados a 60°C y empleando como agente quelante DTPA (Figura 2.1) se observa que, con una concentración de NaOH de 6,9 g/l (4,9%), el pH inicial de la disolución supera el valor de 11,5, lo que provoca la desaparición del H₂O₂ desde el comienzo de la reacción hasta alcanzar el 50% de conversión al cabo de 60 minutos. Por el contrario, cuando la concentración de NaOH es de 5,3 g/l (3,7%), los valores de pH permanecen dentro del intervalo óptimo, 10-11,5, lo que se refleja en una estabilidad del H₂O₂ de casi el 100%, al menos durante 60 minutos en estas condiciones.

Trabajando a 75°C, cuando la concentración de NaOH es de 9,28 g/l (6,5%), el pH de la disolución al comienzo de la reacción es muy elevado (11,85), y la conversión aumenta continuamente desde el principio hasta alcanzar el 87%, al cabo de 60 minutos. Cuando la concentración de NaOH es de 6,1 g/l (4,2%) y el pH de 11,37, por el contrario, el H₂O₂ permanece inalterado hasta pasados 15 minutos, y se mantiene “razonablemente” estable a los 60 minutos, con una conversión del 35%.

Cuando la temperatura de operación es de 90°C, con una concentración de NaOH de 5,4 g/l (3,8%), el H₂O₂ presenta una conversión del 40% después de 30 minutos, que llega hasta el 56% al cabo de 60 minutos. Con 8 g/l (5,6%) de NaOH, la conversión es del 83% transcurridos solamente 5 minutos desde el comienzo de la reacción, y del 98% al cabo de 60 minutos.

Comparando los resultados obtenidos con DTPA a las tres temperaturas de ensayo, y a distintas concentraciones de NaOH, se observa claramente que la estabilidad del H_2O_2 es menor a medida que aumenta la temperatura de operación (Figura 2.1). Este hecho, que confirma la baja estabilidad del DTPA a temperaturas superiores a los 60°C (Kadla y col., 1997), limita su uso en procesos álcali-peróxido, donde puede resultar favorable impregnar a temperaturas próximas a los 100°C .

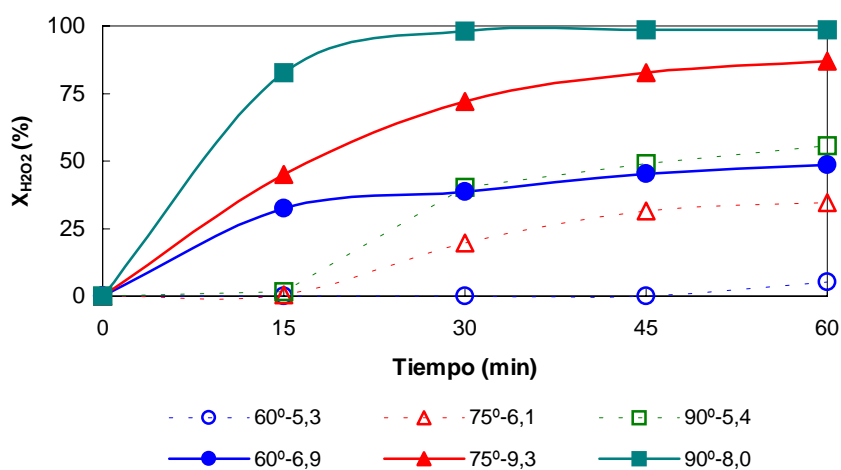


Figura 2.1: Estabilidad del H_2O_2 en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$) y de la cantidad de NaOH (g/l) en un medio estabilizado con DTPA.

Como se ha visto, la estabilidad del H_2O_2 es muy sensible a los cambios de alcalinidad del medio; la máxima tolerancia se puede encontrar en los ensayos con aproximadamente 4% de NaOH (pH inferior a 11,5 unidades). Cuando se sobrepasa ligeramente este valor ($\geq 5\%$ de NaOH), la descomposición del H_2O_2 se acelera considerablemente y se puede concluir que, cuando el pH de trabajo se encuentra dentro del intervalo óptimo (cercano al 4% de NaOH), el DTPA asegura la estabilidad del H_2O_2 .

durante, al menos 60 minutos a temperaturas de 60°C. No obstante, a temperaturas de 90°C, el H₂O₂ solo se mantiene estable durante 15 minutos.

Este hecho marca, en principio, la máxima cantidad de álcali que se puede añadir a la madera para desarrollar las propiedades mecánicas de la pasta, o bien el tiempo máximo de impregnación, para una determinada dosis de álcali. Si bien habrá que tener en cuenta, como se verá más adelante, el efecto de la presencia de la madera en el medio de reacción.

2.4.1.2. Efecto de los Distintos Quelantes

Dada la inestabilidad del H₂O₂ en un medio con DTPA a temperaturas superiores a 60°C, se han realizado ensayos en un medio estabilizado con DTMPA, partiendo de las condiciones más desfavorables de los ensayos con DTPA (90°C) (Figura 2.2). La descomposición del H₂O₂ se ve afectada por la concentración de NaOH de forma similar al caso del sistema con DTPA. Con una concentración de NaOH de 6,5 g/l se observa una conversión del H₂O₂ del 36%, mientras que con 5,1 g/l de NaOH, la conversión es del 21%, lo que muestra, de nuevo, que el pH del medio tiene un efecto decisivo sobre la estabilidad del H₂O₂, aunque menos acusado que cuando se emplea DTPA como quelante. Para ambas concentraciones de NaOH, el H₂O₂ permanece prácticamente inalterado hasta transcurridos 45 minutos desde el comienzo de la reacción, con conversiones del 17 y 14% para concentraciones de NaOH de 6,5 y 5,1 g/l respectivamente. Estos valores contrastan con las elevadas conversiones obtenidas con DTPA a esa temperatura, por lo que el DTMPA aporta una mejora considerable a la estabilidad del H₂O₂ a temperaturas de 90°C.

Cuando la temperatura se eleva a 130°C, la conversión del H₂O₂, al cabo de 15 minutos de reacción, es del 80% con cualquiera de los dos porcentajes de NaOH empleados y prácticamente completa (99%) al cabo de 60 minutos. De esto se deduce que a estas temperaturas, independientemente del pH, el DTMPA no asegura la estabilidad del H₂O₂. Sin embargo, y a falta de medidas a tiempos inferiores a 15 minutos, la estabilidad del H₂O₂ a 130°C puede resultar suficiente para permitir que actúe sobre las astillas si el reactivo se inyecta directamente en el refino y el resultado puede ser una pasta bien

desfibrada y blanqueada. Más aún, si se considera que, a causa del sistema experimental empleado, las conversiones a 130°C están sobre valoradas.

Se pone de manifiesto que, aunque hay un comportamiento similar entre el DTPA y el DTMPA con la temperatura y la concentración de NaOH, la mayor estabilidad del H₂O₂ con DTMPA y su menor dependencia con la concentración de NaOH recomiendan su uso para impregnar las astillas a temperaturas superiores a 60°C, lo que facilitará el pastado y mejorará la calidad de la pasta, en especial su grado de blancura.

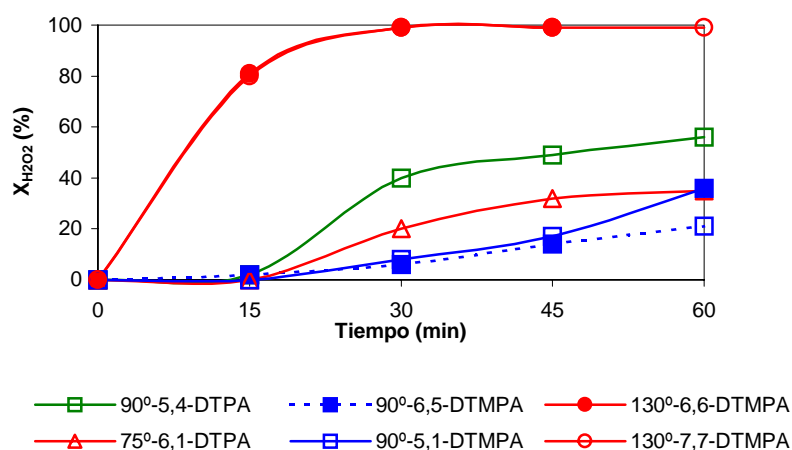


Figura 2.2: Estabilidad del H₂O₂ en función de la temperatura (°C), concentración de álcali (g/l) y del agente quelante.

2.4.1.3. Efecto del Silicato Sódico

Estabilizado el H₂O₂ a 90°C con el empleo de DTMPA como agente quelante, se ha verificado la necesidad del empleo de Na₂SiO₃ en el medio de reacción (Figura 2.3). Este aspecto del problema guarda relación con la posibilidad de deposiciones de silicato en las instalaciones de pastado, que habría que evitar en lo posible. La información suministrada

por los proveedores del DTMPA asegura la posibilidad de emplearlo sin el uso de Na_2SiO_3 .

En un medio sin Na_2SiO_3 , el H_2O_2 se mantiene parcialmente estable con una conversión del 56% después de una hora de reacción. En los ensayos con Na_2SiO_3 , la estabilidad aumenta y al cabo de 60 minutos la conversión es sólo del 36%. Sin embargo, durante los primeros 20 minutos, apenas se observan diferencias de estabilidad entre el medio con Na_2SiO_3 y sin él. Por lo tanto, la necesidad de añadir Na_2SiO_3 conjuntamente con el DTMPA, depende de la duración de la etapa de impregnación y será necesaria en los casos en que la reacción se vaya a prolongar durante más de 20-30 minutos, lo que dependerá, a su vez, de la rapidez con la que las astillas “adsorban” los reactivos. Por ello, en el caso de pasteado con inyección directa del H_2O_2 en el refino, no es necesario su uso, evitándose así problemas derivados de la formación de depósitos.

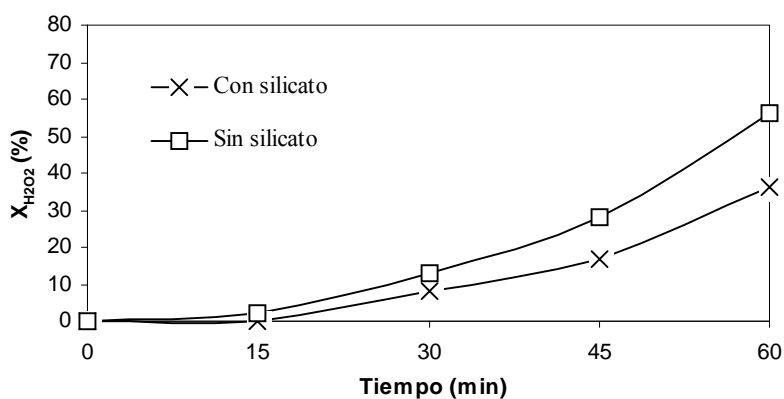


Figura 2.3: Efecto de la adición de Na_2SiO_3 en un medio estabilizado con DTMPA (90°C y 6,6 g/l de NaOH).

2.4.2. Medio de Reacción Con Madera

El efecto más destacado que produce la introducción de madera en el medio de reacción sobre la estabilidad del H_2O_2 es una reducción del pH del medio. Así, al introducir NaOH en cantidades superiores al 4% (5,7 g/l) y, al contrario que los ensayos realizados sin madera, el pH, a los 15 minutos de comenzar la reacción, se encuentra por debajo de 11,5. Este comportamiento es análogo en los medios con DTPA y DTMPA (Figuras 2.4 y 2.5). Esto es debido a que parte del NaOH es “adsorbido” por la madera quedando en disolución una cantidad tal que se mantiene el pH dentro del intervalo adecuado de trabajo. De esta manera podrán emplearse concentraciones de NaOH superiores al 4%, siempre y cuando se permita que las astillas “adsorban” el álcali en cantidad suficiente como para que la cantidad remanente de éste en el líquido no acelere la descomposición del H_2O_2 .

En los ensayos llevados a cabo con DTPA a 60°C (Figura 2.6), la desaparición del H_2O_2 es más rápida si hay astillas en el medio. Esto es debido a que esta desaparición se debe ahora, tanto a la descomposición como a la “adsorción” y reacción sobre la madera. La mayor alcalinidad del medio con madera no debe ser responsable de la mayor conversión ya que el pH en el ensayo (NaOH de 8,6 g/l con madera) está por debajo de 11,5 (ver Figura 2.4). Sin embargo, a mayores temperaturas (75 y 90°C) se observa el hecho contrario, es decir, la $X_{H_2O_2}$ es ahora menor en el medio con astillas. Este hecho no puede ser solo consecuencia de la “adsorción” de álcali por parte de las astillas, que provoca un descenso del pH en la fase líquida. Debe existir además un efecto combinado de la temperatura y la concentración de álcali sobre la estabilidad del peróxido de hidrógeno que explique las diferentes conversiones a las diferentes temperaturas. A altas temperaturas y concentraciones de NaOH, el efecto sobre la estabilidad del peróxido de hidrógeno aumenta, y entonces la reducción de álcali en el medio (por la “adsorción” sobre las astillas) es más efectiva que la misma reducción a menores temperaturas. Esto sugiere que un aumento en la temperatura favorece la descomposición del peróxido de hidrógeno en mayor medida que las reacciones de “adsorción” y reacción sobre las astillas.

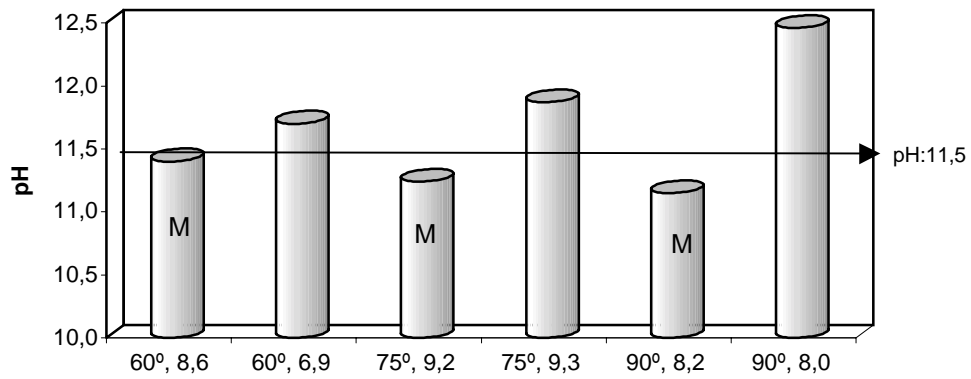


Figura 2.4: pH de distintos medios de impregnación, estabilizados con DTPA. Los ensayos con madera se indican con una M. Temperatura, °C, y concentración de álcali, g/l.

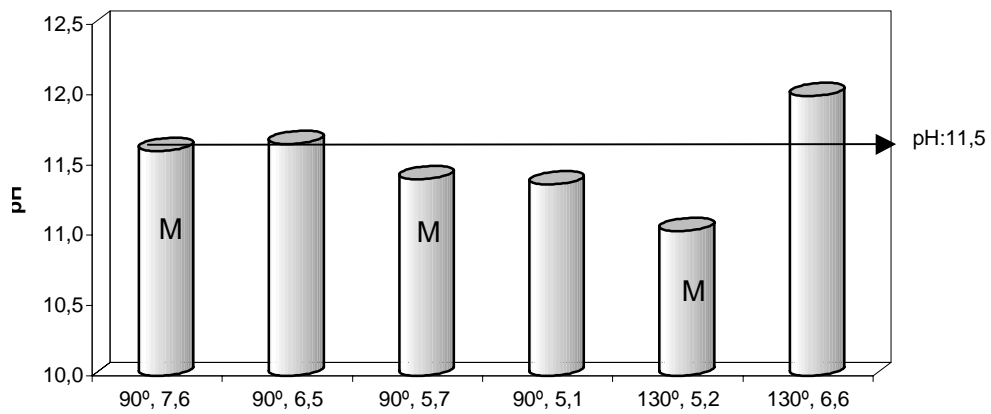


Figura 2.5: pH de distintos medios de impregnación, estabilizados con DTMPA. Los ensayos con madera se indican con una M. Temperatura, °C, y concentración de álcali, g/l.

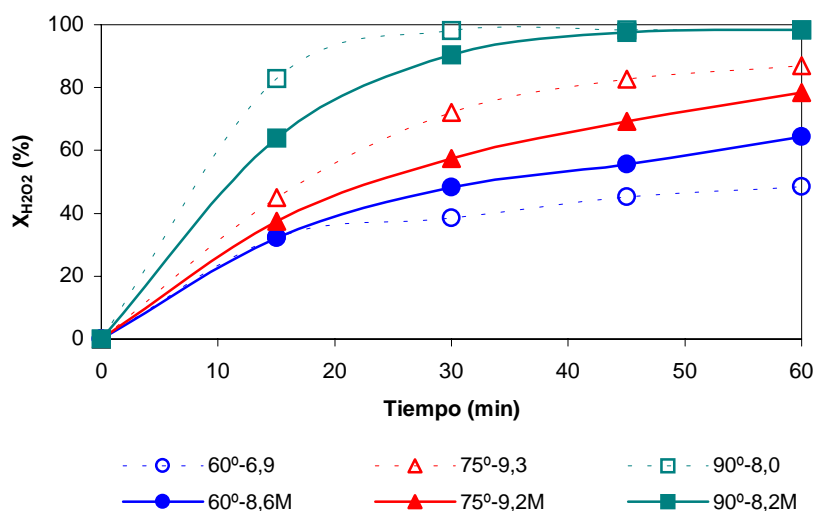


Figura 2.6: Efecto de la presencia de astillas en los distintos medios estabilizados con DTPA.

En los ensayos llevados a cabo con DTMPA a 90°C se observa, a diferencia del medio estabilizado con DTPA, una mayor conversión del H_2O_2 en el medio con madera (Figura 2.7). En estos casos, el DTMPA retrasa el efecto que produce la temperatura sobre la descomposición del H_2O_2 y hace que predomine el efecto de la “adsorción” y reacción del H_2O_2 sobre las astillas sobre su descomposición. Por el contrario, a 130°C la conversión es menor en el ensayo llevado a cabo con madera en el medio, aunque la rapidez con que se descompone el peróxido de hidrógeno hace que las conversiones se igualen a los 30 minutos, prácticamente al 100%, y deja de observarse diferencia alguna. La conversión de peróxido de hidrógeno en los medios estabilizados con DTPA y DTMPA parece responder de la misma forma a la adición de madera en el medio, con la diferencia de que la mayor estabilidad que proporciona el DTMPA hace que el efecto “estabilizante” de la madera se manifieste a mayores temperaturas (>90°C).

En la Figura 2.8, donde se muestran los ensayos realizados con madera a distintas temperaturas y con distintos quelantes, se observa de nuevo que la temperatura de operación afecta a la desaparición del H_2O_2 , como también lo hacía en los ensayos

realizados sin madera, aumentando la conversión del H_2O_2 a medida que aumenta la temperatura. Los menores valores de conversión del H_2O_2 se observan, como cabe esperar, en los ensayos realizados a $60^\circ C$ con DTPA, con un porcentaje de NaOH de 8,6 g/l, con una conversión del 48% al cabo de 30 minutos de reacción. En estas mismas condiciones, a medida que aumenta la temperatura, aumenta la conversión del H_2O_2 hasta el 57% al trabajar a $75^\circ C$ con DTPA y hasta el 75% al trabajar a $90^\circ C$ con DTMPA.

A $90^\circ C$, en el medio estabilizado con DTPA, se produce la desaparición del 90% del H_2O_2 al cabo de 30 minutos. Puesto que el pH no supera el valor crítico, esto puede ser debido, probablemente, a la inestabilidad del agente DTPA a esta temperatura, que se mantiene incluso cuando la madera ha retirado parte del álcali. La rápida descomposición encontrada en los ensayos a $130^\circ C$ y $90^\circ C$ (7,62g/l de NaOH) con DTMPA puede ser debida en el primer caso a la temperatura de operación y, en el segundo caso, a $90^\circ C$, al pH del medio que supera el valor crítico de 11,5 (Figura 2.5).

Cabe resaltar que en este caso se observa una menor conversión del H_2O_2 a $75^\circ C$ en medio estabilizado con DTPA que a $90^\circ C$ en medio estabilizado con DTMPA, al contrario de lo que pasaba cuando no se introducía madera en el medio. Esto puede ser debido a que las reacciones químicas del H_2O_2 con la madera se aceleren a $90^\circ C$. Si la “adsorción” y reacción son mucho más rápidas a $90^\circ C$ que a $75^\circ C$, esta diferencia puede ser suficiente para que el porcentaje de H_2O_2 que permanezca en el medio ($100 - X_{H_2O_2}$) sea mayor a $75^\circ C$, incluso si el H_2O_2 está estabilizado con un quelante mas eficaz, como es el DTMPA.

En cuanto a la necesidad de añadir Na_2SiO_3 en el medio de reacción cuando se introduce madera, la Figura 2.9 muestra los distintos ensayos, realizados a $90^\circ C$, en medio estabilizado con DTMPA con y sin silicato sódico. En el medio sin Na_2SiO_3 la conversión del H_2O_2 al cabo de 30 minutos, a cualquier porcentaje de NaOH, es del 99% frente al 75% observado en el medio con Na_2SiO_3 . En el medio sin Na_2SiO_3 , la conversión de H_2O_2 no muestra diferencias al variarse la cantidad de álcali, debido a que la mayor inestabilidad del H_2O_2 resta importancia a este factor. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de NaOH en el medio con Na_2SiO_3 , aumenta la conversión de H_2O_2 , tal y como ocurre en el caso de

los ensayos sin madera. Anteriormente se comprobó que el hecho de añadir silicato sódico al medio no era relevante durante los primeros veinte minutos de la reacción (ver Figura 2.3). No obstante, esto sólo ocurre en el medio sin madera, pues cuando está presente, el papel estabilizante del silicato sódico se pone de manifiesto incluso en los primeros minutos de la reacción.

Una estimación de la cantidad de reactivos “adsorbidos” por la madera se puede calcular como la diferencia entre las conversiones de los reactivos medidas en los ensayos sin madera y las correspondientes a los ensayos realizados con madera. La variación de la cantidad “adsorbida” de un reactivo con el tiempo proporciona una información muy valiosa sobre el tiempo necesario durante el que hay que mantener la impregnación, para lograr una adecuada “adsorción” de reactivos por la madera.

En la Figura 2.10 se muestran los porcentajes de reactivos “adsorbidos” en los ensayos realizados a 90°C en medios estabilizados con DTMPA y Na_2SiO_3 , para distintos porcentajes iniciales de NaOH. Se observa que, mientras que los porcentajes “adsorbidos” de álcali aumentan continuamente durante toda la reacción, el H_2O_2 se “adsorbe” progresivamente durante los primeros 30-40 minutos y a partir de ese momento, la cantidad “adsorbida” disminuye, tanto más cuanto mayor es la cantidad de álcali en el medio.

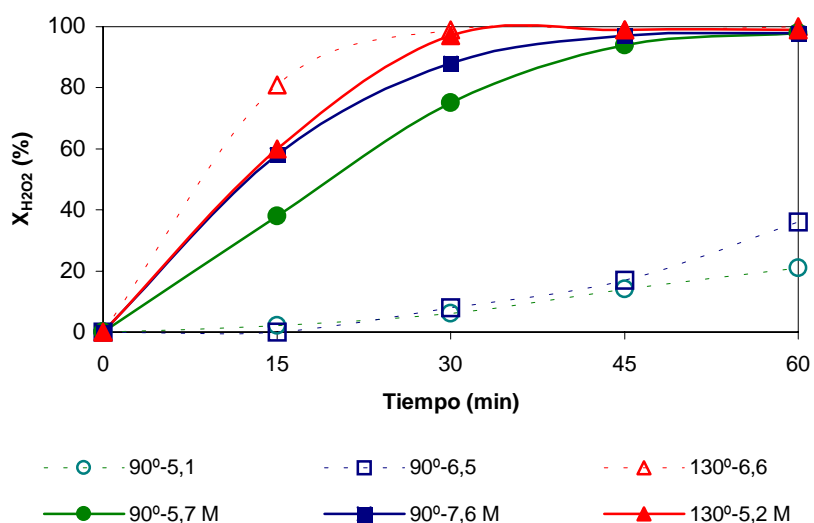


Figura 2.7: Efecto de la introducción de astillas en los distintos medios estabilizados con DTMPA.

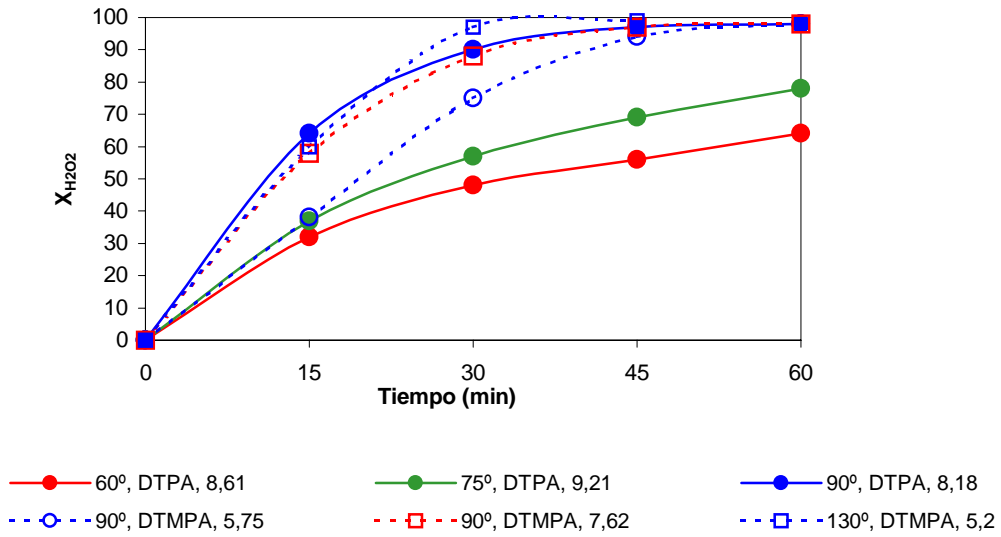


Figura 2.8: Estabilidad del H₂O₂ en presencia de madera de *E.globulus* con distintos agentes quelantes.

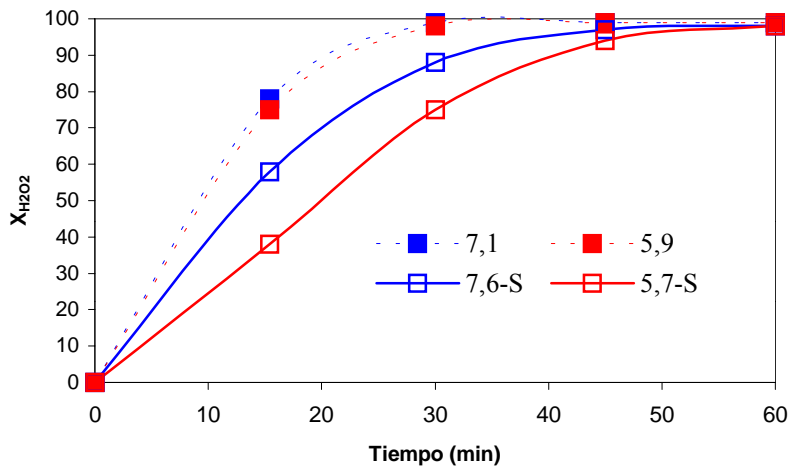


Figura 2.9: Efecto del silicato sódico en ensayos realizados con madera a 90°C en un medio estabilizado con DTMPA.

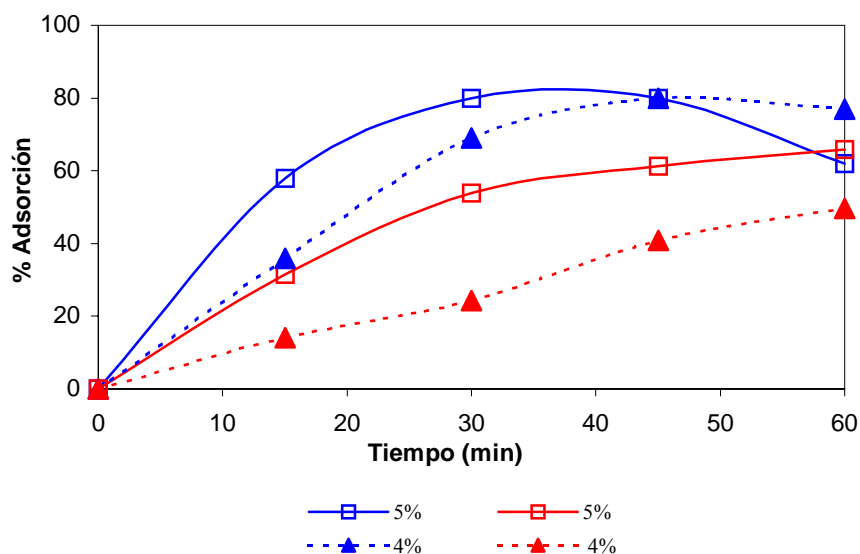


Figura 2.10: “Adsorción” de H₂O₂ (azul) y de NaOH (rojo) en medios estabilizados con DTMPA y Na₂SiO₃ a 90°C, y distintos porcentajes iniciales de NaOH (5%, cuadrado, 4%, triángulo).

Este efecto aparentemente anómalo, puesto que no se espera “desorción” del H₂O₂, se atribuye a que su desaparición se debe a dos fenómenos diferentes: la descomposición y la “adsorción” sobre la madera. Cuando se comparan los ensayos con madera y sin ella, a igual [NaOH] inicial, para calcular la cantidad de H₂O₂ “adsorbido”, se está asumiendo que los fenómenos de descomposición y “adsorción” son lineales y no hay, por tanto, influencia del uno sobre el otro. Sin embargo, la desaparición del H₂O₂ no se puede calcular como la suma de las dos contribuciones por separado, ya que la descomposición está influenciada por la cantidad de álcali en el medio y, por tanto, depende de la cantidad de NaOH “adsorbida” en cada instante.

Así, al estimar la cantidad “adsorbida” por las astillas, se resta, de la conversión del ensayo con madera, la correspondiente al ensayo sin ella, asumiendo que la cantidad de álcali no varía con el tiempo en ningún caso. Se omite así el efecto de “adsorción” del NaOH sobre la madera, que reduce el pH del medio y favorece la estabilización del peróxido de hidrógeno. Realmente, la cantidad de peróxido de hidrógeno que se descompone no es la misma en ambos experimentos (aunque lo sea la temperatura y la

concentración inicial de NaOH) sino que es menor en el ensayo con madera, que transcurre a menor pH. De esta manera, la conversión que se resta a la del ensayo con madera, y que solo se debe a la descomposición, es mayor que la real en esas condiciones (con madera) y el resultado es una infravaloración de la cantidad “adsorbida”.

En esta situación, y asumiendo la dificultad para conocer exactamente la cantidad de H₂O₂ “adsorbida” por la madera, se puede establecer que desde el comienzo de la reacción hay una “adsorción” creciente de ambos reactivos hasta que, transcurridos 45 minutos y “adsorbido” (al menos) el 80% del peróxido de hidrógeno, la cantidad “adsorbida” de éste parece estabilizarse. Pasado este tiempo, solo aumenta la “adsorción” del NaOH. Así pues y a la vista de las cantidades “adsorbidas”, parece razonable mantener la impregnación con H₂O₂ un máximo de 60 minutos. Resulta conveniente también prolongar la impregnación con NaOH mas allá de 60 minutos, ya que su “adsorción” por parte de la madera es más lenta y se prolonga más allá de la primera hora. Este diferente comportamiento apunta ya a la necesidad de realizar impregnaciones de las astillas en dos etapas, con cada reactivo por separado y distinta duración.

Como se ha visto hasta aquí, la estabilidad del H₂O₂ en el medio de reacción está fuertemente influenciada por el pH del medio, por la temperatura y por los estabilizantes. Esta dependencia va a condicionar el éxito de las impregnaciones de madera para producción de pasta, que se describen en el siguiente capítulo. Por lo tanto, convendrá tener en cuenta algunos de estos resultados en el momento de planificar las impregnaciones de las astillas.

Así, el quelante DTPA puede resultar adecuado para temperaturas de impregnación inferiores o iguales a 60°C. Si se supera esta temperatura, lo que sucede en procesos de obtención de pasta QTM, es necesario el empleo de un agente más eficaz como el DTMPA. El Na₂SiO₃ actúa como tampón regulando el pH del medio. La posibilidad, ya apuntada, de no usar este agente cuando se emplea DTMPA y evitar así la posible formación de depósitos, no parece aconsejable. En este trabajo se ha puesto de manifiesto que, cuando la impregnación se prolonga más allá de los 20-30 minutos, la presencia de

Na_2SiO_3 mejora la estabilidad del H_2O_2 . Por debajo de estos tiempos, se observaron escasas diferencias, aunque solo en los ensayos efectuados sin madera, ya que la adición de astillas (Figura 2.9) muestra claramente el efecto beneficioso del Na_2SiO_3 , incluso a tiempos cortos.

Cuando el pH no supera el valor de 11,5, se puede asegurar una buena estabilidad del H_2O_2 , aunque en presencia de madera, la cantidad de álcali puede ser tal que se rebase este pH ya que las astillas “adsorberán” parte del álcali y reducirán el pH hasta niveles más favorables para la estabilidad del H_2O_2 . Se plantea entonces la posibilidad de trabajar con porcentajes de NaOH superiores al 4%, que mantendrían el pH dentro del intervalo 10-11,5. Se tendrían así las ventajas que proporciona el álcali, hinchamiento y mayor flexibilidad de las fibras, sin que por ello la descomposición del H_2O_2 perjudicase la blancura.

También se ha visto que la “adsorción” del NaOH es más lenta que la observada para el H_2O_2 , lo que plantea la posibilidad de aumentar el tiempo de contacto entre las astillas y el NaOH para aumentar su “adsorción”. Como una impregnación prolongada con NaOH puede llevar al consumo total del H_2O_2 y, por tanto, al oscurecimiento de la pasta, parece razonable la impregnación en dos etapas, con NaOH y H_2O_2 por separado y con distintos tiempos de impregnación para cada uno de los reactivos. Se propone, por tanto, una primera etapa con NaOH, con porcentajes cercanos al 6%, que se puede prolongar más de 60 minutos y, una segunda etapa con H_2O_2 y DTMPA y Na_2SiO_3 , como estabilizantes, que podrá transcurrir a temperaturas cercanas a 90°C. Esta segunda etapa se mantendrá, como máximo, una hora, para evitar que el H_2O_2 llegue a agotarse completamente y se produzca reversión de la blancura por la alcalinidad del medio. En cualquier caso y como ya se ha visto, la “adsorción” de H_2O_2 no aumenta más allá de los 45 minutos.

3. PRODUCCIÓN DE PASTA DE ALTO RENDIMIENTO. PROCESO “APRMP”.

Dentro de los procesos de pasteado mecánico que incorporan H₂O₂ en medio alcalino, se plantea el proceso “APRM” (Alkali peroxide refining mechanical pulping) como una variante de estos procesos.

Como se comentó en la Introducción, procesos de este tipo llevan implicados una serie de inconvenientes como son la estabilidad del H₂O₂ en el medio de reacción y un elevado consumo de energía mecánica. Una vez establecidas las condiciones en las que el H₂O₂ se mantiene estable, el estudio de la impregnación química de las astillas se va a hacer sobre dos especies representativas de una madera frondosa y de una conífera.

Se ha elegido la especie de uso papelerero más usada en nuestro país, *Eucalyptus globulus*, como representante de la madera de frondosas. Presenta buenas propiedades papeleras a causa de su estructura porosa difusa, que contribuye a una impregnación homogénea con los reactivos químicos. Para elegir la madera conífera se ha realizado previamente un análisis químico de las especies *Pinus halepensis*, *Pinus sylvestris*, *Pinus pinaster*, *Pinus nigra* y *Pinus radiata*, para elegir la de menor contenido en extractos, ya

que este parámetro condiciona fuertemente la calidad final de la pasta. Los análisis químicos de todas las especies se recogen en la Tabla 3.1.

Basándose en los requisitos de calidad de las maderas para pastas de alto rendimiento, que exigen bajos contenidos en extractos, se escogió la especie *Pinus radiata*, por presentar los valores mas adecuados. Para realizar los ensayos de pastado se hizo aprovisionamiento de *P. radiata* de 20 años de edad, proveniente del País Vasco.

Tabla 3.1: Análisis químico de *Eucalyptus globulus* y de las distintas especies de pinos.

<i>Madera</i>	<i>Extractos diclorometano (%)</i>	<i>Solubilidad agua fría (%)</i>	<i>Solubilidad agua caliente (%)</i>	<i>Solubilidad en NaOH (%)</i>	<i>Contenido en lignina (%)</i>
<i>P. halepensis</i>	4,20	2,89	4,55	13,50	25,03
<i>P. sylvestris</i>	2,70	2,11	3,54	12,82	26,43
<i>P. pinaster</i>	1,79	2,93	5,28	17,55	25,59
<i>P. nigra</i>	1,66	1,18	1,47	12,59	26,27
<i>P. radiata</i>	0,63	0,97	1,59	13,86	26,89
<i>E. globulus</i>	0,22	1,36	2,33	10,18	19,50

3.1. OBJETIVO DE ESTE ESTUDIO

El objetivo de esta parte del trabajo es el obtener unas condiciones de impregnación química de las astillas que produzcan pastas de calidad con unos consumos de energía reducidos. Como criterios de calidad, en las pastas, se van a considerar sus resistencias mecánicas, su blancura y, por otra parte, la carga contaminante de los efluentes producidos.

En cualquiera de los casos, la comparación de estas propiedades se establecerá con las pastas QTM tradicionales, obtenidas por impregnación con NaOH y Na₂SO₃. La obtención de pastas de calidad quedará supeditada, en todo momento, a que el consumo de energía sea razonable.

Para conseguir estos objetivos, se ha planteado en primer lugar, un estudio sobre la especie *Eucalyptus globulus*, en el que se decidirá la conveniencia de impregnar en una o dos etapas. Una vez realizada esta elección, se procederá a buscar las condiciones de impregnación más adecuadas con ambas especies.

3.2 PRODUCCIÓN DE PASTAS “APRM” CON *Eucalyptus globulus*.

Para facilitar la difusión de los reactivos de impregnación a través de las fibras de la madera, se plantean dos tipos de pretratamientos de las astillas, tratamiento con vapor (5 minutos a 100°C), para desplazar el aire ocluido en ellas y dejar paso a los reactivos químicos, y tratamiento con desestructuración mecánica, mediante sistema de tornillo de compresión (MSD), con el objeto de abrir las fibras sin romperlas, facilitando la posterior impregnación química.

Una vez preparadas las astillas para la impregnación, ésta debe conducir al hinchamiento de las fibras de celulosa. De esta manera se mejora el comportamiento de las astillas durante la etapa de tratamiento mecánico en el desfibrador de discos y se reduce el consumo específico de energía. El hinchamiento de las fibras es más acusado en un medio alcalino con NaOH, que, paralelamente, produce un amarillamiento de las pastas. El H₂O₂ va a revertir esa tendencia, actuando como blanqueante a la vez que como agente de pasteado, modificando la estructura rígida de la lignina. Junto a él deben añadirse agentes estabilizantes como Na₂SiO₃ y un quelante de cationes metálicos, en este trabajo: DTPA y DTMPA.

Los porcentajes de NaOH empleados por otros autores, que han trabajado en el proceso APMP o SCOTT con especies frondosas, varían entre 2 y 8% (s.m.s.) para el

NaOH y entre el 1 y 5% (s.m.s.) para el H₂O₂. Cort y Bohn (1991) comprobaron que un aumento en el porcentaje de NaOH proporcionaba mayores ahorros energéticos y mejoras en las propiedades mecánicas, mientras que un aumento en los porcentajes de H₂O₂ aumentaba la blancura. Münster (1990) trabajó con álamo temblón variando el porcentaje de NaOH entre 2 y 8% (s.m.s.), Gentile y col. (1991) trabajaron con álamo temblón y *P.radiata*, con porcentajes de NaOH entre 3 y 5% (s.m.s.), Petit-Conil (1995) con álamo temblón y Picea, variando el NaOH entre 2,5 y 5% (s.m.s.) y Xu y Sabourin (1999) entre 2,9 y 6,6% (s.m.s.), con *E. saligna* y *E. grandis*. Estos últimos comprobaron con *E. saligna* que porcentajes de este reactivo por encima de 5,9% (s.m.s.) no producían descensos notables en el consumo energético.

A la hora de establecer los intervalos de concentraciones de NaOH y de H₂O₂ en los que trabajar, hay que considerar que, tal y como se vio en los estudios realizados sobre la estabilidad del H₂O₂, porcentajes elevados de NaOH (entre 5 y 6% s.m.s.) conducen a una rápida descomposición del H₂O₂, que no obstante se puede paliar si las astillas presentes en el medio adsorben parte del álcali y reducen el pH por debajo de 11,5. Por otra parte, Xu y Sabourin (1999) han constatado que porcentajes de NaOH superiores al 5,9% (s.m.s.) no suponen ya mejora en la calidad de la pasta. Por tanto, el intervalo de concentración de NaOH se ha fijado entre el 2 y el 6% (s.m.s.). Para el H₂O₂ se ha establecido entre el 2 y el 4% (s.m.s.), ya que cantidades superiores encarecen excesivamente el proceso y no producen un aumento adicional en la blancura.

Se debe plantear también cómo estabilizar el H₂O₂ antes de la impregnación. Hay discrepancias en cuanto a la necesidad de añadir o no Na₂SiO₃ junto con el agente quelante. Los suministradores de DTMPA mencionan que no es necesario el uso de Na₂SiO₃ y se ha podido comprobar que las diferencias en cuanto a estabilidad del H₂O₂ son pequeñas durante los primeros 20 a 30 minutos de la impregnación, pero sólo en un medio sin astillas (véase capítulo 2). La presencia de madera produce diferencias apreciables y la necesidad de añadir Na₂SiO₃ incluso en los primeros momentos. No obstante, la descomposición del H₂O₂ en un medio sin Na₂SiO₃ es mucho mayor cuando la impregnación se mantiene más de 30 minutos.

Se dispone también de los resultados del capítulo 2 en el que se hizo una estimación de la cantidad de reactivos adsorbida por la madera (Figura 2.10). Puede observarse el diferente comportamiento de los reactivos y que la mayor parte de la adsorción de H_2O_2 por la madera ocurre durante los primeros 45 minutos, mientras que la adsorción del álcali continúa aumentando durante la hora que se mantuvo el experimento. Se toma entonces la decisión de mantener la impregnación durante una hora y consecuentemente, añadir Na_2SiO_3 junto al agente quelante. El porcentaje de Na_2SiO_3 empleado en este tipo de procesos es del 3% (s.m.s.), según recomendaciones de los suministradores.

Un aumento en la temperatura de la impregnación mejora la transferencia de reactivos hacia los constituyentes de la madera y las reacciones del H_2O_2 con la lignina. Sin embargo, este aumento también acelera la velocidad de descomposición del H_2O_2 , cuya estabilidad, a una temperatura determinada, depende igualmente del agente quelante elegido. Se van a emplear por tanto dos agentes quelantes diferentes: el ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA), que es el aminocarboxilato más comúnmente usado en las impregnaciones realizadas a $60^\circ C$, y el ácido dietilen triamino pentametilén fosfónico (DTMPA), un ácido fosfónico proporcionado por la casa Buckmann Chemicals, que asegura la estabilidad del H_2O_2 a temperaturas superiores a $60^\circ C$ (Xu et al., 1994, Kadla y col., 1997, Villar y col., 2000). Los porcentajes empleados han sido de 0,5% (s.m.s.) (DTPA) y de 0,2% (s.m.s.) (DTMPA), según recomendaciones de los suministradores. Puesto que la adecuada elección del agente quelante permite trabajar a temperaturas cercanas a los $100^\circ C$, se ha elegido el intervalo de 70 a $90^\circ C$ para realizar las impregnaciones con DTMPA.

Otro aspecto a abordar es el número de etapas de que constará la impregnación. Se encuentran trabajos en los que las impregnaciones con álcali y peróxido de hidrógeno se realiza en una, dos y hasta tres etapas de impregnación. Como se vio en el capítulo 1, Puri y col. (1981), Münster (1990) y Heimbürger y col. (1996), entre otros, estudiaron la posibilidad de producir pastas en una y en dos etapas y observaron que el tratamiento era más efectivo en dos etapas de impregnación que en una única etapa. En todos los casos se produjo una considerable mejora de las propiedades mecánicas de las pastas, más

acentuada en la impregnación en dos etapas. Con dos etapas de impregnación, la blancura de la pasta fue siempre entre un 2 y un 10% superior a la blancura obtenida en las impregnaciones en una etapa. Gentile y col. (1991) trabajaron con tres etapas de impregnación con álamo temblón obteniendo como resultado destacado la blancura de la pasta, pero con un consumo energético muy elevado.

Si bien el NaOH es necesario para desarrollar las propiedades mecánicas de las pastas, trabajando en una etapa de impregnación con porcentajes de NaOH superiores al 5%, se desestabiliza el H₂O₂ (por el pH en el medio). Se plantea, por ello, la necesidad de ensayar diferentes concentraciones de reactivos para intentar conseguir pastas con buenas propiedades mecánicas y blancuras elevadas, sin descomposición del H₂O₂, trabajando en una etapa.

Otra posibilidad es impregnar en dos etapas, añadiéndose el H₂O₂ en un medio ligeramente alcalino. A la vista de los antecedentes, se considera que las impregnaciones en tres etapas no aportan ventajas suficientes como para prolongar hasta ese punto el proceso. Parece razonable también que la impregnación en dos etapas es la más eficaz y, en este caso, se plantea ahora la cuestión de cómo distribuir los reactivos entre la primera y segunda etapa de impregnación. Para ello hay que asegurar tanto como sea posible la estabilidad y la eficacia del H₂O₂.

Resulta obvio la necesidad de añadir el H₂O₂ en la segunda etapa, para aumentar la blancura de las astillas que pueden estar oscurecidas por la acción del álcali. Se comenzarán las impregnaciones en dos etapas con una primera concentrada en NaOH, para producir el hinchamiento de las fibras, pudiéndose prolongar el tiempo de impregnación hasta 24 horas, con el fin de asegurar la completa adsorción del reactivo por las astillas. Para evitar las reacciones de condensación de la lignina, esta etapa se llevará a cabo a temperatura ambiente, entre 20-23°C. La segunda etapa consistirá en una impregnación concentrada en H₂O₂, con NaOH en menor concentración, de forma que mantenga las fibras hinchadas sin provocar la descomposición del H₂O₂. Esta segunda etapa compensará el oscurecimiento de las astillas en la primera etapa de impregnación. Para favorecer la actuación del H₂O₂, la segunda etapa se llevará a cabo a 80°C y el tiempo de reacción será

de 60 minutos, como en las impregnaciones en una etapa, tiempo en el que se sabe que el H₂O₂ estará presente en el medio (véase capítulo 2).

Los resultados de ambos grupos de ensayos (en una y dos etapas) se contrastarán para decidir sobre el modo más favorable de impregnar.

3.2.1 Materiales y Métodos

3.2.1.1 Análisis Químico de Maderas

Las maderas se recibieron en forma de troncos descortezados que fueron astillados y tamizados a un tamaño industrial medio de 3 cm de longitud y 4 mm de espesor. Los troncos procedían de árboles de *E. globulus*, con una edad aproximada de 15 años, de Cantabria.

Las astillas, secadas a temperatura ambiente, fueron molidas y tamizadas, guardándose las fracciones comprendidas entre 0,24 y 0,40 mm para el análisis químico, que consistió en las siguientes determinaciones:

- Solubilidad en NaOH 1%: norma TAPPI T212 om-93
- Solubilidad en agua fría y en agua caliente: norma TAPPI T207 om-93
- Solubilidad en diclorometano: norma ISO 624:1974
- Contenido en lignina: norma TAPPI T222 om-88.

3.2.1.2 Producción de Pastas

Tratamiento con vapor y desestructuración de las astillas

Una parte de las astillas fue tratada con vapor a 100°C durante 5 minutos en un digestor de laboratorio. Otra parte se trató mecánicamente mediante el tornillo de

compresión, Modular Screw Device Pressafiner (MSD) (Figuras 3.1 y 3.2), desestructurándolas con una tasa de compresión, 4:1, volumen inicial / volumen final.

El MSD ha sido desarrollado por la casa ANDRITZ SPROUT-BAUER y tiene una capacidad de 40Kg/h. En él las astillas se alimentan sobre un tornillo de diámetro constante, pasando automáticamente a una zona de compresión donde el diámetro del tornillo aumenta progresivamente con el fin de comenzar la compresión de las astillas. Esta zona de compresión está formada por 6 “dedos” cuya penetración impide el avance de las astillas aumentando la compresión entre ellas y reduciendo la zona de salida. Estos “dedos” de regulación, permiten adaptar la tasa de compresión según sea la materia prima empleada. En esta parte las astillas se deforman y se desestructuran. El consumo energético en el MSD es de 80-100KWh/t, es decir del orden de un 8-10% del consumo de energía esperado para el proceso de pasteado.

Las astillas (500 g) una vez tratadas con vapor o desestructuradas, quedan preparadas para la impregnación química con los reactivos. Este tratamiento se ha realizado en una y en dos etapas, tal y como se describe a continuación.

Impregnación en una etapa.

Las astillas, tratadas con vapor o desestructuradas, junto con los reactivos de impregnación (NaOH, H₂O₂, Na₂SiO₃ y agente quelante) se introducen en bolsas de polietileno herméticamente cerradas, y éstas en un baño de agua durante 60 minutos. Las condiciones empleadas en las impregnaciones en una etapa han sido: NaOH 2-6% (s.m.s.), H₂O₂ 2-4% (s.m.s.), DTPA 0,5% (s.m.s.), DTMPA 0,2% (s.m.s.), Na₂SiO₃ 3% (s.m.s.) y temperatura 60-90°C. El hidromódulo empleado en todas las impregnaciones fue de 7L de lejía/Kg de madera. Pasado este tiempo, se sacaron del baño y se lavaron con agua para eliminar los restos de reactivos. La Tabla 3.2 recoge los valores de las variables en cada experimento.

La concentración de los reactivos químicos, NaOH y H₂O₂, se midió al comienzo y al final de cada etapa de impregnación. La determinación del H₂O₂ se llevó a cabo mediante iodometría, con tiosulfato sódico encargado de valorar el yodo resultante de la reacción del H₂O₂ con yoduro potásico añadido en exceso. Para ello se adicionan 2ml de la disolución resultante al finalizar cada etapa de impregnación, en 100 ml de agua destilada junto a 10-15 ml de H₂SO₄ al 25% y 5ml de KI (8g/l). Para catalizar la reacción se añaden 2-3 gotas de molibdato amónico. La mezcla se valora con Na₂S₂O₃ 0,1N empleando como indicador 10ml de disolución de almidón (2g/l). Para la determinación de la concentración residual de NaOH en la disolución final de impregnación, 5 ml de ésta se añaden a 100ml de agua destilada junto a 3-4 gotas de indicador de fenoftaleína. La mezcla resultante se valora con HCl 1N.

Se midió la demanda química de oxígeno (DQO) de los efluentes obtenidos al finalizar cada impregnación. El método empleado fue el del dicromato de potasio. Se llenan los tubos de digestión con 5ml de las disoluciones a analizar y en paralelo se lleva a cabo un blanco con agua destilada. Se añaden en cada tubo 2,5ml de disolución digestora, formada por 2,5g de K₂Cr₂O₇ 0,05N, 10g de Ag₂SO₄, 500ml H₂SO₄ concentrado y 500ml de H₃PO₄ concentrado, junto a 0,2g de HgSO₄ (acomplejante). Los tubos se cierran, se agitan para homogeneizar la mezcla y se colocan en placa calefactora a 165 ± 2°C durante 2 horas. Finalizado el tiempo de digestión, se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. Se añaden unas gotas de indicador de ferroína y el exceso de dicromato potásico, se valora con la sal de Mohr, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O 0,05N. Por diferencia, se determina la cantidad de dicromato potásico consumido en la oxidación química de la muestra.

Impregnación en dos etapas

Las astillas pretratadas, se impregnaron con NaOH al 6% (s.m.s.) durante 24 horas, a temperatura ambiente y en bolsas de polietileno herméticamente cerradas. El hidromódulo empleado fue siempre de 7L de disolución/ Kg de madera. Transcurrido este tiempo, las astillas se separan de la disolución alcalina y se dejan escurrir durante 10

minutos. Se prepara la disolución de la segunda impregnación con H₂O₂ 4% (s.m.s.), sus agentes estabilizantes (DTMPA 0,2% y Na₂SiO₃ 3% (s.m.s.)) y una concentración de NaOH igual a la cantidad de NaOH residual, hallada al final de la primera etapa de impregnación. El hidromódulo fue también de 7L de disolución/ Kg de madera. Las astillas y la disolución se llevan nuevamente a una bolsa de polietileno que se sumerge, durante 60 minutos, en un baño termostatzado a la temperatura de 80°C. Transcurrida la segunda etapa de impregnación, se extraen las astillas y se lavan con agua para eliminar los restos de reactivos químicos. Las concentraciones de NaOH y H₂O₂, al comienzo y final de cada etapa, se midieron mediante valoración con HCl y iodometría, respectivamente, como se ha descrito anteriormente para las impregnaciones en una etapa. De igual manera se midió la DQO en los efluentes obtenidos al finalizar cada una de las etapas. La Tabla 3.2 recoge los valores de las variables en cada experimento.

Desfibrado y refino

Cantidades de 500 gramos de astillas impregnadas y lavadas, se desfibran en un refinador de discos Sprout-Bauer modelo D2202 (Figura 3.3) con una separación entre discos que varía entre 13 y 15 divisiones, haciendo pasar un caudal de agua entre 120 y 140 l/h a una temperatura entre 70-90°C. A continuación, la pasta obtenida es refinada hasta grados de desgote próximos a 60°SR (100ml CSF) en el mismo refinador de discos, con una separación de éstos entre 4 y 6 divisiones y con un caudal de agua entre 50 y 70 l/h a la misma temperatura que durante el desfibrado. Las etapas de desfibrado y refino se llevan a cabo con discos del modelo C2976. Acoplado al refinador se encuentra un vatímetro de la casa SPHERE con el que se ha medido el consumo energético en cada una de las etapas de desfibrado y refino.



Figura 3.1: Aspecto de las astillas desestructuradas con MSD.



Figura 3.2: Vista del Modular Screw Device (MSD) Pressafiner.

3.2.1.3. Análisis de las Pastas

Características papeleras

Para estudiar como afectan las etapas de tratamiento químico y mecánico de las astillas en la calidad de las pastas, se han determinado las características tanto de las pastas como de los papeles obtenidos de cada una de ellas.

- Contenido en rechazos: una medida de la calidad del desfibrado en las pastas mecánicas la proporciona su contenido en rechazos. Estos se midieron en un tamiz Somerville, haciendo pasar 100g de pasta durante 50 minutos a través de una malla con ranuras de 150 micrómetros de anchura. El equipo empleado se muestra en la Figura 3.4.
- Observación de las fibras al microscopio: otra manera de ver la calidad del desfibrado es observar el estado en que quedan las fibras después del tratamiento mecánico. Para ello se ha llevado a cabo una observación de las mismas en microscopio óptico. Las fibras se tiñeron con el reactivo de Herzberg, o cloruro de zinc yodado de acuerdo a la norma UNE 57.021 parte 3. Las observaciones se llevaron a cabo en un microscopio óptico OLYMPUS, modelo VANOX AHMT3.
- Morfología de las fibras por análisis de imagen: los analizadores de imagen, Pulp Quality Monitor 1000 (PQM), Cyberflex y Morfi (Figuras 3.5, 3.6 y 3.7) basan su principio de medida en hacer pasar una suspensión de pasta que varía entre 30 mg/l y 2 g/l a través de una célula de cristal, iluminada por un rayo láser. Las fibras y haces de fibras pasan a través del rayo luminoso y son proyectadas sobre una cámara situada en el lado opuesto de la fuente luminosa, encargada de analizar las imágenes y determinar las siguientes propiedades de las fibras y haces de fibras: longitud media ponderada, longitud media aritmética, anchura media aritmética, flexibilidad absoluta y relativa en estado húmedo, grado de fibrilación, conformabilidad, puntos de retorcimiento, índice de curvatura medio, peso por metro de fibra, índice de superficie relativa unida, que

nos indica el potencial de uniones interfibrilares, longitud media, anchura media y proporción de haces de fibras por gramo de pasta.

- Determinación de las características ópticas y físico mecánicas: la determinación de las propiedades mecánicas y ópticas de las pastas, ha incluido los siguientes ensayos:
 - Blancura. Corresponde al factor de reflectancia difusa medido a una longitud de onda efectiva de 457nm. Se determinó de acuerdo a la norma ISO 2470:1977, en un reflectómetro Color Touch de Datacolor®.
 - Opacidad. Determinada sobre fondo blanco de acuerdo a la norma ISO 2471 (DIS), en un reflectómetro Color Touch Datacolor®.
 - Mano y espesor. Norma ISO 5270.
 - Resistencia a la tracción (longitud de rotura). La determinación de esta propiedad se ha llevado a cabo de acuerdo a la norma ISO 1924-2, según el método de aplicación de carga a velocidad constante, con un dinamómetro de tracción Adamel L’homargy®.
 - Resistencia al estallido (índice de estallido). La determinación se realizó de acuerdo a la norma ISO/DIS 2-759, con un equipo para papel tipo Müllen.
 - Resistencia al desgarro (índice de desgarro). Se ha determinado de acuerdo a la norma ISO 1974:1990, empleando un equipo para papel tipo Elmerdorff.

- Preparación de hojas de laboratorio para ensayo: a partir de las pastas obtenidas, se prepararon hojas de laboratorio en un formador de hojas Rapid-Köthen, siguiendo las especificaciones establecidas en la Norma ISO 5269-2:1980. El gramaje nominal de trabajo de las hojas de laboratorio obtenidas fue de 75 ± 2 g/m². El equipo empleado se muestra en la Figura 3.8.



Figura 3.3: Refinador de discos Sprout-Bauer.



Figura 3.4: Equipo Somerville para la determinación del porcentaje de rechazos.



Figura 3.5: Analizador de fibras PQM



Figura 3.6: Analizador de fibras Cyberflex



Figura 3.7: Analizador de fibras Morfi.



Figura 3.8.: Equipo formador de hojas de ensayo, Rapid-Köthen .

3.2.2. Resultados Experimentales y Discusión.

En el apéndice A se presentan las medidas de las propiedades mecánicas y ópticas de cada una de las pastas de *Eucalyptus globulus*, junto a los consumos energéticos. Los resultados medios se muestran, en este mismo capítulo, en las Tablas 3.3 y 3.4. Las características obtenidas en los analizadores de imágenes PQM, Cyberflex y Morphy, se muestran en la Tabla 3.5.

3.2.2.1 Impregnación en Una Etapa.

Efecto de la concentración de NaOH.

La comparación de las propiedades mecánicas de las pastas obtenidas con diferentes cantidades de NaOH, pone de manifiesto un aumento de las propiedades mecánicas a medida que se aumenta la concentración de NaOH. La Figura 3.9 recoge los resultados de las pastas 1E, 2E y 3E, refinadas hasta grados de desgote similares, donde se varía la concentración de álcali entre 2 y 6% (s.m.s.), con 2% (s.m.s.) de H₂O₂, en un medio estabilizado con DTPA y a 60°C. En dicha Figura se puede apreciar claramente un aumento de la resistencia a la tracción a medida que se incrementa la concentración de NaOH, corroborando las observaciones de otros autores (Kutney y Evans, 1985; Allison y Graham, 1990; Colodette y Fairbank, 1990).

Este efecto se ha explicado por la adsorción de iones OH⁻ por parte de la celulosa, que producen la hidratación de la pared celular, y con ello un hinchamiento de las fibras. Esto facilita el desfibrado de las astillas, resultando fibras enteras, poco dañadas y que conservan las propiedades mecánicas. El aumento de la longitud de rotura se estabiliza con un 4% (s.m.s.) de NaOH. Xu y Sabourin (1999) observaron estas mismas tendencias a partir de un porcentaje de NaOH del 6% (s.m.s.).

Tabla 3.2: Condiciones de impregnación para el *Eucalyptus globulus*.

<i>Ref.</i>	<i>1E</i>	<i>2E</i>	<i>3E</i>	<i>4E</i>	<i>5E</i>	<i>6E</i>	<i>7E</i>	<i>8E</i>	<i>9E</i>	<i>10E</i>	<i>11E</i>	<i>12E</i>	<i>13E</i>	<i>14E</i>	<i>15E</i>
Primera etapa de impregnación															
Tratamiento con vapor	Si	Si	Si	No	No	No	No	No	Si	Si	Si	Si	No	No	No
MSD	No	No	No	Si	Si	Si	Si	Si	No	No	No	No	Si	Si	Si
NaOH, %	2,0	4,0	6,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	...
H ₂ O ₂ , %	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
DTPA, %	0,5	0,5	0,5
DTMPA, %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	...
Na ₂ SiO ₃ , %	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	...
T ^a , °C	60	60	60	70	80	80	90	90	90	25	25	25	25	25	...
Tiempo, h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	24	24	24	24	24	...
Segunda etapa de impregnación															
NaOH, %	1,5	1,4	2,3	2,3	...
H ₂ O ₂ , %	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	...
DTPMA, %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	...
Na ₂ SiO ₃ , %	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	...
T ^a , °C	80	80	80	80	80	...
Tiempo, h	1	1	1	1	1	...

% referidos a peso de madera seca (s.m.s.).

Tabla 3.3: Características del proceso “APRM” con madera de *Eucalyptus globulus*

<i>Ref.</i>	<i>pH inicial</i>	<i>Consumo NaOH, %</i>	<i>Consumo H₂O₂, %</i>	<i>°SR</i>	<i>Consumo Energético, KWh/t</i>	<i>Rechazos %</i>	<i>Rendimiento útil, %</i>	<i>DQO, 1^{era} etapa/2^a etapa, KgO₂/T</i>
1E	11,39	66,31	67,79	63,5	...	0,64	91,11	...
2E	11,80	72,27	93,46	64,3	...	0,89	89,57	15,16
3E	11,87	78,27	93,96	63,3	...	0,67	87,22	45,12
4E	11,37	71,57	92,18	65,0	1872	0,28	89,69	...
5E	11,65	66,04	96,02	66,0	1438	0,17	87,73	...
6E	11,65	66,04	96,02	74,0	1900	0,67	86,03	...
7E	11,40	87,40	99,50	58,0	1699	0,35	86,05	...
8E	11,40	87,40	99,50	72,0	1647	0,50	83,95	...
9E	11,37	78,88	99,27	57,5	...	0,75	88,08	34,22
10E	11,86	91,36	93,10	52,1	...	0,60	87,98	106,22/226,06
11E	11,96	89,76	85,07	106,22/89,88
12E	11,98	89,11	75,76	63,4	51,75/57,2
13E	11,28	91,89	93,31	65,0	797	0,45	89,52	...
14E	11,28	91,89	93,31	67,0	1281	0,34	88,33	...
15E	61,0	2161	0,07	91,75	...

Tabla 3.4: Propiedades de las pastas de *Eucalyptus globulus*

Ref.	Mano, cm³/g	L.R., m	Alargamiento, %	I.D., mN.m²/g	I.E., KPa.m²/g	Blancura, %ISO	Opacidad, %
1E	3,8	760	0,7	0,7	...	60,5	95,3
2E	4,0	1490	0,9	0,6	...	55,8	95,7
3E	3,8	1520	1,0	50,0	97,6
4E	2,4	2670	1,3	2,8	0,7	61,0	97,6
5E	2,3	2730	1,4	2,8	1,1	59,2	97,7
6E	2,2	3170	1,6	2,9	1,3	58,8	98,3
7E	2,2	2510	1,5	2,7	1,0	57,8	97,6
8E	2,3	2700	1,5	2,4	1,1	57,1	98,5
9E	4,2	1530	0,8	3,0	0,2	49,6	96,5
10E	3,1	3520	1,2	4,9	0,7	54,0	95,1
11E	65,1	...
12E	67,7	...
13E	1,7	5080	2,7	4,9	2,3	62,8	94,3
14E	1,7	4690	2,4	5,3	2,5	63,2	93,8
15E	2,6	1810	1,1	2,5	0,7	49,5	99,4

Tabla 3.5: Propiedades estructurales de las fibras de las pastas de *Eucalyptus globulus*.

Ref.	Longitud media, mm	Índice de curvatura medio, %	Distribución de las fibras por su longitud en mm, (%)					Haces de fibras, %
			0,00-0,20	0,20-0,50	0,50-1,0	1,0-3,0	3,0-7,0	
1E
2E
3E
4E	0,86	16,3	10,4	22,3	37,6	26,4	3,3	0,74
5E	0,88	15,2	9,8	21,6	37,8	27,7	3,0	0,75
6E	0,87	17,4	10,0	23,1	38,0	24,7	4,2	0,47
7E	0,93	14,1	8,8	18,7	37,6	32,0	2,8	0,60
8E	0,84	18,0	10,9	24,5	37,8	22,8	3,9	0,45
9E
10E
11E
12E
13E	1,02	14,2	7,5	15,8	36,3	36,6	3,6	0,42
14E	0,97	16,2	8,6	17,4	36,5	33,2	4,2	0,33
15E	0,88	13,6	9,7	20,2	37,7	29,6	2,7	1,06

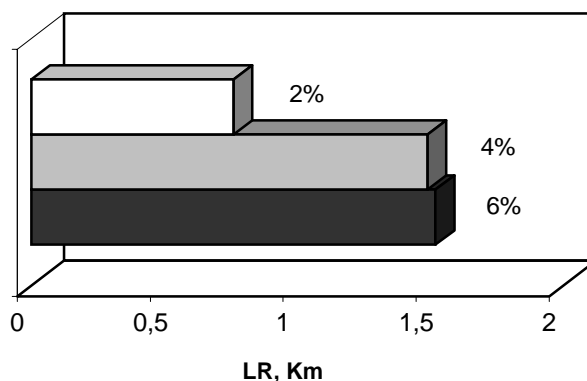


Figura 3.9: Efecto de la concentración de NaOH sobre la resistencia a la tracción.

Contrario al aumento de la resistencia a la tracción, un incremento en la concentración de NaOH supone una merma en la blancura (Figura 3.10) debido a la formación de grupos cromóforos en la lignina promovidos por las altas concentraciones de álcali. Pero, como se ha visto en el capítulo 2, el H_2O_2 necesita una determinada alcalinidad en el medio de reacción para garantizar su eficacia y su estabilidad. Cuando el pH sobrepasa el intervalo de valores de 10 a 11,5, se produce una rápida descomposición del mismo con una consiguiente merma en la blancura (Figura 3.11). Así pues, ya sea directa o indirectamente, promoviendo la descomposición del H_2O_2 , la concentración de NaOH afecta en gran medida a la blancura final de la pasta.

Si se observan los consumos de reactivos en los tres ensayos (Figura 3.12), cuando la concentración inicial de álcali es de un 2% (s.m.s.), se consume sólo un 67,8% de H_2O_2 , frente al 94% consumido cuando se incrementa el porcentaje de NaOH hasta el 6%. Esto es debido al aumento que se produce en el pH del medio, por encima de 11,5, lo que, como se ha visto anteriormente, favorece la descomposición del H_2O_2 .

Al aumentar el porcentaje de NaOH hasta el 6%, se produce una pequeña caída en el rendimiento útil de las pastas, sin apenas diferencias en los rechazos, a causa del efecto de hidrólisis alcalina que produce este reactivo. Esto se refleja también en los valores de

DQO que aumentan con el porcentaje de NaOH aplicado, como, por otra parte, era de esperar.

Para evitar los efectos de merma en la blancura, sin tener, con ello, una gran pérdida de propiedades mecánicas, el resto de las impregnaciones en una etapa se llevarán a cabo con un porcentaje intermedio de NaOH del 4% (s.m.s.).

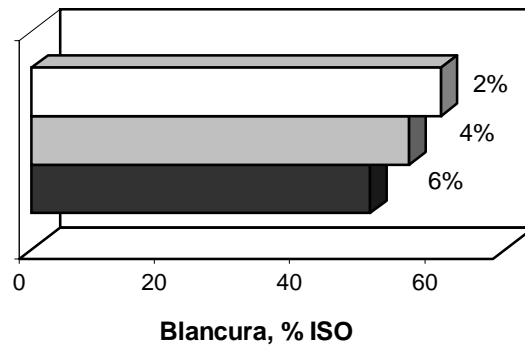


Figura 3.10: Efecto de la concentración de NaOH sobre la blancura.

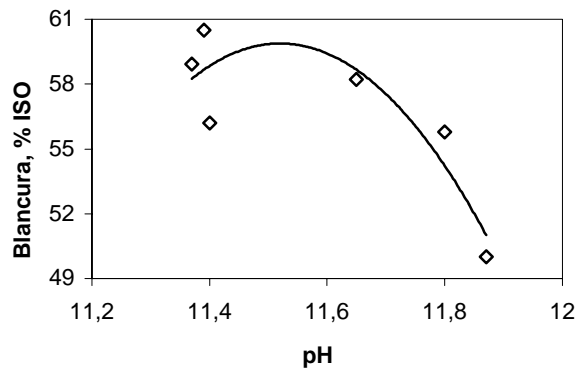


Figura 3.11: Efecto del pH en la blancura final de las pastas APRM.

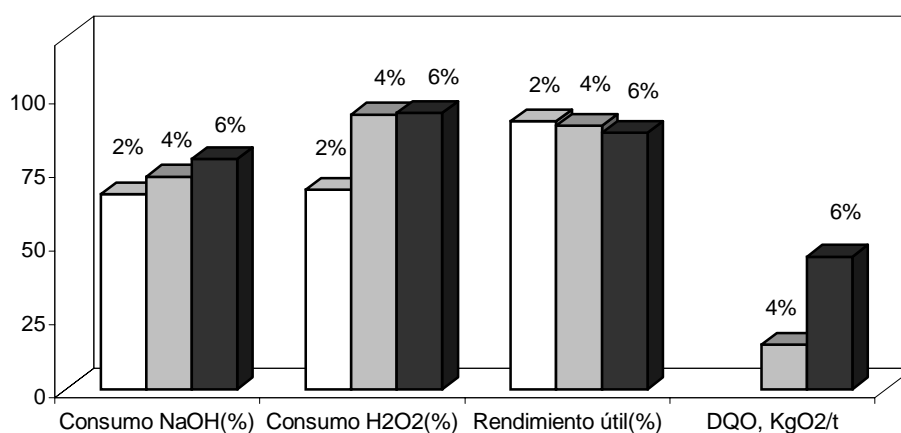


Figura 3.12: Efecto de la concentración de NaOH en el consumo de reactivos, rendimiento del proceso y DQO.

Efecto del método de pre-impregnación

Una vez vista la gran dependencia de la calidad de las pastas con la concentración de NaOH y tomando como valor de referencia una concentración media de álcali del 4% (s.m.s.), se estudió el efecto de dos pretratamientos diferentes de las astillas: uno mecánico con el MSD y otro térmico con vapor (5 minutos, 100°C). Su objetivo era preparar las astillas para que los reactivos de impregnación actuaran eficazmente.

La eficacia de cada pretratamiento se evalúa indirectamente comparando las propiedades mecánicas y ópticas de las pastas obtenidas con cada uno de ellos (pastas 7E y 9E). Se asume que la mayor eficacia del pretratamiento va a dar como resultado la mejor penetración de los reactivos NaOH y H₂O₂, con la consecuente mejora de la resistencia mecánica y de la blancura, respectivamente.

La Figura 3.13 muestra como, cuando el pretratamiento ha consistido en un tratamiento con vapor de las astillas, el consumo de NaOH ha sido un 10% menor que cuando se lleva a cabo una desestructuración mecánica en el MSD. De igual forma, en las

Figuras 3.14 y 3.15 se observa que, aunque la calidad de las pastas es baja, el pretratamiento de las astillas con el MSD mejora sensiblemente las propiedades. Las mejoras que ofrece el uso del MSD frente al tratamiento con vapor, ponen de manifiesto que la impregnación no se mejora solamente con el desplazamiento del aire ocluido en las astillas, que impide el paso del líquido de impregnación a su interior. Incluso en esta situación, la difusión de la disolución de impregnación es lenta y no alcanza a todo el volumen de la astilla. Por el contrario, el tratamiento mecánico de desestructuración con el MSD, abre las astillas, aumenta la superficie expuesta a la disolución de impregnación y en definitiva, incrementa la adsorción de los reactivos.

La mayor adsorción de NaOH por las astillas se traduce en un mejor desfibrado lo que produce papeles más compactos y resistentes. La mayor adsorción de H₂O₂, promueve las reacciones de blanqueo de la lignina, que resultan en pastas más blancas (Figura 3.15)

Para comprobar la mayor calidad de la impregnación en las astillas tratadas con el MSD, se observaron las dos pastas al microscopio óptico a 60 aumentos. Las fibras de ambas pastas, coloreadas con el reactivo de Herzberg, muestran un color amarillo pálido, característico de las pastas mecánicas producidas con pretratamiento químico. No obstante, en la pasta 9E obtenida con un pretratamiento con vapor (Foto 3.1) se aprecia la presencia de haces densos de fibras, un indicador de una mala separación de las mismas durante el desfibrado. Por el contrario, en la pasta 7E, correspondiente a astillas que han sido tratadas con el MSD (Foto 3.2), las fibras están enteras, con escasa presencia de fragmentos y ausencia de haces fibrosos. En esta preparación se observa, a diferencia de la pasta anterior, una cierta curvatura de las fibras, que se traduce en flexibilidad y en mayor facilidad para promover la unión fibra-fibra y el correspondiente aumento en las propiedades físicas.

A la vista de los resultados de las propiedades físicas y de las observaciones al microscopio, no queda pues ninguna duda de la mayor eficacia del tratamiento mecánico con el MSD para preparar las astillas para la impregnación con los reactivos químicos. Su repercusión sobre las características mecánicas y ópticas de las pastas aconsejan aplicar este pretratamiento.

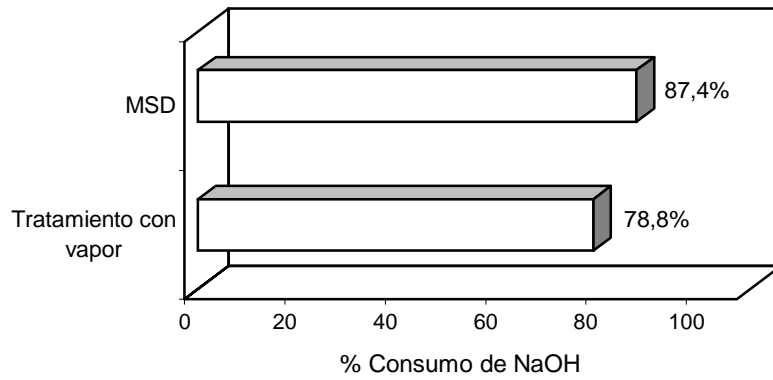


Figura 3.13: Efecto del pretratamiento sobre el consumo de NaOH

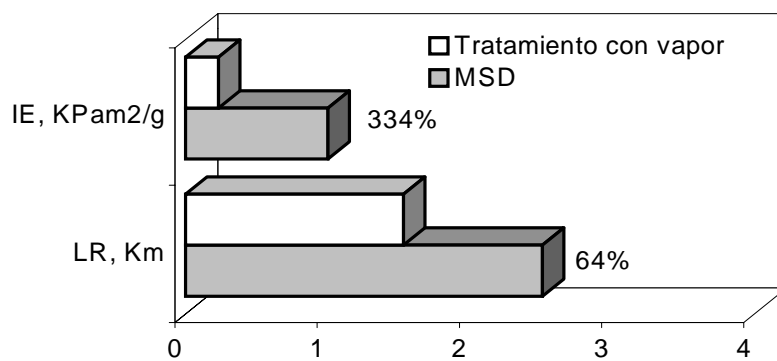


Figura 3.14: Efecto del pretratamiento sobre las propiedades mecánicas de pastas APRM de *E. globulus*.

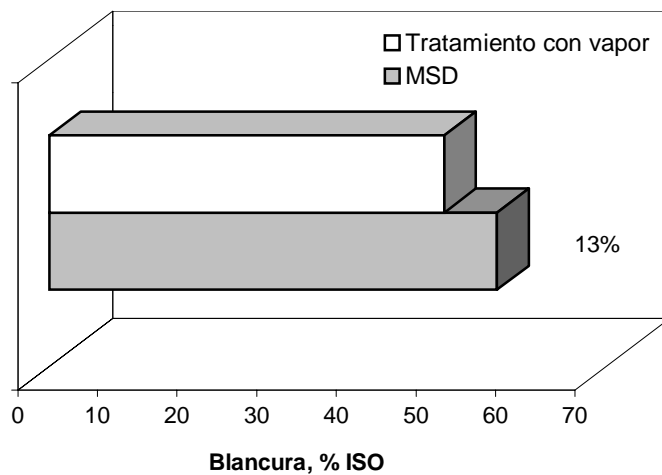


Figura 3.15: Efecto del pretratamiento sobre la blancura de las pastas APRM de *E. globulus*

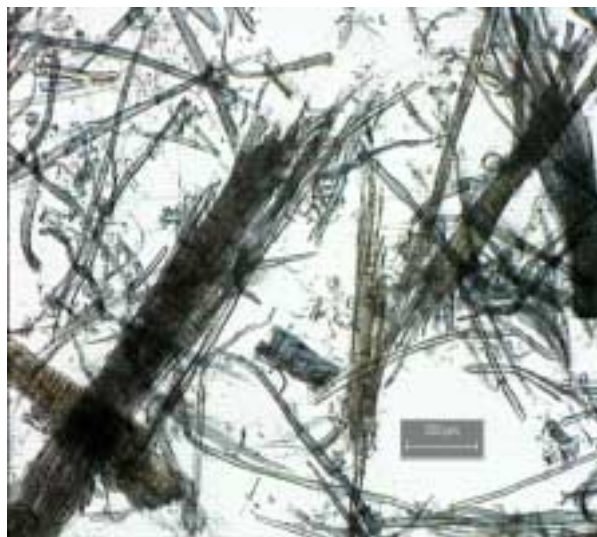


Foto 3.1: Pasta "APRM" 9E de *E. globulus* tratada con vapor e impregnada en una etapa (4% NaOH, 4% H₂O₂) antes del desfibrado.

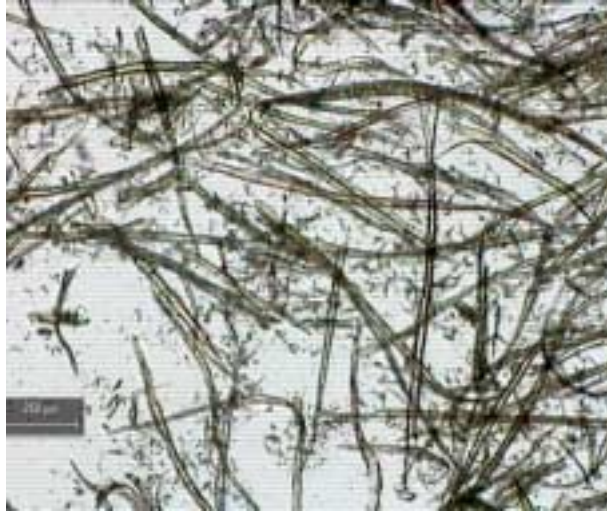


Foto 3.2: Pasta “APRM” 7E de *E. globulus* tratada con MSD e impregnada en una etapa (4% NaOH, 4% H₂O₂) antes del desfibrado.

Efecto de la temperatura.

Fijado el pretratamiento de las astillas, se comparan los experimentos 4E, 5E y 7E, llevados a cabo a distintas temperaturas de impregnación con DTMPA como agente quelante. En las figuras 3.16 y 3.17 se observan ligeras variaciones en las propiedades mecánicas de las pastas, aunque éstas no resultan altamente significativas, por lo que no cabe hablar de una temperatura óptima que proporcione las mayores resistencias mecánicas.

El consumo de energía presenta el menor valor a 80°C (Figura 3.17). El descenso de energía observado al pasar de 70 a 80°C, puede ser debido a la mayor eficacia que tiene el peróxido de hidrógeno en su reacción con la lignina al aumentar la temperatura, modificándola químicamente, reblandeciéndola, lo que hace que sea necesaria una menor cantidad de energía para separar las fibras entre sí. Pero el aumento de temperatura, hasta

90°C, también provoca reacciones de condensación de la lignina, como se verá en el capítulo 4, con formación de enlaces β - β , lo que explica el aumento observado en el consumo energético al pasar de 80 a 90°C.

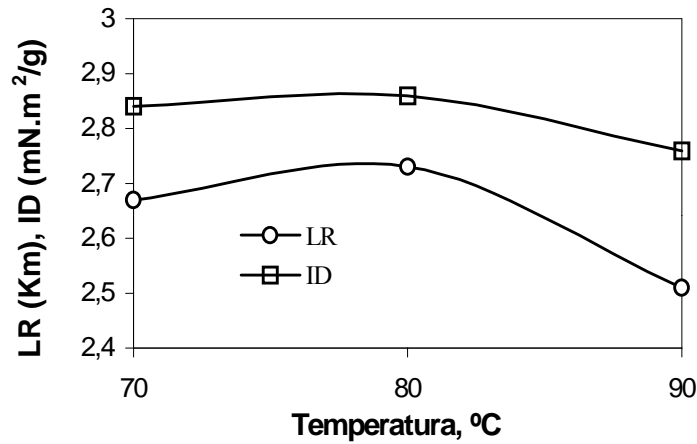


Figura 3.16: Efecto de la temperatura de impregnación sobre las propiedades mecánicas de las pastas APRM de *E. globulus*.

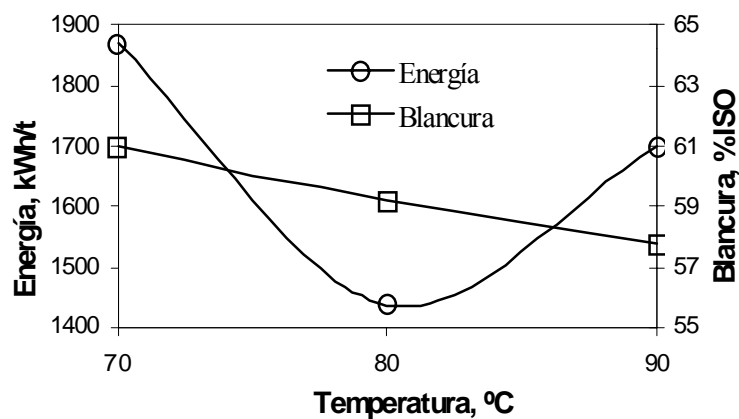


Figura 3.17: Efecto de la temperatura de impregnación sobre el consumo específico de energía y sobre la blancura de las pastas APRM de *E. globulus*.

Respecto a la blancura de las pastas, en la Figura 3.17 se observa un descenso de ésta a medida que se aumenta la temperatura de impregnación. Este descenso es más acusado a la temperatura de 90°C, con una blancura de 57,8 % ISO, dos puntos menos que a 80°C. Un aumento en la temperatura implica un aumento en la velocidad de actuación del agente de blanqueo, pero también un aumento de la velocidad de descomposición del mismo, lo que hace que al finalizar la impregnación, la cantidad de H₂O₂ residual sea muy pequeña o casi inexistente, produciéndose una reversión en la blancura de las pastas debido a la presencia de álcali en el medio de reacción. Esto se comprueba con el aumento en el consumo de H₂O₂ que se observa a medida que aumenta la temperatura desde un 92,18% al trabajar a 70°C, hasta un 99,50% a 90°C (Figura 3.18). Otra posible explicación al descenso de blancura a 90°C, a nuestro juicio probable, puede ser la producción de reacciones de condensación de la lignina, lo que también provoca un oscurecimiento de la pasta. En esta misma Figura (3.18) se observan también pequeños descensos en el rendimiento útil del proceso, consecuencia de un aumento de la materia disuelta a mayor temperatura.

Paralelamente a lo visto hasta ahora, en la Figura 3.19 se observa que, al aumentar la temperatura de impregnación, se mejora el desfibrado de las astillas obteniéndose pastas con longitud media de fibra ligeramente más larga y con menor porcentaje en haces de fibras. En la Figura 3.20 se observan diferencias en la distribución de longitudes de fibras. Las principales son especialmente notables en las fracciones de menor tamaño (0-0,2 y 0,2-0,5 mm), más abundantes a baja temperatura, mientras que, por el contrario, al aumentar la temperatura se produce una mayor proporción de fibras de tamaño entre 1 y 3 mm. Quizá cabría esperar de estos datos propiedades mecánicas superiores en la pasta impregnada a 90°C. Estas diferencias, en especial en el índice de desgarrado, no fueron observadas y, por el contrario, se observó una posible tendencia a disminuir con la temperatura.

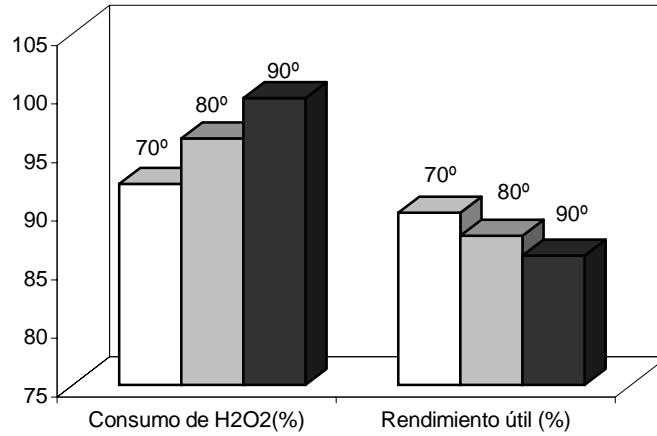


Figura 3.18: Variación del consumo de H₂O₂ y del rendimiento útil del proceso con la temperatura de impregnación.

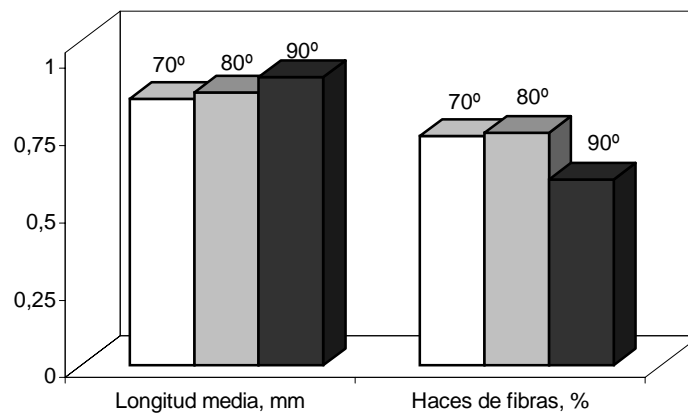


Figura 3.19: Efecto de la temperatura de impregnación sobre la calidad del desfibrado.

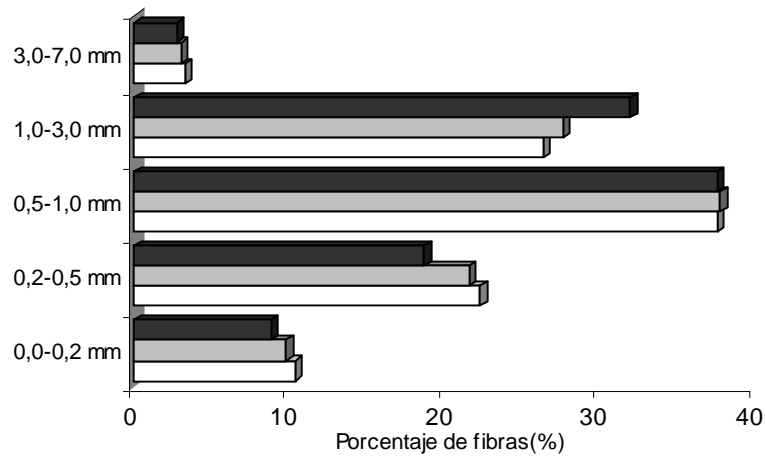


Figura 3.20: Efecto de la temperatura de impregnación sobre la distribución de las longitudes de fibras (70°C, blanco; 80°C, gris; 90°C, negro).

Como se ha visto, no es posible reducir la concentración de NaOH en el medio, sin pérdida de las propiedades mecánicas de las pastas. Pero la presencia de astillas adsorbe parte del álcali y deja el pH en el intervalo adecuado para estabilizar el H₂O₂. Este hecho es el que lleva a plantear la distribución de los reactivos en dos etapas: una primera en la que se deja actuar al NaOH el tiempo suficiente para que el pH disminuya y las fibras de celulosa se hinchen y, una segunda en la que se añade el H₂O₂ para elevar la blancura y modificar la lignina. Así se evitaría el rebajar la cantidad de NaOH en el medio, asegurando buenas propiedades mecánicas y alta blancura.

3.2.2.2. Impregnación en Dos Etapas

Trabajando en dos etapas de impregnación, con concentraciones de NaOH de un 6% en la primera etapa, la mayor parte del álcali es adsorbida por las astillas durante la primera etapa de impregnación, por lo que el pH al comienzo de la segunda etapa se encuentran dentro del intervalo de valores que permiten mantener estable el H₂O₂ (véase capítulo 2). Pero, aun repartiendo los reactivos entre una primera etapa concentrada en

NaOH y una segunda concentrada en H₂O₂ para garantizar un tratamiento efectivo, el modo de adicionar los reactivos puede tener efecto sobre la estabilidad del H₂O₂ y, por tanto, sobre la blancura de las pastas y posiblemente también sobre el consumo de energía.

En la Figura 3.21 se muestran las diferentes blancuras de las pastas 10E, 11E y 12E. La pasta número 10E se obtuvo realizándose la primera etapa de impregnación únicamente con NaOH, añadiéndose después el H₂O₂ y los agentes estabilizantes del mismo. En el experimento número 11E, al pasar a la segunda etapa se efectuó un cambio de la disolución de impregnación, utilizando una disolución nueva, con lo que se retiran los extractos de la madera solubilizados en la primera etapa. Por último, en el experimento número 12E, la primera etapa de impregnación se ha llevado a cabo con NaOH y con los agentes estabilizantes del H₂O₂ (Na₂SiO₃, DTMPA).

En el experimento 11E, al terminar la primera etapa, se ha realizado un cambio de la disolución de impregnación volviéndose a añadir NaOH, en la concentración en la que se encontraba al finalizar la primera etapa, pero ahora junto a todos los agentes estabilizantes y H₂O₂. Al realizarse un cambio en la disolución de impregnación en la segunda etapa, se han obtenido ganancias de 11 puntos de blancura. Esta mejora es debida a que el material extraído con álcali en la primera etapa consume una cantidad importante del H₂O₂ que se adiciona en la segunda etapa. Al reemplazar este licor por otro fresco, la totalidad del H₂O₂ se utiliza en blanquear la madera y la blancura que se consigue es mayor. Es de destacar que, pese a que la cantidad de extractos en *E. globulus* no es excesiva, la ganancia de blancura ha sido considerable.

En el experimento 12E, cuando se añaden en la primera etapa los estabilizantes del H₂O₂ junto al NaOH, se consigue un aumento adicional de 3 puntos de blancura, sobre los 11 puntos ganados anteriormente. Esto puede deberse a que estos agentes, y en particular el silicato sódico, tengan un efecto similar al del NaOH y contribuyan a extraer compuestos de la madera que no son extraíbles sólo con NaOH. La eliminación de una cantidad adicional de extractos sería responsable del aumento de blancura observado. Pero esta posibilidad no está confirmada y se ha buscado otra posible causa, que pudiera ser que el quelante secuestre, previamente, los cationes metálicos presentes en la disolución,

catalizadores de las reacciones de descomposición del H_2O_2 . Esto hace que en la segunda etapa de impregnación el H_2O_2 encuentre desde el inicio un medio libre de cationes, pudiendo actuar de forma más eficaz. Por tanto, puede existir una rivalidad entre la actuación del peróxido de hidrógeno con los grupos cromóforos de la lignina y con los cationes metálicos que lo descomponen. Empleando el agente quelante en una primera impregnación sin H_2O_2 , se eliminan todos los cationes que estén presentes en la disolución, de forma que en la posterior etapa, el H_2O_2 pueda reaccionar solo con la lignina. Estudios realizados por otros autores confirman estos hechos, al demostrar que una eliminación de cationes metálicos previa a la etapa de actuación del H_2O_2 mejora la blancura final de la pasta (Xu y col., 1994).

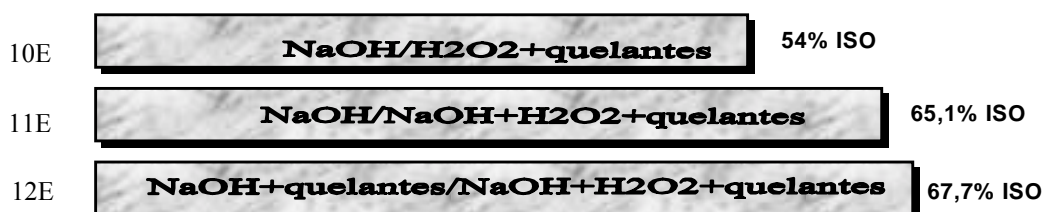


Figura 3.21: Efecto del cambio del licor de impregnación sobre la blancura final de las pastas APRM de *E. globulus* (2 etapas de impregnación).

La Figura 3.22, donde se observan los consumos de H_2O_2 en los tres ensayos, apoya lo comentado anteriormente. El consumo de reactivo, cuando no se ha llevado a cabo un cambio de la disolución de impregnación (10E), es del 93%, frente al 75% consumido cuando se realiza dicho cambio de disolución y se extraen compuestos con NaOH y agentes estabilizantes del H_2O_2 (12E). Puesto que los tres ensayos se han llevado a cabo en iguales condiciones de temperatura y porcentajes de reactivos, la explicación al hecho de que la pasta con mayor blancura sea la de menor consumo de reactivo puede ser la

siguiente: el H_2O_2 consumido en el primero de los ensayos no se emplea en su totalidad para modificar químicamente la lignina, sino que es consumido por parte de los compuestos extraídos, como se comentó anteriormente. Además, el hecho de que haya también diferencias entre los experimentos 11E y 12E, ambos con sustitución de la disolución de impregnación de la primera etapa, apoya la suposición de que los estabilizantes del H_2O_2 juegan un papel importante, bien en extraer cantidad adicional de componentes minoritarios, bien en estabilizar el H_2O_2 añadido en la segunda etapa.

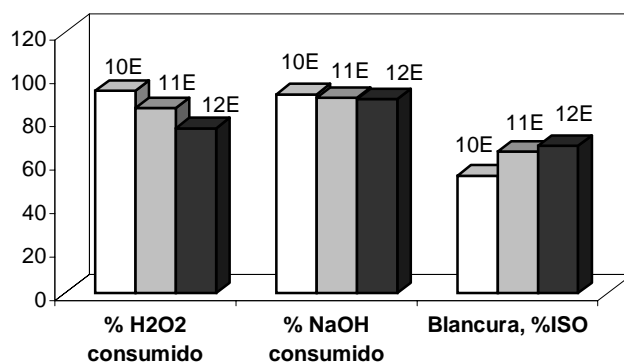


Figura 3.22: Consumos de reactivos y blancura en distintas pastas APRM de *E. globulus*, producidas en dos.

Pero la distribución de los reactivos en las impregnaciones en dos etapas no sólo tiene efecto sobre la blancura. Si se comparan las pastas 5E, obtenida en una etapa de impregnación, con la pasta 13E, en dos etapas, ambas fueron tratadas en las mismas condiciones (desestructuración mecánica, 6% de NaOH y 4% de H_2O_2 a 80°C). Se observan grandes mejoras en las propiedades físicas de la pasta obtenida en 2 etapas de impregnación con reducciones en los consumos energéticos del 44% (Figuras 3.23, 3.24 y 3.25).

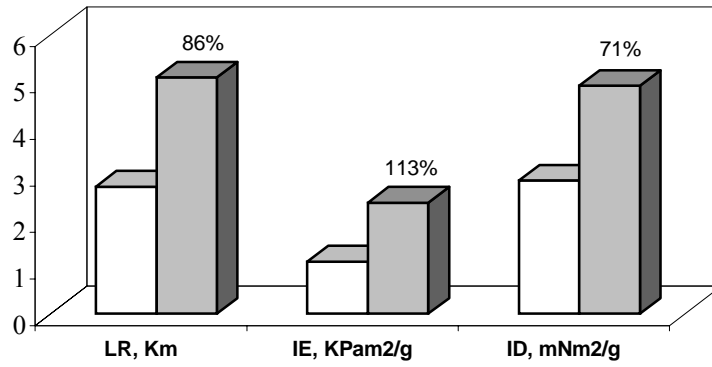


Figura 3.23: Propiedades físicas de pastas obtenidas con una (blanco) y dos etapas de impregnación (gris).

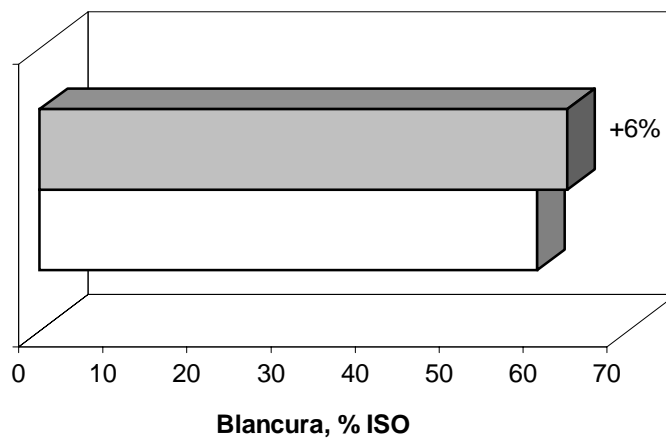


Figura 3.24: Blancura de las pastas obtenidas con una (blanco) y dos etapas de impregnación (gris).

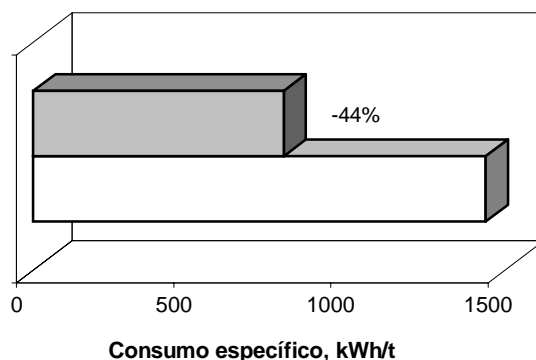


Figura 3.25: Consumo específico de las pastas obtenidas con una (rectángulo) y dos etapas de impregnación.(pirámide)

Estos aumentos en las propiedades físicas pueden deberse a que la impregnación con álcali durante 24h hincha y solvata las fibras de celulosa lo que facilita la posterior actuación del H_2O_2 que presumiblemente está mejor estabilizado. El peróxido de hidrógeno modifica químicamente la lignina, introduciendo en su estructura grupos hidrófilos que aumentan la capacidad de absorción de agua y facilita la unión interfibrilar, lo que aumenta las propiedades mecánicas de las pastas. Este reactivo actúa, principalmente, de dos maneras: (1) reblandeciendo la estructura rígida de la lignina, de manera que se pueda llevar a cabo después, una separación más selectiva y menos agresiva de las fibras durante el desfibrado y refino, que conlleva mejoras en las propiedades mecánicas de las mismas con ahorros en el consumo energético, y (2) destruyendo estructuras conjugadas en la molécula de la lignina consiguiendo ganancias de blancura. Se comprueba, por tanto, la conveniencia de dividir los reactivos químicos en dos etapas de impregnación, como ya habían comprobado antes autores como Puri y col. (1981) con *E. regnan* y Münster (1990) con álamo temblón.

Por último, se han observado con microscopio óptico las pastas 12E y 13E, tratadas en iguales condiciones (80°C, 6% NaOH, 4% H_2O_2), siendo la diferencia entre ellas el

tratamiento previo de las astillas. La pasta en la que las astillas han sido tratadas con vapor (pasta 12E, Foto 3.3), muestra fibras con flexibilidad, con muy poca cantidad de finos y con paquetes de fibras poco densos. Cuando las astillas han sido tratadas con el MSD (pasta 13E, Foto 3.4), las fibras presentan gran elasticidad y una clara fibrilación después del refino, responsable de la buena opacidad y propiedades mecánicas de esta pasta, que presenta un consumo energético muy bajo. Los haces de fibras son escasos y poco densos, formados por un número aproximado de 5 a 7 fibras. Se confirma así que la transferencia de reactivos se ve fuertemente mejorada con el pretratamiento mecánico de las astillas mediante el sistema de tornillos de compresión, antes del tratamiento químico de las mismas. Queda claro que el uso del MSD aporta notables ventajas, tanto en la impregnación en una como en dos etapas.



Foto 3.3: Pasta “APRM” de *E. globulus* tratada con vapor (6% NaOH, 4% H₂O₂, 2 etapas de impregnación, pasta 12E).



Foto 3.4: Pasta “APRM” de *E. globulus* desestructurada con MSD (6% NaOH, 4% H₂O₂, 2 etapas de impregnación, pasta 13E).

3.2.3. Aspectos Ambientales

Los efluentes generados durante las impregnaciones contienen sustancias disueltas extraídas durante el proceso. Estas sustancias dependerán del tipo de madera con la que se está trabajando, estación del año en la que se cortó la madera, condiciones de almacenamiento de la misma, cantidad de extractos presentes en la especie (ácidos grasos, ácidos resínicos, sustancias orgánicas disueltas), proteínas, sustancias inorgánicas como nitrógeno, fósforo, etc. Una medida de la carga contaminante de los efluentes es la demanda química de oxígeno, DQO, que como es bien sabido es una medida del oxígeno necesario para su oxidación.

Se midieron los valores de DQO de los efluentes obtenidos al trabajar en una y dos etapas de impregnación, a diferentes temperaturas y concentraciones de NaOH. Al

aumentar la concentración de NaOH y la temperatura de impregnación, en las impregnaciones en una etapa, la extracción de sustancias presentes en la madera es mayor, lo que se traduce en un aumento de la DQO en el efluente (Tabla 3.3). Esto se pone de manifiesto al comparar los valores de las pastas 2E (60°C, 4% NaOH), 3E (60°C, 6% NaOH) y 9E (90°C, 4% NaOH) (Figura 3.26).

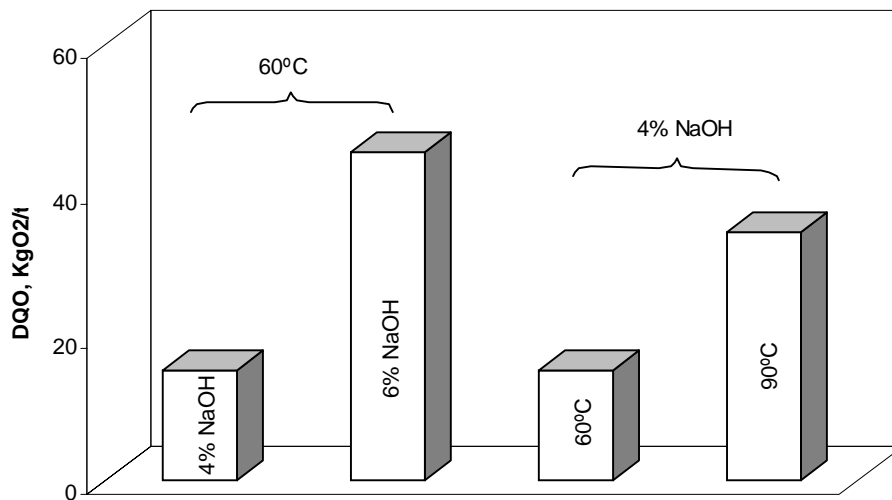


Figura 3.26: DQO en los efluentes de impregnaciones a distintas temperaturas y concentraciones de NaOH

La Tabla 3.6 muestra los valores usuales de DQO obtenidos en la producción de los diferentes tipos de pastas mecánicas. Si se comparan con los resultados de este estudio, se puede afirmar que dichos valores, obtenidos cuando se trabaja en una etapa de impregnación, son bajos ($< 50 \text{ KgO}_2/\text{t}$), debido a que no hay extracción apreciable de componentes minoritarios, ni solubilización de lignina.

Al trabajar en dos etapas, estos valores aumentan, y se pueden apreciar grandes variaciones según sea el orden de adición de los reactivos. Este aumento se debe a que, al trabajar en dos etapas de impregnación, dicha impregnación es más eficaz, debido, entre

otras causas, a que se ha prolongado el tiempo de tratamiento. El valor de DQO en la pasta de mayor calidad (12E), está próximo a 100 KgO₂/t, y se sitúa en el extremo superior del intervalo de las pastas QTM.

Cuando se adicionan todos los agentes estabilizantes del H₂O₂ en la disolución de impregnación en la primera etapa (pasta 12E), no se produce un gran aumento en la carga del efluente. En principio, este hecho no parece coherente con una de las suposiciones anteriormente establecidas, que suponían que el Na₂SiO₃ añadido en la primera etapa tenía el efecto de extraer más cantidad de compuestos minoritarios. Así pues, parece que el papel de los estabilizantes ha de ser el de crear un medio libre de cationes, más favorable al H₂O₂. Por otra parte, se observa también que, al cambiar la disolución de impregnación en la segunda etapa (pasta 11E), disminuye la carga contaminante del efluente en esta segunda etapa, respecto a la de la pasta en la que no ha habido cambio de disolución al pasar de una etapa a otra.

Tabla 3.6: Intervalos típicos de DQO en efluentes de pasteado mecánico (European Comission, 2000).

<i>Proceso de pasteado</i>	<i>SGW</i>	<i>PSGW</i>	<i>PSGW-S</i>	<i>RMP</i>	<i>TMP</i>	<i>QTM</i>
DQO, KgO ₂ /t	20-30	30-50	45-55	40-60	50-80	60-100

Cuando se trabaja en dos etapas de impregnación, en la pasta de mayor calidad (12E), las cargas de DQO de los efluentes obtenidos en cada etapa por independiente son, no obstante, relativamente bajas (cerca de 50 KgO₂/t), siendo equiparables a las esperadas para una pasta RMP o TMP, pero menores que las esperadas para una pasta QTM con un tratamiento químico de impregnación convencional con NaOH y Na₂SO₃.

3.2.4 Calidad de las Pastas Mecánicas de *Eucalyptus globulus*.

Una vez analizados los resultados obtenidos trabajando con distintas etapas de impregnación y con diferentes concentraciones de hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno y temperaturas de operación, se propone el esquema de tratamiento representado en la Figura 3.27.

Trabajando en estas condiciones, se han obtenido las pastas 13E y 14E, refinadas a distintos grados de desgote, 65 y 67° SR, respectivamente. Estas pastas presentan fibras enteras, bien individualizadas, fibriladas y con elasticidad (Foto 3.4). Si se observa la Tabla 3.7 donde se muestran las propiedades requeridas en pastas para uso en papel prensa, impresión y escritura, las dos pastas anteriormente citadas se encuentran dentro del intervalo requerido (Figura 3.28), excepto en los valores correspondientes al índice de desgarró, que resultan ligeramente más bajos. Por todo ello, se confirma la aptitud del *E.globulus* en los procesos “APRM” para la obtención de pastas aptas para el uso en papel prensa o papeles de impresión, con el empleo de bajos consumos específicos de energía, cercanos a 800 kWh/t.

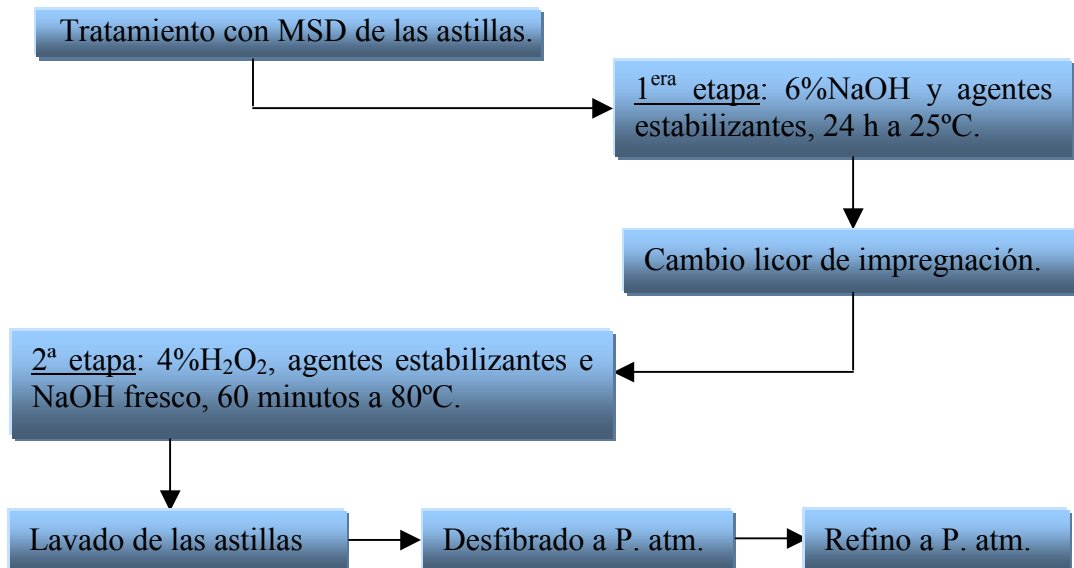


Figura 3.27: Esquema de tratamiento para la producción de pastas “APRM” con *E. globulus*.

Tabla 3.7: Propiedades requeridas en pasta para papel prensa, impresión y escritura (www.holmenpaper.com y www.papelnet.com).

<i>Propiedad</i>	<i>Intervalo requerido</i>	<i>13E</i>	<i>14E</i>
Opacidad, %	84-95	94,3	93,8
Blancura, % (D65)	57-65	62,8	63,2
Mano, cm ³ /g	1,5-1,6	1,7	1,7
LR, Km	4,9-5,3	5,1	4,7
ID, mNm ² /g	5,5-8,0	4,9	5,3

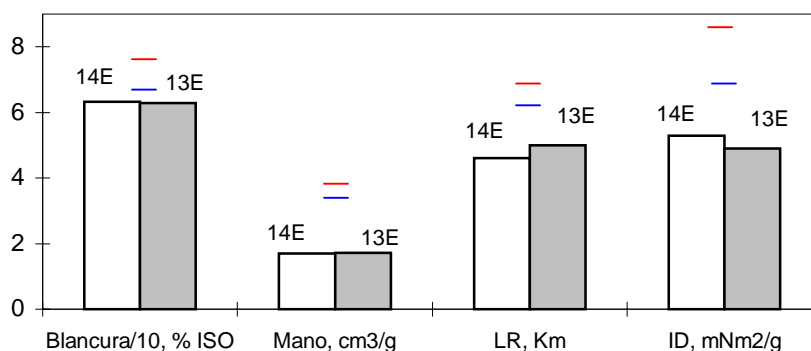


Figura 3.27: Propiedades físicas y ópticas de las pastas 13E y 14E de *E. globulus* e intervalo requerido en pastas para papel prensa, impresión y escritura. Las marcas — y —, muestran los valores máximo y mínimo, respectivamente

Una vez establecidas unas condiciones para el tratamiento químico y mecánico en la producción de pastas “APRM”, se ha evaluado la posible mejora en las propiedades obtenidas con estas pastas frente a otro tipo de pastas mecánicas de *E. globulus*. Para ello se ha tomado como referencia la pasta RM, sin tratamiento químico (pasta 15E) y una pasta obtenida mediante el proceso convencional QTM al sulfito alcalino. Las condiciones

de operación y propiedades mecánicas y ópticas de las tres pastas se muestran en la Tabla 3.8.

Las figuras 3.29a y 3.29b muestran una espectacular mejora en las propiedades de la pasta "APRM" respecto a cualquier otro tipo de pasta mecánica, con incrementos del 200% en la longitud de rotura y del 100% en el índice de desgarramiento frente a la pasta RM y del 8% y 9% respectivamente frente a la pasta QTM. Obviamente las blancuras presentan aumentos de 12 puntos frente a una pasta refino mecánica y de 8 puntos frente a una QTM.

El consumo específico durante el desfibrado y refino de la pasta, serio inconveniente en este tipo de procesos, ha sido sensiblemente menor (Figura 3.30), reduciéndose en un 63% frente al consumo requerido en una pasta RM y en un 52% en pasta QTM, superior al 25-35% conseguido por otros autores (Münster, 1990; Petit-Conil y col., 1990; Cort y Bohn, 1991). La transferencia de reactivos se ha mejorado con el tratamiento mecánico de las astillas mediante el sistema de tornillos de compresión, MSD, antes del tratamiento químico y ha sido responsable, en buena medida, de la efectividad del proceso. Otro aspecto decisivo ha sido la adecuada dosificación de reactivos entre las dos etapas.

Asimismo, el otro gran inconveniente del pasteado de frondosas, el oscurecimiento de la pasta producido por las condiciones alcalinas de tratamiento, ha quedado resuelto con el empleo de H_2O_2 en la impregnación y con su correcta dosificación, con un aumento de 12 puntos de blancura frente la pasta RM y de 8 puntos frente a la QTM, lo que hace que en un proceso APRM, para algunas aplicaciones, no sea necesaria una etapa de blanqueo después del sistema de refino. Se obtienen, por tanto, pastas con una blancura de 62% ISO, lo que las hace aptas en papeles de impresión y escritura. No obstante, en ningún caso, el valor de la blancura se ha aproximado a los encontrados en otros trabajos sobre el tema, trabajando entre 70 y 80°C (Gentile y col., 1991; Cort y Bohn, 1991; Petit-Conil, 1995). Esto puede ser debido a que la especie empleada en todos los casos fue álamo temblón, especie mucho más clara que el eucalipto.

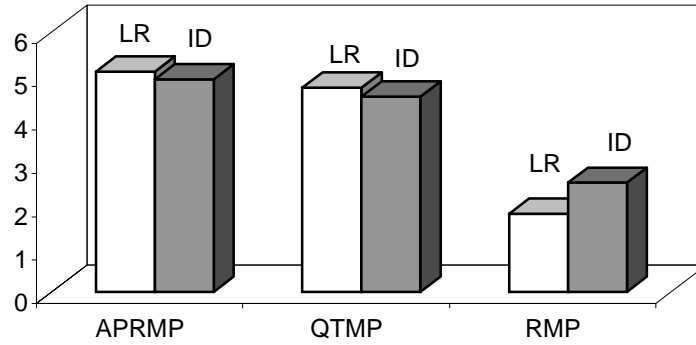


Figura 3.29a: Propiedades mecánicas de distintas pastas mecánicas de *E. globulus* (LR, Km; ID, mN.m²/g).

Las espectaculares mejoras en las blancuras, en las propiedades mecánicas, los bajos consumos energéticos y pequeñas cargas contaminantes de estas pastas, respecto a otro tipo de pastas mecánica con madera de *E. globulus*, abre la posibilidad de producir competitivamente este tipo de pastas APRM con maderas frondosas, incluso en países con costes energéticos elevados, como España.

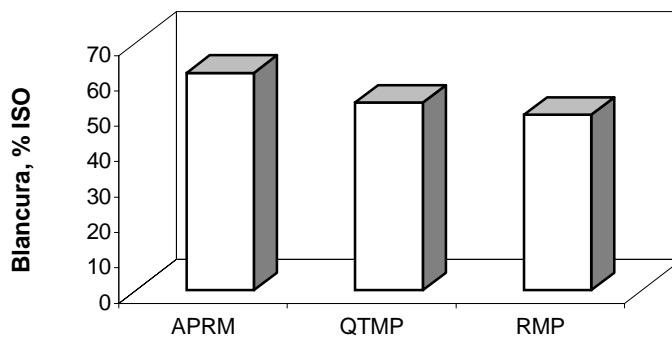


Figura 3.29b: Diferencia de blancuras entre diferentes pastas mecánicas de *E. globulus*.

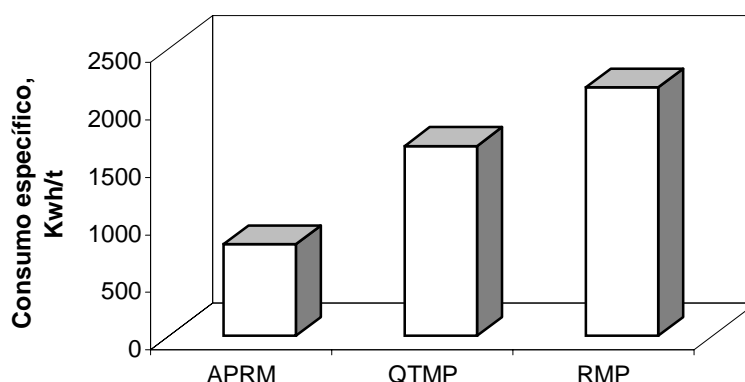


Figura 3.30: Consumos específicos de diferentes tipos de pastas mecánicas de *E. globulus*.

Tabla 3.8: Pastas mecánicas de *E. globulus*.

<i>PROCESO</i>	<i>APRM (2 etapas) Pasta 13E</i>	<i>QTM</i>	<i>RM Pasta 15E</i>
Pretratamiento	Mecánico, MSD	Térmico, vapor	Mecánico, MSD
Na ₂ SO ₃	...	2,0	...
H ₂ O ₂ , % sms	3,4
NaOH, % sms	5,9	5,0	...
DTMPA, % sms	0,2
Na ₂ SiO ₃ , % sms	3,0
Consumo específico, KWh/t	797	1650	2161
<i>Propiedades físicas y ópticas de las pastas</i>			
°SR	65,0	67,0	61,0
Longitud rotura, m	5080	4710	1810
Índice desgarro, mN.m ² /g	4,90	4,50	2,52
Blancura, % ISO	62,8	53,0	49,6

3.3. PRODUCCIÓN DE PASTA “APRM” CON *Pinus radiata*.

Los requisitos de calidad de las maderas para pastas de alto rendimiento, exigen bajos contenidos en extractos. Entre las especies de pinos analizadas, la especie *Pinus radiata* es la más adecuada para este tipo de producción, a la vez que es la conífera más empleada por la industria de pasta española.

Para establecer las condiciones de fabricación de pastas de alto rendimiento con esta especie y, como se ha puesto de manifiesto en la obtención de pastas “APRM” con *Eucalyptus globulus*, se ha asumido que el modo más efectivo de impregnar las astillas incluye su pretratamiento mecánico con un sistema de tornillos de compresión, tipo MSD. La desestructuración provocada permite una rápida transferencia de reactivos que repercute en la blancura y en las propiedades mecánicas de la pasta.

Se ha comprobado también la gran influencia que representa tanto el número de etapas como la dosificación de los reactivos y aditivos en cada una de ellas. Dos etapas de impregnación, la primera de ellas concentrada en NaOH, junto a los agentes estabilizantes del H₂O₂ y la segunda concentrada en H₂O₂, mostraron una gran eficacia para producir pastas de calidad. También se demostró la necesidad de retirar la disolución de impregnación tras la primera etapa y realizar la segunda impregnación con una disolución nueva. Se evita de esta manera que parte del peróxido de hidrógeno se malgaste en reacciones con los productos extraídos de la madera. Todas estas condiciones son asumibles, y por tanto aplicables, a la madera que ahora se va a estudiar.

Con estos antecedentes sobre el estudio de la impregnación de las astillas de *Eucalyptus globulus*, se ha considerado razonable iniciar el estudio de la impregnación de madera de *Pinus radiata* sobre esta base, es decir asumiendo la necesidad de desestructurar previamente las astillas y realizar impregnaciones en dos etapas con sustitución intermedia de las disoluciones.

Por lo tanto, las variables consideradas en este estudio han sido: la concentración de NaOH, la concentración de H₂O₂ y la temperatura de la segunda etapa de impregnación. Se

ha decidido mantener fijos otros parámetros durante toda la experimentación. Así, la primera etapa de impregnación se realiza a la temperatura ambiente del laboratorio (20-23 °C). Al utilizar exclusivamente NaOH en esta etapa, impregnar a temperaturas próximas a los 100°C puede conducir al oscurecimiento de las pastas. También se ha observado que, a diferencia de lo que sucede con H₂O₂, la adsorción de NaOH por la madera se prolonga más allá de la primera hora (Figura 2.10). Se ha decidido entonces mantener la impregnación el tiempo suficiente para asegurar que todo el NaOH sea adsorbido por las astillas y se ha elegido mantener la impregnación durante 24 horas, como con el caso del *E. globulus*. Por el contrario, la segunda impregnación se ha realizado a temperaturas entre 70 y 90°C, manteniéndose solamente durante una hora. El motivo evidente es aprovechar la mayor eficacia del H₂O₂ a estas temperaturas y puesto que el peróxido de hidrógeno es adsorbido en su mayor parte antes de una hora, prolongar la impregnación en condiciones alcalinas y a temperaturas cercanas a 100°C, podría conducir a un oscurecimiento de la pasta.

La adición de NaOH al medio de reacción aporta el medio básico para la actuación del H₂O₂ y permite la adsorción de iones OH⁻ por parte de la celulosa, lo que produce un aumento en la capacidad de hidratación de la pared celular, un hinchamiento de las fibras de celulosa y favorece la penetración de los reactivos. Pero puesto que las maderas coníferas presentan un menor contenido en celulosa que las maderas frondosas, se han realizado distintos ensayos para determinar la cantidad de NaOH necesaria para aumentar la capacidad de hidratación de la pared celular de las fibras, sin que se produzca una gran pérdida de blancura en las pastas obtenidas, debiendo ser ésta teóricamente menor que la empleada con frondosas. Por este motivo, la concentración de álcali del 6% (s.m.s.), empleada en el pasteado de eucalipto, se ha fijado como la máxima concentración de NaOH en el pasteado de pino radiata.

Por tanto, los intervalos de concentración de los reactivos químicos se han fijado entre el 2 y el 6% (s.m.s.) para el NaOH y entre el 2 y el 4% (s.m.s.) para el H₂O₂. Las concentraciones de estabilizantes se fijaron en 3% (s.m.s.) de Na₂SiO₃ y para el agente

quelante DTMPA, 0,2% (s.m.s.). Se empleará únicamente este agente, ya que es el que mantiene estable el H₂O₂ a las temperaturas empleadas.

3.3.1. Materiales y Métodos

3.3.1.1. Análisis Químico de Maderas

Las maderas se recibieron en forma de troncos descortezados que fueron astillados y tamizados a un tamaño industrial medio de 3 cm de longitud y 4 mm de espesor. Las diferentes muestras de pino procedían del País Vasco. Para realizar los ensayos de pasteado se hizo aprovisionamiento de *Pinus radiata* de 20 años de edad.

Las astillas, secadas a temperatura ambiente, fueron molidas y tamizadas, guardándose las fracciones comprendidas entre 0,24 y 0,40 mm para el análisis químico (Tabla 3.1) que consistió en las siguientes determinaciones:

- Solubilidad en NaOH 1%: norma TAPPI T212 om-93
- Solubilidad en agua fría y en agua caliente: norma TAPPI T207 om-93
- Solubilidad en diclorometano: norma ISO 624: 1974
- Contenido en lignina: norma TAPPI T222 om-88.

3.3.1.2. Producción de Pastas

Las astillas provenientes de los troncos descortezados fueron tratadas mecánicamente mediante el tornillo de compresión Modular Screw Device Pressafiner (MSD) (Figuras 3.1 y 3.2), desestructurándolas con una tasa de compresión, 4:1, volumen inicial / volumen final. Una vez tratadas, quedan preparadas para la impregnación química con los reactivos en dos etapas, tal y como se describe a continuación.

Impregnación en dos etapas.

Las astillas se impregnan con NaOH (2-6% s.m.s.) y los agentes estabilizantes del H₂O₂ (DTMPA 0,2% s.m.s. y Na₂SiO₃ 3% s.m.s.) durante 24 horas, a temperatura ambiente y en bolsas de polietileno herméticamente cerradas. El hidromódulo empleado fue siempre de 7L de disolución/Kg de madera. Transcurrido este tiempo, las astillas se separan de la disolución alcalina, se dejan escurrir durante 10 minutos y se valora el álcali residual en la disolución. Se prepara la disolución de la segunda impregnación con H₂O₂ (2-4% s.m.s.), sus agentes estabilizantes (DTMPA 0,2% s.m.s. y Na₂SiO₃ 3% s.m.s.) y una concentración de NaOH igual a la cantidad de NaOH residual hallada al final de la primera etapa de impregnación. El hidromódulo fue también de 7L de disolución/Kg de madera. Las astillas y la disolución se llevan nuevamente a una bolsa de polietileno que se sumerge, durante 60 minutos, en un baño termostaticado a la temperatura de operación (70-90°C). Transcurrida la segunda etapa de impregnación, se extraen las astillas y se lavan con agua para eliminar los restos de reactivos químicos. La Tabla 3.9 recoge los valores de las variables en cada experimento.

Las concentraciones de NaOH y H₂O₂, al comienzo y final de cada etapa, se calcularon por valoración con HCl e iodometría, respectivamente, como se ha explicado anteriormente. Así mismo, se midió la DQO de los efluentes obtenidos al finalizar cada una de las etapas (apartado 3.2.1.2).

Desfibrado y refinado.

Cantidades de 500 gramos de astillas, lavadas, se desfibran en un refinador de discos Sprout-Bauer modelo D2202 con una separación entre discos que varía entre 13 y 15 divisiones, haciendo pasar un caudal de agua de 120-140 l/h a una temperatura entre 70 y 90°C. A continuación, la pasta obtenida es refinada hasta grados de desgote próximos a 60°SR (100ml CSF) en el mismo refinador de discos, con una separación de éstos entre 4 y 6 divisiones y con un caudal de agua entre 50 y 70 l/h a la misma temperatura que durante el desfibrado. Las etapas de desfibrado y refinado se llevaron a cabo con discos del modelo

C2976. Acoplado al refinador se encontraba un vatímetro con el que se midió el consumo energético en las etapas de desfibrado y refino.

3.3.1.3. Análisis de las Pastas.

Igual que con las pastas de *Eucalyptus globulus*, para estudiar los cambios producidos durante el tratamiento químico y mecánico de las astillas y ver la influencia de estos sobre la calidad de las pastas, se han realizado diversos análisis que determinan las características papeleras de las pastas de *Pinus radiata* (véase punto 3.2.1.3).

De esta manera, se han obtenido 15 pastas con madera de *Pinus radiata* siendo las condiciones de operación empleadas las que se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Condiciones de impregnación para el *Pinus radiata* (dos etapas de impregnación, 0,2% DTMPA , 3% Na₂SiO₃, % sms).

<i>Ref.</i>	<i>1P</i>	<i>2P</i>	<i>3P</i>	<i>4P</i>	<i>5P</i>	<i>6P</i>	<i>7P</i>	<i>8P</i>	<i>9P</i>	<i>10P</i>	<i>11P</i>	<i>12P</i>	<i>13P</i>	<i>14P</i>	<i>15P</i>
<u>1ª etapa:</u> 24 horas a 23°C															
NaOH (%)	2	6	2	6	4	2	4	4	2,	2	3	2	2
<u>2ª etapa:</u> igual concentración de NaOH que al final de la 1ª etapa.															
H ₂ O ₂ (%)	4	4	4	4	4	4	2	3	2	3	2	2	2
Tª, °C	70	70	90	90	80	80	80	80	80	80	80	70	90	...	80

3.3.2. Resultados Experimentales y Discusión.

El apéndice B presenta las medidas de las propiedades mecánicas y ópticas de cada una de las pastas de *Pinus radiata*, junto a los consumos energéticos empleados en las etapas de desfibrado y refino. Los consumos medios de reactivos, de energía y el contenido en rechazos de las pastas obtenidos experimentalmente, se muestran, en este capítulo, en la Tabla 3.10. La Tabla 3.11 recoge las propiedades físico mecánicas medias de las pastas, mientras que la Tabla 3.12 ofrece los resultados de los análisis de imagen en los equipos PQM, Cyberflex y Morphy, que dan información sobre la distribución de tamaños de las fibras y algunas de sus características.

El álcali presente en el medio de reacción, tiene gran influencia sobre la blancura de las pastas y sus propiedades físicas. Para comprobar la necesidad de reducir el porcentaje de NaOH en las impregnaciones con *Pinus radiata*, por su menor contenido en celulosa que el eucalipto, se realizaron los experimentos 1P, 2P, 3P y 4P (ver Tabla 3.9). Estos experimentos corresponden a los dos valores extremos de temperatura del intervalo de trabajo elegido, 70 y 90°C en la segunda etapa de impregnación y las concentraciones extremas de NaOH, del 2% y del 6% (s.m.s.), todo ello fijando el porcentaje de H₂O₂ en un 4% (s.m.s.), para subsanar las posibles caídas de blancura producidas por el NaOH (Figura 3.31).

Se puede observar que, al trabajar con porcentajes de NaOH del 6% (s.m.s.), se producen pérdidas en las blancuras de las pastas de entre 10 y 13 puntos, hasta valores de 49% ISO para cualquiera de las dos temperaturas estudiadas. De igual forma, con 6% (s.m.s.) de NaOH, se producen aumentos en las propiedades físicas de las pastas del 15% frente a las obtenidas al trabajar con porcentajes de NaOH del 2% (s.m.s.). Estos aumentos se consideran poco relevantes frente a pérdidas de 13 puntos en la blancura. Así pues, no parece aconsejable recurrir a porcentajes de NaOH del 6% (s.m.s.) cuando se trabaja con madera de pino radiata.

Tabla 3.10. Características del proceso “APRM” con madera de *Pinus radiata*

<i>Ref.</i>	<i>pH inicial</i>	<i>Consumo NaOH, %</i>	<i>Consumo H₂O₂, %</i>	<i>°SR</i>	<i>Energía desfibrado, kWh/t</i>	<i>Energía refino, kWh/t</i>	<i>Energía total, kWh/t</i>	<i>Rechazos, %</i>
1P	10,7	75,00	53,47	64	534	1684	2218	3,99
2P	11,4	69,23	-	56	706	-	-	1,59
3P	10,6	80,00	67,00	69	512	1936	2448	2,83
4P	11,3	-	-	66	615	2016	2631	1,79
5P	11,1	78,5,	71,40	59	569	2057	2626	0,10
6P	10,8	80,00	63,63	63	568	1836	2404	0,70
7P	10,9	66,66	88,76	69	538	2408	2946	0,10
8P	11,1	66,66	77,84	58	804	2113	2917	0,10
9P	10,7	75,00	64,70	61	1328	1307	2635	0,44
10P	11,1	80,00	67,56	60	585	1808	2393	0,31
11P	11,3	66,66	69,10	56	761	1962	2723	0,94
12P	10,6	75,00	64,00	53	469	1595	2064	0,90
13P	10,6	90,00	78,62	57	520	1414	1934	2,80
14P	56	962	1403	2365	2,88
15P	56	839	1308	2147	0,48

El rendimiento obtenido en todas las impregnaciones fue superior al 85%.

Tabla 3.11: Propiedades de las pastas de *Pinus. radiata*

<i>Ref.</i>	<i>Alargamiento,</i> %	<i>Mano,</i> <i>cm</i> ³ / <i>g</i>	<i>L.R.,</i> <i>m</i>	<i>I.D.,</i> <i>mN.m</i> ² / <i>g</i>	<i>Blancura,</i> % <i>ISO</i>	<i>Opacidad,</i> %	<i>DQO 1^{era}</i> <i>etapa/2^aetapa, KgO₂/t</i>
1P	1,40	2,15	2930	4,74	59,8	92,50	...
2P	1,70	2,01	3310	5,50	49,3	93,94	...
3P	1,40	2,03	3130	5,02	61,9	92,40	...
4P	1,60	1,91	3650	5,02	49,1	93,17	...
5P	1,80	2,02	3720	5,71	63,2	90,62	42,0/33,6
6P	1,70	2,08	3540	5,88	63,8	89,76	31,4/23,5
7P	1,60	1,94	3750	6,20	57,2	92,34	...
8P	1,80	2,02	3920	6,42	59,7	90,51	...
9P	2,00	2,12	3670	6,44	59,2	91,03	...
10P	2,02	2,15	3680	6,99	60,4	91,96	31,4/25,2
11P	1,90	2,22	3610	7,06	58,1	92,63	...
12P	1,40	2,15	2670	5,06	58,0	94,91	...
13P	1,70	2,15	3130	5,88	58,7	93,16	31,4/22,4
14P	1,70	2,36	2870	6,32	50,5	97,27	...
15P	1.70	2,33	3290	6,57	50,0	96,12	...

Tabla 3.12.: Propiedades estructurales de las fibras de las pastas de *Pinus radiata*

Ref.	Longitud media de las fibras, mm	Índice de curvatura medio, %	Distribución de las fibras por su longitud en mm, (%)					Haces de fibras, %
			0,00-0,20	0,20-0,50	0,50-1,0	1,0-3,0	3,0-7,0	
1P	0,940	22,53	15,2	24,4	28,8	25,0	6,5	0,39
2P	1.151	20.30	12.5	18.9	24,0	33,3	11,4	0,55
3P	0,913	23,03	15,3	25,0	29,1	24,5	5,9	0,41
4P	0,900	25,00	15,2	25,9	29,5	23,7	5,55	0,20
5P	1,000	25,85	14,1	23,7	27,8	28,4	5,9	0,62
6P	1,230	21,15	12,4	18,2	21,5	32,8	15,0	0,34
7P	0,910	25,15	15,7	25,5	29,0	23,0	6,7	0,44
8P	1,400	19,05	10,8	15,1	18,1	36,4	19,7	0,57
9P
10P	1,320	21,60	12,0	17,7	20,1	33,2	16,8	0,80
11P	1,270	21,85	12,4	17,7	19,0	33,3	17,6	0,80
12P	0,925	24,35	16,2	25,5	28,1	24,0	6,1	0,71
13P	0,953	25,66	14,7	24,7	29,0	25,1	6,3	0,52
14P	1,210	20,70	12,5	18,2	22,9	35,1	11,1	0,48
15P	1,990	22,50	12,0	11,1	14,1	21,5	42,5	1,17

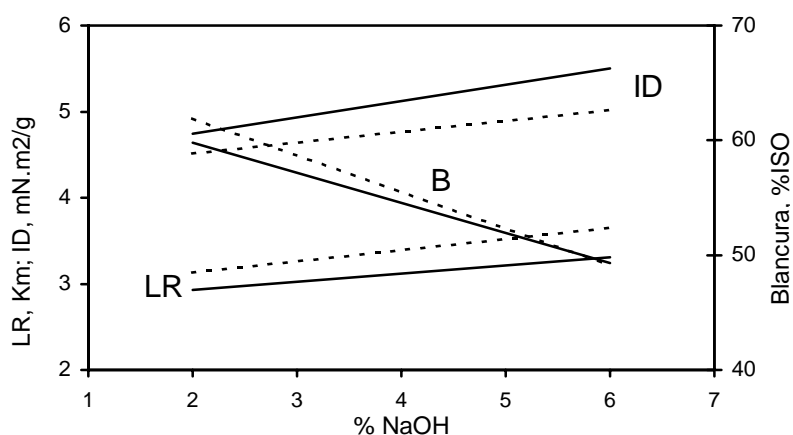


Figura 3.31: Efecto del porcentaje de NaOH sobre las propiedades mecánicas y sobre la blancura de las pastas de pino radiata (— 70°C, ---- 90°C).

Los valores tan bajos obtenidos para el índice de desgarro son un dato discordante con el hecho de que las coníferas presentan fibras de longitudes elevadas. Petit-Conil (1995) ha sugerido que estos valores pueden ser debidos a la presencia de punteaduras areoladas en los campos de cruce de las paredes de las fibras de primavera del pino (Foto 3.5). El pino, como madera conífera, presenta en su interior fibras de primavera, frágiles y de paredes estrechas y fibras de otoño, más resistentes y de paredes anchas. La penetración de los reactivos en las maderas coníferas no se lleva a cabo de forma homogénea. La transferencia es diferente en los dos tipos de fibras. Los reactivos químicos penetran de forma más rápida en las fibras de primavera gracias al gran número de punteaduras areoladas que tienen estas fibras de pared fina. El ancho del lumen también permite una circulación y una adsorción más rápida de los productos químicos por la pared. Por el contrario, en las fibras de otoño, la difusión es más lenta a causa del mayor grosor de la pared, del pequeño lumen y de la ausencia de punteaduras areoladas.

La introducción de NaOH hacia el interior de las fibras tiene un efecto de hinchamiento sobre éstas, que debilita la pared celular de las fibras de primavera en la región de las punteaduras areoladas de los campos de cruce, que se convierten en puntos

débiles fáciles de romper por acción mecánica (Petit-Conil, 1995). Este corte de las fibras por los puntos débiles explicaría los bajos valores en el índice de desgarrado observados en el pino radiata.



Foto 3.5: Ejemplo de las punteaduras areoladas en los campos de cruce en *Pinus radiata*.

3.3.2.1. Efecto del Porcentaje de NaOH y H₂O₂ en la Calidad de las Pastas.

Una vez comprobado que no es necesario el empleo de porcentajes de NaOH tan elevados como en el caso del *E. globulus*, se ha procedido a establecer los porcentajes de reactivos a emplear. Los niveles de NaOH y H₂O₂ se han fijado en el 2 y 4% (s.m.s.) y en el 2, 3 y 4% (s.m.s.) respectivamente. La temperatura se ha fijado, en todos los casos, en el valor de 80°C; ensayos 5P, 6P, 7P, 8P, 9P y 10P. Las propiedades de las pastas valoradas han sido: la blancura (% ISO), la longitud de rotura (Km) y el índice de desgarrado (mN.m²/g), así como el consumo energético total (desfibrado más refino, KWh/t).

En primer lugar, se ha comprobado si existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores de estas propiedades, atribuibles a las diferentes concentraciones de reactivos empleadas. Para ello, se ha realizado una comparación múltiple de los resultados mediante la construcción de diagramas de cajas. En los casos en los que esta técnica ha mostrado la existencia de diferencias significativas, los datos se han ajustado a una ecuación que relaciona la propiedad en cuestión con la variable o variables que han mostrado influencia. Para la construcción de diagramas de cajas y para la obtención de las ecuaciones de regresión se ha utilizado la aplicación informática Statgraphics.

Blancura de la pasta

El efecto de cada una de las variables sobre la blancura puede apreciarse mediante la construcción de diagramas de cajas, en los que se ha representado el valor medio de la blancura y su intervalo de confianza. En cada una de las Figuras (3.6 a 3.10) se han representado los valores de blancura a distintas concentraciones de uno de los reactivos, manteniendo la concentración del otro constante.

Como se puede apreciar, no hay solapamiento entre los intervalos de cada valor, lo que significa que hay que considerar los resultados como estadísticamente diferentes y debidos, por tanto, a la diferente concentración de reactivo empleada en cada caso.

El ajuste de los datos por regresión lineal conduce a la ecuación (3.1), que con un índice de correlación del 95,25%, representa la dependencia de la blancura con la concentración de NaOH (C_N) y de H_2O_2 (C_H), expresadas en tanto por ciento. La Tabla 3.13 muestra los valores medios de los parámetros de la ecuación de ajuste (3.1), junto a los valores inferior y superior que pueden tomar estos parámetros. En la Figura 3.11 se muestra, junto a los valores de blancura obtenidos, la recta que representa la blancura calculada mediante la ecuación (3.1) y que proporciona, como se pone de manifiesto, una buena aproximación a los valores experimentales.

$$B = (57,86 \pm 0,24) - (0,51 \pm 0,064) * C_N + (0,44 \pm 0,013) * C_H^2 \quad (\text{ecuación 3.1})$$

Tabla 3.13: Parámetros de la ecuación de ajuste (3.1).

Parametro	Estimado	Error Standard	Límite inferior	Límite superior
CONSTANTE	57,8685	0,241572	57,3848	58,3522
CN	-0,508028	0,0648933	-0,637975	-0,378081
CH2	0,442136	0,0131854	0,415732	0,468539

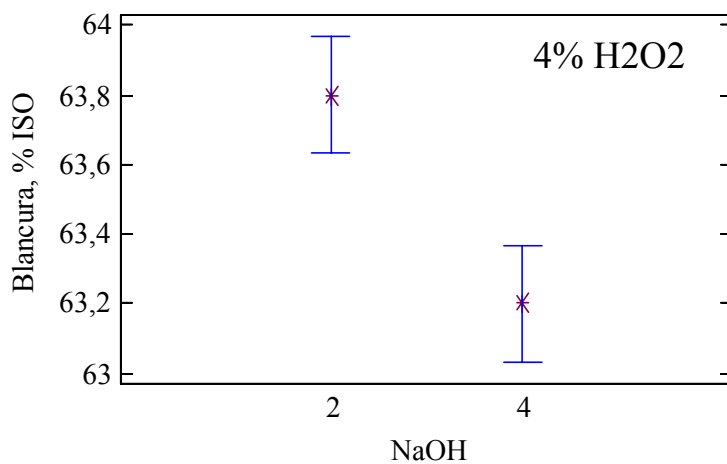


Figura 3.6: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de NaOH .

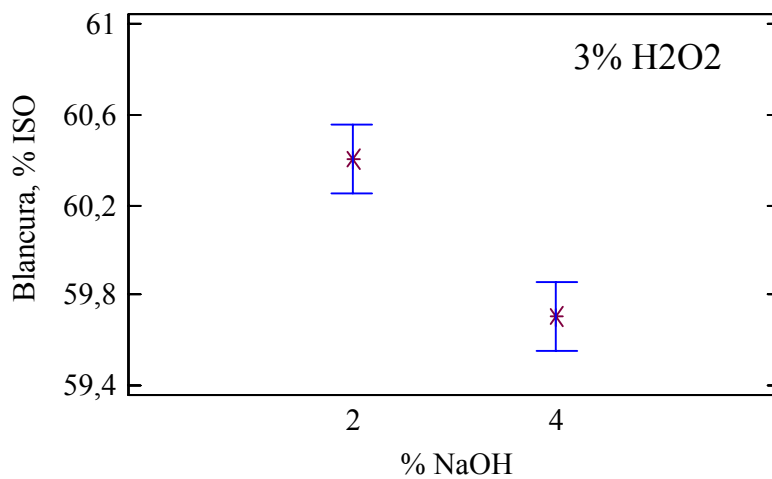


Figura 3.7: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de NaOH.

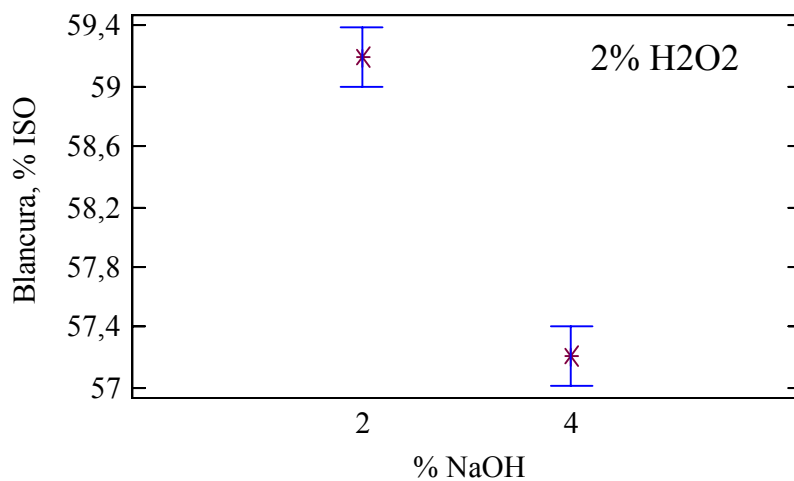


Figura 3.8: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de NaOH.

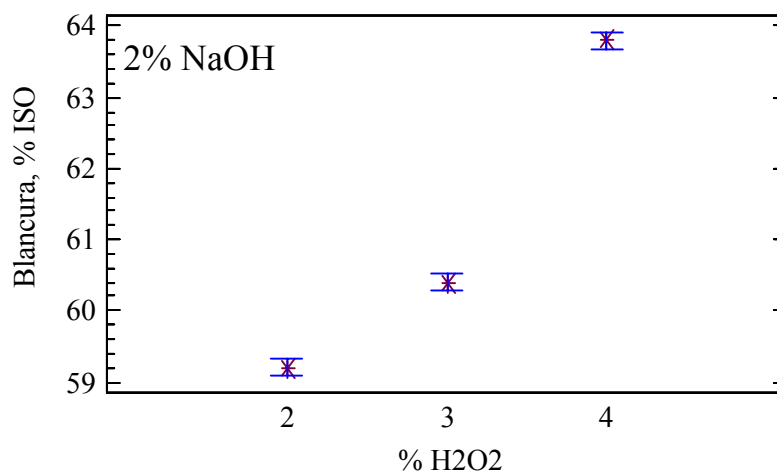


Figura 3.9: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de H₂O₂.

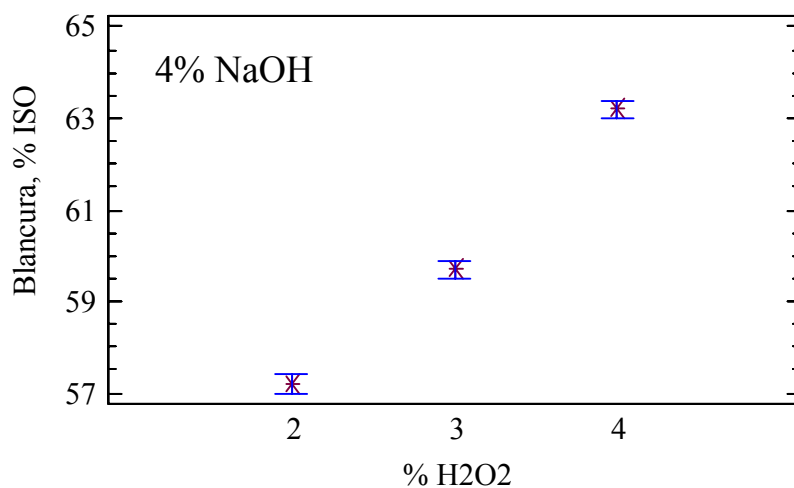


Figura 3.10: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de H₂O₂.

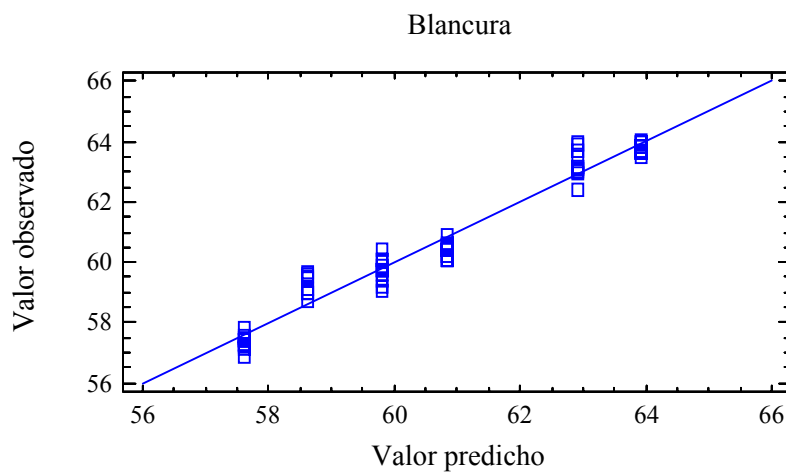


Figura 3.11: Valores predichos mediante la ecuación 3.1 para los valores de blancura

La dependencia de la blancura con las concentraciones de reactivos se muestra claramente en las Figuras 3.12 y 3.13, que representan, respectivamente, la blancura frente a la concentración de NaOH y de H₂O₂, manteniendo la otra variable como parámetro de las gráficas.

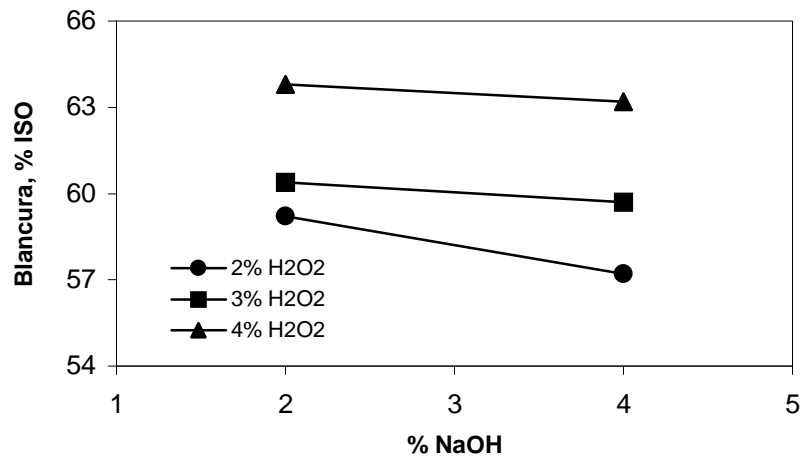


Figura 3.12: Dependencia de la blancura con la concentración de álcali.

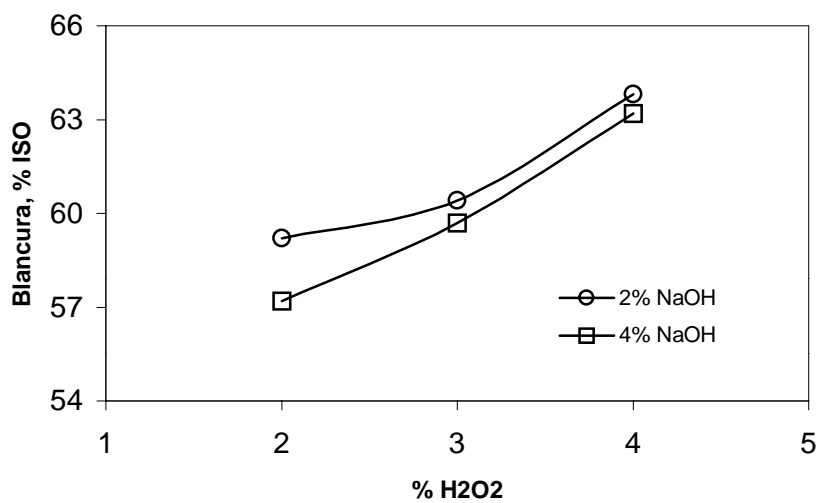


Figura 3.13: Dependencia de la blancura con la concentración de H₂O₂.

Tal y como era de esperar, el aumento en la concentración de hidróxido sódico ha tenido como consecuencia, una disminución ligera pero apreciable de la blancura de las pastas (Figuras 3.12). Este hecho se explica por la formación de unidades cromóforas en la lignina, consecuencia, probablemente, de reacciones de condensación. Por el contrario, al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno (Figuras 3.13), se produce un aumento de la blancura de las pastas ocasionado por su acción oxidante, que transforma los grupos cromóforos de la lignina en estructuras no coloreadas.

Longitud de rotura

Con los resultados obtenidos para la longitud de rotura, se ha procedido de forma análoga al caso de la blancura, comparando los valores a los diferentes porcentajes de NaOH y de H₂O₂. Las Figuras de 3.14 a 3.18, muestran los diagramas de cajas para la variable longitud de rotura, donde se observa con claridad el solapamiento de los intervalos de confianza para cada una de las variables consideradas. Solo en una de las condiciones (3% H₂O₂) no se ha producido el solapamiento de los intervalos de confianza (Figura 3.15). No obstante, este hecho no se ha tenido en cuenta dado que, para las concentraciones extremas de peróxido de hidrógeno no cabe hablar de diferencias significativas en la longitud de rotura, debidas a la concentración de álcali. La consecuencia de esto es que no se puede atribuir efecto alguno a la concentración de los reactivos y que la resistencia a la tracción de las pastas es independiente de la cantidad de reactivos empleada (dentro del intervalo considerado).

Era de esperar, a priori, que el aumento en la cantidad de álcali produjese un mayor hinchamiento de las fibras con el consecuente aumento en su flexibilidad y mejora en la longitud de rotura. No era de esperar un efecto destacado de la concentración de H₂O₂ sobre la longitud de rotura y, en general, sobre las propiedades mecánicas de las pastas. Tal y como se ha visto, los resultados confirman esto último pero a su vez, indican que tampoco influye la concentración de NaOH, al menos en dos de los tres casos ensayados, lo que aparentemente, va contra la experiencia acumulada en la industria de pasta. Esto

sugiere que las diferencias en la longitud de rotura provocadas por las concentraciones de álcali ensayadas no sean lo suficientemente importantes como para ser medidas con los métodos de ensayo actuales.

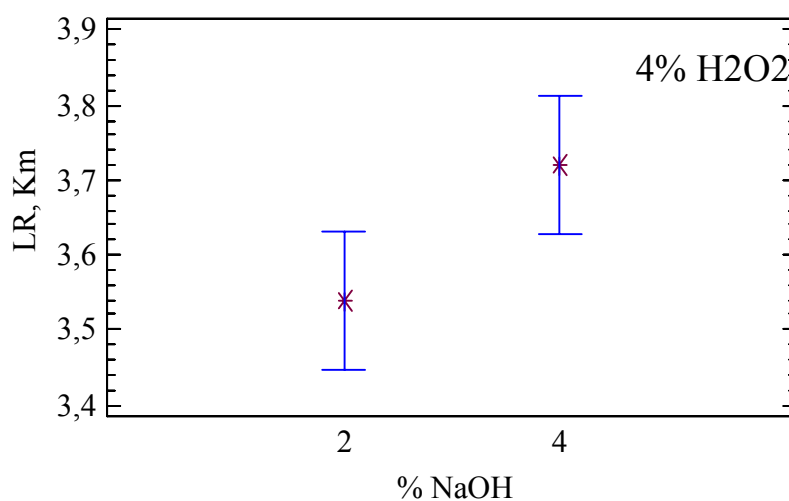


Figura 3.14: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de NaOH.

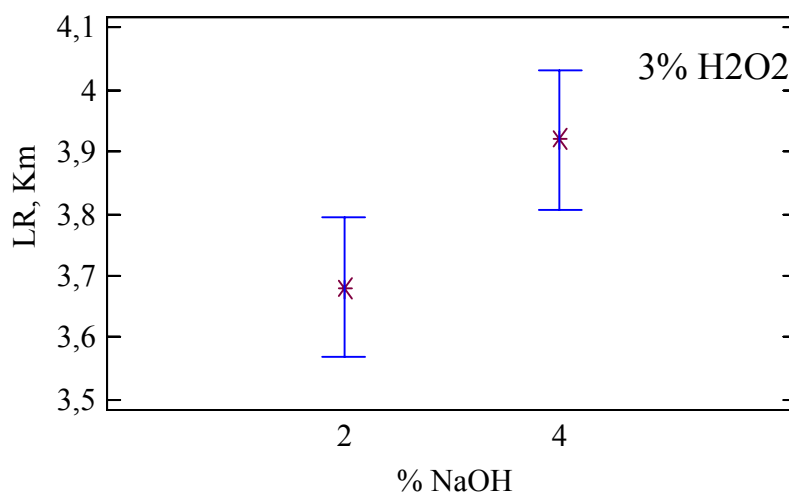


Figura 3.15: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de NaOH.

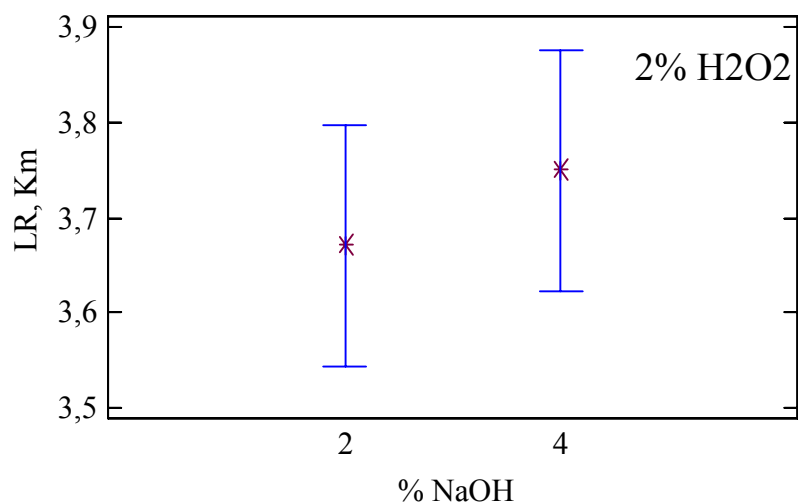


Figura 3.16: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de NaOH.

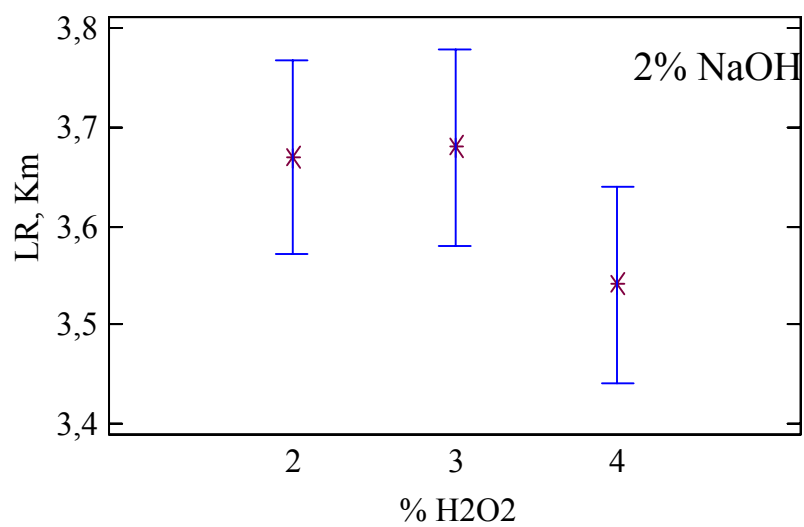


Figura 3.17: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de H₂O₂.

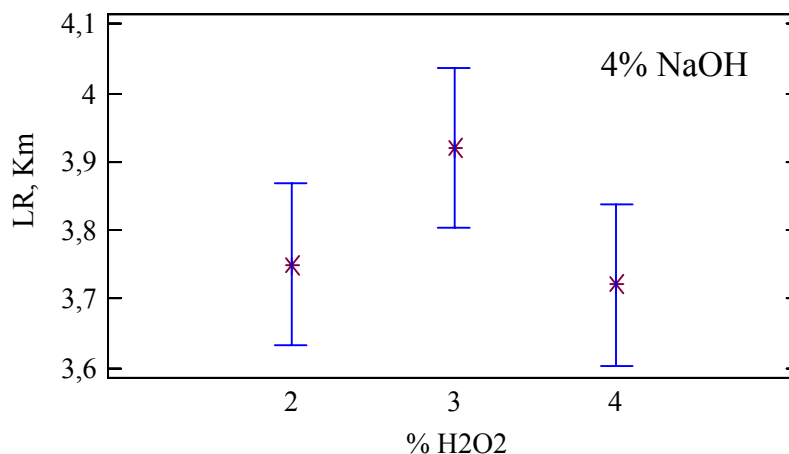


Figura 3.18: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de H₂O₂.

Índice de desgarró

El efecto de los reactivos sobre el índice de desgarró de las pastas se representa en los diagramas de caja de las Figuras 3.19 a 3.23. Se aprecia que no hay solapamiento entre los intervalos de confianza de cada valor, lo que indica que los resultados son estadísticamente diferentes entre sí y se deben a las diferentes concentraciones de reactivos estudiadas.

La dependencia del índice de desgarró con las concentraciones de NaOH y de H₂O₂ se ha expresado mediante la ecuación (3.2), obtenida mediante regresión lineal y que tiene un índice de correlación del 70,6%. La Tabla 3.14 muestra los valores de los parámetros de la ecuación de ajuste (3.2), junto a los valores superior e inferior que pueden tomar estos parámetros. La Figura 3.24 muestra la relación entre los valores reales y los predichos por la ecuación de ajuste (3.2).

$$ID = (2,28 \pm 0,62) - (0,16 \pm 0,03) * C_N + (3,58 \pm 0,43) * C_H - (0,64 \pm 0,07) * C_H^2$$

(ecuación 3.2)

Tabla 3.14: Parámetros de la ecuación de ajuste (3.2)

Parametros	Estimado	Error Standard	Límite Inferior	Límite Superior
CONSTANTE	2,28634	0,623105	1,03811	3,53457
CN	-0,157351	0,0339931	-0,225447	-0,0892539
CH	3,58825	0,43466	2,71752	4,45899
CH2	-0,64396	0,0721103	-0,788414	-0,499505

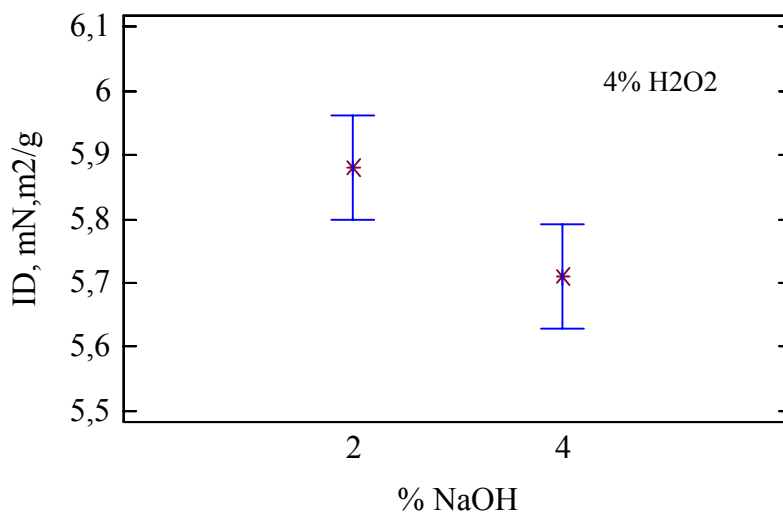


Figura 3.19: Diagrama de cajas para el índice de desgarró a distintos porcentajes de NaOH.

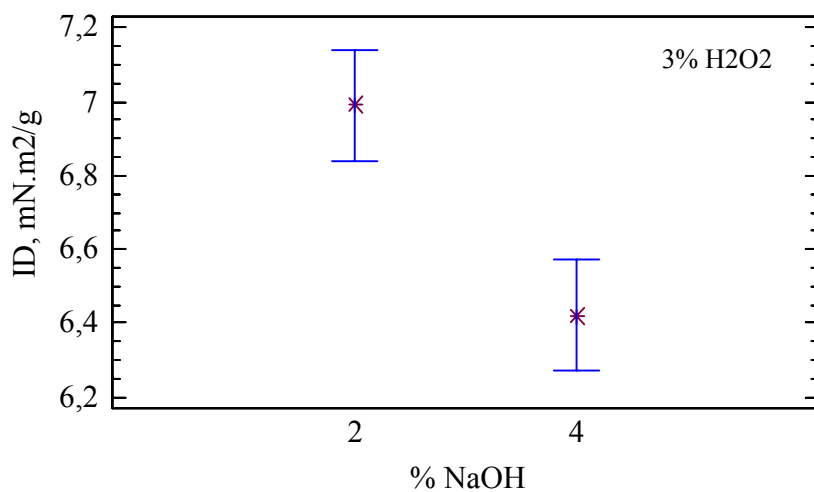


Figura 3.20: Diagrama de cajas para el índice de desgarro a distintos porcentajes de NaOH.

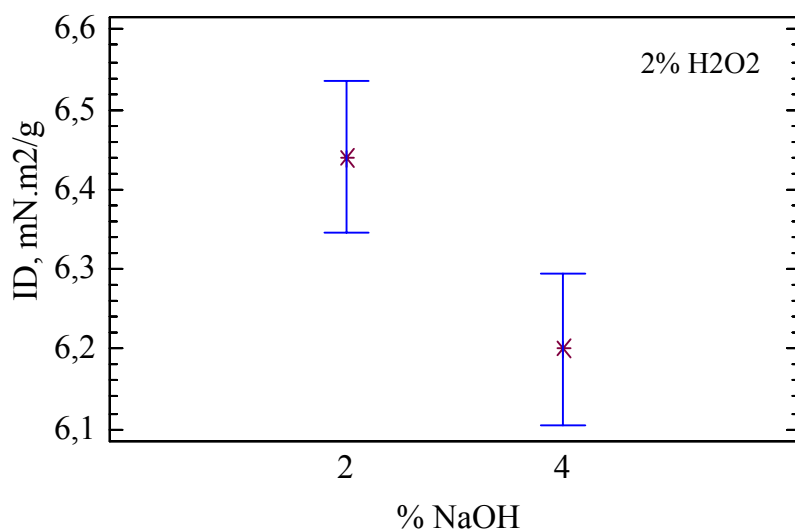


Figura 3.21: Diagrama de cajas para el índice de desgarro a distintos porcentajes de NaOH.

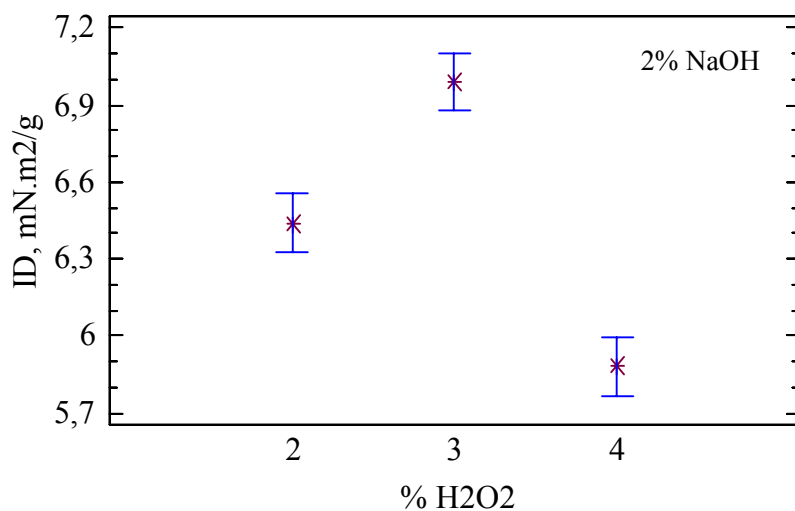


Figura 3.22: Diagrama de cajas para el índice de desgarro a distintos porcentajes de H₂O₂.

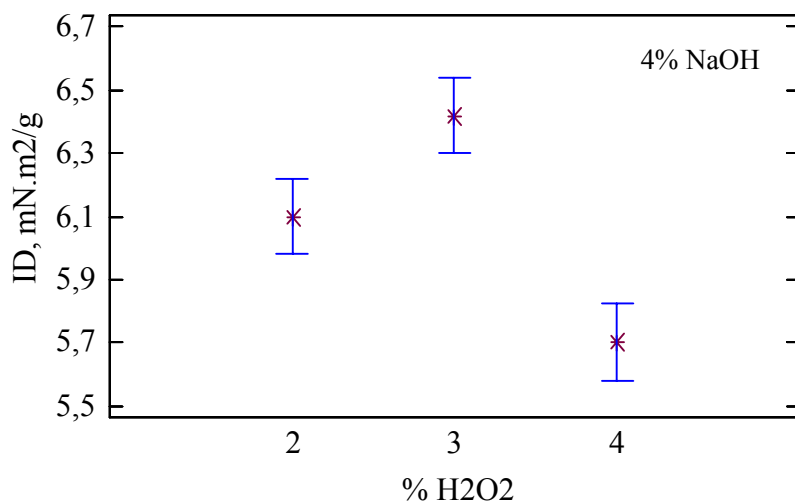


Figura 3.23: Diagrama de cajas para el índice de desgarro a distintos porcentajes de H₂O₂.

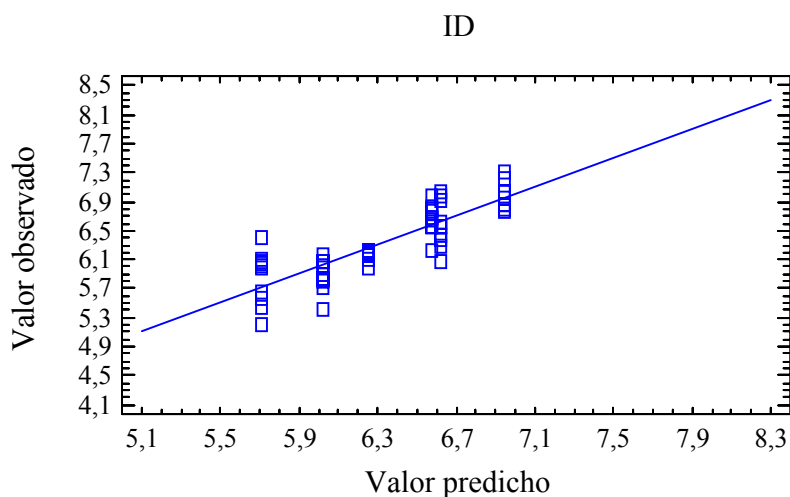


Figura 3.24: Valores predichos mediante la ecuación 3.2 para el índice de desgarró

La Figura 3.25 muestra claramente como un aumento en la concentración de NaOH, provoca descensos en el índice de desgarró. La explicación a este fenómeno es que la basicidad del medio favorece la rotura de las fibras por los puntos débiles, como son las puntuaciones areoladas de las fibras de primavera. Los cortes de las fibras explicarían los bajos valores en el índice de desgarró. Petit-Conil (1995) hizo una clasificación del impacto que tenían distintos reactivos químicos sobre los puntos débiles de las fibras de primavera en especies coníferas, siendo el orden de impacto: $\text{SO}_3^{-2} < \text{CO}_3^{-2} < \text{S}^{-2} < \text{OH}^-$. Por tanto, los iones OH^- aportados por el NaOH son los que mayor influencia tienen sobre la disminución del índice de desgarró.

A la vista de los resultados representados en la Figura 3.26, un aumento en el porcentaje de H_2O_2 implica, inicialmente, un aumento del índice de desgarró que luego disminuye a medida que el porcentaje de H_2O_2 continua incrementándose. Una posible explicación a la presencia de este máximo, se ha buscado en la contribución de dos mecanismos de efectos contrapuestos: la introducción de grupos hidrófilos OOH^- en la

lignina, que facilitaría el refino y reduciría las roturas de las fibras, y el debilitamiento por el H_2O_2 de las zonas más frágiles de las fibras, de un modo similar al que produce el álcali. Como los mecanismos tienen efectos contrarios (aumento del desgarro por introducción de OOH^- en la lignina y descenso por el hinchamiento de los polisacáridos), la suma de ambos, daría lugar a la presencia del máximo observado.

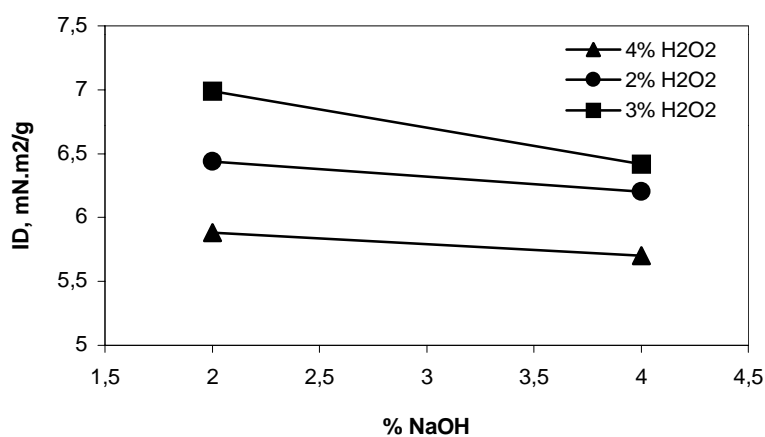


Figura 3.25: Dependencia del índice de desgarro con la concentración de álcali.

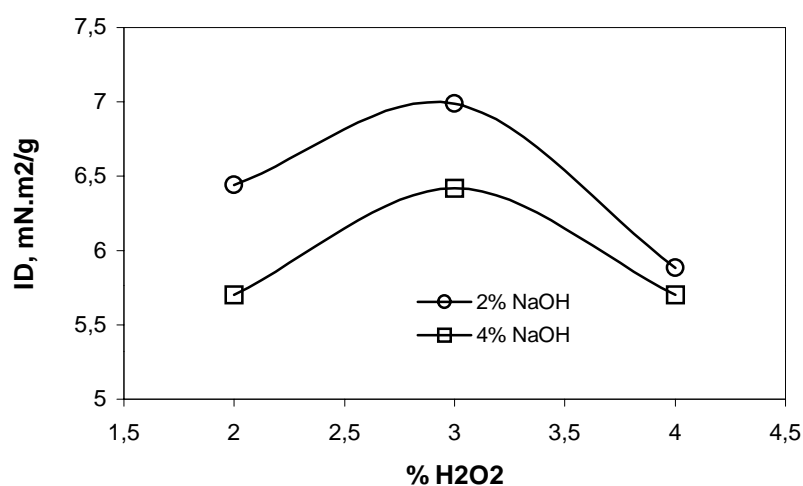


Figura 3.26: Dependencia del índice de desgarro con la concentración de H_2O_2 .

Consumo energético

El efecto de las concentraciones de reactivos sobre el consumo energético en la obtención de pasta se representa en los diagramas de caja de las Figuras 3.27 a 3.31. En las tres primeras figuras, correspondientes a la variación de los resultados con la cantidad de álcali, se aprecia que no hay solapamiento entre los intervalos de confianza de cada valor, excepto para la concentración máxima de peróxido de hidrógeno (4%). Esto indica que las diferencias entre los resultados son estadísticamente significativas y dependen de la cantidad de NaOH, al menos cuando la concentración de H₂O₂ no supera un determinado valor.

El solapamiento en los intervalos de confianza, encontrado con un 4% de H₂O₂ solo se entiende si existe una interacción entre los efectos de ambas variables, aun cuando los diagramas de cajas no han demostrado que exista efecto de la concentración de H₂O₂. Si por el contrario, una concentración alta de H₂O₂ redujese el consumo de energía (aunque no pueda afirmarse estadísticamente), el margen de variación en los consumos sería entonces menor y las variaciones inducidas por la concentración de NaOH no serían tan acusadas como en los casos en que la concentración de H₂O₂ es más pequeña.

El resto de las figuras, que corresponden a la variación de los consumos con la concentración de H₂O₂, presentan un claro solapamiento entre los distintos intervalos de confianza para cada valor. La consecuencia de esto es que no se puede atribuir efecto alguno a la concentración de H₂O₂ sobre el consumo energético, dentro del intervalo considerado.

No se ha obtenido una ecuación de ajuste, con un índice de correlación aceptable, que explique la dependencia del consumo energético con la concentración de NaOH. La Figura 3.32 muestra la variación del consumo energético con el porcentaje de NaOH. En contra de lo esperado, un aumento en el porcentaje de NaOH conlleva aumentos en el consumo específico de energía. Para explicar esta situación, se analiza en detalle el consumo energético, desglosándolo entre las etapas de desfibrado y refino. Para disponer de más información se ha realizado un ensayo adicional con una concentración de NaOH

intermedia y a una concentración de H_2O_2 del 2% (pasta 11P). Se observa entonces que los consumos de energía en las dos etapas siguen tendencias diferentes (Figura 3.33): al aumentar el porcentaje de NaOH, se reduce la energía empleada en el desfibrado de las astillas mientras que aumenta la energía necesaria para el refinado de la pasta.

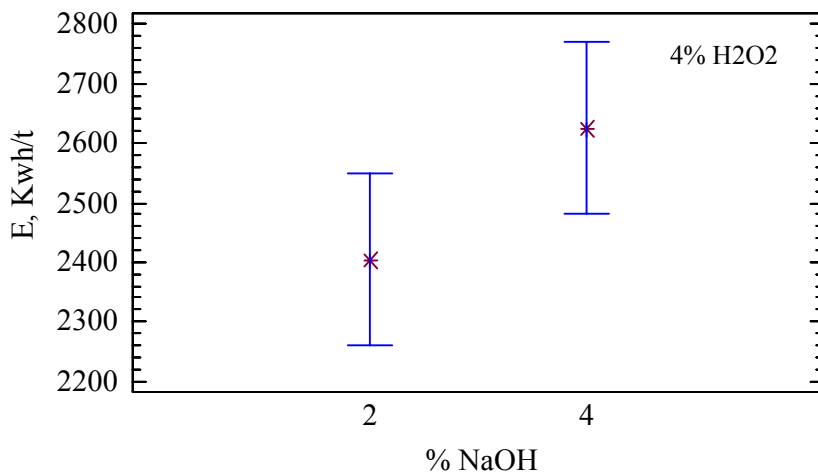


Figura 3.27: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de NaOH.

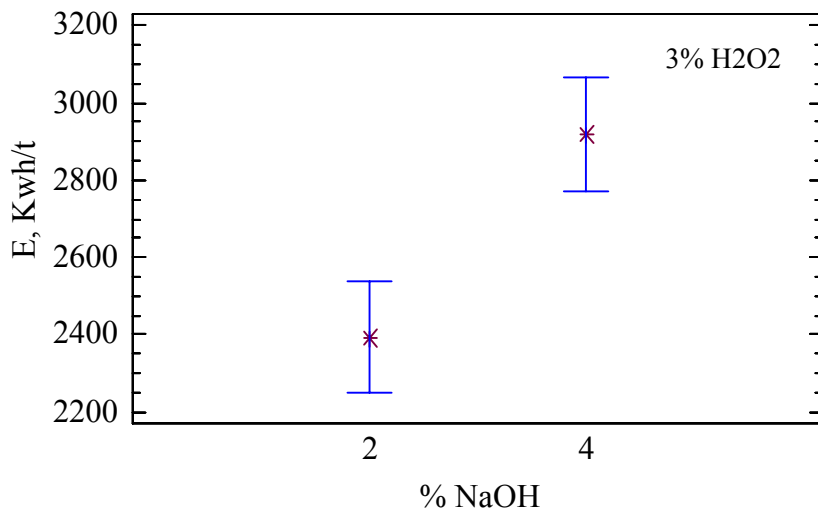


Figura 3.28: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de NaOH.

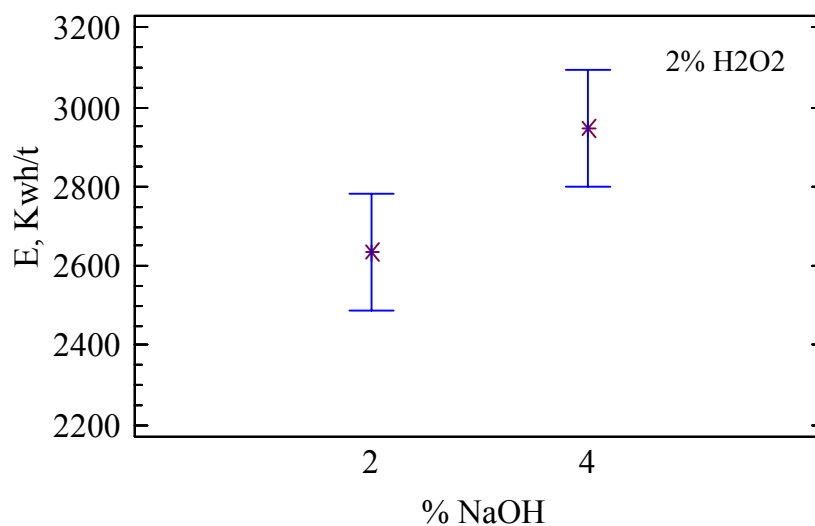


Figura 3.29: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de NaOH.

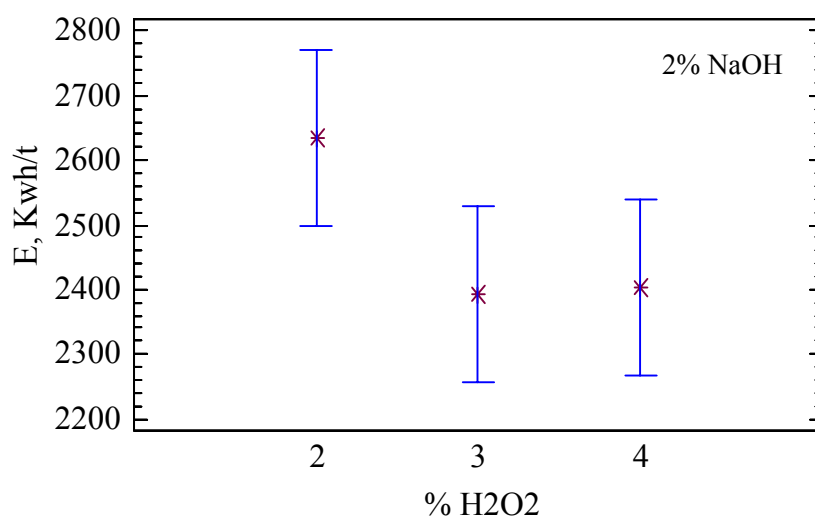


Figura 3.30: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de H₂O₂.

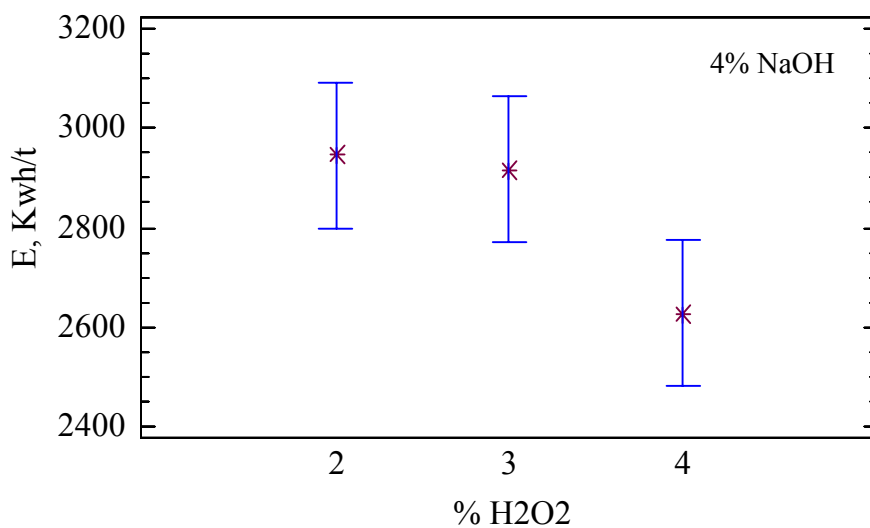


Figura 3.31: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de H₂O₂.

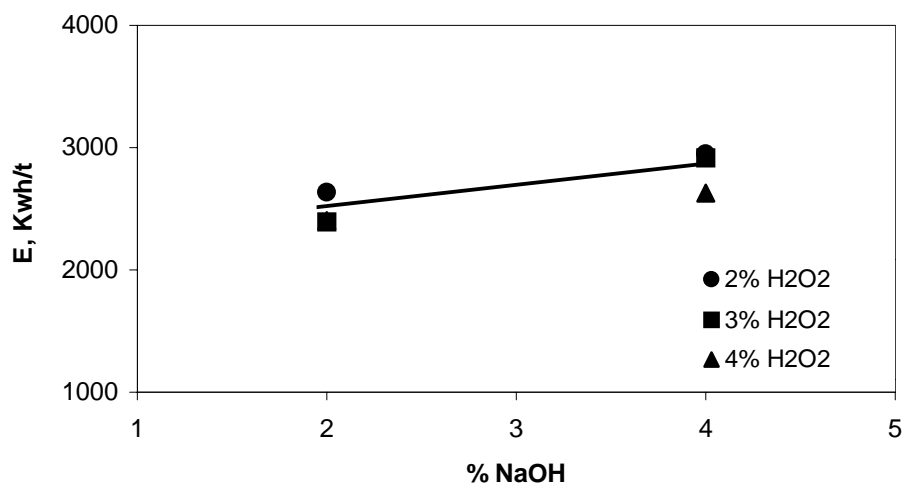


Figura 3.32: Dependencia del consumo energético con la concentración de álcali.

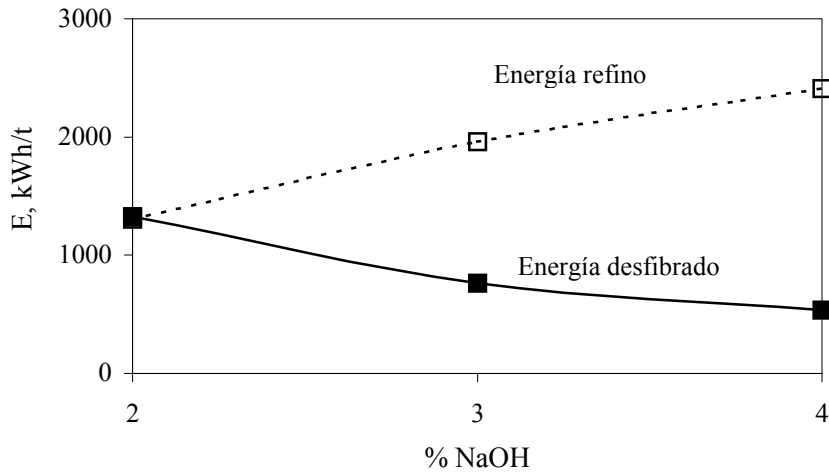


Figura 3.33: Efecto del porcentaje de NaOH sobre el consumo energético en el desfibrado y el refino.

Esto puede ser debido a que, al aumentar el porcentaje de NaOH, se introducen mayor cantidad de iones OH^- en las fibras, lo que provoca un hinchamiento de la pared secundaria mediante formación de puentes de hidrógeno entre las funciones alcohol de las poliosas y los iones hidroxilo. Esto favorece la separación de las fibras, siendo necesaria una menor cantidad de energía en la etapa de desfibrado.

Sin embargo la introducción de iones OH^- tiene un efecto contrario sobre el refino de la pasta como consecuencia de que el hinchamiento de las fibras debilita las zonas menos resistentes localizadas en las punteaduras areoladas, produciendo el corte de las fibras. Así, del total de energía aplicada en el refino, una fracción considerable se consumiría en la rotura de fibras, con lo que, en definitiva, se necesitará una mayor cantidad de energía para provocar el efecto de fibrilación deseado. Este mismo fenómeno, es el responsable de que la resistencia al desgarro disminuyera también a medida que se aumentaba la dosis de álcali en el pasteado.

Según Marton y col. (1981), la energía empleada en el refino supone aproximadamente un 70% de la energía total requerida en el tratamiento mecánico. Los resultados obtenidos en este trabajo son coincidentes y muestran también un mayor consumo en el refino, que explica el hecho de que, al aumentar el porcentaje de NaOH, aumente el consumo energético total del proceso, al prevalecer el gasto en el refino.

Respecto a la variación del consumo energético con el H₂O₂, se esperaba que modificaciones en la estructura de la lignina, provocadas por la oxidación con H₂O₂, aumentasen su carácter hidrófilo con una menor resistencia de las astillas durante el desfibrado. Esta es la tendencia que se observa en la Figura 3.34, aunque estadísticamente, mediante los diagramas de caja, se ha comprobado que las diferencias no son significativas y no hay que tenerlas en cuenta.

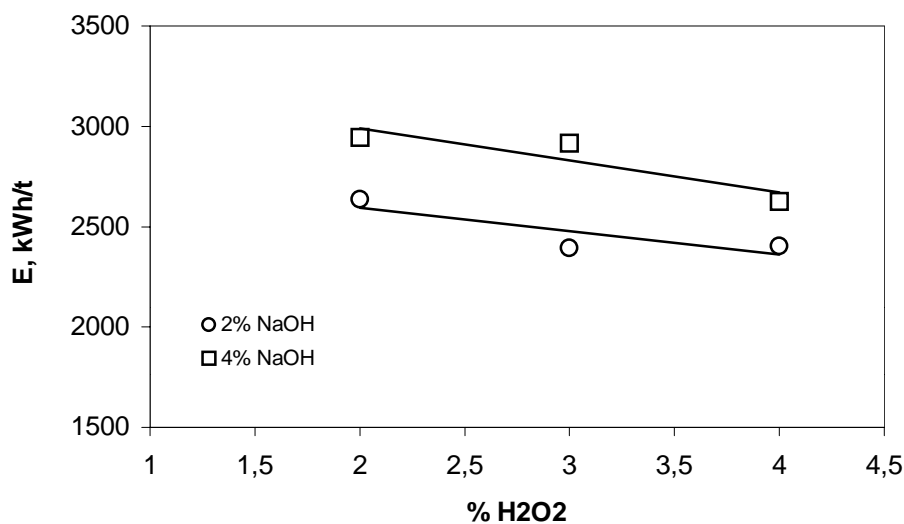


Figura 3.34: Dependencia del consumo energético con la concentración de H₂O₂.

Con todos los resultados obtenidos, se puede decir que para obtener pastas con elevadas blancuras y pequeños consumos energéticos, se requiere la menor cantidad posible de NaOH en el medio (2% s.m.s.) y un elevado porcentaje de H₂O₂. Para obtener pastas con índices de desgarrado elevados, se requieren también pequeñas cantidades de NaOH y porcentajes de H₂O₂ en el intervalo del 3 al 4% (s.m.s.). La única razón para emplear concentraciones de álcali elevadas es el aumento de la resistencia de la pasta, pero tal y como se ha comprobado, no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia a la tracción y en cambio, reduce la resistencia al rasgado. Así, a diferencia de lo observado en el pasteado de madera frondosa de *Eucalyptus globulus*, el *Pinus radiata* demanda el uso de menores cantidades de NaOH ya que su efecto sobre la resistencia y consumo energético es el opuesto.

3.3.2.2. Efecto de la Temperatura en la Segunda Etapa de Impregnación.

Fijado el porcentaje de NaOH en un 2% (s.m.s.), se realiza un nuevo estudio para establecer, ahora, la temperatura de operación en la segunda etapa de impregnación, así como el porcentaje de H₂O₂ más adecuado. Se decide estudiar el efecto de la temperatura a dos concentraciones diferentes de H₂O₂, por si existiesen diferencias importantes en la actuación del H₂O₂ a distintas temperaturas. Al tratarse además de un reactivo caro, el uso de grandes dosis en la producción de pastas deberá estar suficientemente justificado. Los niveles de H₂O₂ y de temperatura se han fijado en el 2 y 4% (s.m.s.) y en 70, 80 y 90°C, respectivamente; ensayos 1P, 3P, 6P, 9P, 12P y 13P. Las propiedades de las pastas valoradas han sido las mismas que en el estudio precedente: la blancura (%ISO), la longitud de rotura, el índice de desgarrado y el consumo energético total (desfibrado más refino).

Blancura

El efecto observado con los resultados obtenidos para la blancura de las pastas se representa en los diagramas de caja de las Figuras 3.35 a 3.39. Como se aprecia, no hay solapamiento entre los intervalos de cada valor, lo que indica que los resultados son estadísticamente diferentes entre ellos y estas diferencias se deben a las distintas concentraciones de H₂O₂ y temperatura empleadas.

El ajuste de los datos por regresión lineal conduce, en este caso, a la ecuación (3.3), que con un índice de correlación del 93,2% representa la dependencia de la blancura con la concentración de H₂O₂ y con la temperatura de la segunda etapa de impregnación. La Tabla 3.15 muestra los valores medios de los parámetros de la ecuación de ajuste (3.3), junto a los valores inferior y superior que pueden tomar estos parámetros. La Figura 3.40 muestra la aproximación entre los valores reales y los predichos por esta ecuación de ajuste.

$$B = (60,58 \pm 9,26) - (0,02 \pm 0,008) * C_H * T - (2,93 \pm 0,23) * T + (0,02 \pm 0,001) * T^2$$

(ecuación 3.3)

Tabla 3.15: Parámetros de la ecuación de ajuste (3.3)

Parámetros	Estimado	Error Standard	Límite superior	Límite inferior
CONSTANTE	60,5872	9,2635	79,1443	42,0301
CH*T	-0,0209	0,0008	-0,0192	-0,0226
T	-2,9274	0,2335	-2,4596	-3,3953
T2	0,0183	0,0014	0,0212	0,0153

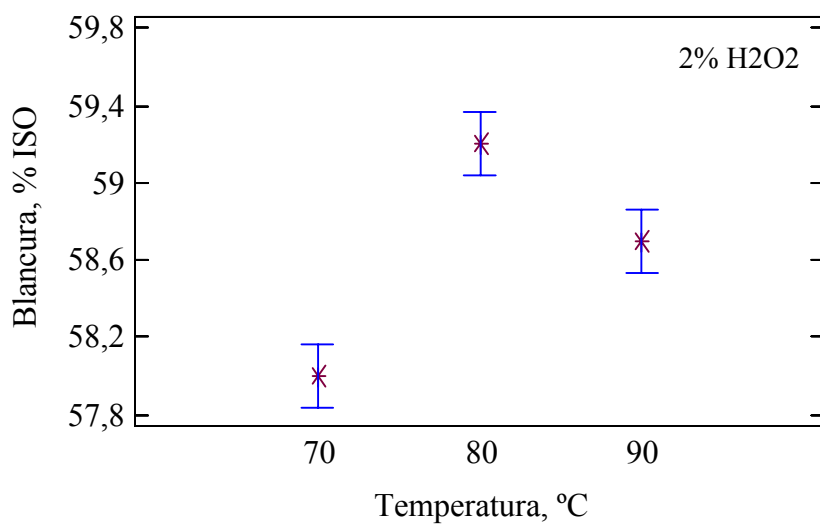


Figura 3.35: Diagrama de cajas para la blancura a distintas temperaturas.

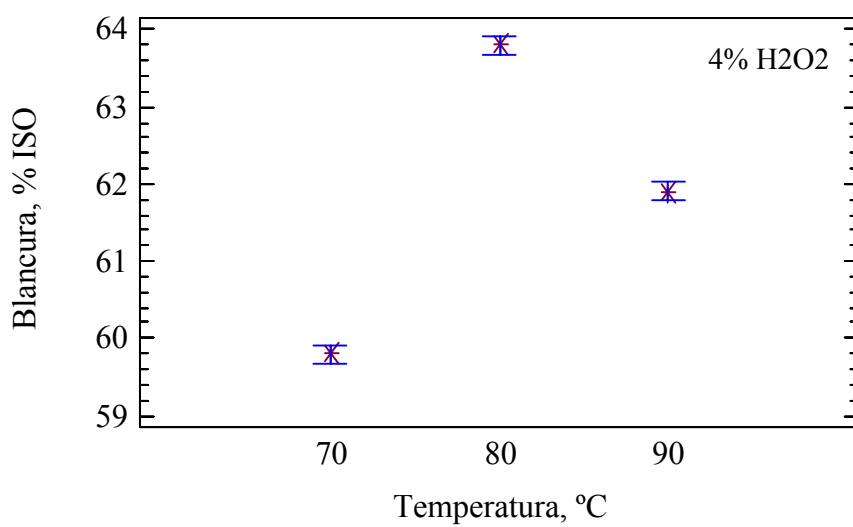


Figura 3.36: Diagrama de cajas para la blancura a distintas temperaturas.

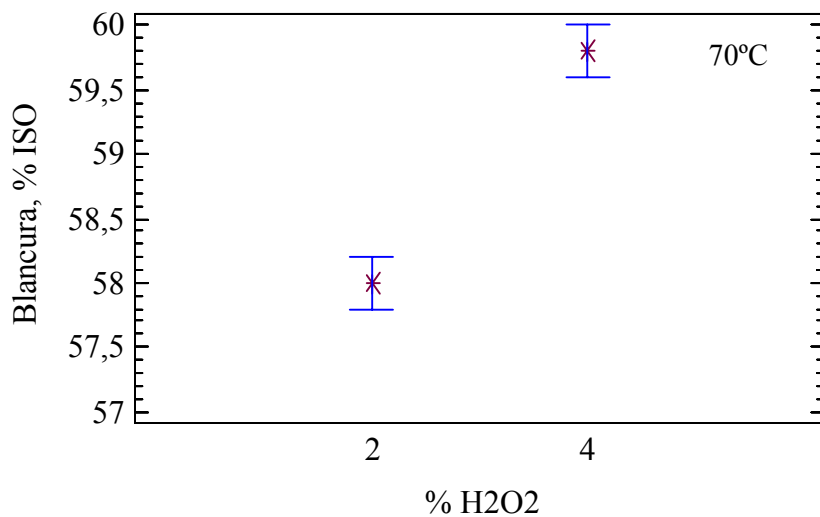


Figura 3.37: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de H₂O₂.

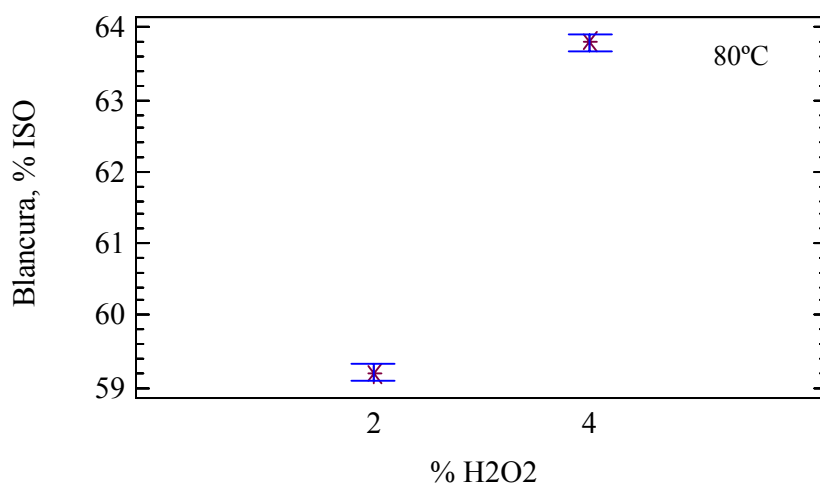


Figura 3.38: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de H₂O₂.

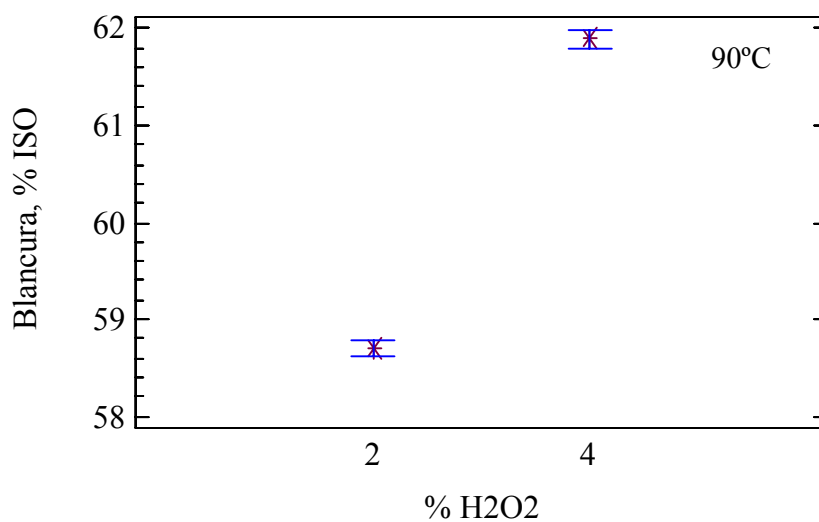


Figura 3.39: Diagrama de cajas para la blancura a distintos porcentajes de H₂O₂.

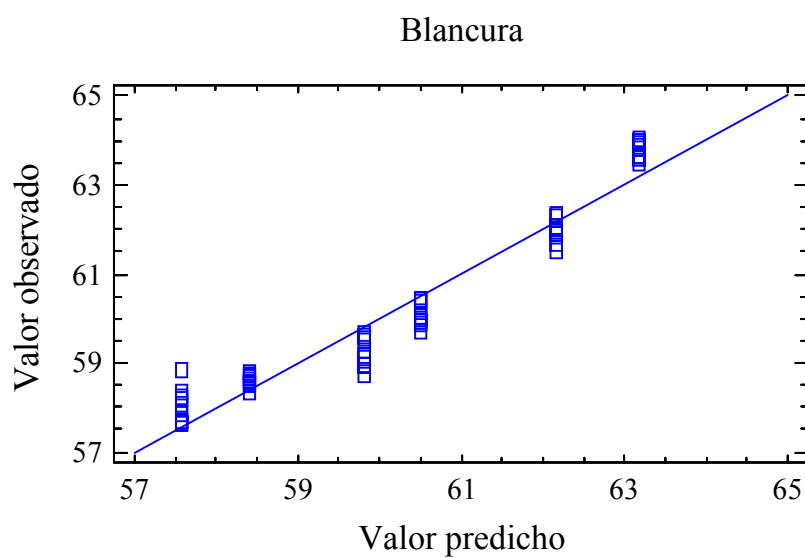


Figura 3.40: Valores predichos mediante la ecuación 3.4 para la blancura de las pastas.

Las Figuras 3.41 y 3.42 muestran, respectivamente, la variación de la blancura con el porcentaje de H₂O₂ y con la temperatura de la segunda etapa de impregnación. La concentración de H₂O₂ aumenta la blancura de la pasta tal como muestra la Figura 3.42, pero la temperatura tiene el efecto de provocar un máximo en la blancura que, en este caso, se sitúa en 80°C (Figura 3.42).

Para explicar este comportamiento, ya hallado en el pasteado de madera de *E. globulus*, se ha asumido que, al elevar la temperatura, se aceleran las reacciones de blanqueo, pero a su vez, también se favorecen las reacciones de descomposición de H₂O₂. Si a partir de una determinada temperatura próxima a 80°C, este último efecto prevalece sobre el aumento de las reacciones de blanqueo, es de esperar un cambio de tendencia y un descenso de la blancura. Al aumento de la descomposición del H₂O₂ con la temperatura se puede unir también un incremento en la condensación de la lignina que da lugar a pastas más oscuras por el efecto de los grupos cromóforos formados durante la condensación.

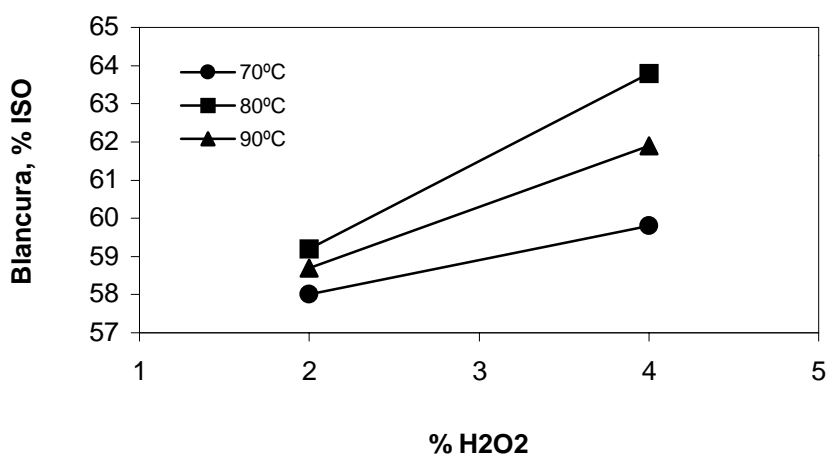


Figura 3.41: Dependencia de la blancura con la concentración de H₂O₂.

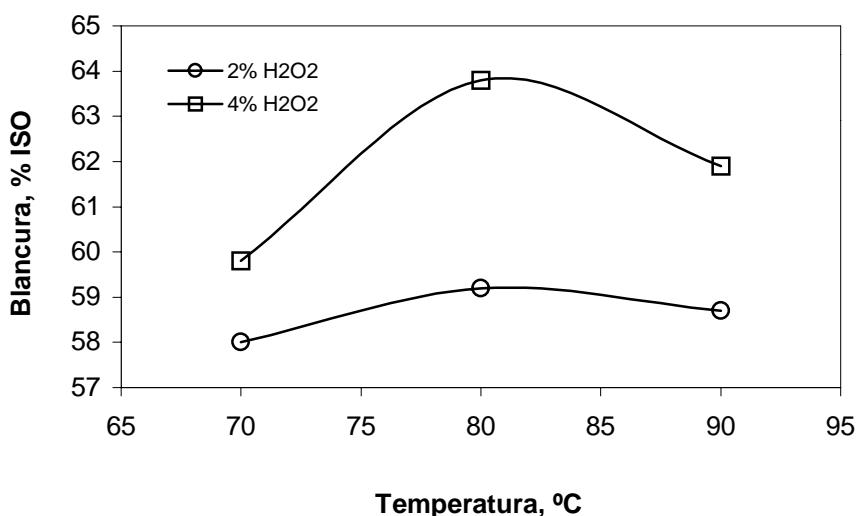


Figura 3.42: Dependencia de la blancura con la temperatura en la segunda etapa de impregnación.

Longitud de rotura

Con los resultados obtenidos para la longitud de rotura, se ha procedido de forma análoga al caso de la blancura. Las Figuras 3.43 y 3.44, muestran los diagramas de cajas para la variable longitud de rotura, donde se observa con claridad que no existe solapamiento de los intervalos de confianza para la temperatura de operación en la segunda etapa. Sin embargo los diagramas de cajas con el porcentaje de H_2O_2 (Figuras 3.45 a 3.47) sí muestran el solapamiento de los intervalos de confianza, excepto para la temperatura de $70^\circ C$. Esto supone que no se puede atribuir efecto alguno a la concentración de H_2O_2 y que la resistencia a la tracción de las pastas es independiente de la cantidad empleada, hecho comprobado anteriormente en los experimentos realizados a $80^\circ C$. Sin embargo, cabe la posibilidad de que exista un pequeño efecto de la dosis de H_2O_2 y que su contribución solo resulte estadísticamente significativa cuando los valores de la temperatura son bajos ($70^\circ C$), mientras que no resulta relevante en otras situaciones.

El ajuste de los datos por regresión lineal conduce, en este caso, a la ecuación (3.4), con un índice de correlación del 81%, que representa la dependencia de la longitud de rotura con la temperatura de la segunda etapa de impregnación. La Tabla 3.16 muestra los valores medios de los parámetros de la ecuación de ajuste (3.4), junto a los valores superior e inferior que pueden tomar estos parámetros. La Figura 3.48 muestra la aproximación entre los valores reales y los predichos por esta ecuación de ajuste.

$$LR = (45,38 \pm 3,37) - (1,21 \pm 0,08) * T + (0,007 \pm 0,0005) * T^2 \quad (\text{ecuación 3.4})$$

Tabla 3.16: Parámetros de la ecuación de ajuste (3.4)

Parámetros	Estimado	Error Standard	Límite superior	Límite inferior
CONSTANTE	45,38	3,37762	52,1489	38,611
T	-1,20799	0,085199	-1,03725	-1,37873
T2	0,00743	0,000532	0,00849	0,00636

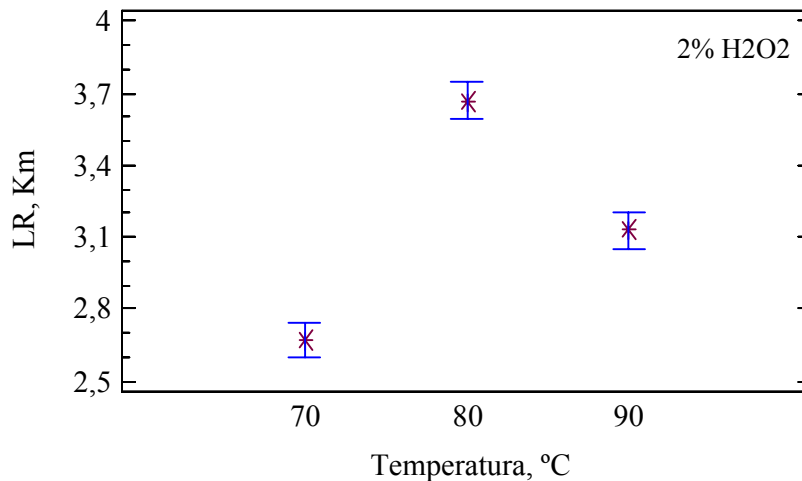


Figura 3.43: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintas temperaturas.

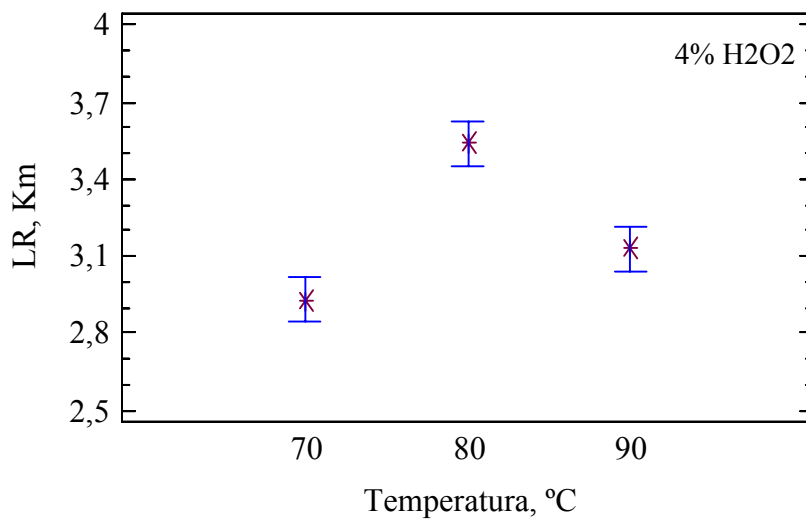


Figura 3.44: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintas temperaturas.

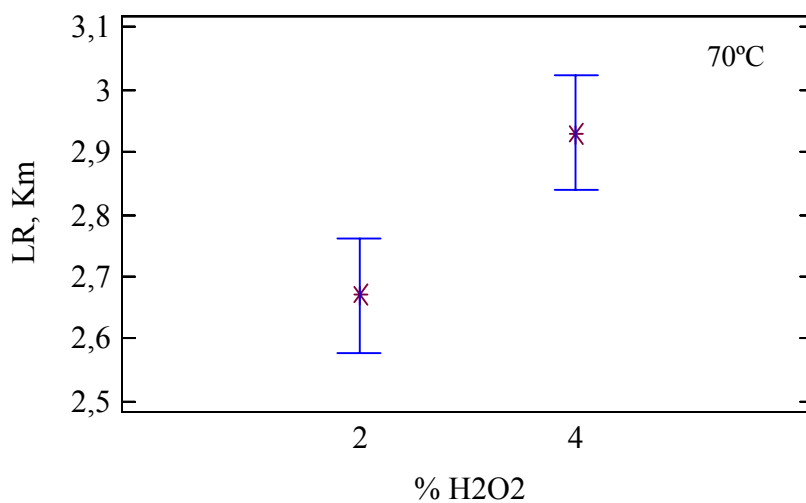


Figura 3.45: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de H₂O₂.

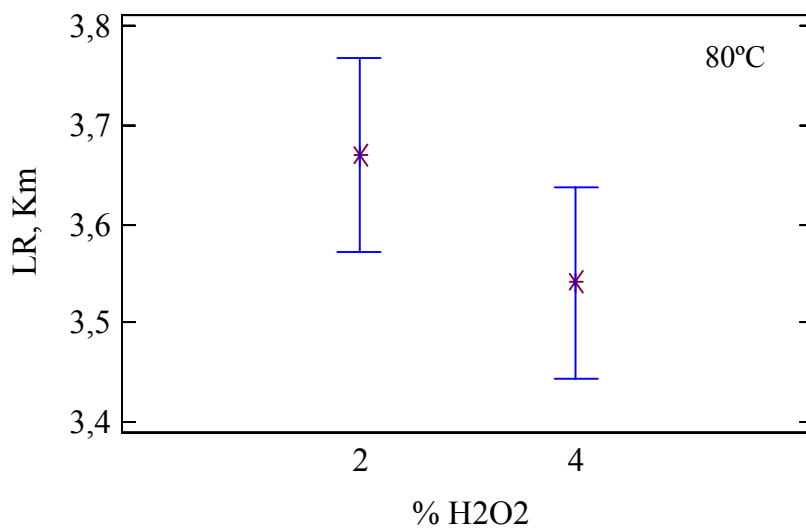


Figura 3.46: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de H₂O₂.

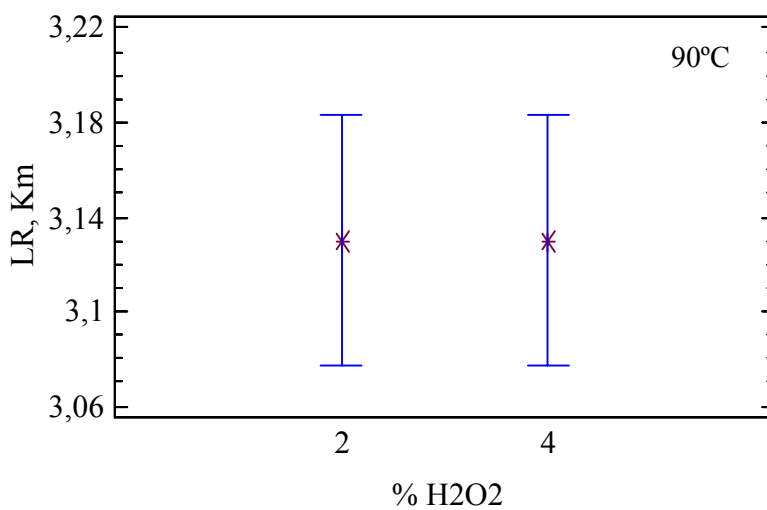


Figura 3.47: Diagrama de cajas para la longitud de rotura a distintos porcentajes de H₂O₂.

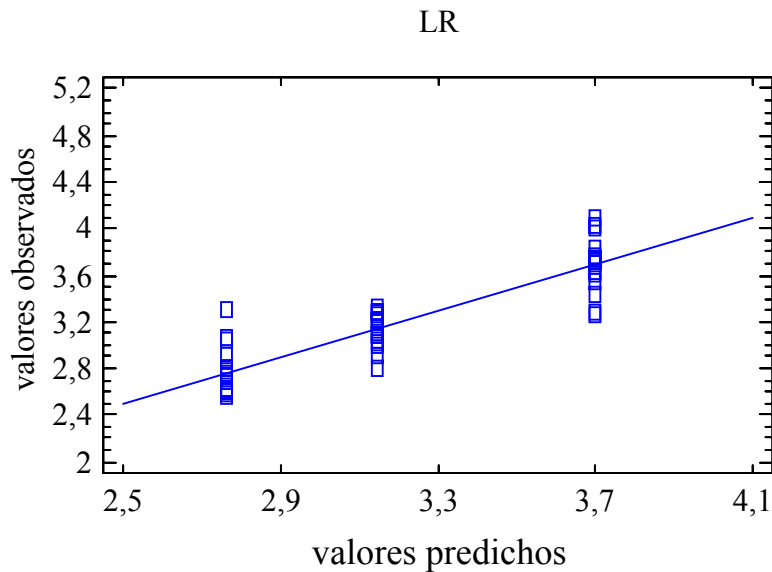


Figura 3.48: Valores predichos mediante la ecuación 3.5 para la longitud de rotura de las pastas.

La Figura 3.49 muestra la variación de la longitud de rotura con la temperatura en la segunda etapa de impregnación, donde se observa un máximo a 80°C. La explicación propuesta a la presencia de ese máximo, es que el aumento de la temperatura de la segunda etapa de impregnación causa inicialmente (de 70 a 80°C) un reblandecimiento de la lignina que facilita el tratamiento mecánico posterior de desfibrado de las astillas. Con un desfibrado de mayor calidad, las fibras, al estar menos dañadas, contribuyen a la formación de la hoja con más y mejores uniones fibra-fibra, que aumentan su resistencia mecánica. Una posibilidad para explicar el descenso observado a 90°C, es que el aumento de la temperatura de impregnación, por encima de 80°C, iniciase, o aumentase, las reacciones de condensación de la lignina, con lo que su estructura se volvería más rígida, haciendo más difícil el desfibrado de la pasta y, por tanto, perjudicando su resistencia a la tracción.

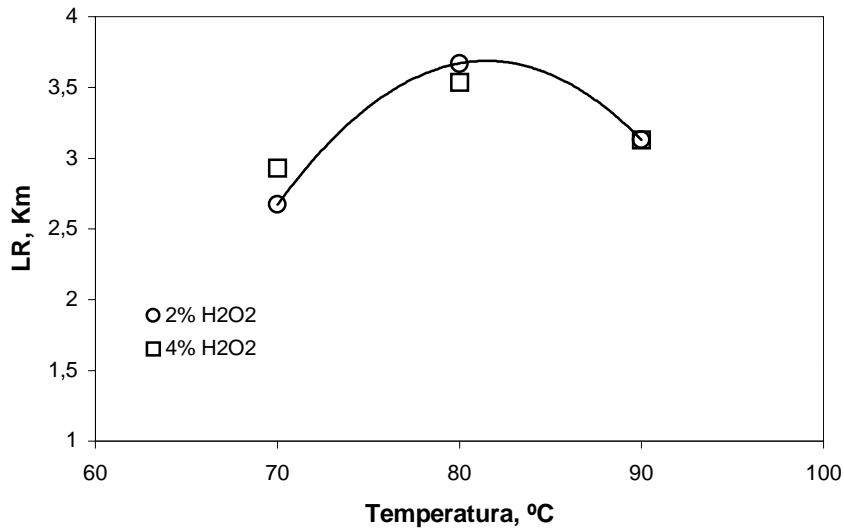


Figura 3.49: Dependencia de la longitud de rotura con la temperatura en la segunda etapa de impregnación.

Índice de desgarrado de las pastas

El efecto observado con los resultados obtenidos para el índice de desgarrado de las pastas se representa en los diagramas de caja de las Figuras 3.50 a 3.54. Se aprecia que no hay solapamiento entre los intervalos de cada valor, lo que indica que los resultados son estadísticamente diferentes entre ellos y dependen tanto de las diferentes concentraciones de H_2O_2 como de las temperaturas estudiadas.

El ajuste de los datos por regresión lineal conduce, en este caso, a la ecuación (3.5), con un índice de correlación del 81,2%. La Tabla 3.17 muestra los valores medios de los parámetros de la ecuación de ajuste (3.5), junto a los valores inferior y superior que pueden tomar estos parámetros. La Figura 3.55 muestra la aproximación entre los valores reales y los predichos por esta ecuación de ajuste.

$$ID = (66,85 \pm 5,88) - (1,76 \pm 0,14) * T - (1,36 \pm 0,41) * C_H + (0,02 \pm 0,005) * T * C_H + (0,01 \pm 0,0009) * T^2$$

(ecuación 3.5).

Tabla 3.17: Parámetros de la ecuación de ajuste 3.5

Parámetros	Estimado	Error Standard	Límite superior	Límite inferior
CONSTANTE	66,8501	5,88808	78,671	55,0293
CH	-1,36029	0,412092	-0,5329	-2,1876
T	-1,76275	0,1451	-1,4714	-2,0540
T*CH	0,02007	0,005099	0,0303	0,0098
T2	0,01050	0,000896	0,0123	0,0087

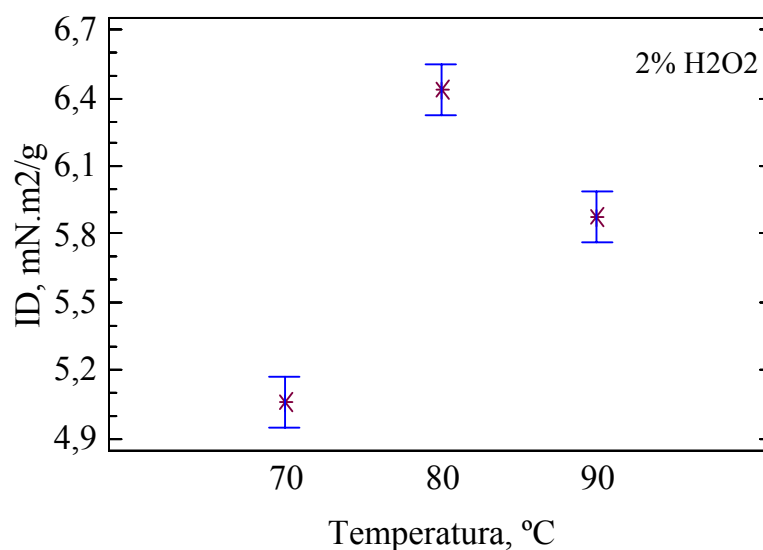


Figura 3.50: Diagrama de cajas para el índice de desgarramiento a distintas temperaturas.

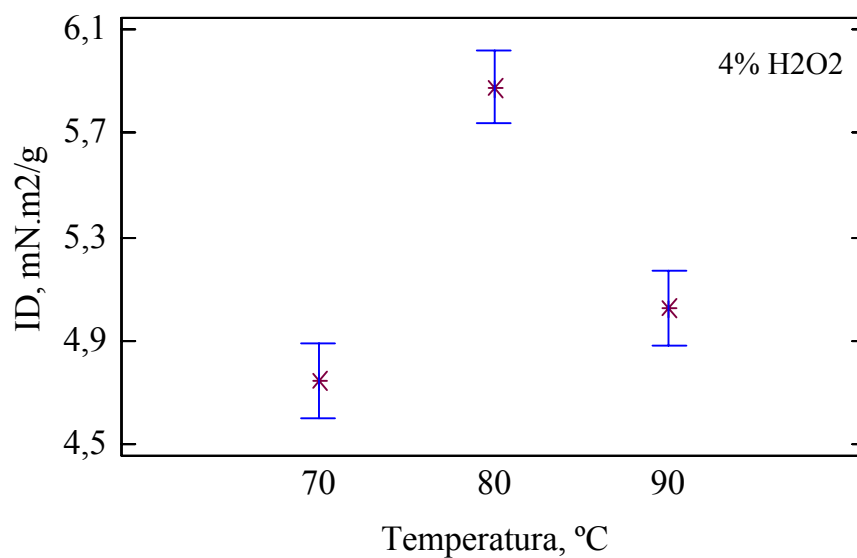


Figura 3.51: Diagrama de cajas para el índice de desgarro a distintas temperaturas.

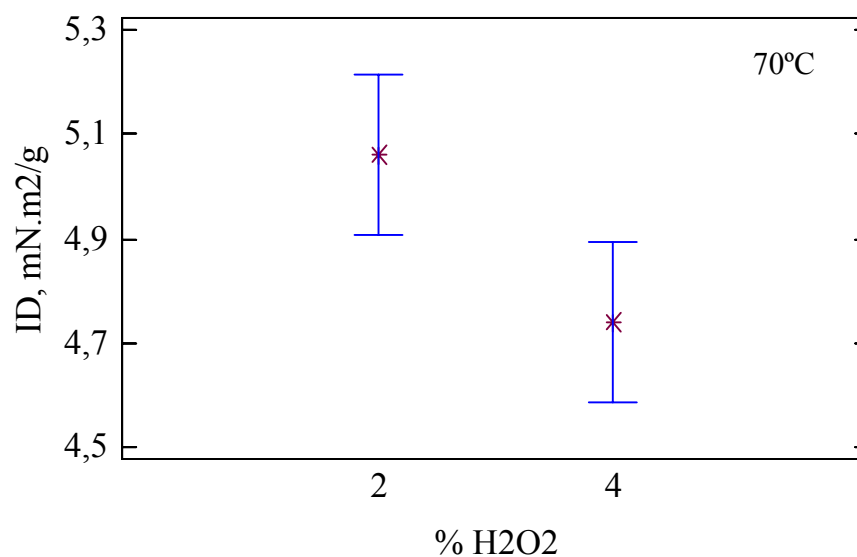


Figura 3.52: Diagrama de cajas para el índice de desgarro a distintos porcentajes de H₂O₂.

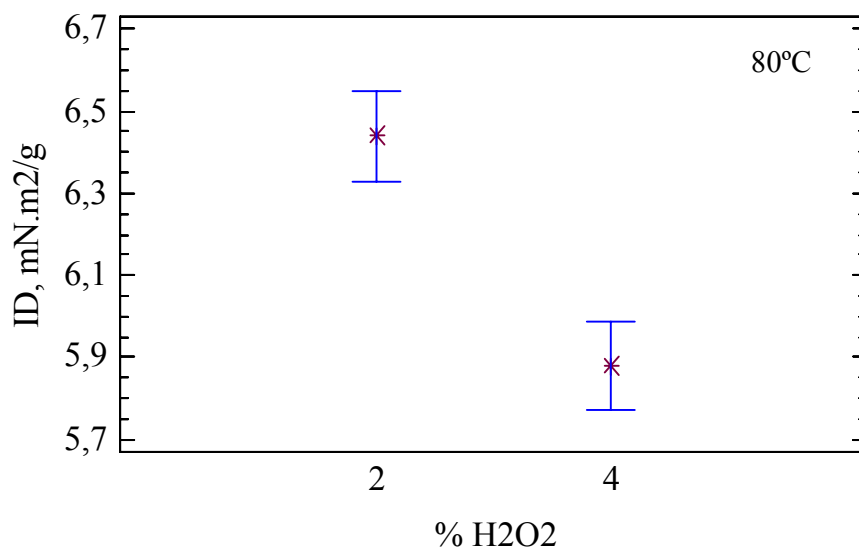


Figura 3.53: Diagrama de cajas para el índice de desgarró a distintos porcentajes de H₂O₂.

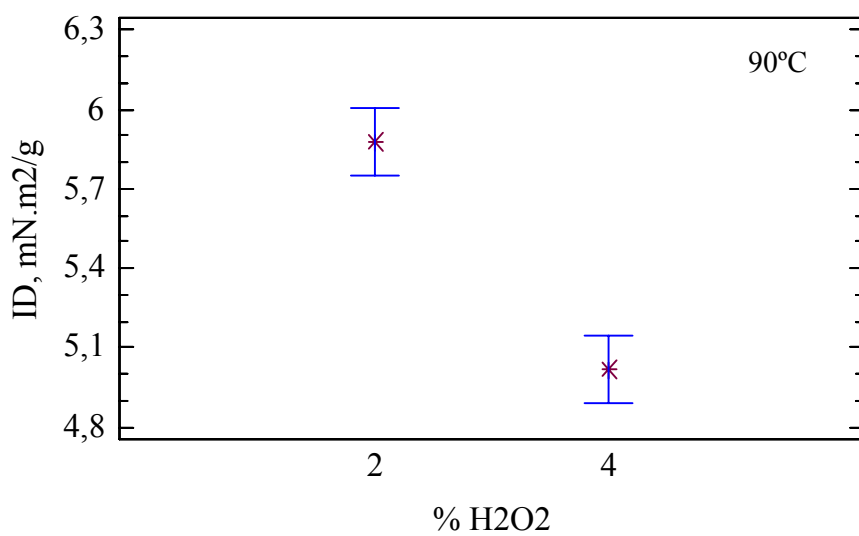


Figura 3.54: Diagrama de cajas para el índice de desgarró a distintos porcentajes de H₂O₂.

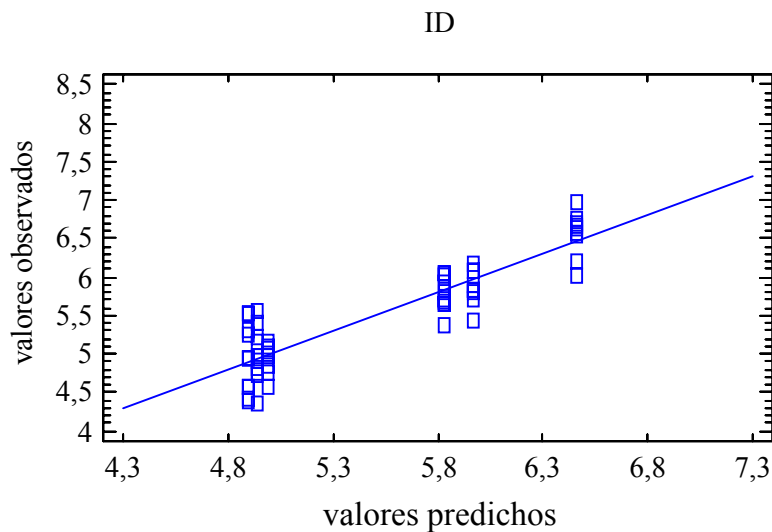


Figura 3.55: Valores predichos mediante la ecuación 3.6 para el índice de desgarrado de las pastas.

Las Figuras 3.56 y 3.57 muestran, respectivamente, la variación del índice de desgarrado con el porcentaje de peróxido de hidrógeno y con la temperatura de la segunda etapa de impregnación. La explicación del comportamiento del índice de desgarrado con la temperatura se justifica, con las retenciones mencionadas anteriormente, igual que la dependencia de la resistencia a la tracción. Un reblandecimiento de la lignina, debido al aumento de la temperatura, facilita la separación de las fibras durante el desfibrado y la obtención de pastas de mayor calidad. Aumentos adicionales de la temperatura, por encima de 80°C, causan reacciones de condensación que hacen más difíciles las posteriores etapas de desfibrado y refino, con descensos en las resistencias al rasgado.

Respecto al efecto del H_2O_2 , en el estudio anterior, el índice de desgarrado presentaba un aumento inicial con la dosis de H_2O_2 , para disminuir después, si se continuaba añadiendo reactivo, hasta un valor por debajo del inicial. Coincidiendo con estos datos, el resultado que se ha obtenido es un descenso del índice de desgarrado al aumentar la concentración de H_2O_2 desde el 2 al 4% (Figura 3.56). Las causas se mencionaron

anteriormente y consistirían en la introducción de grupos hidrófilos OOH- en la lignina, que, por una parte, facilitarían el refino, pero también debilitarían las zonas frágiles de las fibras propiciando su rotura y reduciendo la resistencia al rasgado.

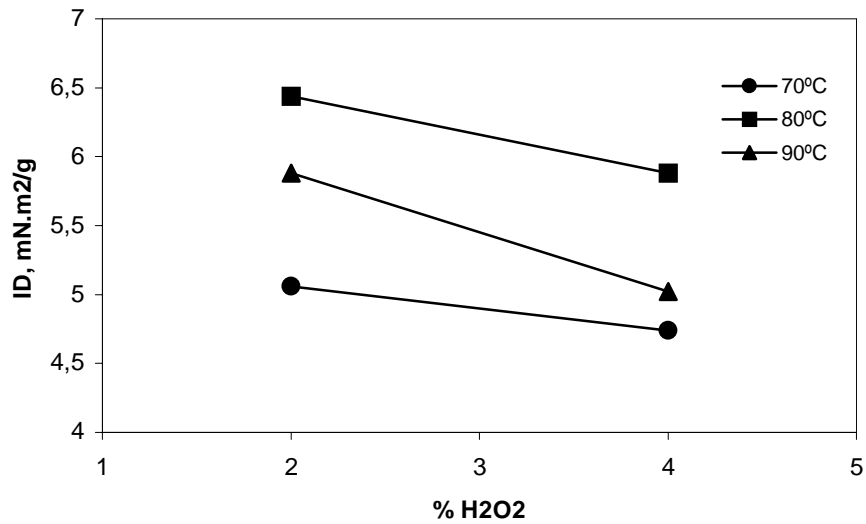


Figura 3.56: Dependencia del índice de desgarró con la temperatura en la segunda etapa de impregnación.

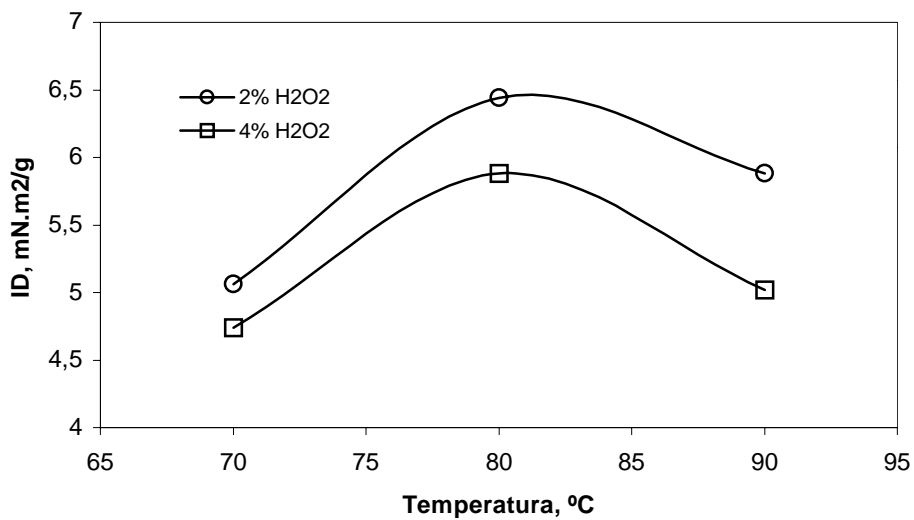


Figura 3.57: Dependencia del índice de desgarró con el porcentaje de H₂O₂.

Consumo energético

Los resultados obtenidos para el consumo energético se representan en los diagramas de cajas de las Figuras 3.58 a 3.62. En ellos se observa el solapamiento de los intervalos de confianza para cada una de las variables, excepto en algunas situaciones, como a la temperatura de 90°C, donde parece existir influencia de la cantidad de H₂O₂. También se observan diferencias significativas, aunque sólo si la concentración de H₂O₂ es del 2%, entre los resultados a 80°C y a las demás temperaturas (Figura 3.58).

En esta situación cabe pensar que los efectos, si los hubiera, deben estar en el límite entre lo significativo y no significativo, dándose situaciones como ésta en la que no se pueden extraer conclusiones firmes sobre las variables que afectan al consumo. Los resultados del estudio previo, realizado a distintas concentraciones de NaOH y de H₂O₂, y en los que no se observó efecto de este último reactivo, corroboran estos datos.

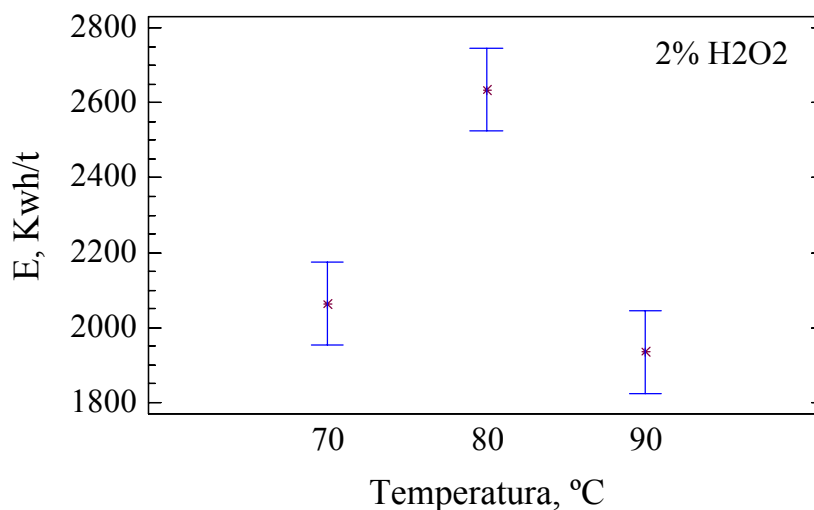


Figura 3.58: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintas temperaturas.

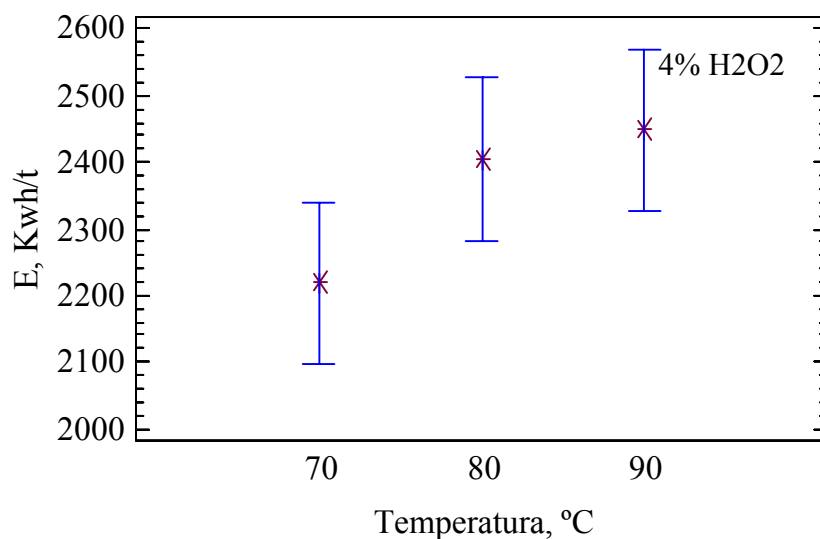


Figura 3.59: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintas temperaturas.

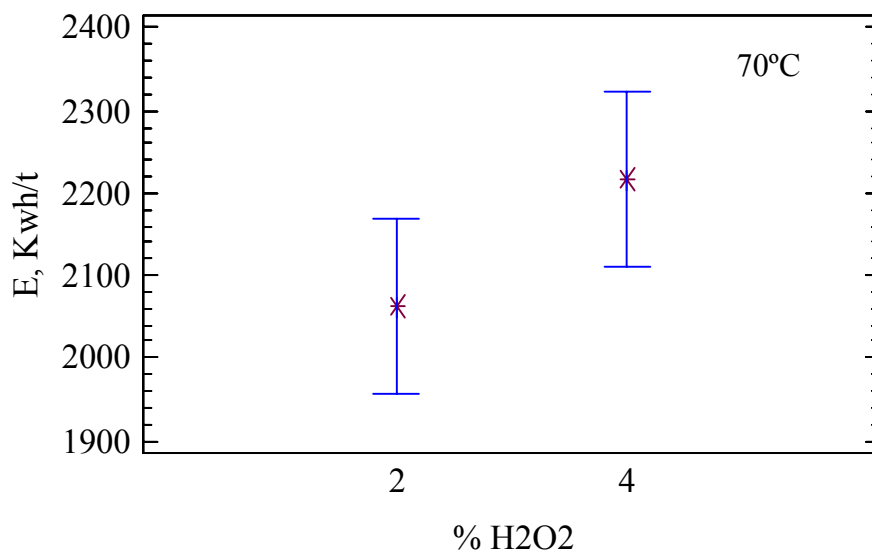


Figura 3.60: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de H₂O₂.

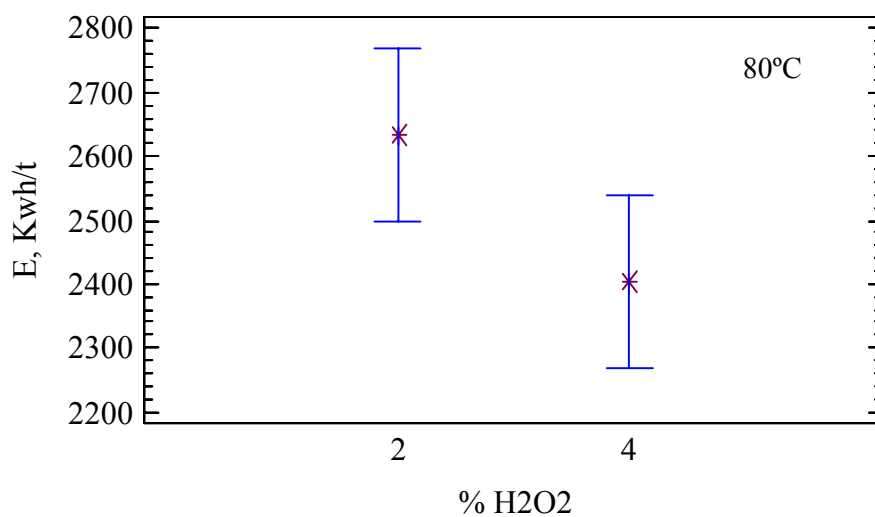


Figura 3.61: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de H₂O₂.

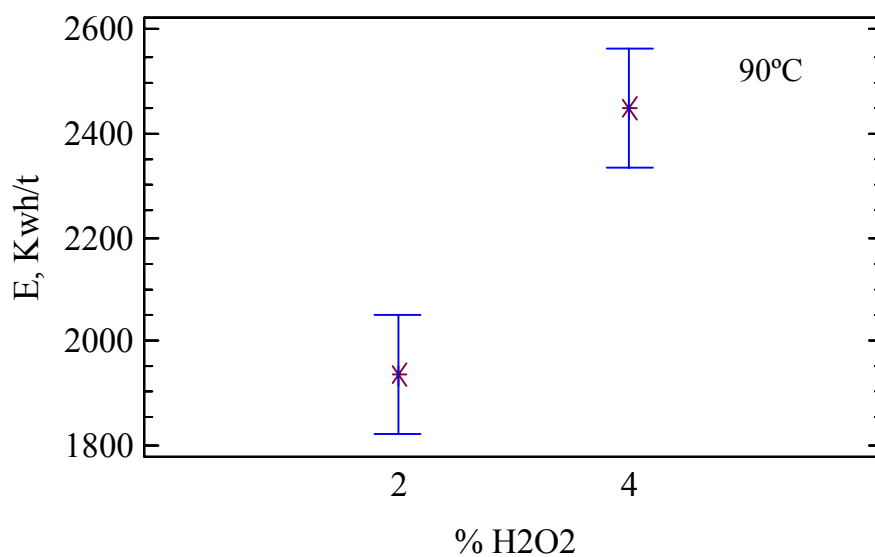


Figura 3.62: Diagrama de cajas para el consumo energético a distintos porcentajes de H₂O₂.

Distribución de las longitudes de fibras

Las distribuciones de las longitudes de fibra sirven como criterio de calidad en la evaluación del pasteado mecánico. En la Figura 3.63 se muestra el histograma de las longitudes de fibras de una selección de pastas obtenidas a diferentes temperaturas y con distintas dosis de reactivos. Lo primero que destaca, es que sólo para la pasta obtenida a 80°C (pasta 6P) parece haber un porcentaje de fibras largas, claramente superior al del resto. Se observa también que la cantidad de *finos* (< 0,2 mm) es inferior en este caso. Estas dos situaciones son consecuencia de una adecuada etapa de desfibrado y refino.

Comparando las pastas producidas con distinta concentración de H₂O₂ (12P y 1P, 13P y 3P) no se aprecian marcadas diferencias en la distribución de longitudes de fibra, lo que está de acuerdo con las mínimas diferencias en las propiedades mecánicas encontradas para las concentraciones de 2 y 4% de H₂O₂.

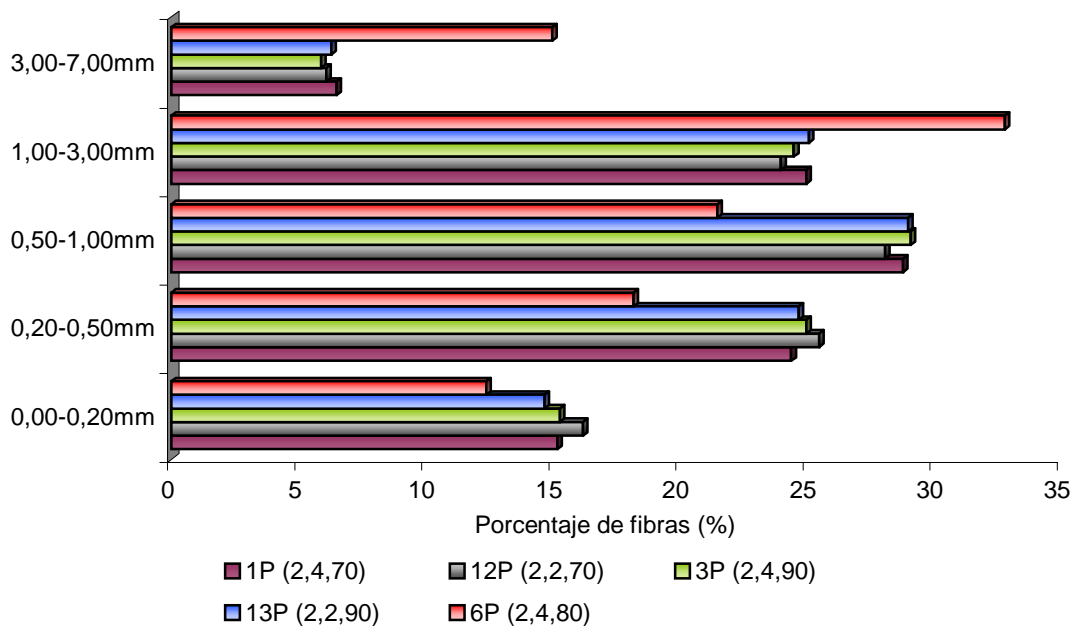


Figura 3.63: Efecto de la temperatura de impregnación sobre la distribución de las longitudes de fibras.

Así pues, se concluye que la temperatura en la segunda etapa de impregnación tiene un efecto marcado, tanto sobre las propiedades físicas de las pastas, como sobre su blancura. Es de destacar la coincidencia en cuanto a que, para todas estas propiedades, se observa un valor óptimo situado en torno a los 80°C. Respecto a la concentración de H₂O₂, blancuras elevadas para las pastas requieren, obviamente, altas cantidades de H₂O₂.

La Tabla 3.18 recoge esquemáticamente y, a modo de resumen, los efectos de las variables estudiadas sobre las propiedades físico-mecánicas de las pastas y sobre el consumo energético en su producción. Cada línea ascendente (descendente) simboliza una relación directa (inversa) entre la variable de entrada y la de salida. Las curvas simbolizan relaciones no lineales que presenta, en este caso, un máximo en la propiedad medida.

Tabla 3.18: Resumen de los efectos que producen los reactivos químicos y la temperatura sobre la calidad de las pastas.

<i>Efecto</i>	<i>Blancura</i>	<i>LR</i>	<i>ID</i>	<i>Consumo energético</i>
NaOH	\	—	\	/
H ₂ O ₂	/	—	∩	—
Temperatura	∩	∩	∩	—

3.3.3. Aspectos Ambientales.

De los resultados recogidos en la Tabla 3.11 se desprende que la concentración de NaOH, en la primera etapa de impregnación, influye decisivamente en la carga contaminante del efluente. La eficacia de este reactivo para extraer una amplia gama de compuestos minoritarios de la madera, es la causa de que un 4% (s.m.s.) de NaOH cause una DQO un 35% mayor que una dosis del 2% (Figura 3.64). En cambio, una vez fijado el porcentaje de NaOH en un 2% (s.m.s.) para reducir su efecto extractor, se comprueba que al aumentar el porcentaje de H₂O₂, en la segunda etapa de impregnación, del 3 al 4% (s.m.s.) apenas se producen cambios significativos en el nivel de DQO del efluente.

Todos los valores de DQO del efluente son muy bajos y muy inferiores a los obtenidos con astillas de *Eucalyptus globulus*. Esto es consecuencia del hecho, ya observado en el análisis químico, de que las solubilidades, tanto en agua fría como en agua caliente, de la madera de *Pinus radiata*, son menores que las solubilidades del *Eucalyptus globulus* (Tabla 3.1).

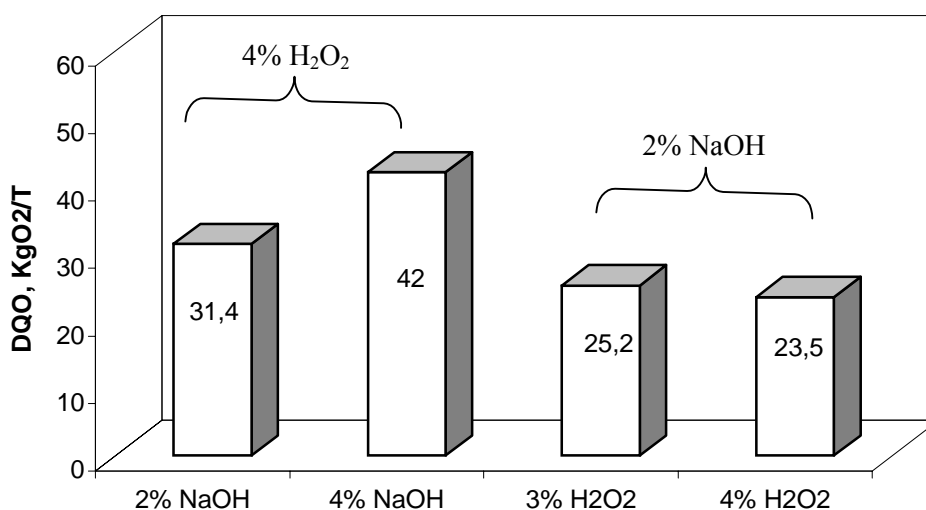


Figura 3.64: DQO en los efluentes de impregnación a distintas concentraciones de NaOH y H₂O₂.

Es de esperar que los efluentes de las pastas "APRM", al ser pastas mecánicas de refino con un pretratamiento químico, se sitúen dentro del intervalo de DQO entre 60 y 100 KgO₂/t, que corresponde a las pastas QTM y que recoge la Tabla 3.19. Sin embargo, los valores de DQO obtenidos se encuentran por debajo de este valor, dentro del intervalo habitual en los efluentes generados en la producción de TMP, es decir, similares a efluentes de procesos donde no hay un tratamiento químico. Esto significa que, en este proceso, la adición de agentes químicos no repercute medioambientalmente en la misma medida que en otros procesos mecánicos con impregnación química y, los valores de DQO permanecen muy por debajo de lo que podría esperarse en un primer momento.

Tabla 3.19: Intervalos típicos de DQO en efluentes de pasteado mecánico de *Picea abies* (European Comission, 2000).

<i>Proceso de pasteado</i>	<i>SGW</i>	<i>PSGW</i>	<i>PSGW-S</i>	<i>RMP</i>	<i>TMP</i>	<i>QTM</i>
DQO, KgO ₂ /t	20-30	30-50	45-55	40-60	50-80	60-100

3.3.4. Calidad de las Pastas Mecánicas de *Pinus radiata*.

Una vez establecidas unas condiciones para el tratamiento químico en la producción de pasta "APRM" con *Pinus radiata*, se ha evaluado la mejora en las propiedades obtenidas en algunas de estas pastas (impregnadas a 80°C, 2% NaOH y 3-4% H₂O₂, pastas 6P y 10P), frente a pastas refino mecánicas, RM, obtenidas sin tratamiento químico (14P y 15P). A su vez, mientras que la pasta 14P es una pasta RM, obtenida mediante tratamiento mecánico directo de las astillas desestructuradas, la pasta 15P, denominada RM 80°C, se ha obtenido siguiendo las mismas pautas que las demás pastas impregnadas, pero sin la adición de reactivos químicos. Es decir, para su obtención, las astillas estuvieron impregnadas en agua durante 24 horas (1ª etapa de impregnación) y

posteriormente (2ª etapa) una hora más en agua a 80°C, también sin reactivos químicos. Las condiciones de operación y las propiedades mecánicas y ópticas se resumen en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20: Propiedades físicas y ópticas de las pastas APRM y RM de *Pinus radiata*

<i>PROCESO</i>	<i>APRM (10P)</i>	<i>APRM (6P)</i>	<i>RM (14P)</i>	<i>RM, 80°C (15P)</i>
Pretratamiento	MSD	MSD	MSD	MSD
NaOH (% sms)	2,4	2,4
H ₂ O ₂ (% sms)	3,0	3,8
DTMPA (% sms)	0,2	0,2
Na ₂ SiO ₃ (% sms)	3	3
Energía desfibrado, kWh/t	585	568	962	839
Energía refino, kWh/t	1808	1836	1403	1308
°SR	60	63	56	56
<i>Propiedades físicas y ópticas</i>				
Longitud rotura, m	3680	3540	2870	3290
Alargamiento, %	2,02	1,7	1,7	1,7
Índice desgarró, mN.m ² /g	6,99	5,88	6,32	6,57
Volumen másico, cm ³ /g	2,15	2,08	2,36	2,33
Blancura, % ISO	60,4	63,8	50,5	50,0
Opacidad, %	91,96	89,76	97,27	96,12

En todos los casos se observan índices de desgarró muy bajos, cuyas causas ya se han comentado anteriormente. Cabe destacar las diferencias encontradas entre las dos

pastas RM, 14P y 15P, diferenciadas únicamente por el tratamiento, exclusivamente con agua, a que fue sometida la pasta 15P. Como resultado de este tratamiento, han tenido lugar una serie de transformaciones en la madera que han causado ahorros del 9% en el consumo energético y aumentos en la resistencia a la tracción del 15%. La posible causa de estas mejoras es una mayor plastificación de la lignina que hace posible una separación más eficaz de las fibras durante el proceso de desfibrado.

Parece entonces evidente que parte de las mejoras obtenidas en la calidad de las pastas se producen meramente por la acción del agua sobre las astillas. Otra parte de estas mejoras es responsabilidad de la impregnación con los reactivos, aunque como se desprende de los datos de la Tabla 3.20, la mejora sólo tiene lugar sobre algunos parámetros como la resistencia a la tracción y la blancura. Consumo de energía y resistencia al desgarro quedan a igual nivel que en las pastas sin tratamiento químico.

La mejora en la blancura es el cambio más espectacular debido al tratamiento químico. Se obtienen aumentos de hasta 14 puntos ISO respecto a la blancura original de la madera (Figura 3.65). Otra mejora significativa, causada por la acción de los reactivos, se produce en el consumo energético de la etapa de desfibrado (entre el 30 y el 40%), aunque parte de este porcentaje puede ser debido exclusivamente al tratamiento con agua a 80°C. Resultados parecidos han sido obtenidos por Petit-Conil (1995), que trabajó con picea y observó ganancias de 14 puntos de blancura y reducciones en el consumo energético en la etapa de desfibrado del 20% frente a una pasta RM, sin obtener mejoras en las propiedades físicas. No obstante, el consumo global de energía se mantiene al mismo nivel en todos los casos. La causa es el aumento en el consumo energético en la etapa de refinado, motivado por el corte de las fibras que se favorece con el hinchamiento que produce el NaOH.

Las Fotos 3.6 y 3.7 muestran, respectivamente, el estado de las pastas obtenidas con y sin impregnación química 6P y 14P. Las fibras se colorearon de amarillo con el reactivo de Herberg, con tono más pálido en el caso de la pasta 6P, característico de las pastas químico mecánicas o semiquímicas. En ningún caso se ven haces de fibras. Todas las fibras están individualizadas aunque a menudo partidas y acompañadas de un elevado

porcentaje de *finos* (fibras entre 0,00-0,20 mm de longitud) que se refleja en la alta opacidad de estas pastas. Las fibras se muestran rígidas, sin flexibilidad y algunas de ellas colapsadas y retorcidas. También se encuentran fibras abiertas, rotas en sus extremidades. No se han notado diferencias apreciables, al microscopio óptico, entre las pastas producidas con diferentes porcentajes de NaOH y H₂O₂.

En la pasta refino-mecánica (Foto 3.7) se observa mayor cantidad de finos, que confieren un aspecto harinoso a la pasta. Observaciones con el microscopio electrónico de barrido, de astillas de pino recogidas justo a la salida del MSD (tras el pretratamiento mecánico de desestructuración) muestran fibras abiertas, rotas, que han perdido la pared primaria y parte de la secundaria (Foto 3.8). En las Fotos 3.9 y 3.10 se ven fibras de primavera rotas por sus extremos y retorcidas (Foto 3.9). A la vista de estas imágenes, parece ser que en el MSD no sólo se produce la acción mecánica de compresión, sino que también tiene lugar el corte y arrancado de fragmentos de pared celular (Foto 3.10), debido, probablemente, a una tasa de compresión demasiado elevada (4/1). Si este tipo de madera no admite una compresión tan alta, sería preciso probar razones de compresión menores que abran las astillas para facilitar la transferencia de reactivos pero sin destrozar las fibras.

Posiblemente, la rotura de las fibras sea una de las causas de que las propiedades mecánicas de las pastas no experimenten mejoras considerables tras la impregnación química. Aunque el consumo energético en la etapa de desfibrado se ha reducido en un 40% frente al requerido por la pasta refino mecánica (Figura 3.66), el consumo global se mantiene y un 13% del ahorro en el desfibrado se puede conseguir humedeciendo las astillas sin reactivo químico alguno (pasta RM 80°C). El resto de las mejoras se atribuyen al aumento de la capacidad de la lignina para incorporar agua (consecuencia de la acción de los reactivos) y mejorar su flexibilidad en el desfibrado.

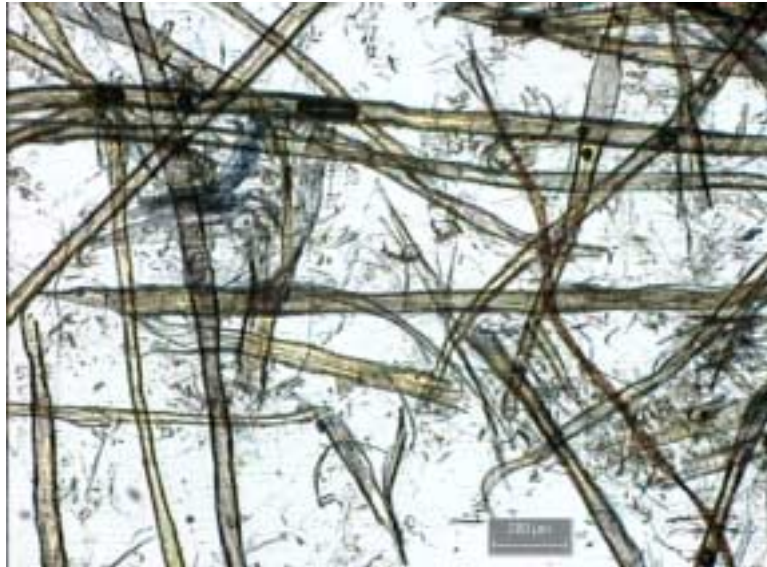


Foto 3.6: Pasta “APRM” de *P. radiata* 6P (dos etapas de impregnación química).

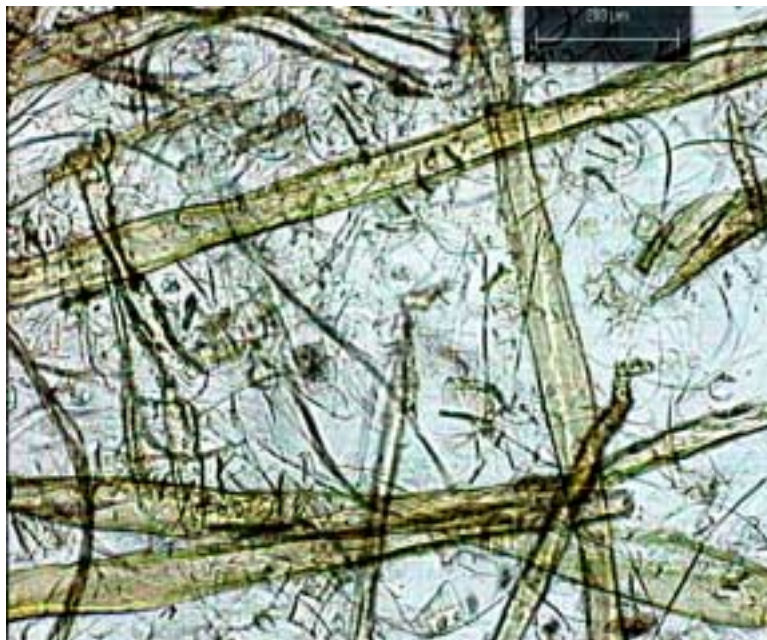


Foto 3.7: Pasta “RM” de *P. radiata* 14P (sin impregnación química).

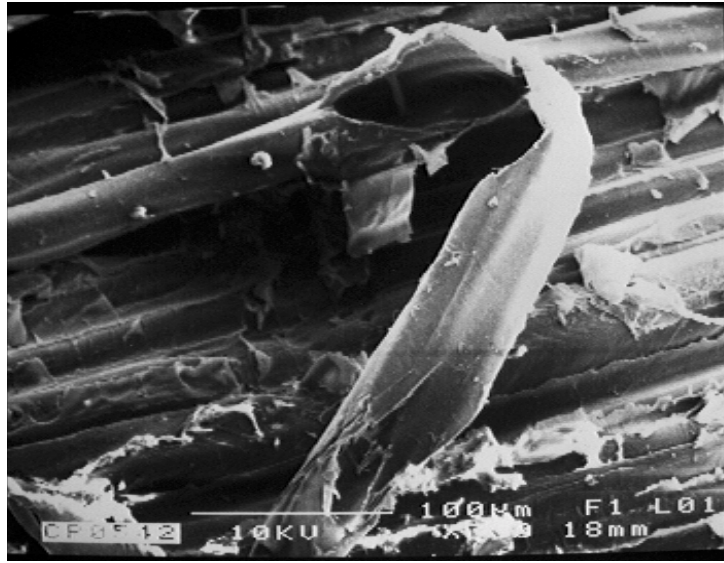


Foto 3.8: Fibras de *P. radiata* a la salida del MSD (microscopio electrónico de barrido).

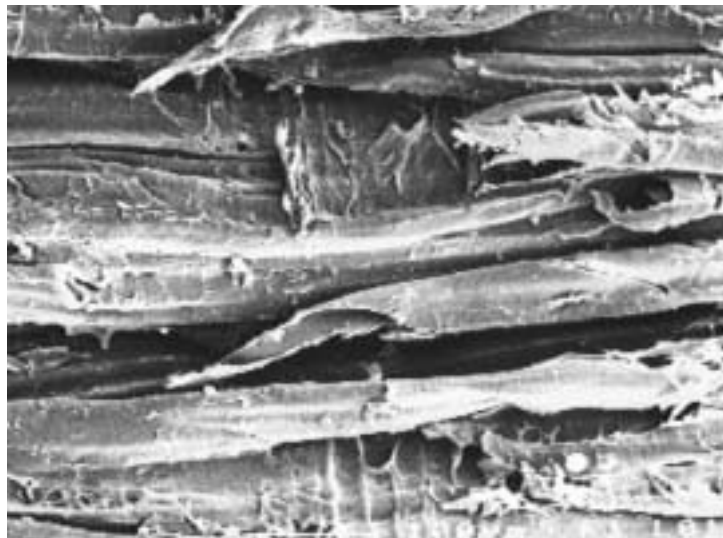


Foto 3.9: Fibras de *P. radiata* a la salida del MSD (microscopio electrónico de barrido).

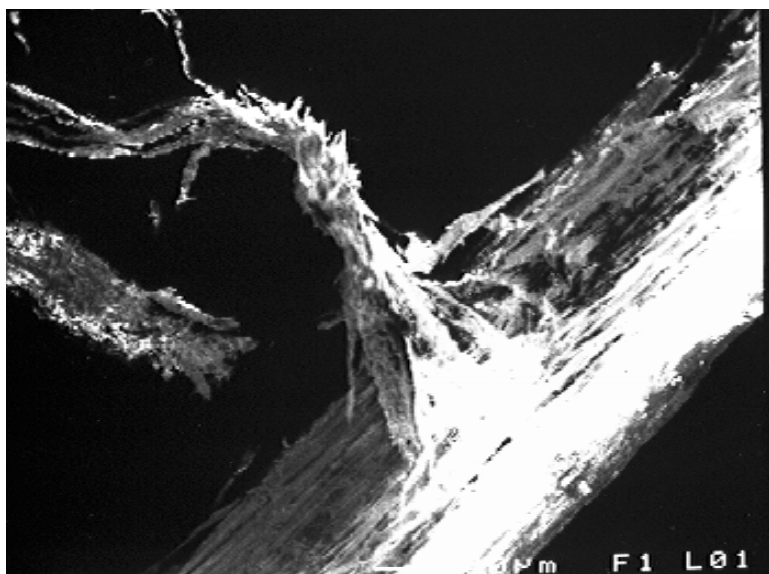


Foto 3.10: Fibras de *P. radiata* a la salida del MSD (microscopio electrónico de barrido).

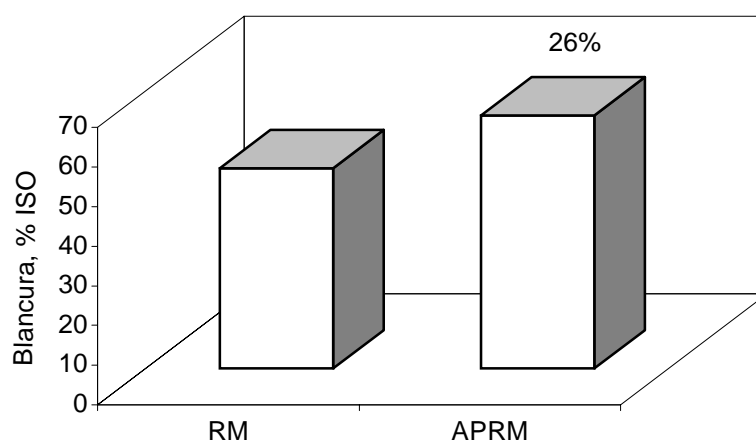


Figura 3.65: Blancura en la etapa de desfibrado (pastas "APRM" y "RM" de *P. radiata*).

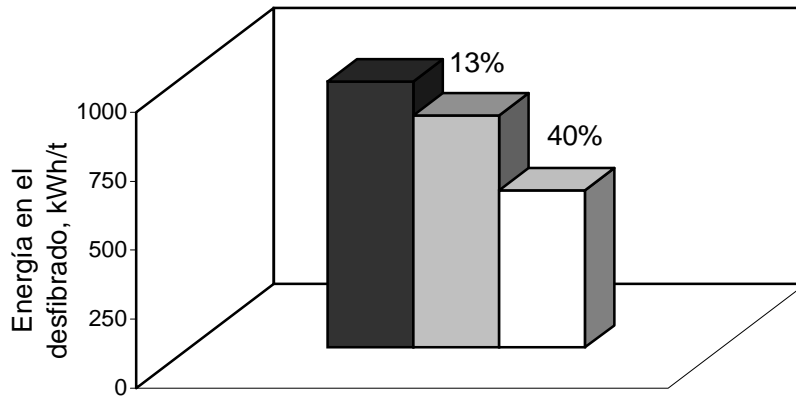


Figura 3.66: Consumo de energía durante la etapa de desfibrado (pasta "RM" (negro), "RM" a 80°C (gris) y "APRMP" (blanco), de *P. radiata*).

4. MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE LA LIGNINA.

4.1. INTRODUCCIÓN

En los procesos álcali-peróxido de producción de pastas mecánicas, los reactivos químicos empleados actúan sobre los compuestos químicos presentes en la madera. Stobo y Russell (1947) sugirieron que la acción del H_2O_2 en la pasta mecánica es una oxidación selectiva de la lignina y la hidrólisis de algunos de los compuestos orgánicos presentes en la madera. Van den Akker y col. (1949) afirmaron que los peróxidos blanquean las pastas mecánicas actuando globalmente sobre la lignina. Jones (1950) sugirió que el H_2O_2 ataca a la lignina a través de los grupos carbonilos y, posiblemente, también a través de grupos hidroxilo fenólicos. Desde entonces, numerosos estudios han sugerido diversos tipos de reacciones del H_2O_2 en medio alcalino con compuestos modelo de lignina, que se irán comentando a lo largo del capítulo.

La lignina es uno de los polímeros naturales más complejos por su estructura y heterogeneidad. La condensación al azar de sus unidades constitutivas da como resultado macromoléculas polifenólicas ramificadas que no tienen una estructura regular de unidades repetitivas, como ocurre en el caso de la celulosa (Fengel y Wegener, 1984). Esta complejidad y su variabilidad estructural han determinado que los estudios sobre la

estructura y composición de la molécula de la lignina sean una difícil tarea. Sin embargo, a pesar de estos inconvenientes, se han podido establecer modelos estructurales de la lignina de algunas especies vegetales y determinar su composición promediada (Freudenberg, 1968; Adler, 1977).

La proporción de los dos precursores de la lignina varía de unos grupos taxonómicos a otros. La lignina de coníferas se forma mayoritariamente a partir de unidades guayacilo (alcohol coniferílico), mientras que en las frondosas la lignina se sintetiza a partir de alcoholes coniferílicos y sinapílicos (unidades guayacilo y siringilo, respectivamente). La proporción de lignina en cada una de las capas de la pared celular vegetal es variable, siendo más abundante en la laminilla media y en la pared celular primaria, disminuyendo gradualmente su contenido hacia el lumen. En las maderas frondosas, la lignina presente en la pared celular secundaria es principalmente de tipo siringilo en las fibras y radios leñosos y de tipo guayacilo en los vasos, mientras que en la pared primaria y laminilla media es del tipo siringilo y guayacilo en fibras y en radios leñosos y de tipo guayacilo en los vasos (Fergus y Goring, 1970).

4.1.1. Reacciones de la Lignina con H₂O₂

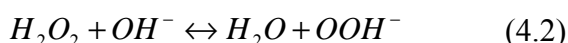
El H₂O₂ es un agente químico que puede ser empleado en la industria del papel como blanqueante o como agente de pasteado. El blanqueo de pasta química mediante H₂O₂ conlleva la eliminación de los grupos cromóforos presentes en la lignina, mediante ataque electrófilo sobre el anillo bencénico y sobre la cadena lateral, por los radicales hidroxilo, OH[·], generados mediante la reacción (4.1) (Gierer e Imsgard, 1977):



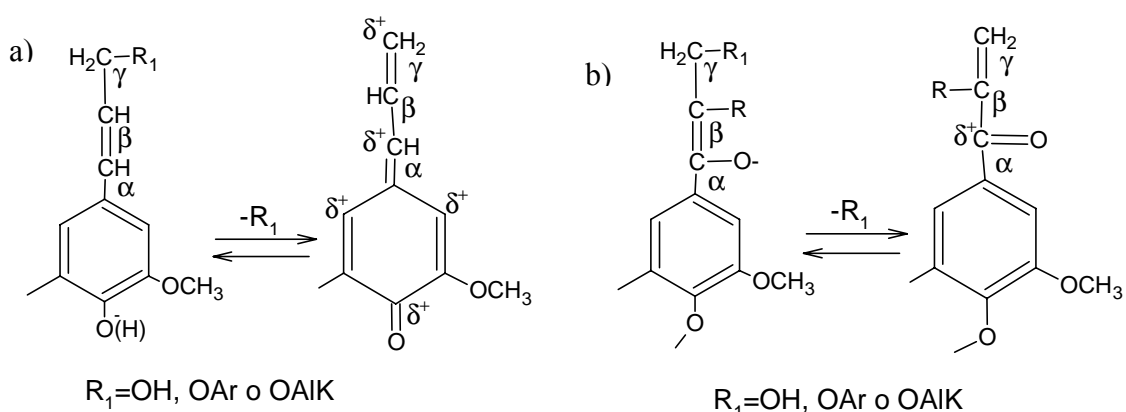
Cuando el H₂O₂ actúa sobre pasta mecánica, el ataque no selectivo de los radicales OH[·] disolvería parte de la lignina disminuyendo así el rendimiento del proceso. Por ello se trabaja en condiciones alcalinas, siendo la especie activa puesta en juego en estos casos, el

ión perhidroxilo, OOH^- el cual actúa sobre los grupos cromóforos presentes en la cadena lateral sin destrucción del anillo bencénico (Gierer, 1970; Pan y Lachenal, 1992). En estos casos, las reacciones que tienen lugar son reacciones nucleófilas.

Por tanto, en el pastado con H_2O_2 en medio alcalino (estabilizado con Na_2SiO_3 y DTMPA, para evitar la descomposición del H_2O_2 en radicales hidroxilos, esquema 2.6), el peróxido de hidrógeno se encontrará disociado según la reacción de equilibrio (4.2).



Las reacciones nucleófilas del H_2O_2 implican el suministro de un par de e^- por parte del OOH^- que provocan uniones químicas temporales o permanentes. Los sitios con densidad electrónica positiva, constituyen los lugares de ataque nucleófilo del OOH^- , en una unidad fenil propeno, con ausencia (Figura 4.1a) o presencia (Figura 4.1b) de un grupo carbonilo (Gierer, 1985). Estas posiciones de densidad electrónica positiva, δ^+ , son los sitios específicos de ataque para el ión OOH^- . El efecto de este ión es la eliminación de los grupos cromóforos electrófilos de la estructura de la lignina, sin degradar ni disolver la materia lignocelulósica (Andrews y Singh, 1979). Las reacciones que intervienen no se conocen en detalle, debido a la complejidad de la estructura de la lignina, e igualmente, a la existencia de otras especies oxidantes en disolución.



Figuras 4.1: Posiciones de ataque nucleófilo por el ión perhidroxilo OOH^- sobre las unidades fenil propeno en a) ausencia o b) presencia de un grupo carbonilo.

La eliminación de los grupos cromóforos de la pasta, hace necesario un buen conocimiento de la estructura de la lignina, ya que ésta está considerada como la principal fuente de coloración de las pastas y madera (Hon y Glasser, 1979; Loras, 1981). No obstante el color de las pastas mecánicas puede también deberse a otras materias coloreadas presentes en la madera que poseen grupos cromóforos de la misma naturaleza que la lignina. Existen principalmente tres grupos coloreados en la lignina (Figura 4.2):

- Sistemas conjugados que asocian un anillo aromático, un doble enlace y un grupo carbonilo, como por ejemplo las unidades coniferaldehído.
- Compuestos quinónicos. Pew y Connors (1971) vieron que los grupos benzoquinónicos y coniferaldehídicos eran los responsables del color de la lignina de las maderas coníferas. Imsgard y col. (1971) determinaron que la lignina MWL (Milled wood lignin) de picea contenía un 0,7% de *o*-quinona, responsable del 35-60% de la absorción total de luz, frente a solo un 20% asociado a los grupos coniferaldehído.
- Complejos coloreados con cationes metálicos: la presencia de iones metálicos como el Fe^{+3} y el Mn^{+2} , es igualmente responsable del color de las pastas por formación de complejos de color rojo. Un ejemplo son las estructuras catecol que con iones férricos forman complejos rojos.

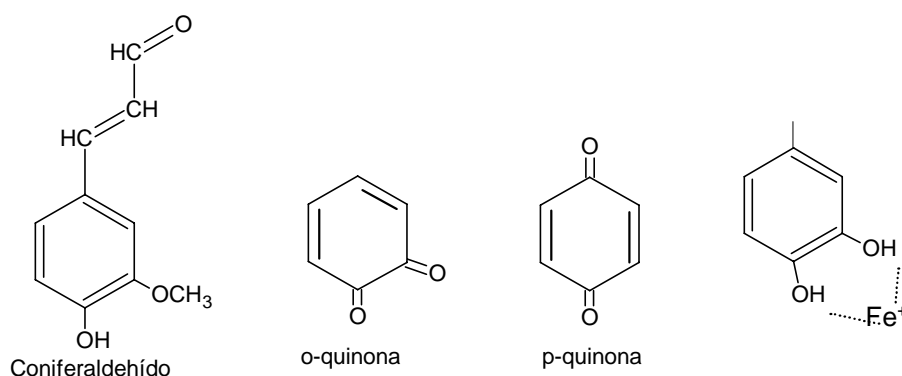


Figura 4.2: Estructuras coloreadas en la molécula de lignina.

Todos los estudios realizados sobre compuestos modelos muestran que los iones perhidroxilo, OOH^- , se adicionan a las estructuras quinónicas, a grupos carbonilos y a dobles enlaces conjugados con el anillo (Gierer, 1986, 1990). Los mecanismos implicados en estas degradaciones oxidativas han sido descritos por varios autores (Gierer e Imsgard, 1977; Hosoya y col., 1979; Hosoya y Nakanao, 1980; Gellerstedt y Agnemo, 1980; Gellerstedt y col., 1980).

El coniferaldehído, o cinamaldehído, considerado como uno de los mayores responsables de la coloración de la lignina (Adler y Marton, 1959; Pew y Connors, 1971; Imsgard y col., 1971) es extremadamente reactivo con el H_2O_2 en medio alcalino. El mecanismo de reacción se describe en la Figura 4.3, y en él se observa como la adición nucleófila del ión OOH^- ataca las estructuras conjugadas del anillo aromático rompiendo enlaces $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$, con la obtención de aldehídos, como la vainillina.

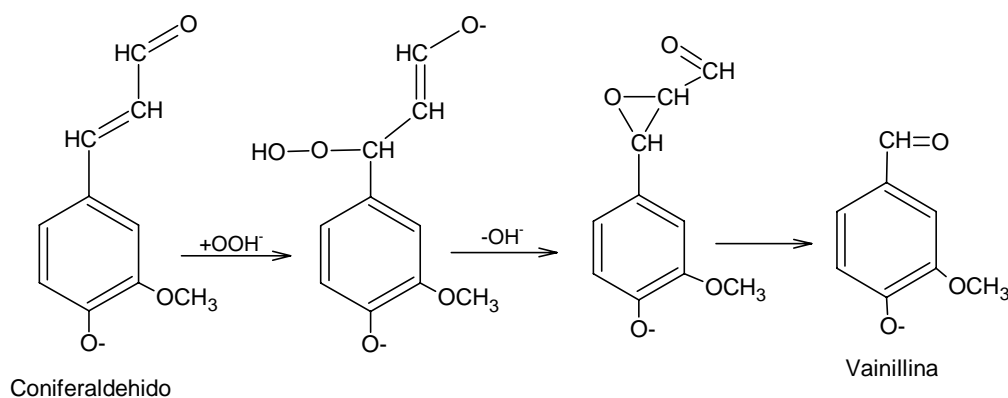


Figura 4.3: Reacción del H_2O_2 en medio alcalino con las estructuras coniferaldehído (Reeves y Pearl, 1965; Gellerstedt y Agnemo, 1980).

La vainillina, como el resto de los compuestos del tipo aril- α -carbonilo presentes inicialmente en la madera (Adler, 1977) o formados durante el desfibrado (Lee y col., 1988; Lee y Suminoto, 1990), continúa la reacción con los iones OOH^- mediante un

mecanismo llamado de “Dakin” (1909), que se muestra en la Figura 4.4. En este caso, la adición nucleófila del ión OOH^- ataca las estructuras carbonilo situadas en el $\text{C}\alpha$, conjugadas con el anillo aromático, para la obtención de compuestos fenólicos, con eliminación de grupos cromóforos. Según Gellerstedt y Agnemo (1980), esta reacción ocurre a partir de los 30°C y $\text{pH}=10,5$.

Los alcoholes *p*-hidroxilo bencílicos, también llamados compuestos α -hidroxilo fenólicos, como el α -metil alcohol vainillínico (apocinol), reaccionan vía intermedio quinónico mediante mecanismo llamado de “Tipo Dakin” para la obtención de fenol, grupo no coloreado (Bailey y Dence, 1969; Hosoya y col., 1979), como se muestra en la Figura 4.5. El término “Tipo Dakin” fue empleado por Kratzl y col. (1967) por su similitud con el mecanismo de Dakin, obteniéndose el mismo producto final. La diferencia entre los dos mecanismos es que en el de “Dakin” se parte de un grupo α -carbonilo y en el de “Tipo Dakin” de un grupo α -hidroxilo.

Kadla y col. (1997) observaron que cuando la reacción tenía lugar a 90°C , los compuestos como el alcohol vainillínico y el apocinol reaccionaban completamente y con la misma velocidad de reacción, mientras que a 50°C la velocidad de reacción era menor para el apocinol. Esto fue anteriormente explicado por Hosoya y col. (1979) quienes observaron que el apocinol era menos reactivo debido a la elevada estabilidad que presentaba su intermedio quinónico por hiperconjugación (Figura 4.6). Sin embargo Kadla y col. (1997) vieron que a 90°C , la energía térmica aportada por el sistema era suficiente para eliminar el efecto estabilizante de hiperconjugación del apocinol. Una vez vista la dependencia con la temperatura, estudiaron la reactividad de los alcoholes *p*-hidroxilo bencílicos con el pH del medio. Vieron como al aumentar el pH disminuía la velocidad de reacción del compuesto debido a la ionización del intermedio hidroperóxido (Figura 4.7), por lo que para asegurar la formación del *p*-hidroxifenol, no se debe de superar un pH de 12.

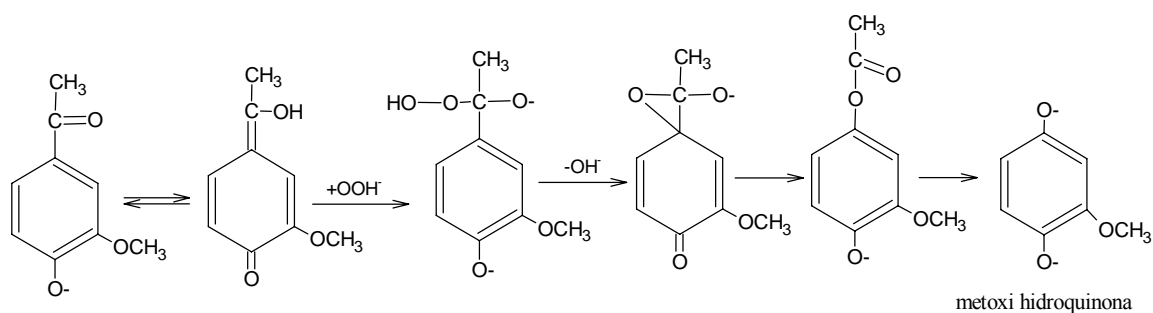


Figura 4.4: Mecanismo de “Dakin” en las reacciones del H_2O_2 en medio alcalino con las estructuras α -carbonil (Leffler, 1949).

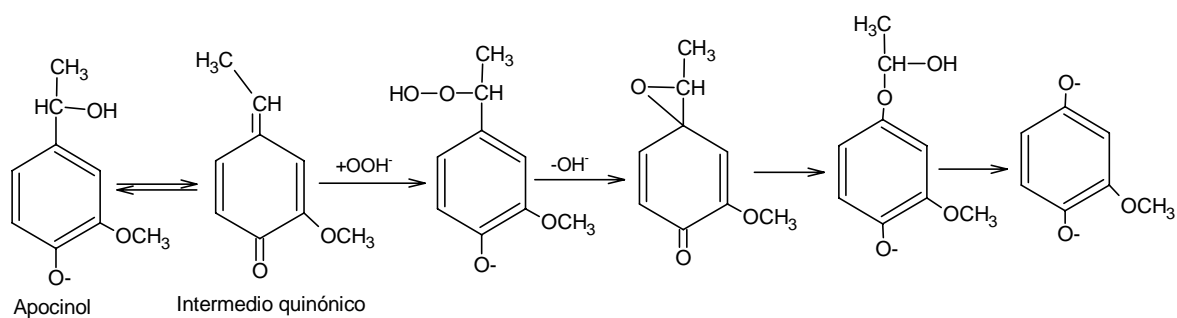


Figura 4.5: Mecanismo “Tipo Dakin” en la reacción del H_2O_2 en medio alcalino con la estructura α -hidroxilo fenólica del alcohol α -metil vainillínico (Bailey y Dence, 1969).

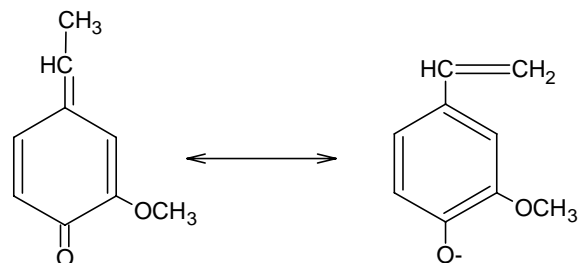


Figura 4.6: Estabilización de la quinona del apocinol por hiperconjugación.

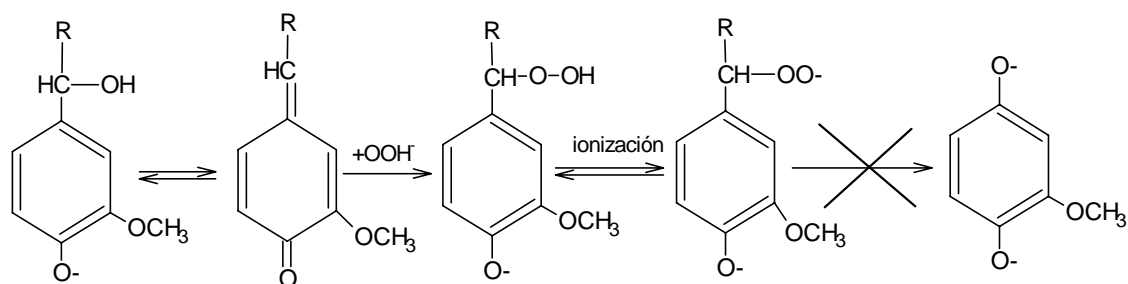


Figura 4.7: Mecanismo de reacción de los alcoholes *p*-hidroxi bencílicos a pH elevado.

Bailey y Dence (1969) propusieron que una reacción que también podía ocurrir, pero en menor medida, era la oxidación del alcohol del C α a su correspondiente aldehído seguido de la reacción de Dakin, según la Figura 4.8, siendo el mecanismo dominante a 90°C y pH=11,5 el de “Tipo Dakin”.

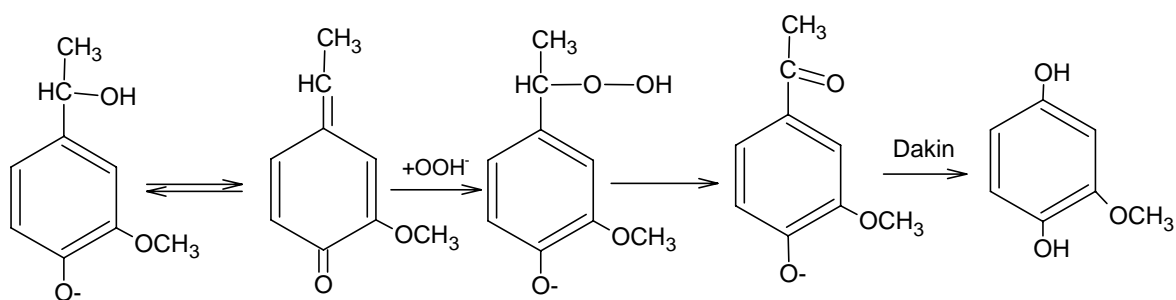


Figura 4.8: Reacción del H₂O₂ en medio alcalino con las estructuras α -hidroxilo fenólicas, con oxidación intermedia a grupo carbonilo (Bailey y Dence, 1969).

En un principio se pensó que todas las reacciones del ataque nucleófilo del ión OOH⁻ a las estructuras α -carbonilo o α -hidroxilo sólo podían tener lugar en los compuestos fenólicos libres. Los compuestos fenólicos eterificados (con grupo metoxilo en C₄) no reaccionan debido a su incapacidad para formar compuestos quinónicos intermedios, excepto el α -carbonil- β -aryl éter, que reacciona en la forma que se muestra en la Figura 4.9, donde se produce la rotura de un enlace β -O-4.

Hosoya y col. (1979), y más tarde Omori y Dence (1981), observaron que las unidades de la lignina del tipo éter guayacil glicerol- β -guayacil, uniones de tipo β -O-4, no reaccionaban con el H_2O_2 si éste estaba estabilizado con Na_5DTPA o con Na_2SiO_3 . Este hecho fue muy importante debido a que estas estructuras representan aproximadamente un 50% de la lignina en las maderas coníferas y 60% en las frondosas (Adler, 1977).

Los compuestos β -carbonilos fenólicos eterificados también pueden reaccionar con H_2O_2 en medio alcalino, aunque el C_β no constituya un lugar para el ataque nucleófilo. Esto es debido a que este carbono puede sufrir una tautomerización formándose un enol y produciéndose una adición nucleófila en el C_α según la Figura 4.10. Gierer e Imsgard (1977) vieron que el 3,4-dimetoxi cinamaldehído también reaccionaba con H_2O_2 en medio alcalino según la Figura 4.11.

Recientemente Kadla y col. (1997) estudiaron la reacción del H_2O_2 en medio alcalino a $90^\circ C$ y pH 11,2 con 3 compuestos fenólicos eterificados: el alcohol α -metil veratrílico, el alcohol 3,4-dimetoxi bencílico y el veratraldehído (3,4-dimetoxi-benzaldehído) (Figura 4.12). Cuando la reacción tiene lugar con un alcohol, se produce una sustitución nucleófila, mientras que con un grupo carbonilo o un alqueno, la reacción que tiene lugar es una adición nucleófila. Vieron que el primero de los tres compuestos (alcohol secundario) no reaccionaba en el medio debido a factores estéricos, mientras que los dos últimos si lo hacían transformándose en ácidos según la Figura 4.13. Al igual que ocurría con los compuestos fenólicos libres, era más reactivo el veratraldehído. Nuevamente, la reactividad de los compuestos fenólicos libres es mayor que la de los compuestos fenólicos eterificados, por la incapacidad de formación de intermedios quinónicos de éstos últimos. Pero la energía aportada al trabajar a $90^\circ C$ hace posible este tipo de reacciones. Se comprobó también que la mayoría de las reacciones conducían a la formación del aldehído y sólo algunas (en poca cantidad) se derivan hacia la formación del ácido.

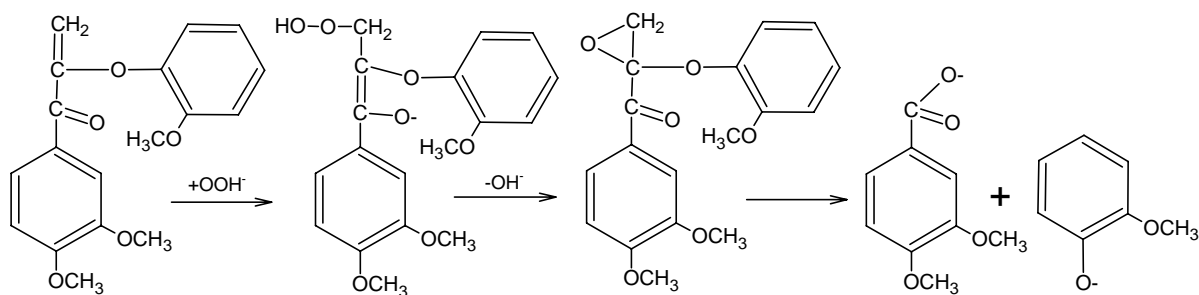


Figura 4.9: Reacción del H_2O_2 en medio alcalino con las estructuras α -carbonil- β -aril-éter (Reeves y Pearl, 1965).

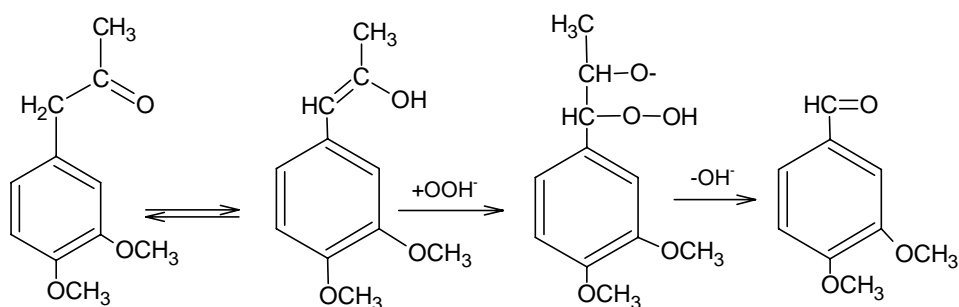


Figura 4.10: Tautomerización y reacción de compuestos β -carbonilo fenólicos con H_2O_2 en medio alcalino.

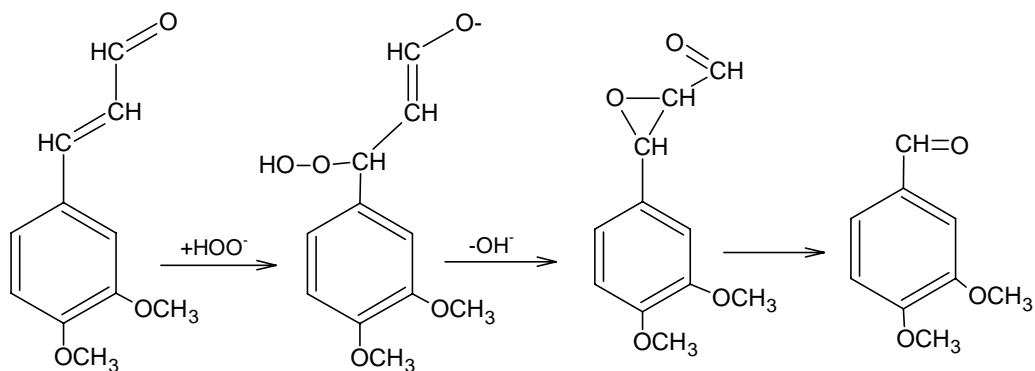


Figura 4.11: Reacción del 3,4-dimetoxi-cinamaldehído con H_2O_2 en medio alcalino.

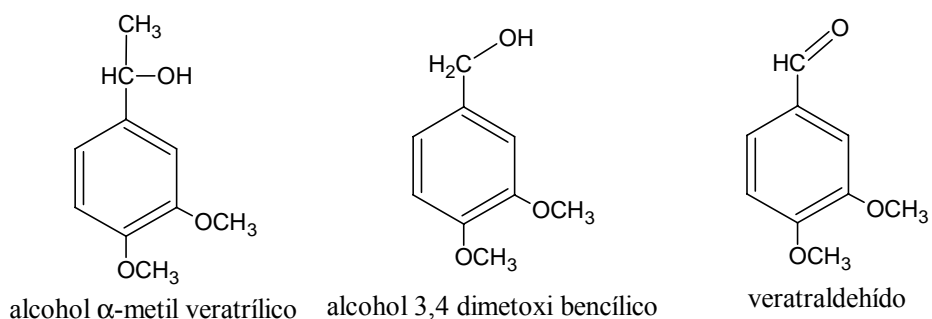


Figura 4.12: Compuestos fenólicos eterificados.

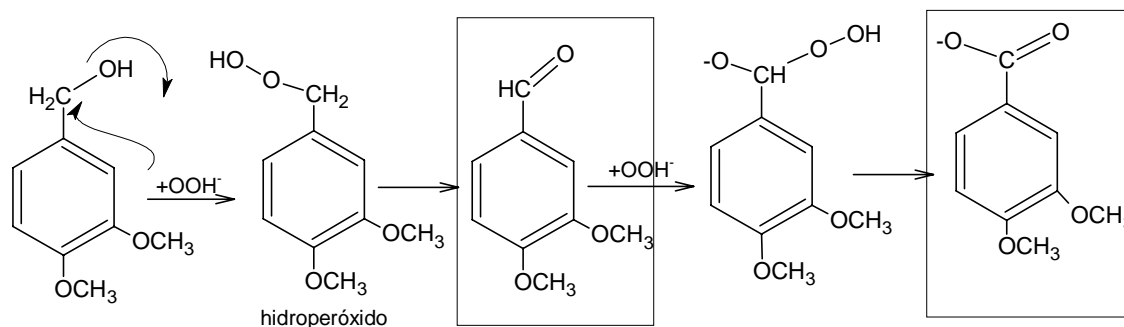


Figura 4.13: Reacciones de sustitución nucleófila en modelos fenólicos eterificados, con H_2O_2 en medio alcalino.

Vieron también que la reactividad del alcohol 3,4-dimetoxi bencílico no era solo su oxidación a ácido, sino que el hidropéroxido intermedio podía sufrir la sustitución nucleófila de otra unidad de alcohol 3,4-dimetoxi bencílico, produciéndose una dimerización según la Figura 4.14.

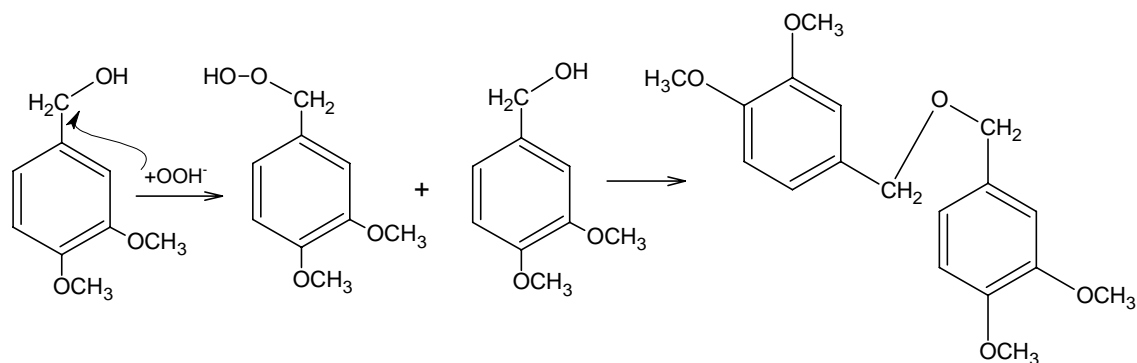


Figura 4.14: Formación de dímero en la reacción del alcohol 3,4-dimetoxi bencílico con H_2O_2 en medio alcalino.

4.1.2 Objetivo de este Estudio

Como se comentó en el capítulo 1, el fundamento de los procesos de obtención de pastas de alto rendimiento, como es el proceso APRM, es transformar la materia prima en fibras papeleras, reblandeciendo la estructura de la lignina sin pérdida excesiva de rendimiento. En las condiciones suaves de impregnación química, en las que se trabaja en los procesos álcali-peróxido, se puede suponer que los reactivos actuarán, preferentemente, sobre los compuestos presentes en la laminilla media de la pared celular, hemicelulosa y lignina, preservando la estructura de la celulosa presente en capas más internas como son las paredes secundaria y terciaria. De esta manera, se producirá un reblandecimiento de la estructura rígida de la lignina transformándola en un material más plástico que facilitará la posterior separación de las fibras por acción mecánica.

Los cambios estructurales provocados en la lignina, por la impregnación en un medio alcalino con H_2O_2 , no se conocen con detalle, aunque presumiblemente son los responsables de las propiedades de las pastas obtenidas y muy en particular del menor consumo energético que se da en algunas situaciones. Es posible que el reblandecimiento de la estructura de la lignina consista en la incorporación de grupos hidrófilos a su

molécula, que favorezcan las uniones con moléculas de agua. Esto produciría un descenso en su temperatura de transición vítrea (TTV). Así pues, los objetivos de esta parte del trabajo son:

1. Conocer los cambios químicos producidos sobre la lignina por la acción del H₂O₂ en medio alcalino en las dos especies de maderas tratadas, *Eucalyptus globulus* y *Pinus radiata*..
2. Relacionar, cuando sea posible, dichos cambios con las propiedades de las pastas y con el consumo de energía necesario para producirlas.

Para ello, se ha llevado a cabo el análisis de una selección de pastas RM y APRM, determinando el contenido en lignina insoluble en ácido (lignina Klason), los grupos carboxílicos y las unidades guayacilo y siringilo presentes en ellas. Con el fin de detectar las modificaciones estructurales de la lignina evitando las interferencias con el resto de los compuestos, el aislamiento de la lignina se ha llevado a cabo mediante un proceso enzimático que elimina el resto de componentes sin producir modificaciones químicas en ella. Posteriormente, la lignina, así aislada, se ha caracterizado mediante las técnicas analíticas de FTIR, C¹³-RMN y DSC.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

De todas las pastas obtenidas, con *Eucalyptus globulus* y *Pinus radiata*, se han escogido las más representativas para estudiar los cambios producidos por el efecto de la temperatura y porcentajes de reactivos. Para el *Eucalyptus globulus*, se eligieron las pastas 4E, 5E, 7E, para ver el efecto de la temperatura al trabajar en una etapa de impregnación, y la pasta 13E para ver las mejoras y efecto del tratamiento en dos etapas respecto a la pasta de referencia 15E. Para el *Pinus radiata* se han elegido las pastas 1P, 3P, 5P, 6P y 9P, obtenidas con diferentes dosis de reactivos y temperaturas de impregnación, para compararlas con las pastas de referencia 14P y 15P. Todas las pastas se compararon con la madera original denominada E para el caso del *Eucalyptus globulus* y P para el *Pinus radiata*. Las condiciones de pasteado de las pastas elegidas se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Condiciones de pasteado para las obtención de las distintas pastas de *Eucalyptus globulus* y *Pinus radiata*.

<i>Pasta</i>	<i>% NaOH (s.m.s.)</i>	<i>% H₂O₂ (s.m.s.)</i>	<i>T^a_{imp}(°C)</i>	<i>N° de etapas</i>
4E	4	4	70	1
5E	4	4	80	1
7E	4	4	90	1
13E	6	4	80	2
15E	0	0	-	-
1P	2	4	70	2
3P	2	4	90	2
5P	4	4	80	2
6P	2	4	80	2
9P	2	2	80	2
14P	0	0	-	-
15P	0	0	80	2

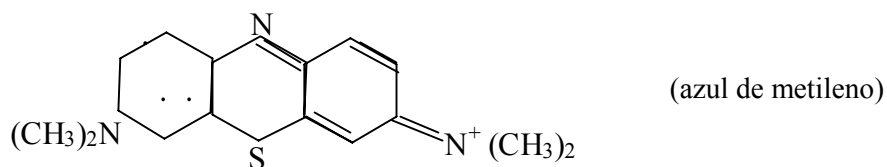
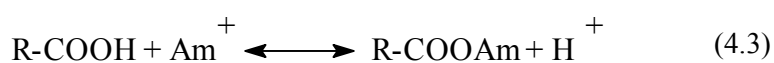
4.2.1. Análisis Químicos de las Pastas

Contenido en lignina insoluble en ácido.

El contenido en lignina insoluble en ácido (lignina Klason) se ha medido de acuerdo a la norma Tappi T 222 om-88.

Determinación de grupos carboxílicos en pasta.

La cuantificación de los grupos carboxílicos se ha llevado a cabo según el método descrito por Davidson (1948), basado en un intercambio de cationes entre un grupo carboxílico y el azul de metileno mediante la reacción (4.3), donde Am⁺ simboliza el catión azul de metileno.



El intercambio de cationes depende de la concentración en azul de metileno, del pH del medio de reacción, así como de la presencia de otros cationes que puedan eventualmente competir con los cationes del azul de metileno. Durante el intercambio de cationes, hay una liberación de protones que implica un descenso en el pH. Si éste es muy pronunciado (el valor final de pH no debe nunca ser inferior a 7), se alcanza el equilibrio sin que todos los grupos carboxílicos sean portadores de un catión de azul de metileno. Davidson (1948) determinó que el pH final debía de estar cercano a 8, para así evitar una neutralización incompleta de los carboxilos. Para obtener tales condiciones, es necesario el empleo de una solución tampón que introduzca cationes suplementarios en el medio de reacción. La competición entre los cationes del azul de metileno y aquellos susceptibles de estar presentes en el medio, puede evitarse si la relación de la concentración de los demás cationes sobre la de los cationes del azul de metileno, es inferior a 4. Davidson (1948) determinó las condiciones operacionales óptimas para obtener una estricta equivalencia

entre la absorción del azul de metileno y la tasa de grupos carboxílicos presentes en la muestra. Estas condiciones están determinadas por un consumo, por parte de la muestra, del 50% de la disolución de azul de metileno presente en la mezcla inicial y que está formada por: azul de metileno 0,2mM, ácido 5,5-dietil barbitúrico (barbital) 0,625mM e hidróxido sódico 0,4mM. La concentración de azul de metileno en la solución final se calcula a partir de la medida de su absorbancia a una longitud de onda de 664 nm.

Procedimiento: las disoluciones empleadas han sido:

Solución tampón: 15 mmol de ácido 5,5-dietil barbitúrico en 250 ml de agua destilada, añadiéndose 5 ml de hidróxido sódico para facilitar su disolución.

Disolución de azul de metileno: 0,2 mmol de azul de metileno en 1 litro de agua destilada, añadiéndose 10 ml de la disolución tampón. El pH de la disolución obtenida debe de estar cercano a 8. Esta disolución debe permanecer resguardada de la luz.

La pasta a analizar se lava con ácido clorhídrico 0,1N (200 ml/g de pasta), para eliminar los cationes metálicos susceptibles de interferir con la reacción, a continuación se lava con agua destilada y se seca al aire. Una cantidad de 0,1g de muestra seca se coloca en un erlenmeyer con un volumen V_{AM} de disolución de azul de metileno, tapado, resguardado de la luz, y se mantiene con agitación durante 24 horas. Pasado este tiempo, la disolución se filtra en una placa filtrante nº 2. Un ml de filtrado se diluye 25 veces con ayuda de una disolución tampón previamente diluida 100 veces. Se prepara una curva de calibrado con disoluciones patrón de 8, 6, 4, 3, 1,6, 1,2 y 0,8 μM de disolución de azul de metileno.

La tasa de grupos carboxílicos expresada en mmol por 100g de pasta, se calcula mediante la ecuación (4.4), siendo C_{AM}^0 la concentración inicial de la disolución de azul de metileno, C_{AM} la concentración de la disolución de azul de metileno después de la reacción, las dos expresadas en mmol/l, V_{AM} el volumen de la disolución de azul de metileno empleado en la reacción expresado en litros y M la masa seca de la muestra analizada expresada en gramos. El consumo de azul de metileno debe ser del orden del

50% para dar por válido el resultado. Si no se consigue esta condición, se reajusta la cantidad de muestra y se repite el análisis.

$$COOH(mmól/100g) = \frac{(C_{AM}^o - C_{AM}) \cdot V_{AM} \cdot 100}{M} \quad (4.4)$$

Cuantificación de unidades guayacilo y siringilo (Técnica de la tioacidolisis).

El principio general de la tioacidolisis consiste en una solvolisis en una mezcla de dioxano y etanotiol en presencia de eterato de trifloruro de boro en medio anhidro. Las condiciones de la solvolisis son suaves y combinan el efecto de un ácido de Lewis fuerte, el eterato de trifloruro de boro (Et_2O-BF_3) y el efecto de un nucleófilo suave, el etanotiol ($EtSH$). La tioacidolisis provoca el corte específico de las uniones alquil-aril-éter (β -O-4 y α -O-4) de las ligninas. Permite por lo tanto, mediante el análisis de los productos de degradación, estimar el porcentaje de monómeros de la lignina unidos por este tipo de enlace. Este análisis se lleva a cabo mediante la separación de los monómeros en una columna de cromatografía en fase gas (CG). Los mecanismos de degradación de las estructuras más numerosas, β -aril-éter, de las ligninas mediante la tioacidolisis, han sido descritos por Lapierre y col. (1985, 1986).

Procedimiento: la preparación del reactivo de tioacidolisis se lleva a cabo mezclando 20 ml de dioxano puro con 2,5 ml de eterato de trifloruro de boro y 10 ml de etanotiol. Esta mezcla se completa hasta 100 ml con dioxano. En cada tubo de tioacidolisis se introducen aproximadamente 15 mg (± 2 mg) de pasta seca y se añaden 15 ml del reactivo de tioacidolisis, preparado anteriormente y 200 μ l de patrón interno ($C_{22}H_{46}$). Los tubos se tapan y se mantienen durante 4 horas con agitación a 100°C en un baño de aceite.

Para llevar a cabo la extracción de los productos de tioacidolisis, en cada uno de los vasos donde ésta tendrá lugar se introducen 20 ml de diclorometano y 7,5 ml de bicarbonato de sodio 0,4 M. Pasadas 4 horas de reacción, se trasvasa el contenido de los tubos y se mide el pH del producto, ajustando éste a 2-3 con gotas de HCl 6N. El contenido de los vasos se transfiere a unos embudos de decantación donde la fase orgánica (zona

inferior) es recogida en erlenmeyers en los que, previamente, se ha añadido una pequeña cantidad de sulfato de sodio para que adsorba el agua del medio. La fase acuosa superior se extrae dos veces más con diclorometano, recogiendo de nuevo y combinando todas las fases orgánicas. El contenido de los erlenmeyers se concentra por evaporación en rotavapor a 60°C.

Previo al análisis de los productos de tioacidolisis por CG, éstos son sililados añadiendo a cada uno de los viales empleados, 5µl de piridina, 10µl de muestra y 50µl de bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA, agente de sililación). Los análisis en CG han sido realizados en una columna capilar de sílice, siendo la fase estacionaria de polidimetilxilano. El gas portador es helio (presión 1,5 bar) y la temperatura del horno está programada para pasar de 160 a 260°C en 50 minutos (+ 2°C/min). El detector es de ionización de llama. El porcentaje de unidades guayacilo y siringilo se obtuvo utilizando el método de calibrado del patrón externo usando como patrón el hidrocarburo C₂₂H₄₆.

4.2.2. Aislamiento de la Lignina

Para llevar a cabo un estudio de los cambios estructurales que pueden haber ocurrido en la estructura de la lignina durante el tratamiento químico, se ha llevado a cabo un aislamiento de la misma para evitar las interferencias del resto de componentes de la madera en el análisis.

El procedimiento de aislamiento ha de ser eficaz y capaz de aislar la lignina de forma que ésta sea representativa de la que se encuentra en la pasta, evitando, por ejemplo, extraer preferentemente la fracción de menor peso molecular. Un segundo requisito es que el procedimiento no debe provocar cambios significativos en la molécula de lignina. A lo largo de los años se han propuesto diferentes procedimientos de aislamiento y purificación para obtener preparaciones de lignina utilizadas en el estudio de su estructura química. Existen numerosas preparaciones de lignina (dioxano-lignina, fenol-lignina, lignina Kraft,

lignosulfonatos, ligninas aisladas mediante ácido tioglicólico, ácido clorhídrico, etc.), pero la mayor parte de ellas no resulta de utilidad para su estudio químico por la gran alteración que han experimentado durante su aislamiento o por no ser representativas de la lignina nativa (Lai y Sarkanen, 1971; Obst y Kirk, 1988).

El residuo resultante de la aplicación de la hidrólisis Saeman, comúnmente llamado lignina Klason, es el más conocido y utilizado para cuantificar el contenido de este polímero en diferentes sustratos lignocelulósicos (Effland, 1977). Esta lignina se obtiene mediante tratamiento con ácido sulfúrico donde los polisacáridos son hidrolizados a azúcares hidrosolubles y la lignina queda como un residuo insoluble que posteriormente se determina gravimétricamente. Este tratamiento resulta bastante agresivo dando lugar a una lignina muy condensada y alterada, no válida para realizar estudios de caracterización química.

La lignina Björkman está considerada como una de las preparaciones más apropiadas para llevar a cabo la mayor parte de los estudios químicos y biológicos de este polímero (Björkman, 1956; Obst y Kirk, 1988), pero su aislamiento es laborioso. Se realiza en condiciones suaves, que en teoría aseguran una alteración mínima de la molécula. La lignina Björkman, también llamada MWL (“milled wood lignin”), no contiene cenizas, lo que da idea de su elevada pureza, pero puede estar contaminada con una pequeña proporción de hidratos de carbono (aproximadamente un 4%) debido a las uniones covalentes que estos establecen con la lignina, y que resisten al método de aislamiento y purificación. La fragmentación de las moléculas de lignina llevada a cabo durante la molienda, hace que la lignina Björkman presente un peso molecular más bajo que el de la lignina original.

La lignina nativa de Brauns (1939) es de estructura similar a la de la lignina Björkman excepto que posee un peso molecular más bajo y menor rendimiento. El procedimiento original está basado en una extracción exhaustiva con etanol al 95% del material vegetal finamente molido, y una posterior precipitación de la lignina, añadiendo agua al etanol concentrado por evaporación. Son precisamente sus características de bajo

peso molecular y bajo rendimiento, las que hacen de la lignina Brauns una preparación inadecuada para estudios de estructura y reactividad.

La alcalilignina es una lignina obtenida por precipitación a pH ácido del extracto resultante de un tratamiento alcalino del material vegetal a diversas concentraciones y temperaturas. El tratamiento con álcali produce diferentes cambios, tales como pérdidas de ésteres del ácido acético y de ácidos fenólicos, y la solubilización parcial de la hemicelulosa, lo que hace que las alcaliligninas puedan contener como impurezas proteínas e hidratos de carbono.

Los polímeros sintéticos obtenidos por deshidrogenación de los alcoholes precursores de la lignina (“Dehydrogenation Polymer”, DHP) han sido considerados desde hace tiempo como modelos útiles para el estudio de la estructura de la lignina natural. Se sintetizan en solución acuosa a partir de uno, dos o tres alcoholes precursores de la lignina en presencia de peroxidasas de rábano y peróxido de hidrógeno. De esta forma, se obtiene diferentes tipos de DHP (G-DHP, G-S-DHP, H-G-S-DHP, etc.) que pueden servir de modelos para la lignina de coníferas y frondosas (Haider y col., 1988), aunque no son absolutamente representativos de ella.

Entre todas estas ligninas, la lignina Björkman (MWL) es la más apropiada para llevar a cabo en ella los estudios químicos, aunque los rendimientos de obtención son bajos (20-30% de la lignina total). Se han realizado otra serie de preparaciones de lignina mediante procesos enzimáticos. Se desarrolló la idea de aplicar enzimas celulolíticas aisladas, sobre madera molida previamente en molino de bolas. La molienda se puede hacer en molino vibratorio o rotatorio. Pew (1957) y Pew y Weyna (1962) trabajaron en el aislamiento de la lignina de pino banksiano con molienda previa en molino vibratorio y vieron que, con la mitad de tiempo de molienda que para una lignina Björkman y con posterior tratamiento enzimático, se conseguían aislamientos de la lignina con rendimientos cercanos al 40%. Lo mismo observaron Polcin y Bezuch con picea (1973) y especies frondosas (1977). Se obtenía por tanto una lignina que fue llamada Milled Wood Enzyme Lignin (MWEL).

Azhar y col. (1971) y Wayman y Obiaga (1974) trabajaron con molinos rotatorios y Chang y col. (1975) con molinos vibratorios. Estudiaron las ligninas aisladas enzimáticamente de pino banksiano y picea y vieron que sus pesos moleculares eran muy superiores a los de las ligninas Björkman de las mismas especies, siendo los de las ligninas aisladas con una molienda en molino rotatorio, superiores a las molidas vibratoriamente.

A causa de la cristalinidad e inaccesibilidad de la celulosa, el procedimiento es tedioso y el tratamiento enzimático requiere de 10 o más días (Iversen, 1986; Obst y Kirk, 1988). Chen y col. (1995) desarrollan un nuevo método en el que la madera o pasta molida se hinchan mediante el empleo de un disolvente orgánico. Esto facilita el posterior tratamiento enzimático, obteniéndose una lignina llamada Swelled Enzyme Lignin (SEL). Mediante este hinchamiento, la celulosa cristalina se abre reduciéndose el tiempo de tratamiento enzimático a 1 día y consiguiendo una degradación enzimática más completa de los polisacáridos tanto en maderas coníferas como en frondosas, con pesos moleculares superiores a los de la lignina MWL.

Por todo ello, para el aislamiento de la lignina de las diferentes pastas obtenidas, se ha llevado a cabo la combinación de los procedimientos descritos por Polcin y Bezuch (1978) y Chen y col. (1995), siguiendo el proceso detallado en la Figura 4.15.

La pasta troceada, tamaño serrín, se trata con una disolución de ácido dietilendiamino tetraacético al 0,5% (2 g de pasta en 100 ml de disolución de EDTA), para eliminar las impurezas metálicas que contenga la pasta. Pasado el tiempo de reacción, la pasta se filtra y se lava con agua destilada caliente, dejándola secar a temperatura ambiente. Seguidamente se eliminan las impurezas orgánicas por extracción con etanol-benceno (1:2) en soxhlet, seguida de una extracción con acetona-agua (2 g de pasta en 100ml de disolución). Por último, la pasta se filtra y se lava con agua destilada dejándola secar. Los detalles de la preparación se dan en el esquema de la Figura 4.15.

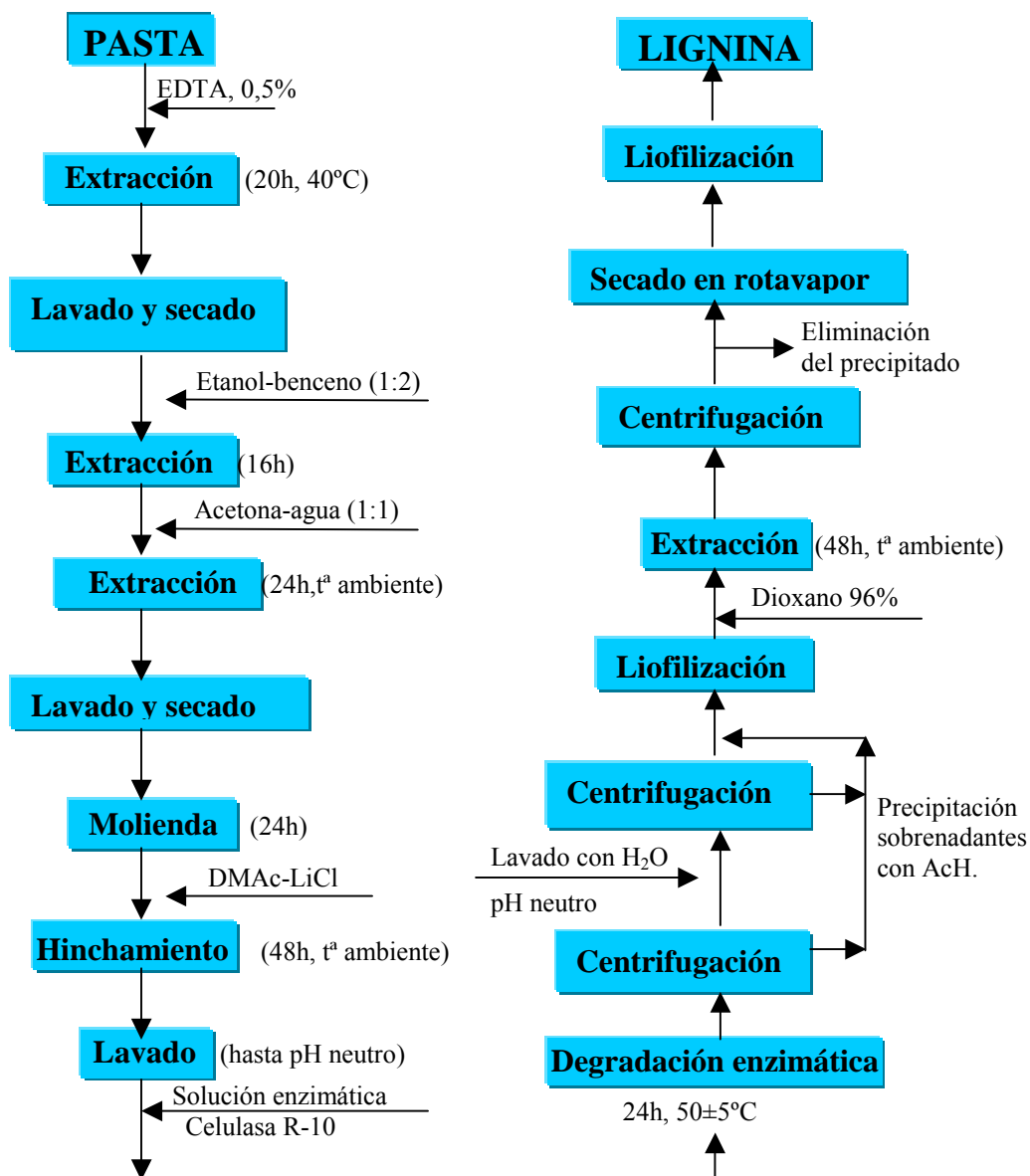


Figura 4.15: Procedimiento para el aislamiento de la lignina de las pastas.

La molienda de la pasta se lleva a cabo para obtener una buena accesibilidad de la enzima en la pasta. Esto ocurre en un molino rotatorio de bolas de porcelana, de 25-30mm de diámetro, con una velocidad de giro de 60 rpm, siendo la proporción volumen de jarra (litros):peso de bolas (Kg): peso de muestra (g) de 1:1:20. Con el fin de disminuir el

tiempo de tratamiento enzimático de la pasta, se ha llevado a cabo un hinchamiento de la misma con N-N-dimetil acetamida y cloruro de litio (2g de pasta molida: 100ml de N-N-dimetil acetamida: 7g cloruro de litio). Pasado el tiempo de reacción, la pasta se regenera completamente lavándola con agua destilada hasta pH neutro.

En la digestión enzimática, donde se produce una hidrólisis de los polisacáridos presentes en la pasta molida, se ha empleado la celulasa comercial “ONozuka” R-10, proporcionada por YAKULT PHARMACEUTICAL IND. CO. LTD., Japón. Por cada 10 g de pasta molida e hinchada, 1 g de enzima se disuelve en 200ml de una disolución tampón formada por fosfato hidrógeno de sodio y ácido nítrico hasta $\text{pH}=5\pm 0.5$. Esta disolución se mantiene durante 24 horas a $50\pm 5^\circ\text{C}$ con agitación mecánica. Pasado el tiempo, la lignina se regenera centrifugándola y lavándola con agua destilada hasta pH neutro, liofilizando el residuo obtenido.

Los sobrenadantes obtenidos en todos los lavados se tratan con ácido acético glacial para precipitar la posible lignina que pudiera haberse disuelto en la solución enzimática. El precipitado se separa por centrifugación y se liofiliza.

Los dos liofilizados obtenidos se extraen con dioxano 96%, para eliminar de ellos los restos enzimáticos y los azúcares que aún puedan quedar, empleando para ello 200ml de la mezcla por cada 2 o 3 g de lignina liofilizada. Pasado el tiempo de extracción, se centrifuga la mezcla recuperando el sobrenadante, el cual contiene la lignina disuelta. El sobrenadante se concentra en un rotavapor y se liofiliza, obteniéndose la lignina pura.

4.2.3. Caracterización de la Lignina

Una vez aislada la lignina de la manera más eficaz posible, su caracterización puede hacerse recurriendo bien a técnicas destructivas, bien a métodos no destructivos. En este estudio se han utilizado métodos de las dos clases, cada uno de los cuales aporta una

información específica sobre los cambios ocurridos como consecuencia del proceso de pasteado.

Entre los métodos de análisis para la lignina, algunos ya fueron utilizados desde los primeros estudios de este polímero. En este trabajo se ha recurrido a las técnicas destructivas de la tioacidólisis y calorimetría de barrido diferencial (DSC), junto a las técnicas no destructivas de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN). La técnica de DSC se ha empleado para la determinación de la temperatura de transición vítrea de la lignina.

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

La técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permite determinar semi cuantitativamente la estructura química de la lignina, debido a que detecta las absorciones vibracionales características de ciertos grupos funcionales. El espectro de IR presenta un trazado característico en compuestos con una estructura dada. Sin embargo, en el caso de las ligninas, la interpretación de estos espectros es, en ocasiones, incierta debido principalmente a la gran variación de su estructura y composición, que depende del origen de la muestra y del método de aislamiento empleado en su preparación.

La espectroscopia de IR es casi exclusivamente un método de caracterización cualitativa y algunas bandas de absorción, interfieren entre sí haciendo difícil la interpretación de determinadas zonas del espectro (Fengel y Wegener, 1984). La información que ofrece es limitada y debe ser complementada con los datos obtenidos por otras técnicas.

Procedimiento: el equipo utilizado fue un espectrofotómetro Mattson, modelo *Satellite 5000*. El procesado de los datos se efectuó con la ayuda del programa *WinFIRST*. Para realizar los análisis, el equipo se configuró con una resolución de 4cm^{-1} , una ganancia unidad y se llevaron a cabo 32 barridos en la región espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Las pastillas se prepararon homogeneizando, en un mortero de ágata y en ausencia de

humedad, 300 mg de bromuro potásico (KBr) y 5 mg de lignina. La calidad de las pastillas depende de la uniformidad de la muestra y del tamaño de partícula (aproximadamente 2 μm). En primer lugar se realizó un espectro sin pastilla que se emplea como blanco. El espectro final se obtiene como la diferencia entre el blanco y la muestra. Las asignaciones de las principales bandas de absorción de los espectros, correspondientes a las diferentes estructuras de la molécula de la lignina, se hicieron de acuerdo a los datos publicados en la bibliografía más reciente (Chen 1992; Kacik y col., 1998; Zhang y Kamdem, 2000; Dorado y col., 2001) y se indican en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Asignaciones de las principales señales de los espectros de infrarrojo de la molécula de lignina.

<i>Frecuencia (cm^{-1})</i>	<i>ASIGNACIÓN</i>
3400	OH
3000-3100	C-H aromático
2900	C-H alifático
1735-1710	C=O de cetonas y grupos carboxílicos no conjugados (C β y C γ)
1660 \pm 5	C=O de carbonilos conjugados (C α)
1600 \pm 5	Anillo aromático (tensión C=C de unidades guayacilo y siringilo)
1500-1515	Anillo aromático (vibración C=C de unidades guayacilo y siringilo)
1460 \pm 5	Grupos metil y metileno alquílicos
1420-1430	Anillo aromático (deformación O-CH ₃ en unidades guayacilo y siringilo)
1370 \pm 5	C-H asociado a la vibración de grupos metilo
1330 \pm 5	Vibración C-O anillo tipo siringilo
1265 \pm 5	Vibración C- O en estructuras de tipo guayacilo
1230 \pm 5	Deformación C-O-C asociado a la vibración del anillo aromático
1140 \pm 5	Vibración C-H en estructura tipo guayacilo
1130 \pm 5	Vibración C-H en estructura tipo siringilo
1080	C-O en alcoholes secundarios y éteres alifáticos
1035 \pm 5	C-O en alcoholes primarios.

Resonancia Magnética Nuclear (C^{13} RMN).

Entre los métodos no destructivos aplicados al estudio de la lignina, destaca la resonancia magnética nuclear de C^{13} (C^{13} -RMN) tanto en estado sólido como en estado líquido. La C^{13} -RMN proporciona información sobre la estructura y proporción relativa de los diferentes grupos funcionales y unidades constitutivas de la lignina (Brunow y Lundquist, 1991; Froass y col., 1998). Esta técnica evalúa también, de forma precisa, el número de grupos hidroxilo después de la acetilación de las muestras, ya que las señales de los grupos acetoxilo, aparecen en una región del espectro en la que no hay solapamiento con otras señales.

La acetilación de las muestras se ha llevado a cabo disolviendo 100 mg de lignina en 2 ml de piridina y 2 ml de anhídrido acético durante 72 horas con agitación. Transcurrido ese tiempo se añaden 100 ml de etanol y se agita la mezcla durante 30 minutos. Se rota a 40°C para eliminar la piridina. Esta operación se repite de 5 a 10 veces hasta la eliminación completa de la piridina. El residuo, lignina acetilada, se seca en estufa a vacío a 50°C.

Las muestras de lignina, acetiladas y sin acetilar, se caracterizaron por C^{13} -RMN en estado líquido, en los laboratorios químicos del CERMAV/CNRS, en Grenoble, Francia. Las muestras se analizaron en un espectrómetro Brüker Wm-300. Para ello, se disolvieron en dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-D6) al 99%, a 323°K y en concentración de 10 a 15% en peso. Los impulsos del aparato tienen una duración de 12 μ s, lo que corresponde a un ángulo de impulsión de 45°. El tiempo de espera es de 1,5 segundos y el número de pasos para conseguir una buena señal sobre el ruido es de aproximadamente 15000, lo que implica una duración total de cada espectro de 8-9 horas. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante la secuencia IGD (inverse gated decoupling sequence) (Robert, 1992) llevándose a cabo la integración de los espectros, con una precisión del $\pm 10\%$, empleando el programa WINNMR.

Las asignaciones de las principales señales de los espectros de C^{13} -RMN, a los átomos de carbono en la molécula de lignina, se hicieron de acuerdo a los datos publicados

por Robert (1992) y se recogen en la Tabla 4.3. Las asignaciones para las ligninas acetiladas son similares (Nimz y col., 1981; Mörck y Kringstad, 1985), excepto las señales atribuidas a carbonos carboxílicos acetilados (grupos acetoxilo), que se muestran al final de la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Asignación de las principales señales de los espectros de C^{13} -RMN de la molécula de lignina acetilada y sin acetilar.

<i>Nº señal</i>	<i>δ_{ppm}</i>	<i>Asignación</i>	<i>Nº señal</i>	<i>δ_{ppm}</i>	<i>Asignación</i>
1	210-200	C=O en cetonas no conjugadas	31	114,6	C-3/C-5 en H benzoato
2	194	γ -CHO en cinamaldehído	32	111,4	C-2 en G
3	191,6	α -CHO en benzaldehído	33	110,9	C-2 en G-G estilbeno
4	171-173	C=O en RCOOR' alifáticos	34	106,8-107	C-2/C-6 en S con C α =O y C α =C
5	165-167	α C=O en ArCOOH	35	104,5-107	C-2/C-6 en S en β -O-4
6	162	C-4 en ArCOOH	36	103,6	C-2/C en β - β
7	152,9	C-3/C-3' en unidades 5-5 <u>e</u>	37	87,2	C β en S β -O-4 treo
8	152,6	C α en cinamaldehído	38	87,2	C α en β -5
9	152,1	C-3/C-5 en S β -O-4 <u>e</u>	39	86	C β en S β -O-4 eritro
10	149,1	C-3 en G <u>e</u>	40	85,3	C α en β - β
11	147,4	C-4 en G <u>e</u>	41	84,5	C β en G β -O-4 treo
12	147,1	C-3/C-5 en S β -O-4 <u>ne</u>	42	83,5	C β en G β -O-4 eritro
13	146,9	C-3 en G <u>ne</u>	43	80-82	C β y C α en β -O-4, α -O-4
14	145,3	C-4 en G β -O-4 <u>ne</u>	44	72,5	C α en β -O-4 G y S eritro
15	143,3	C-4/C-4' en 5-5' <u>e</u>	45	71,8	C α en β -O-4 G y S eritro
16	138	C-1 en S β -O-4 <u>e</u>	46	71,8	C α en β -O-4 G y S treo
17	137,7	C-1 en S β - β	47	71,4	C α en β -O-4 G y S treo
18	135,3	C-1 en G β -O-4 <u>e</u>	48	71,2	C γ en β - β
19	Id	C-4 en S β -O-4 <u>e</u> y <u>ne</u>	49	63,0	C γ en β -5 y β -O-4 con C α =O
20	133	C-1 en G β -O-4 <u>ne</u>	50	61,7	C γ en alcohol cinámico

continuación

21	132,4	C-5/C-5' en 5-5', C-1 en S β -O-4 <u>ne</u>	51	60,2	C γ en β -O-4 G y S treo y eritro
22	131	C-2/C-6 en H benzoato	52	59,8	C γ en β -O-4 G y S treo y eritro
23	128-130	C α y C β en ARCH=CH-CH ₂ OH	53	55,7-55,9	OCH ₃ aromático en G y S
24	128,3-129	C α y C β en ARCH=CH-CH ₂ OH	54	Id	OCH ₃ aromático en G y S
25	126,3	C β en cinamaldehído	55	53,7	C β en β - β
26	124,8	C-5, C-6 y C-1 en 5-5'	56	53,1	C β en β -5
27	121,5	C-1 en H benzoato	57		
28	120,3	C-6 en G <u>e</u> y <u>ne</u>	58	20-40	-CH ₃ y -CH ₂ en cadena alifática saturada
29	119,5	C-6 en G <u>e</u> y <u>ne</u>	59	20	-CH ₃ en grupos acetilo
30	115,2	C-5 en G <u>e</u> y <u>ne</u>			
Carbonos carboxílicos acetilados			δppm		
Grupos hidroxilos primarios (carboxílicos)			170,4-171,6		
Grupos hidroxilos secundarios			169,5-170,4		
Grupos hidroxilo fenólicos			168,5-169,5		

e: eterificado ne: no eterificado G: unidades guayacilo S: Unidades siringilo

Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Las técnicas termo analíticas están siendo en la actualidad ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales poliméricos. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material.

Las técnicas del análisis térmico más importantes son la termo gravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría diferencial (DSC), el análisis termomecánico (TMA), el análisis termomecánico dinámico (DMTA) y la relajación dieléctrica (DETE). Todas ellas se basan en la medida de una propiedad como es la masa, temperatura, entalpía, modulo de torsión y constante dieléctrica, respectivamente, y su

cambio en función de la temperatura o en función del tiempo, si se mantiene la temperatura constante.

Dentro de las propiedades de un material polimérico como la lignina, una de las más importantes es la temperatura de transición vítrea, TTV y las dos técnicas más utilizadas para su medida son el DTA y la DSC. Ambas miden los cambios de energía que experimenta la muestra con la temperatura. La técnica DTA es solamente cualitativa, por lo que la DSC es una técnica mucho más conveniente para cuantificar la energía implicada en una transición y por tanto, ha sido la empleada en este trabajo para la medida de la temperatura de transición vítrea de la lignina.

En la técnica DSC, se cuantifica la energía implicada en la transición de un estado vítreo a un estado más elástico. La medida se realiza midiendo directamente el flujo de calor que tiene lugar en la muestra y en una muestra referencia, de forma independiente. Ambas son introducidas en un horno (Figura 4.16) y son sometidas al mismo programa de temperatura y tiempo. En la Figura 4.17 se representa el termograma de un material que experimenta una transición energética.

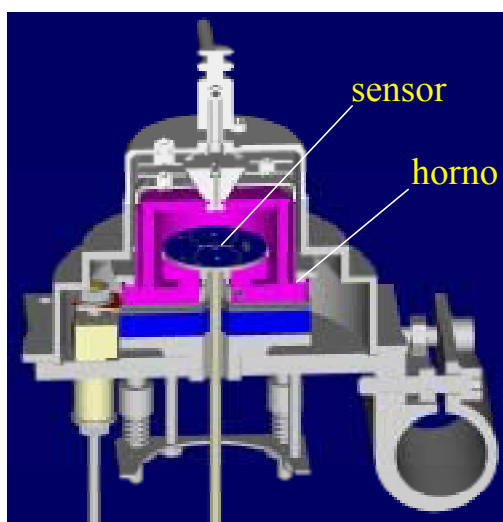


Figura 4.16: Representación esquematizada del horno del DSC empleado.

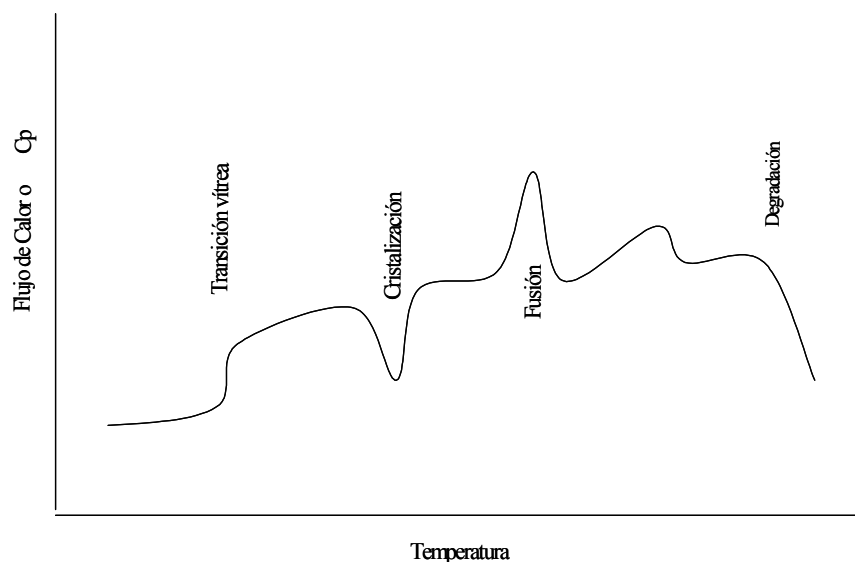


Figura 4.17: Termograma tipo de un DSC (Llorente y Horta, 1991)

Procedimiento: las medidas se llevaron a cabo en un calorímetro de barrido diferencial modelo DSC 821^o de la marca METTLER TOLEDO. El procesado de los termogramas para obtener los datos de temperatura, se realizó mediante el programa *STAR^e*. Los resultados se han calculado a partir del algoritmo de Richardson y Savill (Llorente y Horta, 1991), basado en la dependencia con la temperatura de los calores específicos antes y después de la transición. El método postula que a la temperatura de transición vítrea, TTV, las entalpías por encima y por debajo de la zona de transición vítrea, son iguales. Esto equivale a que las áreas A y B del termograma representado en la Figura 4.18, sean iguales.

En este método se emplean datos alejados de la zona de transición de forma que no se vean influenciados por las condiciones experimentales, como la velocidad de calentamiento o el camino seguido para pasar del estado vítreo al fluido. Los factores que afectan a las curvas DSC son la velocidad de calentamiento, la cantidad de muestra y su grado de humedad.

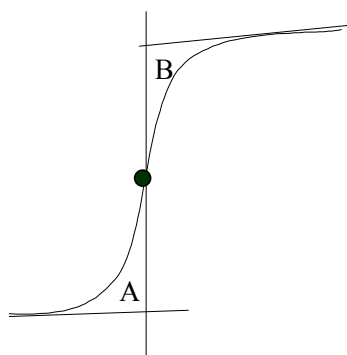


Figura 4.18: Representación gráfica del método de Richardson y Savill (Llorente y Horta, 1991).

Östberg y col. (1990) observaron una gran dependencia de la temperatura de transición vítrea de los compuestos de la madera con la velocidad de calentamiento. La temperatura de transición vítrea aumenta notablemente con un aumento de la velocidad de calentamiento (Shalaby, 1981). Dada esta dependencia, todos los autores emplean como referencia una velocidad de 20°C/min.

El peso de la muestra, cuando se mantiene entre 5 y 20 mg, no afecta a la medida, por lo que no es necesaria la realización de correcciones (Hutchinson y col., 1988). Se recomienda, de todas formas, un pequeño tamaño de muestra para que el calor se reparta homogéneamente por la misma, por lo que los ensayos se realizaron con 6 mg de muestra.

La temperatura de transición vítrea disminuye al aumentar la humedad de la muestra (Irvine, 1984; Östberg, 1990), por lo que todas las muestras se secaron a 26°C en estufa a vacío durante 2 días, para obtener resultados comparables.

Para el análisis se pesan 6 mg de muestra, previamente secada, con una precisión de 0,01mg, en un crisol de 40 µl. Seguidamente, con el empleo de una prensa manual, se realiza el encapsulado o cierre del crisol, junto a un crisol vacío, que servirá de referencia. Ambos se introducen en el horno siguiendo las condiciones de operación anteriormente descritas. Todos los ensayos se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno (20 ml/min).

4.3. RESULTADOS CON *Eucalyptus globulus*

Para determinar las modificaciones que han tenido lugar en la lignina de la pasta durante los distintos procesos de pastado y en las diferentes condiciones de temperatura y concentraciones de reactivos, se ha cuantificado la lignina Klason y la cantidad de grupos carboxílicos y de unidades siringilo y guayacilo; estas últimas medidas se han hecho mediante la técnica de tioacidolisis. Para ello se han escogido las pastas 4E, 5E, 7E, 13E y 15E, que representan las distintas condiciones de pastado, y una muestra de madera original de *Eucalyptus globulus*, asignada con la letra E. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

Para comprender los resultados que proporciona la técnica de la tioacidolisis, hay que explicar que consiste en una despolimerización de la lignina mediante corte selectivo de las uniones aril alquil éter, excepto la unión metil-aril-éter (grupo metoxilo unido al anillo aromático), preservando el esqueleto fenil propano de los productos obtenidos. Por tanto, esta técnica proporciona datos de unidades guayacilo (G) y siringilo (S) que provienen de uniones de este tipo rotas durante la tioacidolisis. El aumento o descenso de estas unidades da una idea de la cantidad de uniones alquil-aril éter que hay en la estructura de la lignina.

Una vez aislada la lignina de las pastas, las diferentes muestras se caracterizaron mediante las técnicas de DSC, FTIR y C^{13} -RMN, cuyos resultados se recogen, respectivamente, en las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Los resultados obtenidos en el infrarrojo han sido normalizados (densidad óptica relativa) con los valores de absorbancia obtenidos para la banda de 1500 cm^{-1} . Esta banda se asigna a la vibración C=C en anillos aromáticos de tipo guayacilo (G) y siringilo (S), en el caso de frondosas y es la banda característica de la vibración del anillo bencénico en materiales macromoleculares heterogéneos como la lignina. El motivo es que su intensidad se considera que está poco influenciada por los constituyentes lignocelulósicos alifáticos (Marton y Sparks, 1967).

Tabla 4.4: Lignina Klason, grupos carboxílicos, unidades siringilo (S) y guayacilo (G) y temperatura de transición vítrea (TTV) en las pastas de *Eucalyptus globulus*.

	<i>E</i>	<i>15E</i>	<i>4E</i>	<i>5E</i>	<i>7E</i>	<i>13E</i>
Lignina Klason (%)	19,60	18,53	15,38	15,17	14,87	15,93
COOH (mmol/100g pasta)	17,4	14,9	15,5	15,4	17,6	23,3
Tioacidolisis						
Unidades guayacilo (%)	2,07	1,84	2,05	2,13	2,42	2,40
Unidades siringilo (%)	8,83	7,54	9,24	9,20	10,69	10,71
g G/100 g lignina	10,56	9,93	13,33	14,04	16,27	15,07
g S/100 g lignina	45,05	40,69	60,08	60,65	71,89	67,23
(S+G)/ 100 g lignina	56,61	50,62	73,41	74,69	88,16	82,30
S/G	4,27	4,09	4,51	4,32	4,42	4,46
DSC TTV (°C)	-	114,4	118,7	119,6	119,4	117,7

Nota: la temperatura de transición vítrea se midió sobre lignina aislada de las correspondientes pastas “-”: ensayos no realizados.

Tabla 4.5: Densidad óptica relativa de las bandas de los espectros de FTIR en las ligninas aisladas enzimáticamente de *Eucalyptus globulus*.

FTIR	<i>15E</i>	<i>4E</i>	<i>5E</i>	<i>7E</i>	<i>13E</i>
A ₁₆₆₀ /A ₁₅₀₀ : C _α =O	0,61	0,68	0,58	0,52	0,55
A ₁₆₀₀ /A ₁₅₀₀ : anillo aromático	0,96	0,98	0,96	0,98	0,97
A ₁₄₆₀ /A ₁₅₀₀ : -CH	1,11	1,10	1,09	1,17	1,10
A ₁₄₂₀ /A ₁₅₀₀ : anillo aromático	1,01	1,00	0,98	1,00	0,99
A ₁₃₃₀ /A ₁₅₀₀ : Vibración C-O tipo siringilo	0,95	0,95	0,94	0,93	0,94
A ₁₀₃₀ /A ₁₅₀₀ : OH 1 ^{arios}	1,09	1,00	1,04	1,00	1,00

Para el análisis cuantitativo de las muestras de lignina mediante C^{13} -RMN, las señales obtenidas han sido normalizadas con un sexto de la integral correspondiente a la señal de los carbonos aromáticos y que aparecen entre 103 y 155 ppm, por ser ésta la señal empleada como referencia interna cuantitativa en este tipo de muestras.

Tabla 4.6: Proporción relativa de los grupos funcionales, medidos por RMN- C^{13} , en las ligninas aisladas enzimáticamente de *Eucalyptus globulus*.

<i>RMN-C¹³</i>	<i>15E</i>	<i>4E</i>	<i>5E</i>	<i>7E</i>	<i>13E</i>
OH totales	1,24	-	1,01	-	1,21
OH 1 ^{arios} : 170.4-171.6 ppm	0,64	-	0,61	-	0,59
OH 2 ^{arios} : 169,5-170,4 ppm	0,54	-	0,36	-	0,52
OH fenólicos: 168,5-169,5 ppm	0,06	-	0,04	-	0,10
OCH ₃ : 54,5-56,5 ppm	1,98	2,08	1,92	2,05	1,96
C _α =O/β-O-4: 61-64 ppm	0,25	0,22	-	0,21	0,13
C _β /β-O-4: 82-88 ppm	0,89	0,81	0,90	0,82	0,79
C _γ : 57,5-61,3 ppm	0,94	0,96	0,96	0,88	0,95
β-β:137,7 ppm	+	0,00	0,00	+++	++

Nota: las medidas están referidas por anillo aromático.

“-“: ensayos no realizados

4.3.1 Discusión de los Resultados

Ya desde el primer momento se hace evidente que el tratamiento de impregnación tiene como resultado la solubilización de la fracción soluble en álcali de la lignina. Hay un ligero descenso de ésta debido al proceso mecánico de pasteado, que se aprecia por las diferencias en el contenido en lignina entre la pasta 15E y la madera original, E. Las

diferencias debidas al tratamiento químico son mucho mayores, como lo demuestran los diversos contenidos en lignina Klason entre la pasta de referencia sin tratamiento químico, RM y cualquier otra pasta impregnada previamente y que son del orden del 17 al 20%. Por otra parte, las pastas obtenidas en diferentes condiciones de impregnación (temperatura, concentración de álcali y número de etapas) muestran entre sí similares contenidos en lignina Klason.

Análisis por Tioacidolisis

Otra diferencia es la distinta proporción de enlaces aril alquil éter. La pasta 15E tiene una menor proporción de estos enlaces, como muestran los resultados de la tioacidolisis, tanto de la madera original como de las pastas obtenidas con impregnación. Así, el porcentaje de grupos siringilo y guayacilo liberados en esta reacción está muy por debajo del valor encontrado en las pastas obtenidas con impregnación (7,5 frente a 9,2-10,7 y 1,8 frente a 2,0-2,4 respectivamente). Estas diferencias se ponen más claramente de manifiesto si la cantidad de estos grupos se refiere a la cantidad de lignina de la muestra, con lo que se da una idea de la proporción de unidades fenil propano que están unidas mediante enlaces aril alquil éter. No se ha encontrado en la bibliografía consultada justificación a este comportamiento. No parece probable que el propio tratamiento químico de impregnación conduzca a la formación de este tipo de enlaces, pero la comparación con los resultados de la madera original inducen a pensar que algo así puede suceder.

La destrucción de las uniones aril alquil éter puede estar favorecida por las condiciones de producción de una pasta mecánica. Así, Yan y Sumimoto (1990) comprobaron que el tratamiento mecánico de compuestos modelo provocaba la rotura de enlaces del tipo β -O-4. Esta circunstancia explicaría la rotura de estos enlaces en la pasta 15E y el menor número de unidades G y S detectadas respecto a la madera original, E. Sin embargo, los elevados valores encontrados en las pastas impregnadas, donde se podría incluso presumir la rotura de enlaces por acción mecánica y química, resultan difíciles de explicar. Hay además un claro aumento de las unidades G y S detectadas, a medida que las

condiciones de impregnación se hacen más energéticas, bien por el aumento de la temperatura hasta 90°C (pasta 7E), bien por realizarse en dos etapas (pasta 13E).

No se ha encontrado en la bibliografía estudio alguno sobre la generación de enlaces aril alquil éter en las condiciones aquí estudiadas. Sin embargo, los trabajos consultados se realizaron siempre sobre compuestos modelo de lignina y no sobre preparaciones reales aisladas (Reeves y Pearl, 1965; Gellerstedt y Agnemo, 1980; Gellerstedt y col., 1980; Omori y Dence, 1981; Helm y Li, 1995; Kadla y col., 1997; Pan y col., 2000). En estas condiciones las posibilidades de reacción de las especies químicas en disolución se limitan a los compuestos modelo y a los posibles derivados formados a partir de ellos. La situación real en las astillas de madera es diferente. La presencia de numerosos derivados de la macromolécula de lignina y de otros compuestos orgánicos multiplican considerablemente las posibilidades de reacción de los iones fenolato formados en el medio alcalino. Así pues, no se descarta la posibilidad de formación de nuevos enlaces aril alquil éter en el medio a causa de la reacción de los iones fenolato con radicales alquilo presentes. Si se observan las Figuras 5.19a y b, correspondiente a la cantidad de unidades S y G, respectivamente, hay una mayor formación de enlaces aril alquil éter con implicación de unidades S. Esto se ha atribuido a que estas unidades, con dos grupos metoxilo en su estructura, son más reactivas que las G, frente a este tipo de reacciones (Kacik y col., 1998).

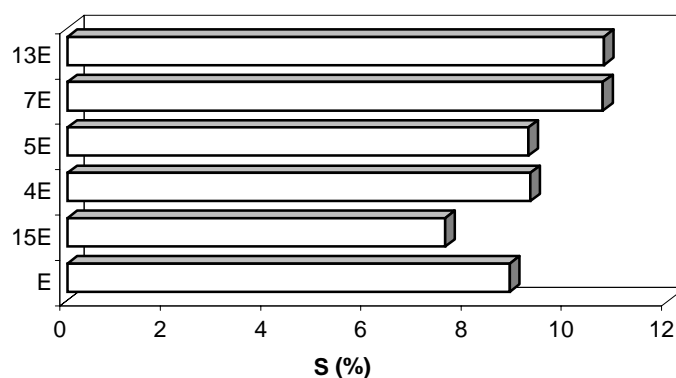


Figura 4.19a: Unidades S detectadas mediante la técnica de la tioacidolisis

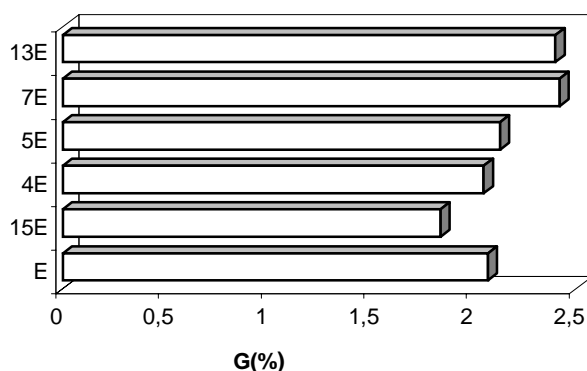


Figura 4.19b: Unidades G detectadas mediante la técnica de la tioacidolisis.

Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR de la lignina aislada enzimáticamente (Figura 4.20) presentan la mayoría de las vibraciones características de la lignina, y con una intensidad considerable, tales como las correspondientes a los dobles enlaces en anillo aromático, a los grupos metil y metileno alquílicos, a los grupos OCH_3 en anillos aromáticos, a las uniones C-O en anillos tipo siringilo, y a las uniones C-O en anillos tipo guayacilo o las uniones C-O en alcoholes primarios (que aparecen respectivamente a 1600, 1460, 1420, 1330, 1270 y a 1030 cm^{-1}).

Todos los valores de densidades ópticas han sido calculados con una precisión del $\pm 10\%$. Globalmente no hay grandes variaciones entre los espectros de las ligninas en las distintas condiciones de pasteado aunque la señal registrada a 1660 cm^{-1} , muestra diferencias importantes de una a otra muestra. La densidad óptica encontrada a esta longitud corresponde a grupos carbonilo conjugados en C_α (Figura 4.21). Se puede observar que tanto en las impregnación en una etapa como en dos etapas, se produce un descenso de estos grupos, respecto a la pasta de referencia RM (15E), con la única excepción de la pasta producida a 70°C (pasta 4E).

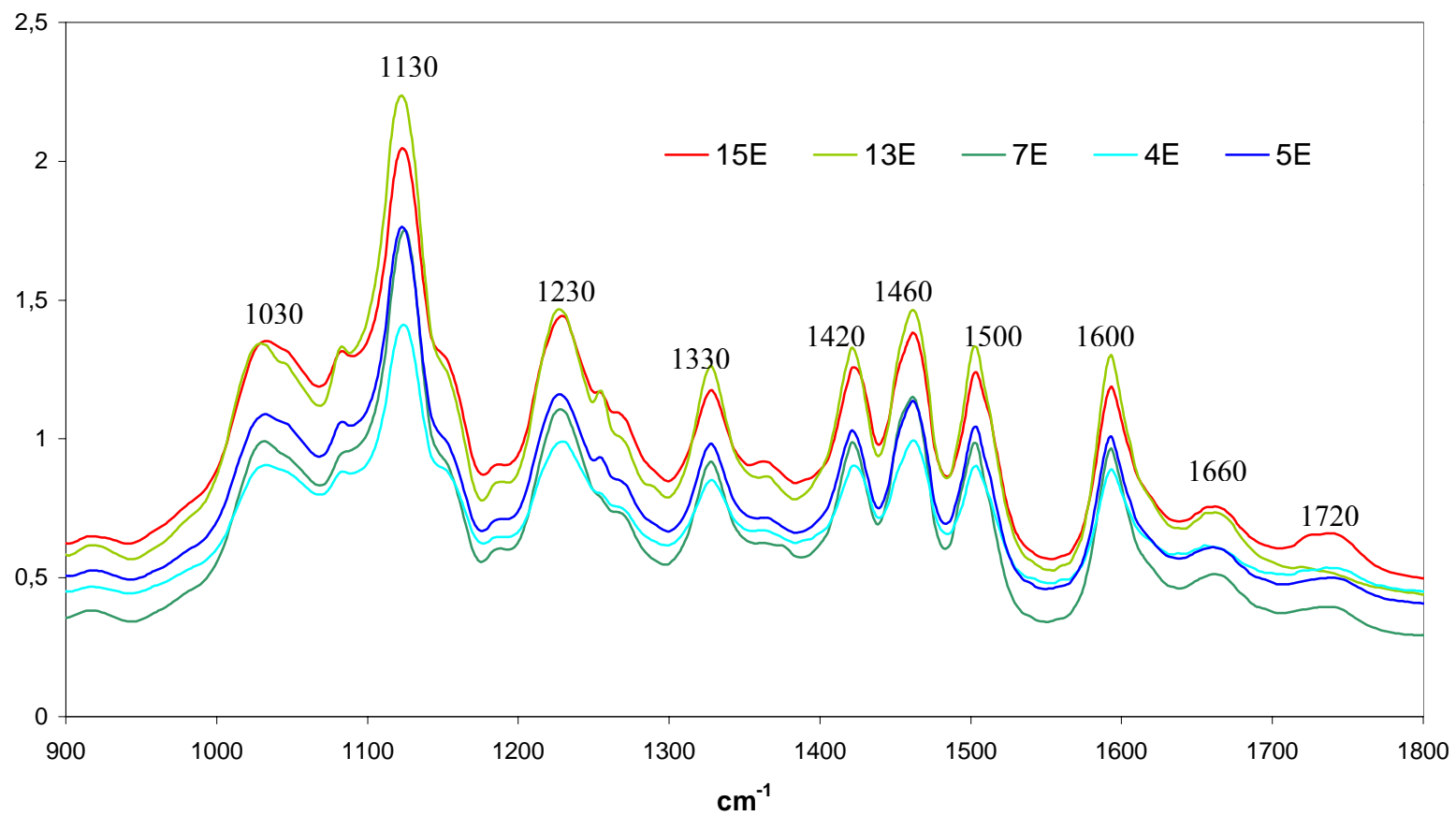


Figura 4.20: Espectros de infrarrojo de las ligninas de las pastas obtenidas con *Eucalyptus globulus*

Para explicar este comportamiento se ha tenido en cuenta que los grupos hidroxilos en C_{α} (grupos hidroxilos secundarios) son oxidados a grupos cetónicos. Éstos, a su vez, junto a los presentes inicialmente en la lignina antes del tratamiento, siguen el mecanismo de Dakin (Figura 4.4) que conduce a la formación de grupos hidroxilo fenólicos. Sin embargo, según los estudios realizados por Kadla y col. (1997), y comentados al principio de este capítulo, a 70°C , la energía aportada al medio serviría sólo para producir la oxidación de los grupos hidroxilo a grupos carbonilo, pero no sería suficiente para continuar estas reacciones hasta grupos hidroxilos mediante mecanismo de Dakin. En esta situación, la pasta impregnada a menor temperatura (4E) junto con la que no tuvo impregnación (15E) deberían presentar el mayor contenido en grupos carbonilo en la posición C_{α} .

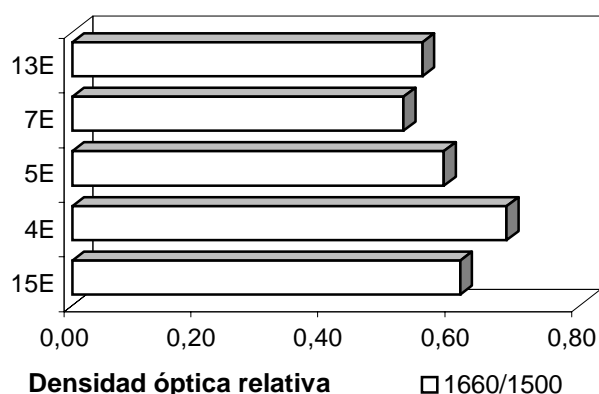


Figura 4.21: Grupos C=O en C_{α} detectados mediante FTIR.

La señal encontrada a 1330 cm^{-1} es una medida de las unidades siringilo en la estructura de la lignina de *E. globulus*. Como se aprecia, no existen modificaciones en los contenidos de las diferentes pastas, lo que aparentemente contradice la información obtenida por la técnica de tioacidolisis. Sin embargo, no hay que confundir la información

proporcionada por ambas técnicas, la tioacidolisis aporta datos de unidades guayacilo y siringilo procedentes de las uniones aril alquil éter, mientras que el FTIR no discrimina entre los distintos modos de unión de las unidades siringilo.

Respecto al número de unidades G, éstas no se aprecian en los espectros de FTIR, debido a que la vibración C-O, en este tipo de estructuras, se ve distorsionada con la vibración de las estructuras de tipo S.

Resonancia magnética nuclear de C¹³ (RMN-C¹³)

Todos los espectros representados en las Figuras 4.22 a 4.26, corresponden a muestras de lignina sin acetilar. La primera conclusión del estudio de estos espectros es que todos ellos muestran una gran similitud, con pequeñas diferencias, delicadas de interpretar, en las intensidades de algunas de las bandas. Esta similitud se comprende por la suavidad del tratamiento y los ligeros cambios en las condiciones de producción de cada pasta.

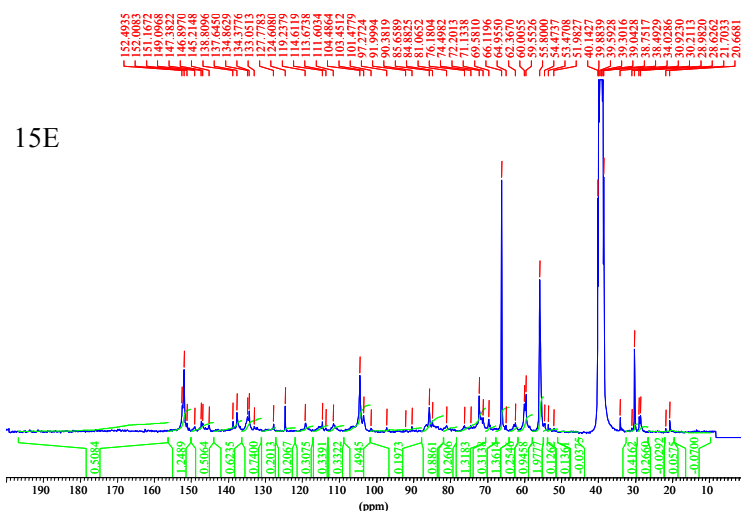


Figura 4.22 : Espectro RMN C¹³ de la lignina de la pasta 15E de *Eucalyptus globulus*

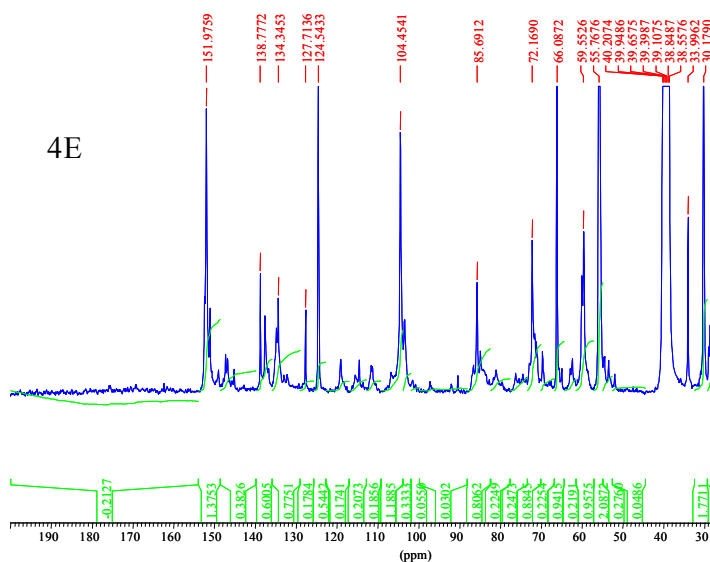


Figura 4.23 : Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 4E de *Eucalyptus globulus*

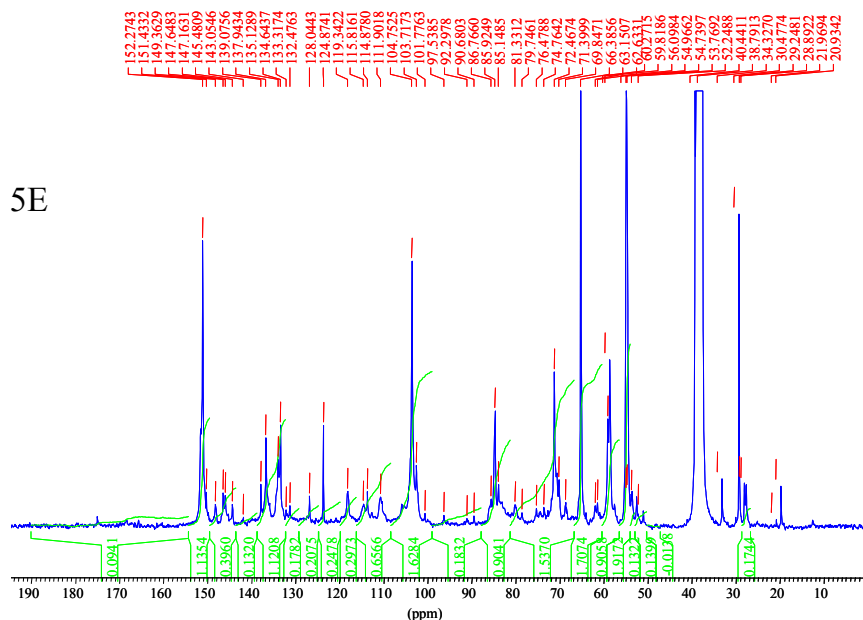


Figura 4.24 : Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 5E de *Eucalyptus globulus*

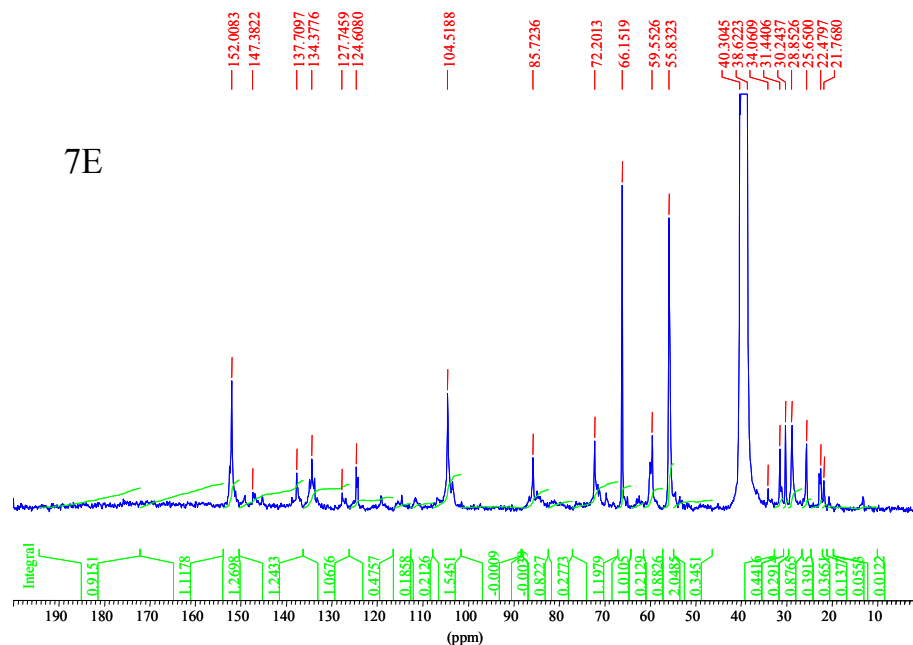


Figura 4.25: Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 7E de *Eucalyptus globulus*

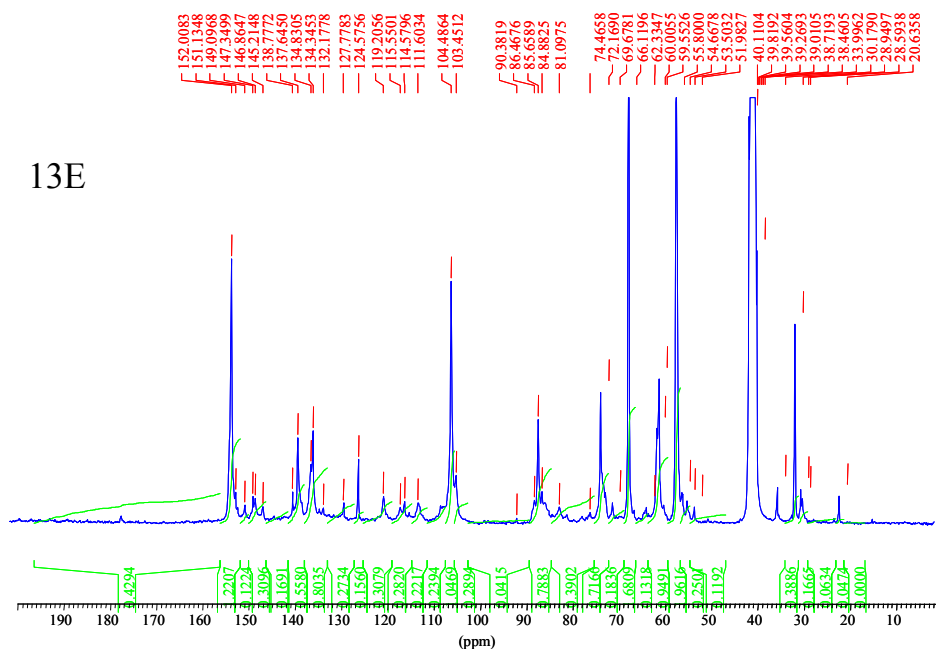


Figura 4.26 : Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 13E de *Eucalyptus globulus*

Las señales corresponden a una lignina que conserva intacta, en buena medida, las unidades C₆-C₃ que la constituyen, debido a que al provenir de pastas mecánicas, han sufrido tratamientos químicos muy suaves que no llegaron a alterar drásticamente su estructura. Esto se pone de manifiesto por varios hechos. La abundancia de carbonos γ terminales (señal entre 57,5 y 61,3 ppm) está próxima a 0,9 unidades por cada anillo aromático, lo que significa que apenas ha habido fragmentación en las cadenas alifáticas de las unidades fenil propano. Otro hecho destacado es la baja proporción de OH fenólicos (señal entre 168,5 y 169,5 ppm) y que, en consecuencia, debe de corresponder a un alto porcentaje de unidades fenólicas eterificadas, como se comprueba por el elevado porcentaje de enlaces β -O-4 (señal entre 82 y 88 ppm) alrededor de 0,8 por cada anillo aromático. Esto se corresponde también con una lignina poco alterada donde las uniones éter entre monómeros se conservan.

Un resultado sorprendente es el elevado contenido en grupos metoxilo que resulta, muy próximo a 2, que correspondería a una lignina formada exclusivamente por unidades siringilo. Esta aparente anomalía tiene su explicación por la interferencia que presenta la señal de los grupos metoxilo (54,5-56,5 ppm) con la del disolvente (60 ppm). Esto supone que la señal de éste último, mucho mayor, “arrastra” hacia arriba la señal de los grupos metoxilo.

La principal diferencia encontrada entre las muestras de lignina corresponde a la señal en el intervalo entre 61 y 64 ppm, dentro del cual se encuentra la señal a 63 ppm, que corresponde a enlaces β -O-4 en unidades con grupo cetónico en C _{α} . Se observa que, con respecto a la lignina de la pasta obtenida sin tratamiento de impregnación, se produce un descenso de esta señal, más acusado en el tratamiento en dos etapas (Figura 4.27). Este descenso está de acuerdo con el encontrado en FTIR a la intensidad de 1660cm⁻¹, correspondiente a las estructuras C α =O, lo que implica la desaparición de estas estructuras en las ligninas que han sido tratadas con H₂O₂ en medio alcalino.

El mecanismo de rotura seguido puede ser el descrito en la Figura 4.9, que está causado por la acción del H₂O₂ y que, por tanto, puede ser más eficaz en la impregnación

en dos etapas, en las que el H_2O_2 es más estable. La reacción debe ir acompañada de rotura de enlaces β -O-4 y aumento de OH fenólicos que, sin embargo, no se ha observado. Otros fenómenos asociados y no observados, como la reducción del contenido en C_γ , serían también consecuencia de esta reacción. Parece entonces posible que los productos de despolimerización se perdieran durante el proceso de producción de pasta o durante el procedimiento de aislamiento de la lignina y no fuesen detectados.

Este tipo de estructuras conjugadas (β -O-4 en unidades con grupo cetónico en C_α), son responsables de dar color a la pasta y su eliminación ha de contribuir en buena medida a mejorar su blancura. Los datos de blancura de las pastas analizadas están de acuerdo con este hecho y muestran que la pasta 13E, la de mayor blancura (63% ISO), tiene el menor contenido en grupos cetónicos en C_α asociados a las unidades β -O-4, mientras que la pasta con mayor contenido, 15E (49% ISO), tiene a su vez, la menor blancura.

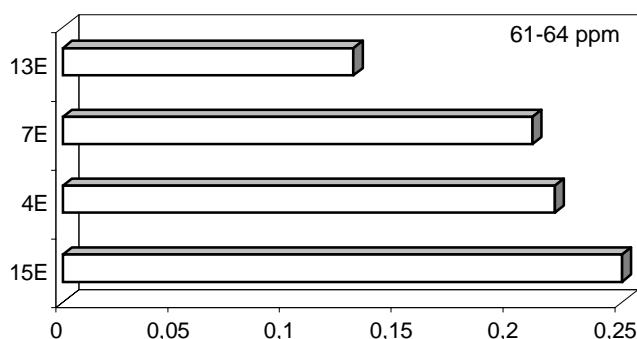


Figura 4.27: Intensidad de la señal de 63 ppm (estructuras β -O-4 con $C_\alpha=O$).

Observando el intervalo 82-88 ppm, correspondiente a C_β en uniones β -O-4, esta señal disminuye de forma marcada en la pasta obtenida en dos etapas de impregnación, como la pasta 13E. Si como se vio en la tioacidolisis, el pretratamiento químico de las astillas produce nuevos enlaces aril alquil éter, éstos han de ser de un tipo diferente al β -O-

4, ya que si no, los grandes aumentos encontrados deberían de haberse detectado en el análisis por RMN C¹³.

Con relación a la Figura 4.1a,b, las posiciones con densidad electrónica positiva, δ^+ , son los lugares específicos de ataque nucleófilo por un ión que suministre un par de e⁻ a las unidades fenil propeno, por lo que se podría asumir que los iones fenolato que se encuentran en la estructura de la lignina, debido al medio alcalino de reacción, pueden atacar a los carbonos α y γ de la cadena lateral de otra cadena fenil propeno, con creación de nuevas uniones aril alquil éter, sin implicación del C $_{\beta}$, lo que explicaría el no observar cambios en el tipo de unión β -O-4.

Para explicar el descenso encontrado, en las uniones de tipo β -O-4, en la pasta 13E, la principal diferencia existente en las condiciones de impregnación al trabajar en una y dos etapas es el tratamiento alcalino durante 24 horas que tiene lugar en las impregnaciones en dos etapas de las pastas. Durante este tratamiento pueden haberse producido reacciones alcalinas de rotura de enlaces β -O-4 en las unidades de lignina, como las descritas en la Figura 4.28 por Gierer (1970). Estas roturas no se aprecian mediante tioacidolisis debido a la posible formación, en paralelo, de enlaces de otro tipo con implicación de C $_{\alpha}$ o C $_{\gamma}$.

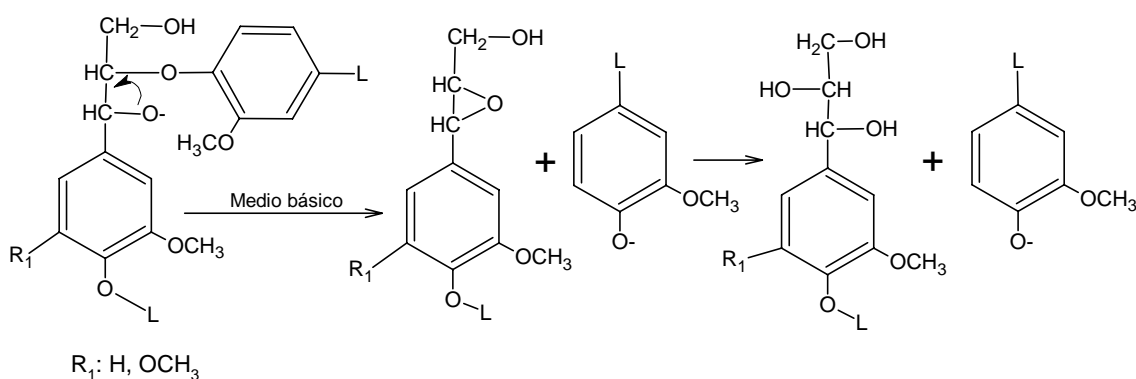


Figura 4.28: Rotura de uniones β -O-4 durante el tratamiento alcalino (Gierer, 1970).

Otra diferencia encontrada ha sido el aumento observado en la señal a 137,7 ppm, entre la lignina aislada de la pasta 7E (obtenida a 90°C y en una etapa de impregnación) y el resto de las ligninas, que se corresponde con enlaces de tipo β - β . Esto significa que tienen lugar reacciones de condensación de la lignina a esta temperatura que explicarían algunas propiedades de las pastas asociadas a este fenómeno, como la caída de la blancura y, posiblemente, el aumento en el consumo energético como consecuencia de una mayor rigidez en la lignina. Esto está de acuerdo con algunos cambios que fueron observados en la producción de pasta con impregnación química a 90°C (ver capítulo 3). Así, la blancura de la pasta 7E, obtenida a 90°C, fue de 58% ISO, frente a los 63% ISO de la pasta obtenida en dos etapas de impregnación, 13E, con unos consumos energéticos muy superiores de 1700 kWh/t en la primera, frente a 800 kWh/t empleados en el caso de la pasta 13E. Pero estos dos cambios no se deben solamente a las reacciones de condensación. En el caso de la blancura, la mayor presencia de grupos cromóforos conjugados al anillo bencénico, en el caso de la pasta 7E frente a la 13E, es otra razón. En el consumo energético, la formación de mayor número de enlaces aril alquil éter en la pasta 7E, ya comentada al describir los resultados de la tioacidolisis, puede contribuir a elevarlo.

Espectros de RMN C¹³ de ligninas acetiladas

Se ha llevado a cabo la acetilación y el análisis cuantitativo de las ligninas para ver las principales diferencias entre trabajar en una etapa de impregnación a 80°C (lignina 5E) y en dos etapas de impregnación también a 80°C (lignina 13E). La lignina de ambas pastas se ha comparado con la lignina de la pasta de referencia (lignina 15E). Los resultados resumidos de los espectros representados en las Figuras 4.29 a 4.31, se recogen en la Tabla 4.5. Considerando que la precisión de la integración de los espectros es de $\pm 10\%$, los principales cambios se han observado en los grupos hidroxilo fenólicos e hidroxilos secundarios (Figura 4.32 a y b).

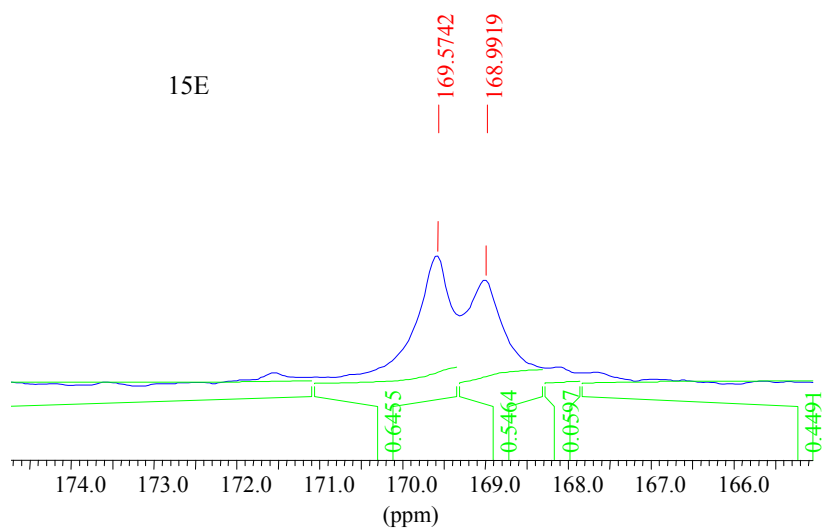


Figura 4.29: Espectro RMN C¹³ de la lignina acetilada de la pasta de referencia, 15E.

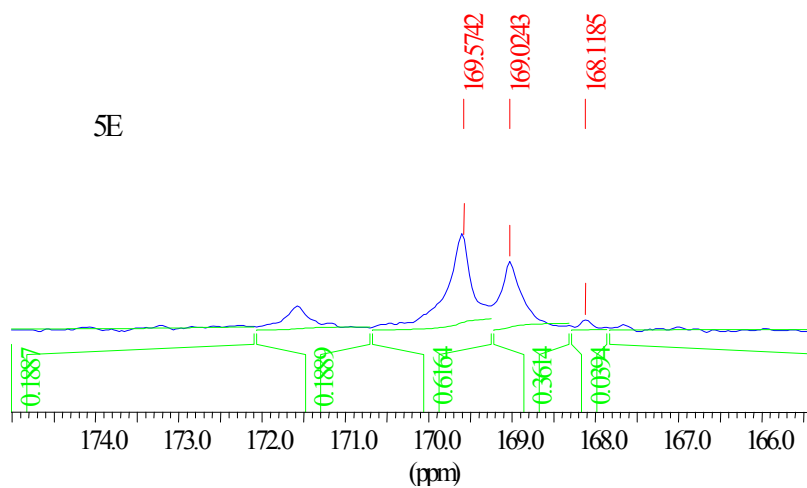


Figura 4.30: Espectro RMN C¹³ de la lignina acetilada de la pasta 5E.

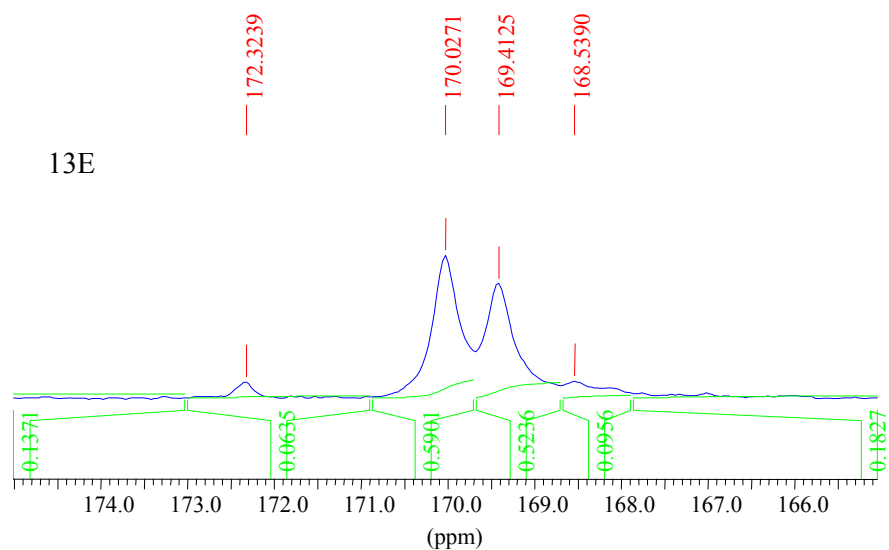


Figura 4.31: Espectro RMN C^{13} de la lignina acetilada de la pasta 13E.

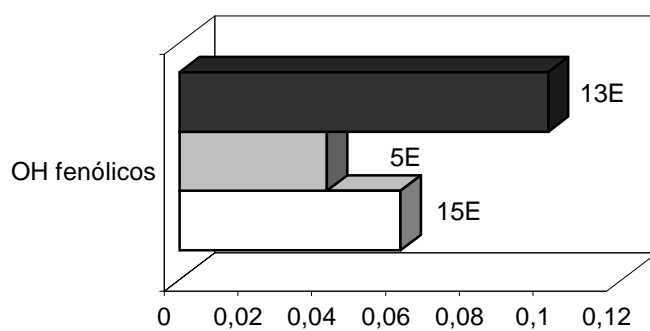


Figura 4.32 a: Grupos hidroxilo fenólicos en la lignina de las pastas obtenidas en una y dos etapas de impregnación a $80^{\circ}C$ y de la pasta de referencia RM.

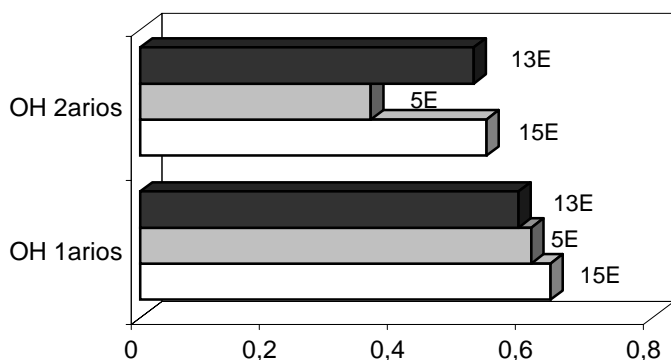


Figura 4.32 b: Grupos hidroxilos en la lignina de las pastas obtenidas en una y dos etapas de impregnación a 80°C y de la pasta de referencia RM.

No se ha observado variación apreciable en los grupos hidroxilo primarios (señal entre 170,4 y 171,6 ppm) tal y como ha mostrado la técnica de FTIR. Sin embargo, se produce un descenso del 33%, en el número de grupos hidroxilo secundarios (169,5-170,4 ppm) en la lignina de la pasta 5E, obtenida en una etapa de impregnación a 80°C, respecto a la lignina de la pasta de referencia, RM. Este descenso puede ser debido al mecanismo descrito en la Figura 4.5 de “Tipo Dakin” mediante el que los grupos hidroxilos secundarios se oxidan a grupos epoxi hasta la formación de grupos hidroxilo fenólicos. El descenso en estos grupos no se observa en las pastas obtenidas en dos etapas de impregnación ya que, como se comentó anteriormente, es posible que en estas impregnaciones, se produzca una primera etapa de rotura de enlaces β -O-4 por el efecto del medio alcalino (Figura 4.28) que provocaría la formación de nuevos grupos hidroxilo secundarios, con balance global de los mismos equilibrado.

En el medio de reacción utilizado; donde, como ya se ha visto, se ven muy favorecidas las reacciones de Dakin y de tipo Dakin, hay formación de grupos hidroxilo fenólicos. Sin embargo, no se aprecia un gran aumento de los mismos mediante RMN-C¹³, al menos en el intervalo entre 168,5 y 169,5 ppm. Por el contrario, en la pasta 5E se observa un descenso del 33%. Una explicación a este hecho puede ser la formación de

estructuras *p*-quinónicas, mediante el mecanismo descrito en la Figura 4.33, muy favorecido en un medio oxidante como el ensayado. Esto estaría de acuerdo con el aumento del 3% observado en el consumo de H₂O₂ de la pasta 13E a la 5E. Este mayor consumo ha podido ser empleado para la oxidación de las hidroquinonas a *p*-quinonas. Estas estructuras podrían detectarse en los espectros de la pasta 5E sin acetilar a 172,5 ppm, aunque esta afirmación no pasaría de ser una hipótesis, ya que no se ha demostrado la existencia de estas estructuras mediante análisis con compuestos modelo. La posible formación de estas estructuras *p*-quinónicas, altamente coloreadas, estaría de acuerdo con las bajas blancuras observadas en esta pasta 5E (59% ISO), frente a la blancura de la pasta 13E (63% ISO), en la que presumiblemente, la formación de estas estructuras no ha tenido lugar o ha ocurrido en mucha menor medida. Descensos en los grupos hidroxilo fenólicos en medio NaOH-H₂O₂ fueron anteriormente observados por Runge y Ragauskas (1999).

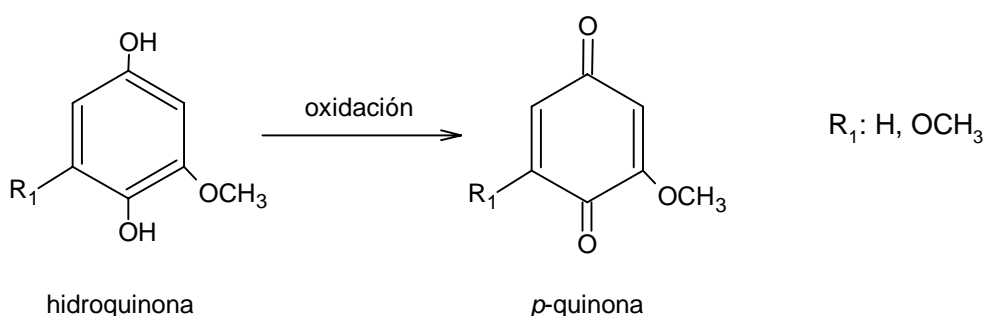


Figura 4.33: Posible mecanismo de formación de *p*-quinonas en medio oxidante, a partir de hidroquinonas.

En la pasta 13E obtenida en dos etapas de impregnación, se observa un aumento de estos grupos hidroxilo fenólicos, respecto a la pasta de referencia 15E. Aunque en términos absolutos el aumento es de poca entidad, está de acuerdo con el descenso observado mediante FTIR en los grupos carbonilo en C α , debido a la reacción Dakin, para la formación de grupos hidroxilo fenólicos (Figura 4.4). El descenso observado mediante RMN C¹³ en el número de estructuras β -O-4 con C α =O, también conduciría a la formación

de grupos hidroxilo fenólicos (Figura 4.9). En la impregnación en dos etapas, aunque presumiblemente también puede tener lugar la formación de estructuras *p*-quinónicas, debido al medio oxidante, se produce una mayor formación de unidades hidroxilo fenólicas, por la mejor actuación del H₂O₂ sobre la lignina en estas condiciones de tratamiento (ver capítulo 3).

En consecuencia con todo lo anterior, se puede afirmar que trabajando en dos etapas de impregnación tiene lugar el mecanismo de “Dakin” y de “Tipo Dakin” con formación de grupos hidroxilo fenólicos y desaparición de grupos C_α=O; sin embargo en las impregnaciones en una etapa, este mecanismo debe de tener lugar en mucha menor medida, con desaparición de C_α=O en menor escala y con un descenso global de grupos hidroxilo fenólicos con formación de estructuras *p*-quinónicas. Estas últimas estructuras conjugadas aportan color a la pasta, lo que puede contribuir a que la blancura final obtenida en la pasta en una etapa de impregnación (59% ISO) sea claramente inferior a la de la pasta obtenida en dos etapas de impregnación (63% ISO).

Cuantificación de los grupos carboxílicos

No se observa ninguna señal que indique la presencia de grupos carboxílicos en la estructura de la lignina mediante RMN C¹³, lo que significa que no ha habido formación de estos grupos en la lignina durante el pastado. Sin embargo al medir estos grupos en la pasta, donde se incluyen lignina, hemicelulosa y celulosa, se observan descensos en las pastas 15E, 4E y 5E respecto a los grupos carboxílicos encontrados en la madera original, E. Este descenso se recupera en la pasta obtenida en una etapa a 90°C y se observa un aumento mucho mayor aún con dos etapas de impregnación (Figura 4.34).

El descenso observado respecto a la madera original podría explicarse como resultado de una posible pérdida de ácidos glucurónicos hidrolizados durante el tratamiento mecánico. El pequeño aumento observado a 90°C puede ser debido a pequeñas oxidaciones ocurridas en los grupos hidroxilo de las hemicelulosas por el efecto de la temperatura y del

H₂O₂ (agente oxidante), menos pronunciado en las impregnaciones a 70 y 80°C, aunque no esta totalmente comprobado .

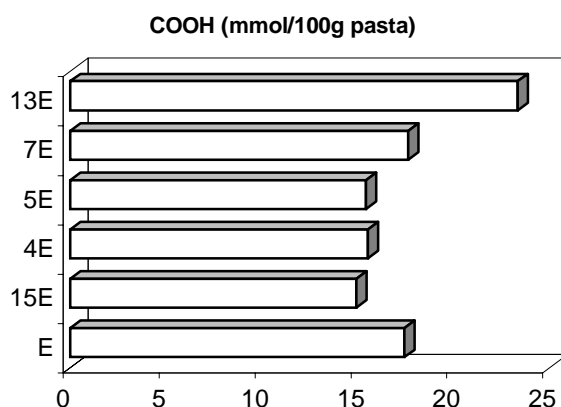


Figura 4.34: Cuantificación de los grupos carboxílicos en las pastas de *Eucalyptus globulus*.

Cuando la impregnación se ha llevado a cabo en dos etapas, el principal efecto que ha tenido lugar, que explicaría este gran aumento de los grupos carboxílicos, es la rotura de enlaces éster existentes entre la lignina y los ácidos glucurónicos presentes en la hemicelulosa, durante la primera etapa de impregnación, por el efecto del álcali (Figura 4.35, Watanabe y Koshijima, 1988); de esta manera se dejan libres grupos carboxílicos. Si esto es así, el mayor tiempo de impregnación con NaOH, al pasar a dos etapas de impregnación, podría ser la causa del notable aumento en el número de grupos carboxílicos y de las diferencias entre una y otra pasta.

El gran aumento de grupos carboxílicos en la pasta 13E implica la introducción de grupos hidrófilos en la pasta. Aunque no es posible establecer con claridad una correlación directa, las reducciones encontradas en los consumos energéticos, con gastos de hasta 800KWh/t, para la pasta 13P, frente a 1500-2000kWh/t, para el resto de las pastas, podrían ser una consecuencia de este cambio en el carácter hidrófilo de la pasta. La razón es que

dicho cambio va a suponer una mayor capacidad de plastificación del polímero (retención de agua) y con ello un descenso en la temperatura de transición vítrea que se traduciría en un ahorro de energía durante el desfibrado y refinado.

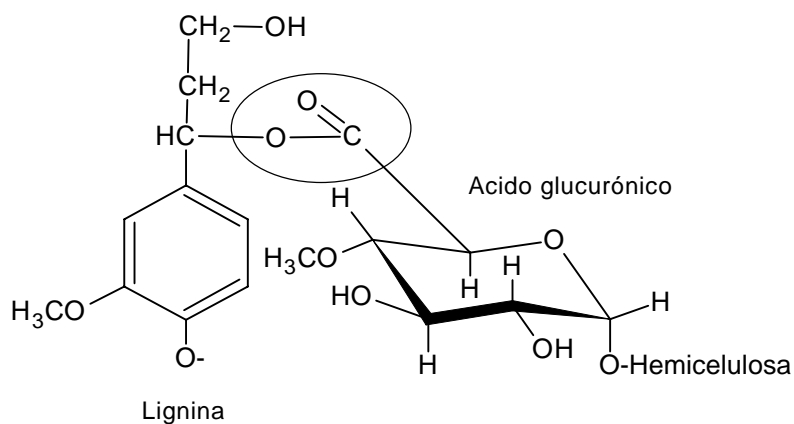


Figura 4.35: Enlace éster entre unidades de lignina y hemicelulosa.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La TTV de la molécula de la lignina varía entre 70 y 205°C, con una TTV media de 115°C, en base a la humedad de la lignina y con valores tanto más altos cuanto más seca esté la muestra (Back y Salmen, 1982; Hatakeyama, 1992). Esto mismos autores estudiaron también la TTV de las moléculas de celulosa y hemicelulosa, viendo que ésta se encontraba entre 200 y 250°C, para la celulosa, con un valor medio de 220°C y, entre 150 y 220°C para la hemicelulosa, con un valor medio de 180°C. Estas temperaturas son incompatibles con la obtención de pastas de alto rendimiento, ya que producirían la rápida despolimerización y eliminación de los componentes de la madera. No obstante, el medio acuoso en el que se desarrolla todo proceso de pasteado va a suponer un descenso considerable de la TTV.

Por tanto, en las condiciones de pasteado mecánico, donde las temperaturas en las etapas de desfibrado y refinado no superan los 100°C, no se alcanza la TTV de la celulosa ni de la hemicelulosa. No obstante, si el desfibrado se realiza a presión, la temperatura supera los 100°C y se aproxima a la TTV de la lignina.

Las muestras de lignina, medidas mediante calorimetría de barrido diferencial y secadas a vacío, durante 48 horas a 26°C, presentan unas TTV que varían entre 117 y 120°C. Los termogramas obtenidos mediante la técnica DSC de cada una de las muestras de lignina, se muestran en las Figuras 4.36 a 4.40. Hay que hacer notar que el secado, provocado para tener muestras homogéneas y comparables, va a suponer que las TTV medidas sean superiores a las TTV correspondientes a la lignina en las condiciones de pasteado.

En la Figura 4.41 se observa que se produce un aumento de la TTV en todas las muestras de lignina respecto a la de la pasta de referencia, RM. Posiblemente una de las causas de este aumento sea la formación de enlaces aril alquil éter, ya observados mediante la tioacidolisis. Estos enlaces, junto a los β - β detectados mediante RMN-C¹³, producirían un mayor entrecruzamiento en la lignina, lo que implica un aumento en su TTV. Autores como Lehnen y col. (2002) vieron que enlaces termoestables formados durante el tratamiento de pasteado en la molécula de la lignina, aumentaban su TTV. A medida que aumenta el número de enlaces, las moléculas del polímero van a ver restringida su libertad de movimiento ya sea por rotaciones o por desplazamiento de unas moléculas sobre otras. El resultado queda registrado como un aumento de la TTV.

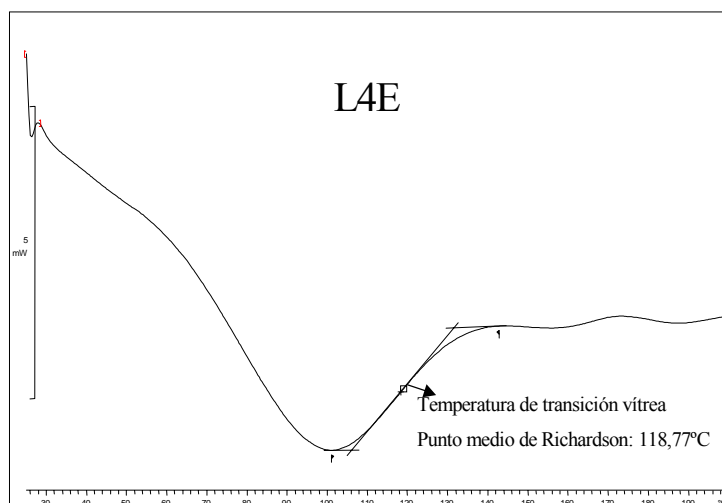


Figura 4.36: Termograma por DSC de la lignina de la pasta “APRM” 4E.

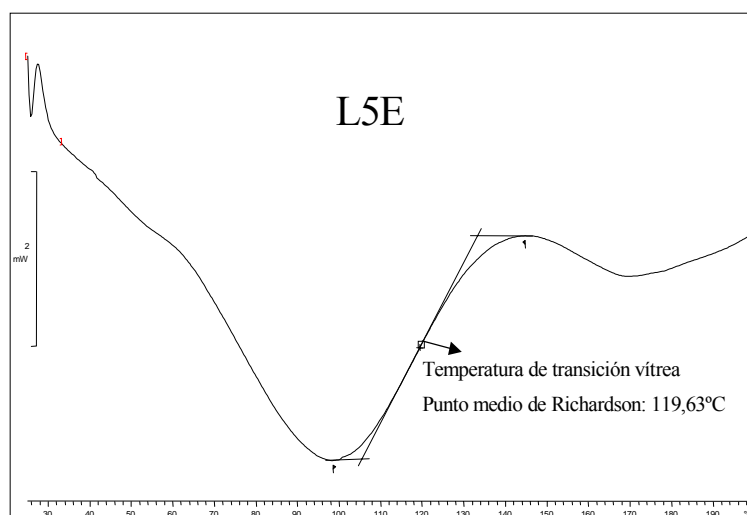


Figura 4.37: Termograma por DSC de la lignina de la pasta “APRM” 5E.

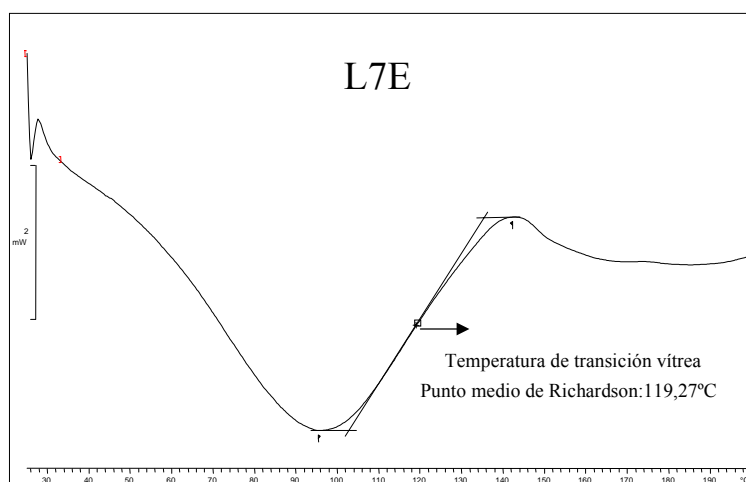


Figura 4.38: Termograma por DSC de la lignina de la pasta “APRM” 7E.

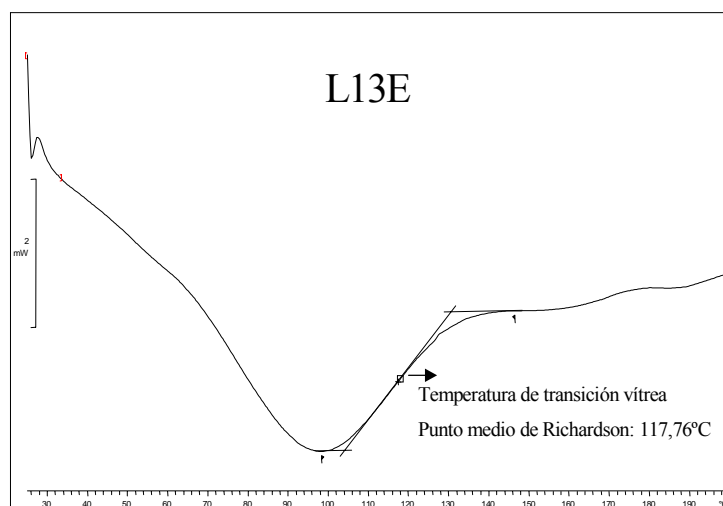


Figura 4.39: Termograma por DSC de la lignina de la pasta “APRM” 13E.

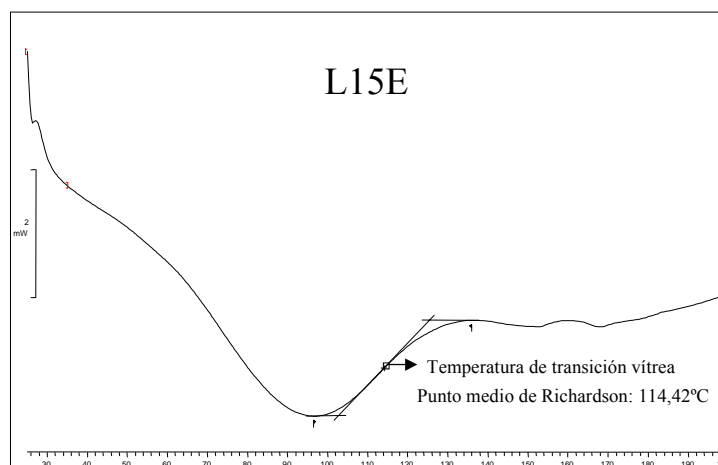


Figura 4.40: Termograma por DSC de la lignina de la pasta “RM” 15E.

Sin embargo, es un hecho conocido que los tratamientos de impregnación, como son la sulfonación y la oxidación, van a causar también rotura de enlaces en la lignina y de la lignina con los polisacáridos y van a provocar, a su vez, un aumento del carácter hidrófilo de la molécula de lignina. Todo esto unido supone una reducción de la TTV, en el primer caso por facilitarse los movimientos y en el caso de la oxidación, por el aumento de la capacidad de plastificación de la lignina. Así, pues el comportamiento observado en la TTV de la lignina es, en principio, opuesto al esperado.

El descenso de la TTV encontrado en la pasta 13E, respecto al resto de las pastas obtenidas con impregnación química, puede explicarse asumiendo el mayor número de grupos hidroxilo fenólicos encontrados en esta pasta mediante RMN- C^{13} . Estos grupos polares pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua y aumentar la capacidad de plastificación de la lignina, lo que se traduce en un descenso en su TTV. Sin embargo, esto no parece motivo suficiente.

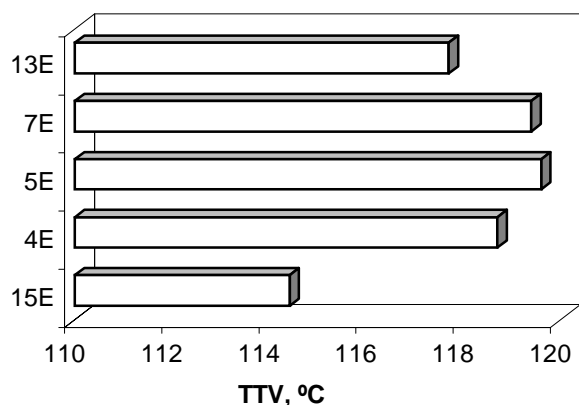


Figura 4.41: Temperatura de transición vítrea, medida mediante DSC, de las ligninas aisladas enzimáticamente de las pastas.

Queda aún sin explicar el menor valor de la TTV obtenida en la pasta 15E que no ha recibido tratamiento alguno de impregnación. Hasta ahora todo lo comentado explicaría justamente el comportamiento contrario, por lo que se ha pensado que este hecho podría estar relacionado con el método de aislamiento de la lignina. Debido a los bajos rendimientos obtenidos en el aislamiento de las ligninas de *E. globulus* (10-15%), cabe suponer que la disolución de la lignina, que se produce durante su aislamiento, ocurre sobre las moléculas de menor peso molecular, mientras que las de peso molecular mayor, permanecerán en la muestra sin disolverse. Es un hecho conocido que los aumentos del carácter hidrófilo de la lignina van a favorecer su disolución en dioxano, el disolvente utilizado. Así cabría esperar que estos cambios trajesen como consecuencia que los fragmentos de lignina que se disuelven sean ahora de mayor peso molecular y que éste aumento en el grado de polimerización de la lignina disuelta sea la causa de los cambios de la TTV observados. Evidencias de que la TTV de la molécula de la lignina aumenta con su masa molecular fueron aportadas por Hatakeyama y col. (1975) y Yoshida y col. (1987).

Queda entonces por comprobar si, una vez impregnada la madera con álcali y peróxido de hidrógeno, el aumento del carácter hidrófilo que este tratamiento provoca en la

lignina supone, también, que la fracción disuelta en dioxano tenga un peso molecular mayor medio que la fracción disuelta procedente de una pasta no tratada químicamente. Este problema se deja planteado y se propone para futuros trabajos. En el caso de que esto sea así, el procedimiento de aislamiento utilizado para la lignina deberá mejorarse cuando se quiera abordar la medida de su TTV o de las propiedades físicas con ella relacionada.

4.4 RESULTADOS CON *Pinus radiata*.

Al igual que en el caso de las pastas de *Eucalyptus globulus*, y para determinar que reacciones han tenido lugar durante el proceso de pasteado en las diferentes condiciones de temperatura y concentraciones de reactivos, se ha cuantificado la lignina Klason y la cantidad de grupos carboxílicos y de unidades guayacilo, éstas últimas mediante la técnica de tioacidolisis. Para ello, se han escogido las pastas 1P, 3P, 5P, 6P, 9P, 14P y 15P, como una selección de las distintas condiciones de pasteado y, una muestra de madera original de *Pinus radiata*, a la que se le ha asignado la letra P. Como se ha mencionado anteriormente, las pastas 14P y 15P se obtuvieron sin impregnación química, la primera de ellas desfibrando directamente las astillas, y la pasta 15P siguiendo el mismo tratamiento que las pastas impregnadas pero sustituyendo las disoluciones de impregnación por agua. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.7.

A continuación, y una vez aisladas diferentes muestras de lignina de las pastas tal y como se describió anteriormente, éstas se caracterizaron mediante las técnicas de DSC, FTIR y C^{13} -RMN, cuyos resultados se recogen, respectivamente, en las Tablas 4.7, 4.8 y 4.9. Los resultados obtenidos en el infrarrojo han sido normalizados con los valores de absorbancia obtenidos para la banda de 1510 cm^{-1} , empleada en el caso de coníferas y ligeramente diferente a la empleada para el *Eucalyptus globulus*. Para el análisis cuantitativo de las ligninas mediante C^{13} -RMN, las señales obtenidas han sido normalizadas con un sexto de la integral correspondiente a la señal de los carbonos

aromáticos y que aparecen entre 103 y 155 ppm, ya que ésta es la señal empleada como referencia interna cuantitativa.

Tabla 4.7: Lignina Klason, grupos carboxílicos, unidades guayacilo y temperaturas de transición vítrea en las pastas de *Pinus radiata*.

	<i>P</i>	<i>14P</i>	<i>15P</i>	<i>1P</i>	<i>3P</i>	<i>9P</i>	<i>6P</i>	<i>5P</i>
Lignina Klason (%)	26,20	26,17	26,03	25,40	25,04	25,38	25,32	25,26
COOH (mmol/100gpasta)	9,87	10,68	10,93	19,34	19,78	18,34	19,73	23,29
TIOACIDOLISIS								
Unidades G (%)	7,44	6,20	-	5,44	9,91	5,87	5,67	5,36
g G/100 g lignina	28,39	23,69	-	21,42	39,57	23,12	22,39	21,22
DSC TTV (°C)	-	119,3	122,9	120,5	120,3	118,8	119,5	120,2

Nota: la temperatura de transición vítrea se midió sobre lignina aislada de las correspondientes pastas
 “-“: ensayos no realizados

Tabla 4.8: Densidad óptica relativa de las bandas de los espectros de FTIR de lignina de *Pinus radiata*.

FTIR	<i>14P</i>	<i>15P</i>	<i>1P</i>	<i>3P</i>	<i>9P</i>	<i>6P</i>	<i>5P</i>
A ₁₆₆₀ /A ₁₅₁₀ : C _α =O	0,69	0,62	0,57	0,60	0,57	0,61	0,53
A ₁₆₀₀ /A ₁₅₁₀ : anillo aromático	0,77	0,68	0,66	0,71	0,66	0,72	0,68
A ₁₄₆₀ /A ₁₅₁₀ : -CH	0,89	0,81	0,83	0,85	0,84	0,88	0,89
A ₁₄₃₀ /A ₁₅₁₀ : anillo aromático	0,90	0,77	0,80	0,81	0,81	0,84	0,80
A ₁₂₇₀ /A ₁₅₁₀ : vibración C-O de tipo guayacilo	1,09	1,11	1,10	1,08	1,10	1,07	1,08
A ₁₀₈₀ /A ₁₅₁₀ : OH 2 ^{arios}	0,90	0,95	0,82	0,85	0,82	0,87	0,85
A ₁₀₃₀ /A ₁₅₁₀ : OH 1 ^{arios}	1,02	1,13	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00

Tabla 4.9: Proporción relativa de los grupos funcionales, medidos por RMN-C¹³, en las ligninas de *Pinus radiata*.

RMN-C ¹³	14P	15P	1P	3P	9P	6P	5P
OH totales: ppm	1,29	1,32	-	-	1,25	1,26	-
OH 1 ^{arios} : 170,4-171,6 ppm	0,71	0,63	-	-	0,70	0,60	-
OH 2 ^{arios} : 169,5-170,4 ppm	0,45	0,50	-	-	0,40	0,47	-
OH fenólicos: 168,5-169,5 ppm	0,13	0,19	-	-	0,14	0,19	-
OCH ₃ : 54,5-56,5 ppm	1,20	1,14	-	1,29	1,10	1,11	1,15
C _γ : 57,5-61,3 ppm	0,76	0,76	-	0,73	0,64	0,62	0,70
C _β /β-O-4: 78-89 ppm	0,93	0,65	-	0,79	0,78	0,64	0,79
C _α =O/β-O-4: 61-64 ppm	0,29	0,22	-	0,22	0,25	0,18	0,25
5-5': 124,8 ppm	0,68	+++	-	0,19	0,53	+++	0,49

Nota: las medidas están referidas al anillo aromático.

+++ : cantidad no cuantificada, pero abundante.

4.4.1. Discusión de los Resultados

Es evidente, igual que ocurría con el *Eucalyptus globulus*, que el tratamiento de impregnación tiene como resultado la solubilización de una fracción de la lignina, como se aprecia por los contenidos en lignina Klason; estos valores descienden tan sólo entre el 3-4%, respecto a la lignina original. La pérdida de lignina es mucho menor que con el *Eucalyptus globulus*, debido a la diferente naturaleza de ambas ligninas, ya que la lignina de *Pinus radiata*, constituida por unidades guayacil propano, está más condensada que la de *Eucalyptus globulus*, por lo que la fragmentación del polímero, con pérdida de compuestos solubles de bajo peso molecular, es más difícil que en la lignina de frondosas.

Este diferente comportamiento entre el *Pinus radiata* y el *Eucalyptus globulus* en cuanto a la pérdida de lignina en la impregnación, se considera una de las causas por las que el proceso álcali peróxido es efectivo solo para la madera de *Eucalyptus globulus*. La

reducción del consumo de energía durante el desfibrado está relacionada con la mayor o menor resistencia que opone la lignina a la separación de las fibras. La mayor pérdida de lignina, por parte de las astillas de eucalipto durante el tratamiento químico tendrá pues, como consecuencia, un descenso destacado en el consumo energético, no observado con la madera de pino.

No se observa una excesiva diferencia en el contenido en lignina entre las pastas de *Pinus radiata*. Si comparamos su valor en cualquier pasta obtenida con impregnación química (5P, 6P...) frente al de la madera (P), sólo se aprecia una ligera diferencia, mientras que el tratamiento mecánico (14P) apenas afecta al contenido en lignina.

Tioacidolisis.

Se pueden observar diferencias en la proporción de enlaces aril alquil éter. Todas las pastas, excepto la 3P obtenida a 90°C, tienen una menor proporción en estos enlaces que la madera original, P. La diferencia encontrada en esta pasta 3P se explicará mas adelante.

El descenso observado en la pasta mecánica de referencia 14P, respecto a la madera original P, se atribuye a la rotura de enlaces de tipo β -O-4 durante el tratamiento mecánico como encontraron anteriormente Yan y Sumimoto (1990). A pesar de ello, de la comparación con los resultados de las pastas de *Eucalyptus globulus* cabría esperar un aumento en el número de enlaces aril alquil éter en las pastas obtenidas con impregnación química. Este hecho se atribuyó, en la madera de eucalipto, a las posibilidades de reacción de los iones fenolato, formados en medio alcalino, con los radicales alquilo. No obstante, en las especies coníferas (como *Pinus radiata*), con un único grupo metoxilo en la unidad estructural fenil propano, la lignina se encuentra a menudo condensada, unida a otra unidad mediante un enlace C-C (Figura 4.42). Esto hace que estas estructuras sean menos reactivas y por tanto, más difícil su unión con fenolatos para la formación de nuevos enlaces aril alquil éter. Sin embargo, esta posibilidad no explica completamente el diferente comportamiento observado entre el *Eucalyptus globulus* y el *Pinus radiata* ya

que en el caso del eucalipto, la impregnación también causa aumentos, aunque menores, de las unidades guayacilo.

El descenso observado, por tanto, en el número de uniones aril alquil éter en las pastas impregnadas se puede deber a la rotura de este tipo de enlaces durante el tratamiento mecánico pero, en mayor medida, a la rotura de enlaces de tipo β -O-4 producida por el medio alcalino como se muestra en la Figura 4.28 (Gierer, 1970). De igual manera también se producirá la rotura de enlaces de tipo α -O-4 y/o γ -O-4, presentes, en menor proporción (6 y 2%, respectivamente) (Erikson y col., 1973; Sakibara, 1980; Glasser, 1981), pero más fáciles de romper, en medio alcalino, que los enlaces β -O-4.

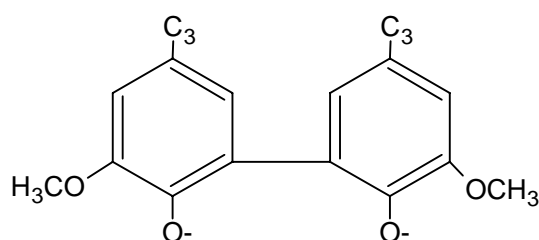


Figura 4.42: Estructuras condensadas en la lignina de especies coníferas.

Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los trazados de los espectros FTIR de la lignina de *Pinus radiata* (Figura 4.43), al igual que los de la lignina de *Eucalyptus globulus*, presentan la mayoría de las vibraciones características de la lignina. Las señales de dobles enlaces en anillo aromático, de grupos metil y metileno alquílicos, de grupos OCH_3 en anillos aromáticos, de uniones C-O en anillos tipo guayacilo o de uniones C-O en alcoholes primarios y secundarios, aparecen con una intensidad considerable a 1600, 1460, 1420, 1370, 1270, 1080 y 1030 cm^{-1} , respectivamente.

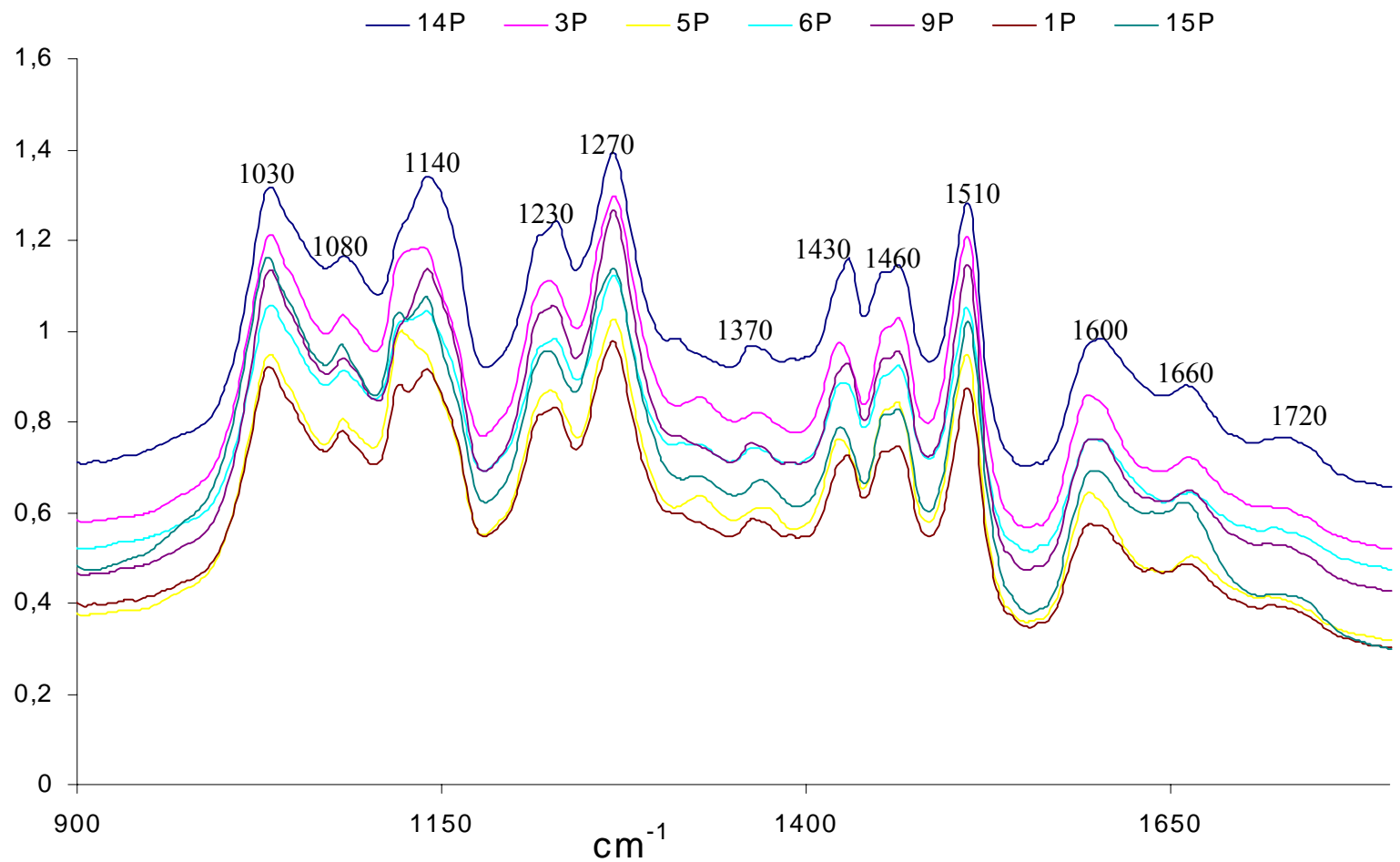


Figura 4.43: Espectros de infrarrojo de las ligninas de las diferentes pastas obtenidas con *P. radiata*

La Figura 4.44 muestra que, en todos los casos, las ligninas de las pastas obtenidas con impregnación química presentan ligeros descensos en la intensidad de la banda a 1660 cm^{-1} , que corresponde a los grupos carbonilo conjugados en C_{α} , respecto a las pastas de referencia 14P y 15P (obtenidas sin reactivos químicos). El mayor descenso, hasta un 23%, se observa en la lignina de la pasta 5P, obtenida con las mayores cantidades de reactivos (4% NaOH y 4% H_2O_2). A la vista de este resultado, se desprende que en el medio de mayor alcalinidad, se favorece la Reacción 4.2 de producción de iones perhidroxilo, OOH^- y posteriormente la reacción de Dakin que conduce a la pérdida de grupos $C_{\alpha}=\text{O}$.

En ausencia de reactivos también hay una diferencia apreciable en el contenido en estos grupos, con un pequeño descenso en la pasta 15P respecto a la pasta 14P. La única diferencia entre ambas pastas es que la 15P se ha mantenido en agua durante 24 horas y posteriormente una hora más a 80°C . Sin embargo, la rotura o desaparición de este tipo de enlaces por la acción única del agua no está referenciada.

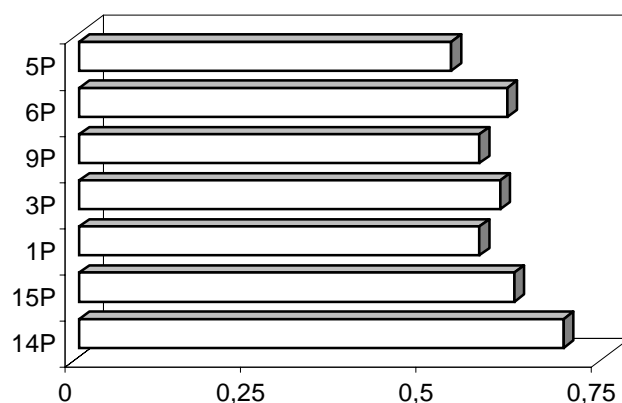


Figura 4.44: Proporción de grupos $C_{\alpha}=\text{O}$ medidos mediante FTIR.

No se observan cambios significativos en la intensidad de la banda a 1080 cm^{-1} , correspondiente a los grupos hidroxilo secundarios. Este comportamiento fue también observado en el caso de las pastas de *Eucalyptus globulus* obtenidas en dos etapas de

impregnación, por lo que se ha atribuido a que los grupos hidroxilo secundarios localizados en los carbonos α , han sido oxidados a grupos cetónicos, los cuales junto a los presentes inicialmente en la lignina de la pasta sin tratamiento, han seguido el mecanismo propuesto por Dakin (Figura 4.4) hasta la formación de grupos hidroxilo fenólicos. Paralelamente a este tipo de reacciones, pueden estar teniendo lugar reacciones de rotura de enlaces β -O-4 y α -O-4, durante el tratamiento alcalino, que liberarían de nuevo grupos hidroxilo secundarios, con balance global de los mismos equilibrado.

Llama la atención la aparición de pequeños “hombros” a 1330 cm^{-1} que se han identificado como correspondientes a unidades siringilo. Este hecho es extraño, ya que las coníferas como el *Pinus radiata* tienen en su estructura sólo unidades guayacilo. La sospecha de la presencia de impurezas de especies frondosas (restos de pastas en los equipos utilizados) se ha resuelto tras observar las pastas al microscopio óptico, sin que se halle resto alguno de esta clase de fibras. Por tanto, estas señales se explican si se admite que también en el *P. radiata* existen unidades siringilo, aunque en mucha menor cantidad. De hecho, la estructura de la lignina propuesta por Adler (1977), una de las más mencionadas, incluye también un bajo porcentaje de unidades de tipo siringilo.

Resonancia magnética nuclear de C^{13} (RMN C^{13})

Los espectros obtenidos mediante la técnica de C^{13} -RMN presentan, como en el *Eucalyptus globulus*, todas las señales asignadas a los carbonos de la lignina. Los datos de cada grupo funcional están normalizados y referidos al anillo aromático. Los espectros representados en las Figuras 4.45 a 4.50, corresponden a muestras de lignina sin acetilar. Todos muestran una gran similitud, lo que se atribuye a las diferencias tan pequeñas existentes entre las condiciones de pasteado.

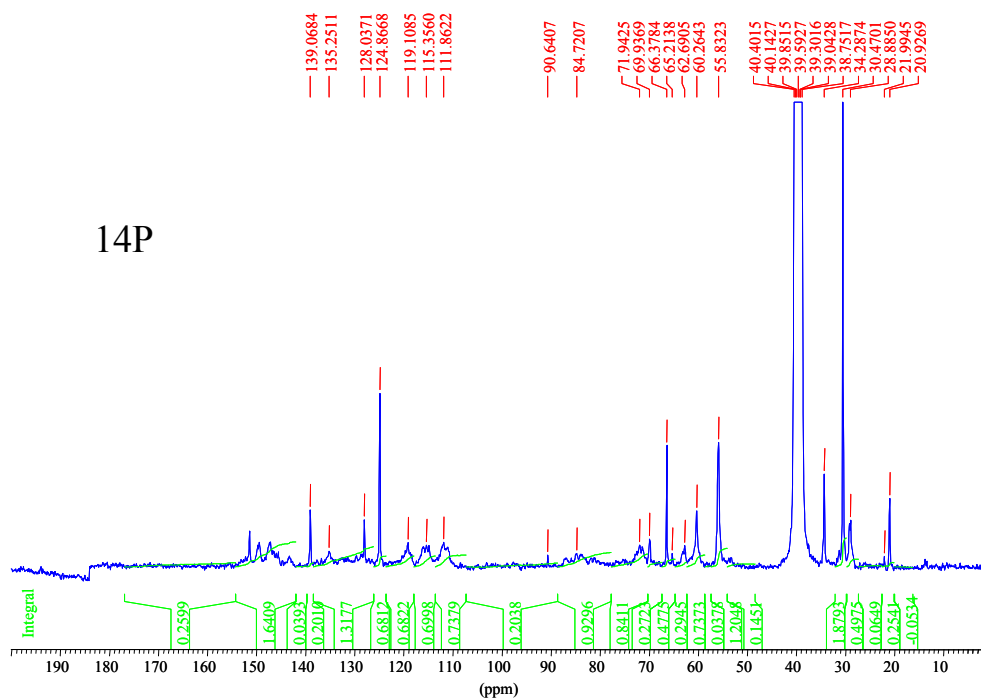


Figura 4.45: Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta de referencia de *Pinus radiata* (14P).

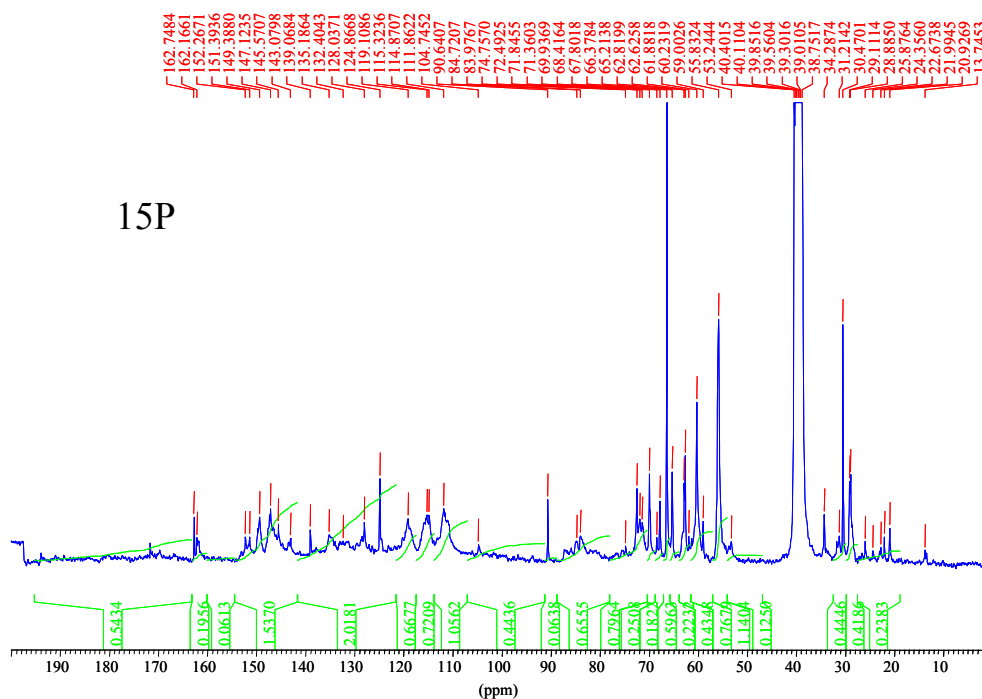


Figura 4.46: Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 15P de *Pinus radiata*

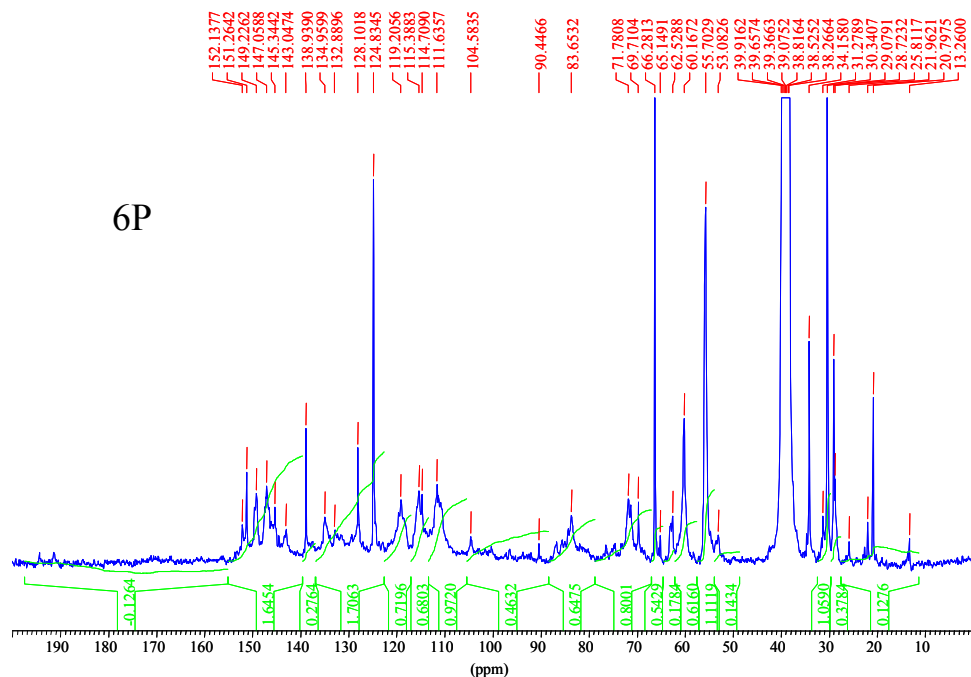


Figura 4.47: Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 6P de *Pinus radiata*

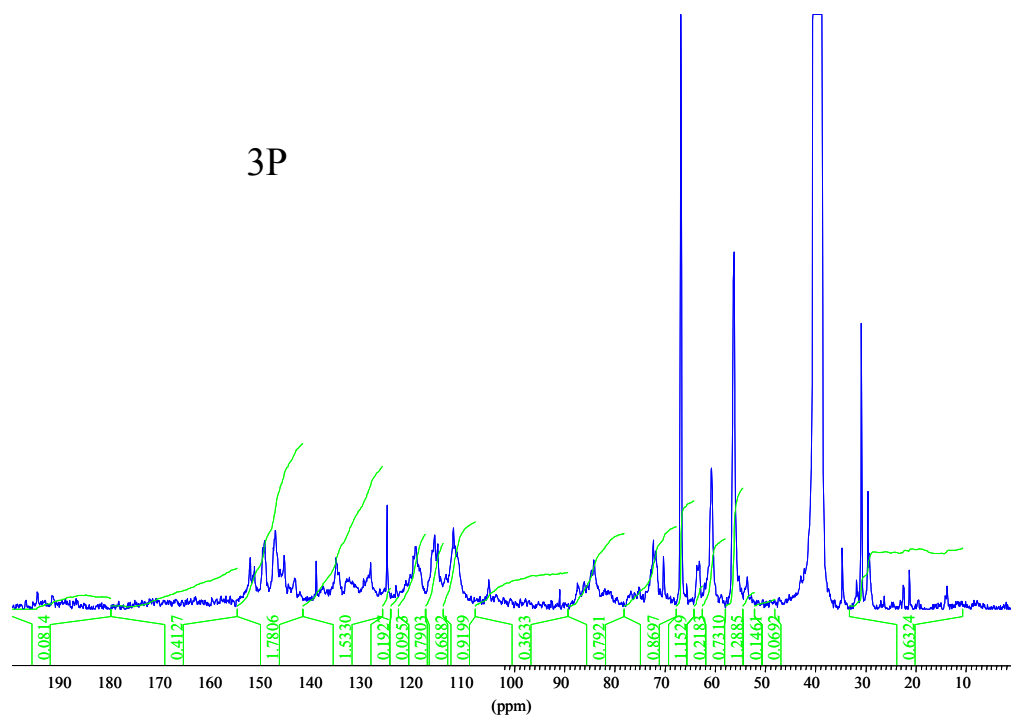


Figura 4.48: Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 3P de *Pinus radiata*

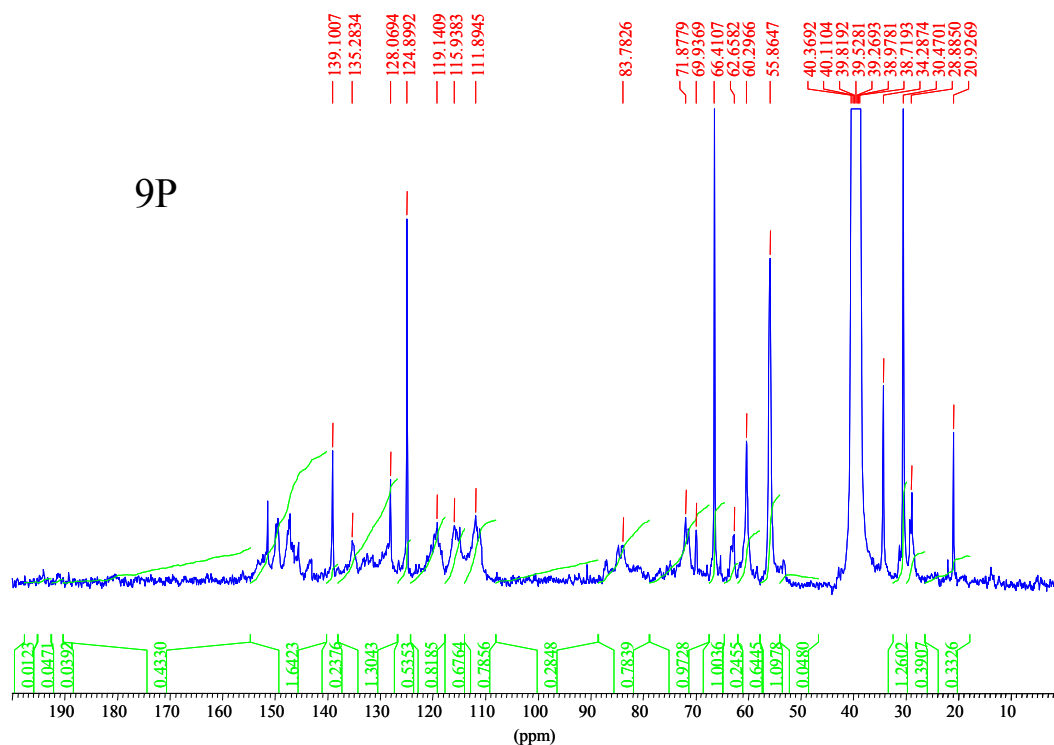


Figura 4.49: Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 9P de *Pinus radiata*

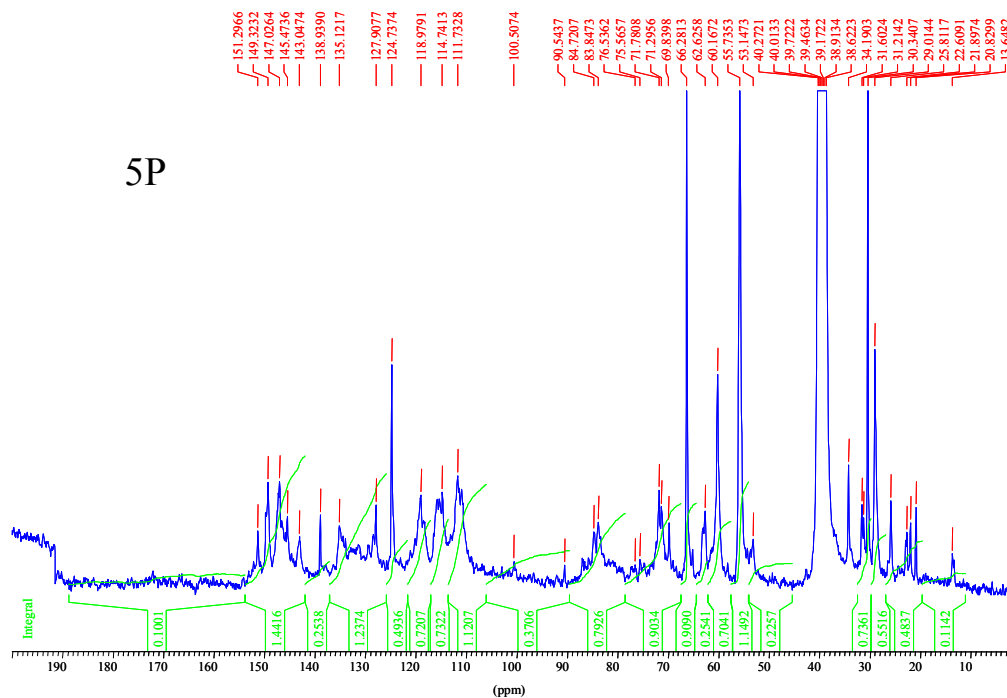


Figura 4.50: Espectro RMN C^{13} de la lignina de la pasta 5P de *Pinus radiata*

La comparación de los espectros de las pastas de *Pinus radiata* con los de *Eucalyptus globulus* presenta similitudes y algunas diferencias. Como en el caso anterior, las pastas de *P. radiata* no muestran grandes diferencias causadas por las condiciones de tratamiento. No obstante, la lignina de las pastas de pino se encuentra más degradada que la de eucalipto, como muestra el contenido en carbonos γ terminales (indicativo de la fragmentación de la cadena lateral), que ha disminuido desde 0,9, en pastas de eucalipto, hasta valores entre 0,6-0,75. Paralelamente, se observa un mayor contenido en grupos hidroxilo fenólicos que en la pastas de eucalipto (0,13-0,19 frente a 0,06-0,10), que indica que la lignina de pino se encuentra menos eterificada.

El contenido en grupos metoxilo, próximo a 1,2, es sin embargo muy elevado para una madera de *Pinus radiata*, incluso habiéndose detectado la presencia de unidades siringilo. La explicación es la misma que se dio para la lignina de eucalipto, la cercanía de la señal del disolvente, distorsiona la señal de los metoxilos y causa una sobreestimación en su contenido.

Si se observa el intervalo entre 61 y 64 ppm, dentro del que se encuentra la señal a 63 ppm, correspondiente a estructuras β -O-4 con $C_{\alpha}=O$, se observa un descenso en la señal de la pasta 15P respecto a la 14P, ambas obtenidas sin reactivos químicos. Por ello se presume que el simple hecho de trabajar con agua caliente elimina este tipo de estructuras. Estos resultados corroboran los descensos encontrados, entre estas mismas pastas, en la señal entre 78 y 89 ppm, correspondiente a los enlaces β -O-4 y en los grupos $C_{\alpha}=O$ observados mediante FTIR.

Al llevarse a cabo las impregnaciones, la señal desciende respecto a la pasta 14P y se mantiene aproximadamente al mismo nivel que en la pasta 15P. Este descenso es ligeramente más marcado en la impregnación realizada con un 2% de NaOH y 4% de H_2O_2 a 80°C, pasta 6P, donde se observa una pérdida del 38% en esta estructura. Se supone que esta pérdida transcurre a través del mecanismo descrito en la Figura 4.9 e implica la eliminación de una estructura coloreada que explicaría el aumento de blancura encontrada en esta pasta (63,8% frente a 50,5% ISO para la pasta 14P).

La reacción descrita en la Figura 4.9 debe de ir acompañada de rotura de enlaces β -O-4 y reducción del contenido en $C\gamma$ que efectivamente se observa en las señales entre 78-89 ppm y entre 57,5-61,3 ppm respectivamente. El descenso encontrado en la señal entre 78-89 ppm, correspondiente a $C\beta$ en uniones β -O-4, en todas las pastas, está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante tioacidolisis, como eran la rotura de enlaces aril alquil éter, debido tanto al proceso mecánico, como a la impregnación en medio alcalino. Esta rotura es superior en la pasta 15P. Una posible explicación a este hecho puede ser la introducción de agua en la estructura de la lignina, lo que aumentará su capacidad de hidratación, quedando mas debilitada, y siendo más fácil la rotura de estos enlaces durante el desfibrado.

Por último, se observan variaciones en la señal a 124,8 ppm, correspondiente a uniones de tipo 5-5'. Las pastas impregnadas presentan una rotura de estas estructuras, principalmente en la pasta 3P, obtenida a 90°C. Este descenso del 72%, respecto a la pasta de referencia 14P, supone la liberación de unidades guayacilo, no condensadas, cuyo ión fenolato podría reaccionar con cadenas laterales de otras unidades de lignina, con formación de nuevos enlaces aril alquil éter. Esto explicaría el gran aumento observado en tioacidolisis en este tipo de uniones, en la pasta 3P, que no ocurría en el resto de pastas, y también la elevada blancura encontrada en esta pasta, de 62% ISO, obtenida a 90°C, debida, entre otras causas, a la rotura de enlaces C-C que ha tenido lugar.

Cabe decir que en RMN C^{13} se observan señales a 152,1, 147,1, 104,7, 87,2 y 86 ppm, de nuevo características de unidades siringilo, cuya presencia en la madera de *Pinus radiata* ya ha sido comentada y parece ahora fuera de toda duda.

Espectros de ligninas acetiladas

Al igual que con las pastas de *Eucalyptus globulus*, y con el fin de analizar los cambios que puede producir la impregnación con reactivos químicos en la estructura de la lignina, se han aislado las ligninas de ciertas pastas y se han analizado las principales diferencias entre trabajar a 80°C sin reactivos químicos (pasta 15P) y con reactivos químicos, prestando atención, en este caso, al efecto de la concentración de H_2O_2 (pastas

6P con 4% de H₂O₂ y 9P con 2% de H₂O₂). Como lignina de referencia, se ha elegido la de la pasta 14P, obtenida sin reactivos químicos y sin temperatura. Para ello, se ha llevado a cabo el aislamiento, la acetilación y el análisis cuantitativo de todas ellas. Los espectros, cuyos resultados se han mostrado en la Tabla 4.9, están representados en las Figuras 4.51 a 4.54.

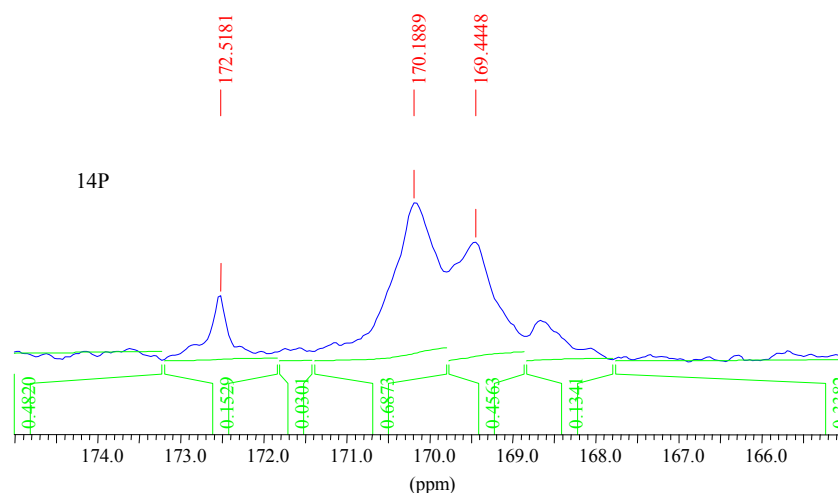


Figura 4.51: Espectro RMN C¹³ de la lignina acetilada, aislada de la pasta de referencia, 14P de *Pinus radiata*

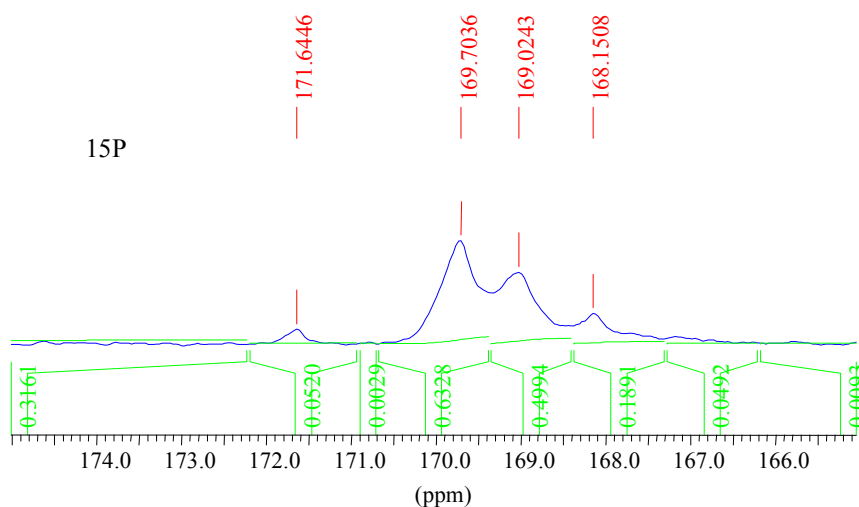


Figura 4.52: Espectro RMN C¹³ de la lignina acetilada, aislada de la pasta 15P de *Pinus radiata*

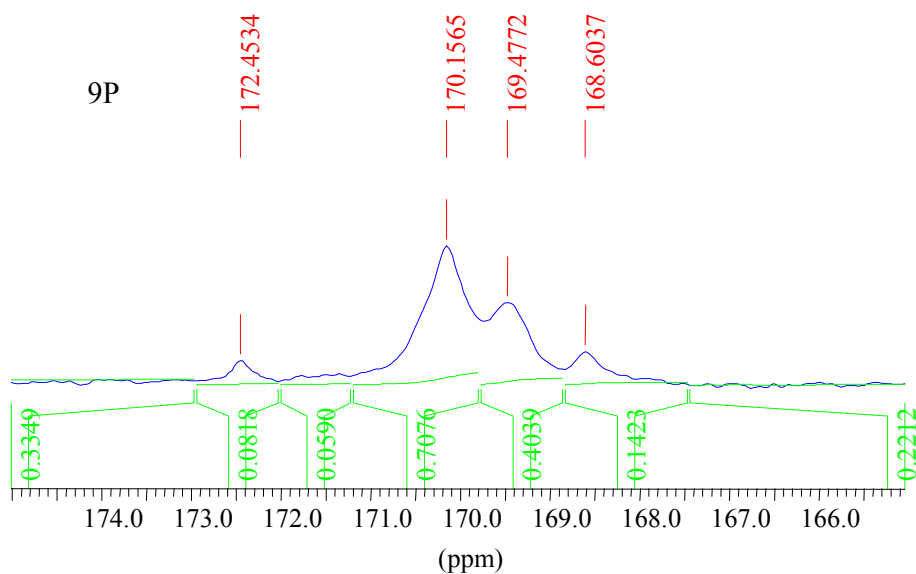


Figura 4.53: Espectro RMN C^{13} de la lignina acetilada, aislada de la pasta 9P de *Pinus radiata*

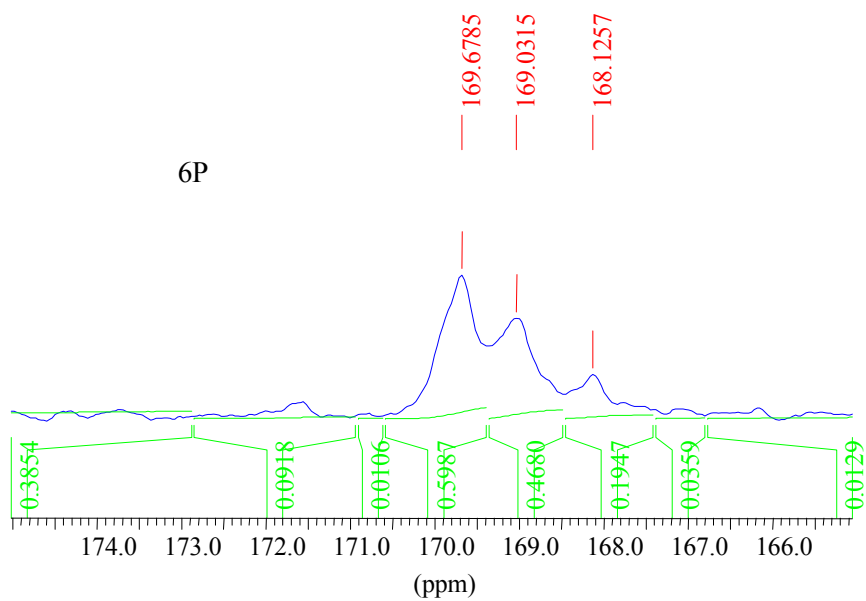


Figura 4.54: Espectro RMN C^{13} de la lignina acetilada, aislada de la pasta 6P de *P. radiata*

Los grupos hidroxilo secundarios muestran una tendencia ya observada en los análisis por FTIR. Se observa un pequeño aumento de éstos entre la pasta 14P y 15P, que puede ser debido a la introducción de agua en la molécula de lignina. Esto supondría la rotura de enlaces β -O-4 durante el tratamiento mecánico, provocando por un lado la formación de nuevos grupos hidroxilo secundarios en el C_β , en una de las unidades fenil propano que permanecía unida mediante el enlace β -O-4 y, por otro lado, la formación de nuevos grupos hidroxilo fenólicos, en otra de las unidades. Esta suposición se explica con los aumentos observados en ambos grupos, hidroxilo secundarios e hidroxilo fenólicos (Figura 4.55).

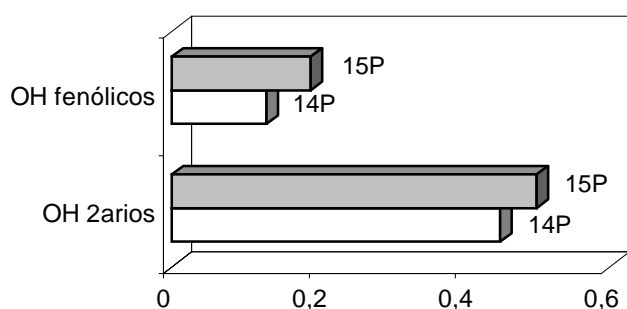


Figura 4.55: Hidroxilos secundarios e hidroxilos fenólicos en las ligninas 14P y 15P.

Los cambios observados en los grupos hidroxilo fenólicos entre las pastas 6P y 9P respecto a la pasta de referencia 14P se representan en las Figura 4.56. Las diferencias encontradas entre las dos pastas impregnadas son la consecuencia del mayor porcentaje de H_2O_2 empleado para la obtención de la pasta 6P. Al aumentar el porcentaje de H_2O_2 en el medio de reacción se ve favorecido el mecanismo de Dakin (Figura 4.4), de oxidación de grupos $C_\alpha=O$ a grupos hidroxilo fenólicos.

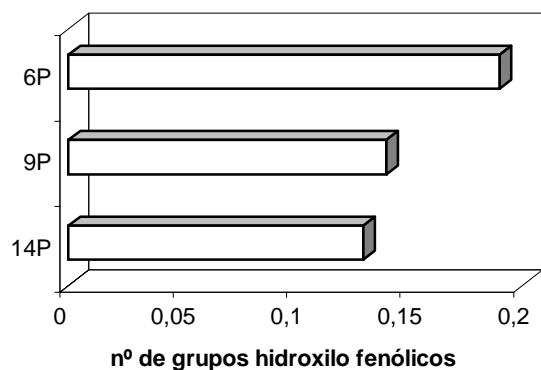


Figura 4.56: Grupos hidroxilo fenólicos en las ligninas de las pastas de *Pinus radiata*.

Al contrario de lo que sucede con los grupos hidroxilo fenólicos, los grupos hidroxilo primarios muestran un descenso en las pastas 15P y 6P, respecto a la pasta de referencia 14P, que no se corresponde con los resultados encontrados de estos mismos grupos mediante FTIR. Puesto que la RMN C^{13} es una técnica cuantitativa, mientras que la FTIR es fundamentalmente cualitativa, se tomarán, en este caso, como resultados más fiables, los aportados por RMN C^{13} . La FTIR parece no haber sido lo suficientemente sensible para detectar estas variaciones. Las variaciones encontradas mediante RMN C^{13} se muestran en la Figura 4.57.

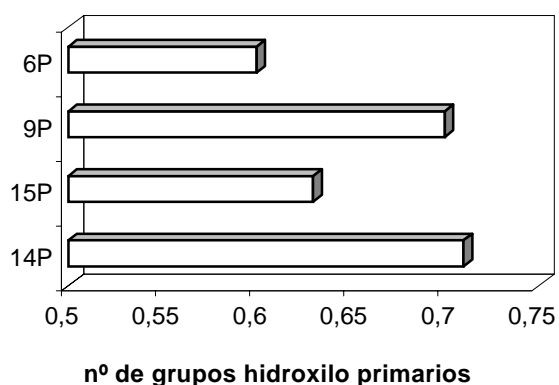


Figura 4.57: Grupos hidroxilo primarios en las ligninas de las pastas de *Pinus radiata*

El descenso encontrado en los alcoholes primarios entre las pastas 9P y 6P se corresponde al descenso observado en el C γ , lo que apunta a una pérdida de la cadena lateral. Este fenómeno es más acusado al aumentar el porcentaje de H₂O₂ en el medio de reacción, que favorece el mecanismo de Dakin de oxidación de grupos C α =O a grupos hidroxilo fenólicos, y que conlleva la pérdida de C γ -H₂OH (hidroxilos primarios), por lo que parece una explicación coherente del hecho observado.

Paralelo al descenso observado en estos grupos entre las pastas 14P y 15P, aparecen dos señales a 162,1 y 162,7 ppm en la pasta 15P, correspondiente a grupos carboxílicos, que no aparecen en ninguna otra pasta. Esto puede ser debido a una posible oxidación térmica de alcoholes primarios a grupos carboxílicos en esta pasta 15P, que confirmaría el descenso observado en los grupos hidroxilo primarios.

Cuantificación de los grupos carboxílicos

Los resultados de la cuantificación de los grupos carboxílicos efectuada sobre la pasta se representan en la Figura 4.58; no se observa una gran diferencia en estos grupos entre la pasta 14P y 15P. Esto no está de acuerdo con los resultados de RMN que muestran la aparición de estos grupos en la lignina de la pasta 15P a 162,1 y 162,7 ppm, lo que puede ser debido a que los grupos carboxílicos encontrados en la lignina de esta pasta, representan un porcentaje muy bajo respecto a los presentes en la totalidad de la pasta. La aparición de estos grupos en la lignina de la pasta 15P explica la reducción observada en el consumo energético en esta pasta, del 9%, respecto a la pasta 14P, por la introducción de grupos hidrófilos. Estos aumentan la capacidad de la lignina para incorporar agua y plastificarse, reblandeciéndola y favoreciendo las etapas de desfibrado y refino.

En las pastas obtenidas con impregnación hay un aumento notable en el número de grupos carboxílicos, de aproximadamente el doble, respecto al contenido de las pastas que no fueron tratadas químicamente. Esto se ha atribuido a la rotura de los enlaces de tipo éster existentes entre la lignina y la hemicelulosa (Figura 4.35) comentado anteriormente con el *Eucalyptus globulus*.

Si se comparan las pastas 1P, 6P, y 3P, obtenidas con el mismo porcentaje de reactivos y distinta temperatura de operación, se observa que el contenido en grupos carboxílicos es similar a cualquier temperatura. Se asume entonces que su formación es debida, principalmente, al medio alcalino en la primera etapa de impregnación (temperatura ambiente). No obstante, hay un aumento brusco de los grupos carboxílicos cuando aumenta la cantidad de NaOH introducida en el medio (pasta 5P, obtenida con un 4% de NaOH (s.m.s.)) y, parece disminuir ligeramente con el porcentaje de H₂O₂ (pasta 9P, obtenida con un 2% de H₂O₂), debido, posiblemente, a la menor oxidación de grupos hidroxilo de la hemicelulosa por el H₂O₂.

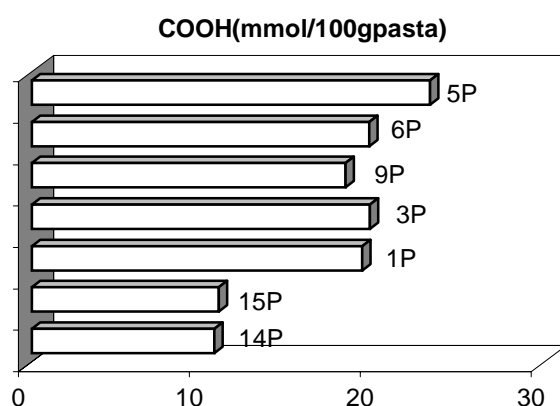


Figura 4.58: Cuantificación de los grupos carboxílicos en las diferentes pastas de *P. radiata*.

El contenido en grupos carboxílicos en las pastas puede relacionarse con el consumo de energía durante su fabricación, disminuyendo éste a medida que la pasta se enriquece en grupos hidrófilos como los carboxílicos. No obstante, pudiera parecer que en el caso del *P. radiata* esta relación no se verifica y que el consumo de energía se mantiene en niveles similares para cualquier pasta, previamente impregnada o no. Un análisis pormenorizado del consumo de energía, realizado en el capítulo 3, muestra, sin embargo,

que en el refinador primario (etapa de desfibrado) si se produce un descenso en el consumo de energía en las pastas tratadas químicamente (próximo al 40%). Este ahorro se compensará después con el aumento de energía en el refinado secundario (etapa de refinado), pero las causas ahora son diferentes y atribuibles más a la morfología de las fibras de *P. radiata* que a su composición química, tal y como se comentó anteriormente en el apartado 3.3.2.1.

Calorimetría de barrido diferencial DSC

Los termogramas obtenidos mediante la técnica DSC, para la determinación de la TTV de las diferentes muestras de lignina, se muestran en las Figuras 4.59 a 4.65. En ellos se observa como las TTV de las diferentes muestras de lignina varían entre los 118 y los 123°C. Estas TTV son superiores a las de las ligninas de las pastas de *E. globulus*, que varían entre 114,4 y 119,7 °C, debido a la mayor condensación que presenta la lignina de coníferas.

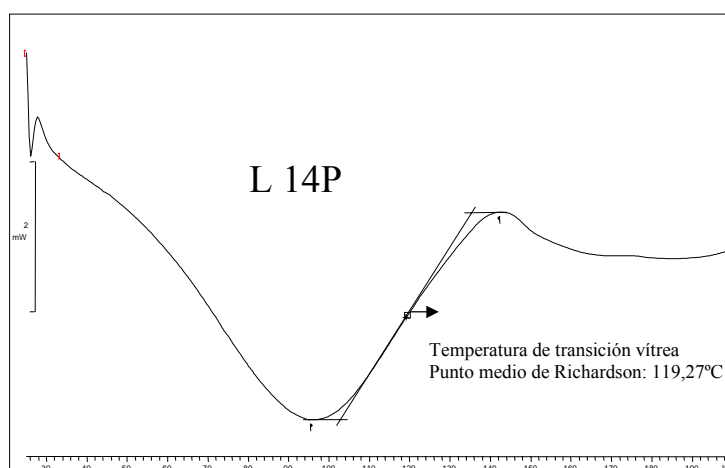


Figura 4.59: Termograma por DSC de la lignina de la pasta de referencia 14P.

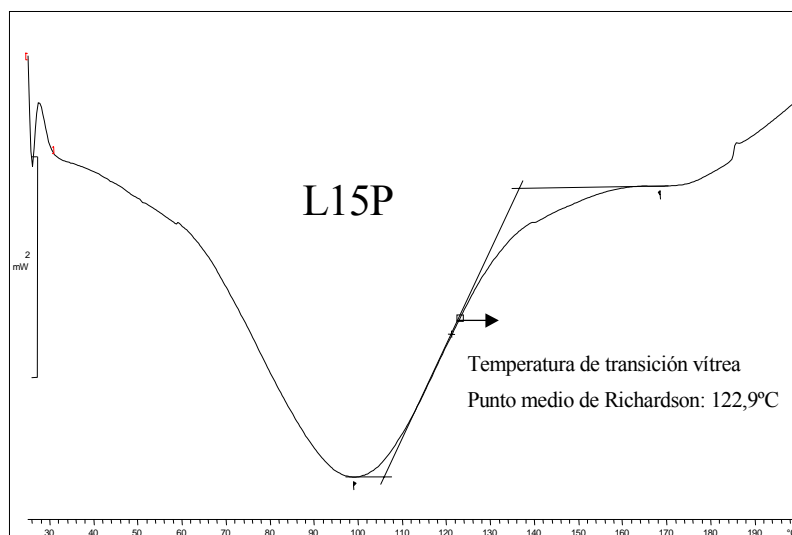


Figura 4.60: Termograma por DSC de la lignina de la pasta de referencia 15P.

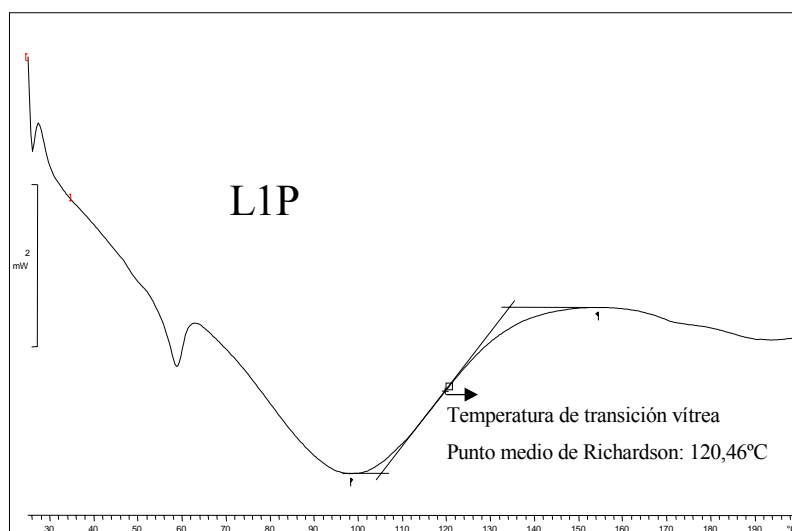


Figura 4.61: Termograma por DSC de la lignina de la pasta 1P

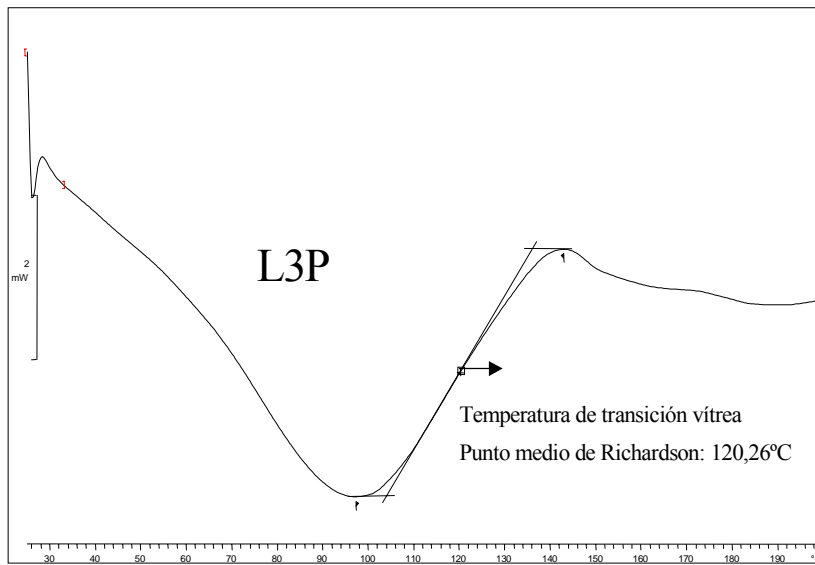


Figura 4.62: Termograma por DSC de la lignina de la pasta 3P.

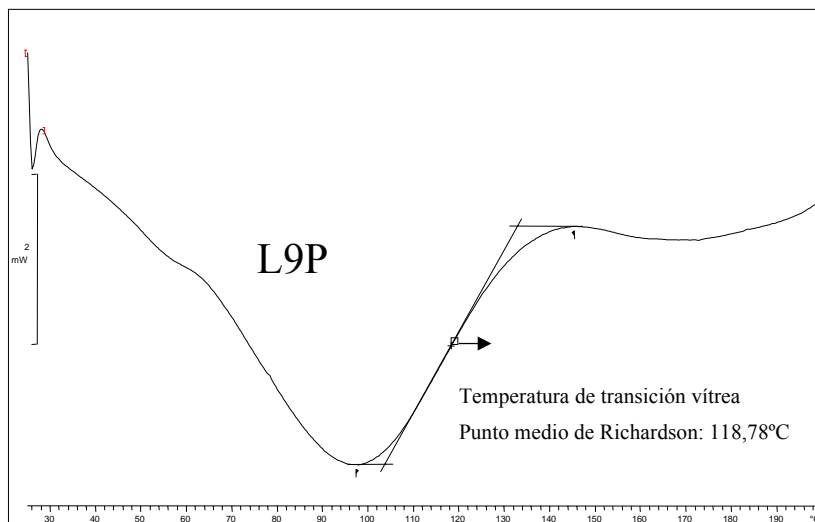


Figura 4.63: Termograma por DSC de la lignina de la pasta 9P.

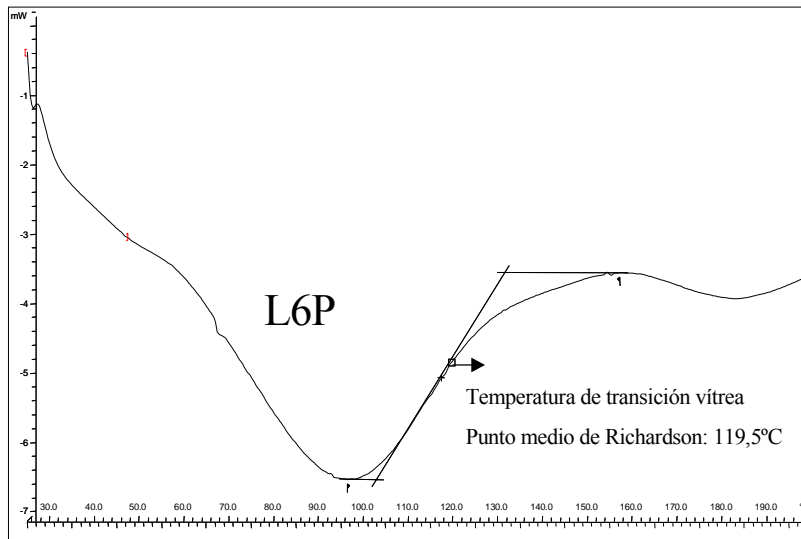


Figura 4.64: Termograma por DSC de la lignina de la pasta 6P

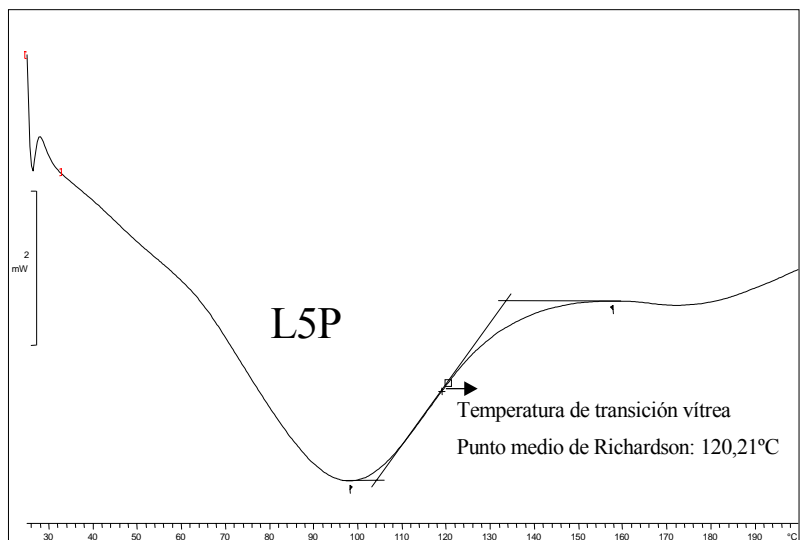


Figura 4.65: Termograma por DSC de la lignina de la pasta 5P

En la Figura 4.66 se observan las TTV de las ligninas analizadas; las diferencias entre ellas varían entre el 0,5 y el 3%, respecto al valor de la pasta de referencia 14P. Para la pasta 15P, obtenida con agua a 80°C, se produce un aumento de la TTV de la lignina, de 4°C, respecto a la de la lignina de la pasta de referencia 14P, no esperado debido a los grupos carboxílicos presentes en dicha pasta que, teóricamente, disminuirían su TTV.

Con la impregnación se producen descensos de esta TTV de hasta 5°C, como en el caso de la pasta 9P, respecto a esta lignina 15P. Sin embargo, las TTV observadas no siguen ningún orden esperado. Cabría esperar que, a medida que se mejora la impregnación química y se introducen mayor número de grupos hidrófilos, y debido a la despolimerización de la estructura de lignina por rotura de enlaces, se produjese un descenso de la TTV, pero esto no es así.

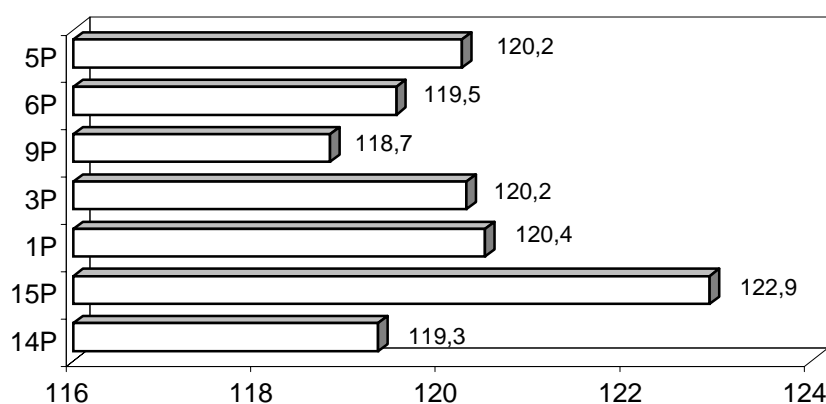


Figura 4.66: TTV (°C) de las ligninas aisladas de *Pinus radiata*.

Este comportamiento puede parecer anómalo, puesto que el aumento del carácter hidrófilo de la lignina, como causa del tratamiento químico, debería corresponderse con la disminución de la TTV. Los resultados muestran que esto no ocurre y que las pastas sin tratamiento químico, como la 14P, tienen TTV similares a las pastas impregnadas. Pero las

medidas de DSC, hechas exclusivamente sobre lignina, presentan los inconvenientes ya mencionados cuando se trataron las pastas de *E. globulus*. La lignina aislada (rendimiento del 15-17%) corresponderá siempre a las fracciones de menor peso molecular, distintas según se mejore el tratamiento químico, y puede no ser representativa de la lignina de las pastas. Por otra parte, las modificaciones producidas por los reactivos en los hidratos de carbono no se tienen en cuenta en la TTV y como se ha visto, la presencia de grupos carboxílicos, fuertemente hidrófilos, tiene lugar mayoritariamente en los polisacáridos.

Hay otro aspecto del problema que merece ser tenido en cuenta y que está relacionado con el procedimiento de medida de la TTV. Debido a las variaciones que presentan las TTV de los polímeros con la humedad, y muy en especial, la lignina (Irvine, 1984; Östberg, 1990), todas las muestras de ligninas fueron analizadas con un mismo contenido en humedad con el fin de obtener resultados comparables. Sin embargo, en el proceso de pastado, las astillas llegan al tratamiento mecánico de desfibrado, saturadas de agua. Esto supone que aunque la medida de la TTV se realizó correctamente buscando poder comparar los valores de las distintas pastas, en la situación real que nos ocupa, las astillas tratadas llegan al desfibrador con diferente contenido de humedad que las no tratadas, ya que su capacidad de hidratación se habrá visto modificada por el tratamiento químico. Así, si lo que se desea es relacionar la TTV con el consumo de energía durante el desfibrado, sería más adecuado realizar las medidas sobre la lignina saturada de agua antes que sobre ligninas con igual contenido en humedad.

Una suposición aceptable es que el tratamiento químico de impregnación con NaOH y H₂O₂ introduce grupos hidrófilos en la estructura de la lignina, encargados de aumentar su capacidad de hidratación. Esto implicará una modificación distinta de la lignina, según sean las condiciones de impregnación. De esta manera la lignina, al final del proceso, y saturada de humedad, tendrá diferente contenido en agua en su estructura, según haya sido la modificación química efectuada, y por tanto tendrá diferente TTV. Al medir la TTV de las ligninas saturadas de humedad, las diferencias entre ellas serán mucho mayores y representativas de las condiciones de impregnación.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1 RESUMEN

Los procesos de preparación de pastas de alto rendimiento empleando soluciones de peróxido de hidrógeno en medio alcalino permiten, en algunos casos, obtener pastas “APRM” de buena calidad y empleando para ello bajos consumos energéticos. Mediante este procedimiento, la blancura de la pasta es suficientemente alta para algunas aplicaciones, lo que evitaría la necesidad de una etapa de blanqueo adicional.

Uno de los principales problemas que plantea este proceso es la estabilidad del peróxido de hidrógeno en el medio de reacción. Determinar las condiciones en las que se mantiene estable, es pues el primero de los objetivos fijados en este trabajo. A continuación se ha buscado el modo de realizar eficazmente la impregnación con álcali y peróxido de hidrógeno sobre maderas de *E. globulus* y de *P. radiata*. Por último se busca conocer las relaciones entre los cambios químicos ocurridos en las pastas con sus propiedades.

La descomposición del peróxido de hidrógeno está fuertemente influenciada por el pH del medio, por la temperatura de operación y por la presencia de cationes metálicos que catalizan las reacciones de descomposición. Manteniendo el pH dentro del intervalo de 10

a 11,5 y mediante el empleo de agentes estabilizantes (quelante y silicato sódico), el peróxido de hidrógeno se puede mantener “razonablemente” estable durante el tiempo de tratamiento (60 minutos). Este problema se ha abordado en el segundo capítulo, mediante un estudio de la estabilidad del H₂O₂, en el que se han ensayado tres medios diferentes de reacción:

- Medio A: con DTPA y silicato sódico como agentes estabilizantes, a temperaturas entre 60 y 90°C y con concentraciones de álcali que varían entre el 4 y el 6% (s.m.s.). Los experimentos se llevaron a cabo en presencia y en ausencia de madera para diferenciar entre el H₂O₂ descompuesto en el medio de reacción y el “adsorbido” por las astillas.
- Medio B: estabilizado con DTMPA (que se espera que sea un estabilizante más eficaz a altas temperaturas) y con silicato sódico, a la temperatura más alta empleada en la serie anterior (90°C) y a 130°C. Con concentraciones de álcali que varían entre el 4 y el 6% (s.m.s.). Al igual que en la serie A, los experimentos se realizaron con y sin presencia de madera.
- Medio C: estabilizado con DTMPA, a la temperatura de 90°C, con concentraciones de álcali que varían entre el 4 y el 6% (s.m.s.). En este caso, no se ha introducido silicato sódico para verificar su necesidad y evitar, si es posible, los inconvenientes derivados de su uso.

Con los resultados obtenidos se ha visto que, si debido al porcentaje de NaOH añadido, el pH no supera el valor de 11,5, se puede asegurar una buena estabilidad del H₂O₂. En presencia de astillas, la concentración de NaOH puede ser tal que se rebase ese valor de pH en el instante inicial; en ese caso, las astillas “adsorben” parte del álcali y reducen el pH hasta niveles más favorables que mantienen estable el H₂O₂. Esto plantea la posibilidad de trabajar con porcentajes de álcali superiores al 4%, manteniendo los valores de pH dentro del intervalo adecuado de trabajo.

Respecto a la temperatura de operación, cuando los ensayos de pasteado tienen lugar a 60°C, el empleo de DTPA como agente quelante, es suficiente para mantener la

estabilidad del H_2O_2 durante al menos una hora. A temperaturas superiores; empleadas en procesos de obtención de pasta QTM; es necesario el empleo de DTMPA, el cual asegura una estabilidad del H_2O_2 , hasta temperaturas de $90^\circ C$, al menos durante 45 minutos. En los ensayos realizados a $130^\circ C$, con DTMPA, se puede garantizar la presencia de H_2O_2 en cantidad suficiente dentro de los primeros diez minutos de la reacción.

Es importante también analizar el efecto del Na_2SiO_3 . Este agente actúa como tampón regulando el pH del medio. Autores como Dence y Omori (1986) comentan la posibilidad de no emplear este agente en el medio de reacción cuando se emplea DTMPA como quelante, ya que este último puede suplir los efectos del Na_2SiO_3 y así evitar los problemas de obstrucción que éste origina al depositarse en las instalaciones. No obstante, en este trabajo se pone de manifiesto que, cuando la impregnación se va a prolongar por encima de los 20-30 minutos, es necesaria su adición para mejorar la estabilidad del H_2O_2 . Por debajo de estos tiempos, podría ser innecesaria su adición, sin embargo, esto sólo ocurre en los ensayos efectuados sin madera en el medio. En presencia de astillas, simulando los procesos de pasteado, se aprecia claramente el efecto beneficioso del Na_2SiO_3 .

La “adsorción” de reactivos por la madera pone de manifiesto el efecto conjunto de la concentración de álcali y la temperatura sobre la estabilidad del H_2O_2 . La “estabilización” que produce la “adsorción” de NaOH por las astillas hace que, a temperaturas altas (75 y $90^\circ C$ con DTPA y $130^\circ C$ con DTMPA), la cantidad residual de H_2O_2 sea mayor en un medio con astillas que en un medio sin ellas, de modo que la cantidad de H_2O_2 no descompuesta, por el efecto de introducir madera, llega a compensar la cantidad “adsorbida” sobre ella.

Estudiadas las condiciones de estabilidad del H_2O_2 , se propone en el tercer capítulo el estudio de las condiciones de pasteado para obtener pastas de alto rendimiento “APRM” con dos de las especies madereras más empleadas por la industria del papel en España, *Eucalyptus globulus* y *Pinus radiata*.

Se propone realizar diferentes estudios de impregnación en una y en dos etapas, viendo el efecto que tienen el número de etapas de impregnación, la concentración de NaOH y la de H₂O₂, la temperatura de impregnación y el pretratamiento de las astillas, sobre la calidad final de las pastas. Este estudio se realiza con eucalipto. Las impregnaciones en una etapa se llevan a cabo introduciendo todos los reactivos al mismo tiempo (NaOH, H₂O₂, Na₂SiO₃, DTMPA), a temperaturas de impregnación que varían entre 60 y 90°C y con concentraciones entre el 2 y el 6% para el NaOH y entre el 2 y el 4% para el H₂O₂. En las impregnaciones en dos etapas se tuvo en cuenta que la “adsorción” de NaOH por las astillas, es más lenta que la de H₂O₂ y se plantea la posibilidad de aumentar el tiempo de contacto entre las astillas y el NaOH en el proceso de pastado para asegurar su completa “adsorción”. De esta manera se aumenta el hinchamiento que produce este agente sobre las fibras de madera, facilitando la difusión del resto de los reactivos como el H₂O₂ y mejorando la resistencia de la pasta. Así pues, parece razonable realizar la impregnación en dos etapas, con NaOH y H₂O₂ por separado y con distintos tiempos de impregnación para cada uno de los reactivos. Una primera etapa concentrada en álcali que se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas, seguida de una segunda impregnación con H₂O₂ durante una hora a 80°C.

Se ha probado también qué método resulta más eficaz para promover la impregnación de las astillas: un tratamiento con vapor a 100°C durante 5 minutos, o una desestructuración en el MSD. De los resultados obtenidos se puede afirmar que, para mejorar la impregnación de las astillas, es necesaria una etapa previa de desestructuración. La impregnación más eficaz es la que se realiza en dos etapas, la primera concentrada en NaOH y la segunda en H₂O₂. La adición de estabilizantes y la sustitución de las disoluciones de impregnación, de una a otra etapa, es decisiva para un buen resultado.

Existen grandes diferencias en las respuestas del *Eucalyptus globulus* y del *Pinus radiata* a la impregnación química, que se resumen a continuación:

- El proceso “APRM” permite producir pastas con *Eucalyptus globulus*, con mejor calidad que las obtenidas mediante los procesos convencionales al sulfito alcalino.

Consumos energéticos inferiores en un 52% y blancuras de hasta 67% ISO, con ganancias de 18 puntos respecto de la pasta RM, son los resultados más notables. Las propiedades mecánicas también se mejoraron sensiblemente y cumplen sobradamente los requisitos demandados en papeles de tipo impresión y escritura.

- Los resultados obtenidos con *Pinus radiata* son claramente diferentes. El consumo de energía apenas se ve afectado por el tratamiento químico y su efecto se reduce a la etapa de desfibrado. Se obtienen blancuras de 64% ISO, con ganancias de 14 puntos, respecto de la pasta RM. Sin embargo, las propiedades mecánicas se mejoran escasamente, respecto a las correspondientes pastas sin tratamiento químico.

Para estudiar los cambios que ha producido el proceso “APRM” en los componentes de la madera, se han realizado análisis sobre las pastas y sobre muestras de lignina aisladas, detectándose de forma general en las dos maderas, una pérdida de la fracción de lignina soluble en álcali y un aumento en el número de grupos carboxílicos, debido, esto último, a la rotura de enlaces hemicelulosa-lignina a través de los ácidos poliurónicos. Los cambios más significativos encontrados en las dos maderas, se resumen a continuación:

Para el *Eucalyptus globulus*, se ha detectado un aumento en el número de enlaces aril alquil éter, mediante la técnica de tioacidolisis, debido a la unión de iones fenolato con cadenas laterales de otras unidades fenil propano de la lignina.

La principal diferencia observada entre las ligninas de las pastas obtenidas en una y en dos etapas de impregnación, se encuentra en el menor número de enlaces β -O-4 en las ligninas de las pastas impregnadas en dos etapas, que se supone es debido a su rotura durante el tratamiento alcalino prolongado en la primera etapa.

En los análisis realizados sobre muestras aisladas de lignina, se detectan pequeños descensos en los grupos $C_{\alpha}=O$, que pueden ser los responsables de los cambios de blancura detectados en las pastas. Trabajando en una etapa de impregnación, también se observa

formación de estructuras *p*-quinónicas y de enlaces β - β , al trabajar a 90°C, que podrían explicar la menor blancura de estas pastas.

Las TTV de las ligninas aisladas sugieren que el método de aislamiento empleado ha podido distorsionar los resultados, al no obtenerse una lignina representativa de todo el conjunto. Pese a ello, se observa una menor TTV en la lignina de la pasta obtenida en dos etapas de impregnación, que la correspondiente a una sola etapa, posiblemente debido al diferente contenido en grupos hidroxilo fenólicos.

Para el *Pinus radiata*, los cambios provocados por la impregnación química han sido pequeños, y no parecen justificar los cambios producidos en las propiedades de las pastas.

Al contrario que con el *Eucalyptus globulus*, la estructura condensada de la lignina de esta especie conífera, formada exclusivamente por unidades guayacil propano, hace que la formación de enlaces aril alquil éter no se produzca. Se observa, de hecho, mediante tioacidolisis, una desaparición de estos enlaces debida, bien al proceso mecánico, bien al medio alcalino de reacción, o a ambos. No se han detectado prácticamente variaciones en la cantidad de lignina Klason en las distintas pastas estudiadas respecto a la de la madera original.

En los análisis realizados sobre las muestras de lignina aislada, cabe resaltar que con *P. radiata*, al contrario que con el *E. globulus*, el efecto producido por el H₂O₂ en medio alcalino ha sido mucho menor, aunque se han observado descensos en estructuras β -O-4 con C _{α} =O. Esto, unido a la destrucción de uniones de tipo 5-5', con rotura de la estructura de la lignina, explicaría los aumentos de blancura observados.

5.2 CONCLUSIONES

Del estudio del proceso APRMP “Alkali peroxide refining mechanical pulping” aplicado a madera de *Eucalyptus globulus* y *Pinus radiata*, se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Mediante elección adecuada del agente quelante, DTMPA, el H₂O₂ se puede aplicar en la impregnación alcalina de la madera, en condiciones más severas que las utilizadas habitualmente en el blanqueo de pasta. Así, a 90°C, el H₂O₂ puede permanecer estable durante 45 minutos. Bien en los procesos industriales en los que se lleva a cabo una inyección directa del H₂O₂ al refinador, bien cuando el desfibrado de las astillas se realiza a presión, el DTMPA garantiza la presencia de H₂O₂ durante al menos 10 minutos.
2. El modo más eficaz de impregnar es aplicando previamente un tratamiento mecánico de desestructuración en MSD e impregnando luego en dos etapas. En este caso, el orden de adición de los reactivos es decisivo para la mejora de la calidad de las pastas y para un aprovechamiento eficaz del H₂O₂. El orden más adecuado es:
 - Tratamiento con NaOH y los agentes estabilizantes del H₂O₂ (Na₂SiO₃, DTMPA), para hinchar las fibras y extraer compuestos que resten eficacia a la actuación posterior del H₂O₂.
 - Sustitución de la disolución de impregnación, para retirar los compuestos solubilizados que consumirían H₂O₂.
 - Tratamiento con H₂O₂, con sus agentes estabilizantes y con NaOH, este último en concentración similar a la existente al final del primer tratamiento.
3. Impregnando de la forma descrita, se obtienen pastas con *Eucalyptus globulus* con propiedades mecánicas superiores a las obtenidas con el proceso convencional QTM, al sulfito alcalino, con incrementos de blancuras de 8% ISO y ahorros energéticos del

52%. Los cambios provocados en la lignina por la impregnación, como son el descenso en grupos cromóforos, debido a la actuación del H₂O₂, explicarían las elevadas blancuras. El efecto de la impregnación sobre el resto de componentes de la madera ha sido, también, decisivo. El aumento observado en los grupos carboxílicos en algunas de las pastas sería el responsable de las reducciones encontradas en los consumos energéticos, debido al cambio del carácter hidrófilo de las pastas. Esto hace que los tratamientos de desfibrado y refino sean selectivos y poco degradantes, obteniéndose pastas con elevadas propiedades mecánicas

Los resultados obtenidos abren la posibilidad de producir competitivamente pastas APRM, con maderas frondosas en países con costes energéticos elevados, ya que las propiedades de las pastas han sido adecuadas para la fabricación de papeles para impresión y escritura.

4. Con el *Pinus radiata*, se obtienen pastas cuyas propiedades mecánicas y consumos energéticos, no varían significativamente respecto de una pasta RM. La morfología de las fibras, con zonas débiles debido a la presencia de punteaduras areoladas, podría ser responsable de estos resultados. Se asume que la desestructuración aplicada a las astillas ha podido dañar las fibras. Se sugiere, por tanto, para un trabajo futuro con *Pinus radiata*, variar la tasa de compresión desde 4:1 hasta 2:1, esperando encontrar mejoras apreciables.
5. Por último, anotar que la TTV de las ligninas aisladas, no ha variado apreciablemente. Puesto que se han detectado ciertos cambios en la pasta, como aumentos en los grupos carboxílicos, se cree que las TTVs obtenidas no son del todo representativas del conjunto. Esto es debido, por una parte, al método de aislamiento empleado. A medida que las distintas condiciones de tratamiento producían pastas diferentes, ha podido variar el peso molecular de las fracciones de lignina aisladas. Por otra parte, la TTV de estas ligninas ha sido medida a sequedad absoluta, aunque en condiciones de saturación de humedad (las que interesan para el pasteado) pudiera haber diferencias entre ellas.

Se plantea, por tanto: 1) que el procedimiento de aislamiento utilizado para la lignina deberá mejorarse cuando se quiera abordar la medida de su TTV o de las propiedades físicas con ella relacionada y, 2) medir la TTV en muestras saturadas de humedad.

6. NOMENCLATURA

Am⁺: Cation azul de metileno.

APMP: Proceso mecánico álcali peróxido

APRM: Proceso refino mecánico álcali peróxido

B: Blancura de las pastas, % ISO

C^o_{AM}: Concentración inicial de la disolución de azul de metileno, expresada en mmol/l.

C_{AM}: Concentración de la disolución de azul de metileno, expresada en mmol/l.

C_N: Concentración de NaOH, % s.m.s.

C_H: Concentración de H₂O₂, % s.m.s.

CCS: Proceso a la sosa en frío (cold caustic soda)

CG: Cromatografía en fase gas

CSF: Canadian Standar Freeness

CURL: Índice de curvatura medio

DETE: Relajación dieléctrica

DHP: Dehydrogenation polymer

DMAc: Dimetil acetaldehído.

DMTA: Análisis termomecánico dinámico

DQO: Demanda química de oxígeno

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

DTA: Análisis térmico diferencial

DTMPA: Ácido dietilen triamino pentameten fosfónico

DTPA: Ácido dietilen triamino penta acético

E: Consumo energético en las etapas de desfibrado y refinado, kWh/t.

ECF: Libre de cloro elemental (Elemental chlorine free)

EDTA: Ácido etilen diamino tetra acético

FTIR: Espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier.

G: Unidades guayacilo

[H₂O₂]_o: Concentración inicial de peróxido de hidrógeno, expresado en g/l

[H₂O₂]: Concentración de peróxido de hidrógeno, expresado en g/l

ID: Índice de desgarrado (mN.m²/g)

IE: Índice de estallido (KPam²/g)

ISP: Inter Stage Peroxide

K: Coeficiente de absorción de luz

KINK: Puntos de retorcimiento

LR: Longitud de rotura, expresada en Km.

M: Masa seca de la muestra, para la determinación de COOH, expresada en gramos.

MSD: Modular Screw Device 6 Pressafiner.

MWEL: Milled wood enzyme lignin

MWL: Milled wood lignin

[NaOH]_o: Concentración inicial de hidróxido sódico, expresado en g/l.

[NaOH]: Concentración de hidróxido sódico, expresado en g/l

PQM: Pulp Quality Monitor

PSGW: Pasta mecánica de muela bajo presión

PSGW-S: Pasta mecánica de muela bajo alta presión

QRMP: Pasta químico refinado mecánica

QTMP: Pasta químico termomecánica

RBA: Índice de superficie relativa unida

RMN: Resonancia magnética nuclear

RMP: Pasta mecánica de refinado

S: Unidades siringilo

S: Coeficiente de difusión de luz

SD: Standard deviation (desviación standard)

SEL: Swelled enzyme lignin

SGW: Pasta mecánica de muela

s.m.s.: Sobre peso de madera seca.

°SR: Grado Shopper Riegler

T: Temperatura en la segunda etapa de impregnación, °C

TCF: Libre de cloro total (total chlorine free)

TG: Termogravimetría

TMA: Análisis termomecánico

TMP: Pasta termomecánica

TTV: Temperatura de transición vítrea

V_{AM}: Volumen de la disolución de azul de metileno, expresado en litros.

X_{H₂O₂}: Conversión de peróxido de hidrógeno, expresada en %.

6.- BIBLIOGRAFÍA

Adler, E. y Marton, J., « Zur Kenntnis der Carbonylgruppen im Lignin I ». *Acta Chem. Scand.* **13**(1): 75-96 (1959).

Adler, E., « Lignin Chemistry-Past, Present a Future » *Wood. Sci. And Technol.* **11**: 169-218 (1977).

Ahrel, B., U.S., *Patent* **4, 187, 141** ; Feb. 5 (1980).

Aitken Y., Cadel F. y Voillot C., « Constituants fibreux des pâtes, papiers et cartons. Pratique de l'analyse ». Editado por : Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose y l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, Grenoble (1988).

Akerlund, S.G. y Hook, J. E., U.S., *Patent* **4, 311, 553** ; Jan.19 (1982).

Allison, R.W. y Graham, K.L., *Journal of Pulp and Paper Science* **16** (1), J28 (1990)

Andrews, D.H. y Singh R.P., "Peroxide Bleaching". In "The bleaching of pulps" (R.P. Singh Ed.), Third Edition, *Tappi Press*, Atlanta, Georgia: 211-253 (1979).

Atack, D., Heitner, C., *Pulp. Pap. Mag. Trans. Tech.* **5** (4): TR99 (1979)

Atack, D., Stationwala, M.I. y Karnis, A., *Pulp and Paper Canada* **85** (12): 119 (1984).

Axelsson, P. y Simonson, R., *Svensk Papperstidning* **85**(15): R132 (1982).

Axelsson, P. y Simonson, R., *Svensk Papperstidning* **86**(3): R17 (1983).

Axelsson, P. y Simonson, R., *Svensk Papperstidning* **86**(15): R149 (1983).

Azhar, R.M., Polcin, J. y Raspón, W.H., "Characterization of enzymatically isolated lignin". Annual Meeting of Tappi, New York, Febr.: 21-25 (1971).

Back, E.L. y Salmén, N.L. "Glass Transition of wood components hold implications for molding and pulping processes". *Tappi* **65** (7): 107-110 (1982).

Bailey, C.W. y Dence C.W., "Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled-groundwood lignin and spruce groundwood". *Tappi* **52**(3): 491-500 (1969).

Bambrick, D.R., "The effects of DTPA on reducing peroxide decomposition". *Tappi* **68** (6): 96-100 (1985).

Berry, R.M. y Nugent, H.M.J., *Pulp and Paper Science* **15** (2) (1989).

Björkman, A., "Studies on finely divided wood. Part I. Extraction of lignin with neutral solvents". *Sven.Papperstidn.* **13**: 477-485 (1956).

Bohn, W.L., CPPA, Annual Meeting Proceedings, CPPA, Montreal: B109 (1990).

Bohn, W.L. y Sferenza, M.J., "Alkaline peroxide mechanical pulping. A revolution in high-yield pulping", International Mechanical Pulping Conference Proceedings, *TAPPI PRESS*, Atlanta: 184 (1989)

Brown., D.G. y J. Abbot., “Effects of metals ions and stabilizers on peroxide decomposition during bleaching” *J. Wood Chem. Tech.* **15** (1): 85-111 (1995).

Brunow, G. y Lundquist, K., “On the acid-catalized alkylation of lignins”. *Holzforschung* **45**(1): 37-40 (1991).

Burton, T., Technical Section CPPA Annual Meeting: A131-138 (1985).

Chang, H.-M., Cowling, E. B., Brown, W., Adler, E. y Miksche, G., “Comparative studies on cellulolytic enzyme lignin and milled wood lignin of sweetgum and spruce”. *Holzforschung* **29**: 153-159 (1975).

Chen, C.L., “Determination of carbonyl groups” In *Methods in lignin chemistry*: 453-455. Lin, S.Y.; Dence, C.W. (Editors). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1992).

Chen, J.Y., Shimizu, Y., Takai, M. y Hayashi, J., “A method for isolation of milled-wood lignin involving solvent swelling prior to enzyme treatment” *Wood Science and Technology* **29**: 295-306 (1995).

Choudens, C., Angelier, R. y Combette, P., *ATIP* **38**(8): 405 (1984).

Choudens, C. y Angelier, R., 4th International Symposium on wood and pulping Chemistry, Paris, **1**: 37 (1987).

Colodette, J.L., Fairbank, M.G. y Whiting, P., *Journal of Pulp and Paper Science* **16** (2): J53 (1990)

Cort, C.J., y Bohn, W.L., “Alkaline Peroxide mechanical pulping of hardwoods” *Tappi J.* **74** (6):79-84 (1991)

Dakin, H.D., "The oxidation of hydroxy derivates of benzaldehyde, acetophenone and related sustances" *Am. Chem.J.***42**: 477-498 (1909)

Davidson, G.F., "The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II. The Absorption of methylene blue." *Journal of Textile Institute*, **39** (1948).

De los Santos, J., y Poveda, P., "Pastas de alto rendimiento a partir de *Eucaliptus globulus*". *Asociación de Investigación técnica de la industria papelera española* **13**, (1987).

Dence, C.W. y Omori, S., "A survey of hydrogen peroxide bleaching of mechanical and chemimechanical pulp-factors affecting brightness", *Tappi Journal* **10**: 120-123 (1986).

Dorado, J., Almendros, G., Field, J. y Sierra-Alvarez, R., "Infrared spectroscopy análisis of Emp. (*Cannabis sativa*) after selective delignification by *Bjerkandera* sp. At different nitrogen levels" *Enzime and Microbial Technology* **28**: 550-559 (2001)

Effland, M.J., "Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp". *Tappi* **60**: 143-144 (1977).

Erikson, M., Larsson, S. y Miksche, G.E., "Gaschromatographische Analyse von Ligninoxidationsprodukten VIII. Zur Structure des Lignins der Fichte" *Acta Chem.Scan.* **27**: 903-914 (1973).

European Comission. "Integrated Pollution. Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best available Techniques in the pulp and paper Industry", July (2000).

Fengel D. y Wegener G., "Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions". Walter de Gruyter and Co. Ed., Berlin, chap.7: 182-222 (1984).

Fergus, B.J. y Goring D.A.I., "The location of guaiacyl and syringyl lignins in birch xylem tissue". *Holzforschung* **24**: 113-117 (1970)

Freudenberg, K. y Neish, A.C. (Eds.), "The Constitution and Biosynthesis of Lignin". Springer-Verlag, Berlin: 47-122 (1968).

Froass, P.M., Ragauskas, A.J. y Jiang, J.E., "NMR studies 3: Analysis of Lignins from Modern Kraft Pulping Technologies" *Holzforschung* **52**: 385-390 (1998).

Galbacs, Z.M., y Csanyi, L.J., *Journal of the American Chemical Society-Dalton Transaction*: 2353-2357 (1983).

Gellerstedt, G. y Agnemo, R., « The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide Part III : The oxidation of conjugated carbonyl structures » *Acta Chem. Scan.* B34 :275-280 (1980).

Gellerstedt, G. y Agnemo, R., « The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part V : The formation of stilbenes ». *Acta Chem. Scan.* B34 (6): 461-462 (1980).

Gellerstedt, G., Hardell, H.L. y Lindfors, E.L., « The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide Part IV : Products from de oxidation of quinone model compounds ». *Acta Chem. Scand.*, B34 : 669-673 (1980).

Gentile, V.M. y Wilder, H.D., Resumen de la sociedad SCOTT PAPER COMPANY **WO 87/01746**- Depósito PCT/US/01659 del 13 de agosto 1986 (1987)

Gentile, V.M., Tschirner, U. y Wilder, H.D., International Mechanical Pulping Conference Proceedings, *TAPPI PRESS* : 199 (1991).

Gierer, J., "The reactions of lignin during pulping: A description and comparison of conventional pulping processes" *Svensk Papperstidn*, **73**(18): 571-596 (1970)

Gierer, J. e Imsgard, F., "The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media" *Svensk Papperstidn* **80** (16): 510-518 (1977).

Gierer, J., "Chemistry of the delignification. Part I: General concept and reactions during pulping" *Wood Sci. Technol.* **19**: 289-312 (1985)

Gierer, J., "Chemistry of the delignification. Part II: Reactions of lignins during Bleaching", *Wood Sci. Technol.* **20**: 1-33 (1986)

Gierer, J., "Basis principles of bleaching, part 2, anionic processes". *Holzforschung* **44**: 395-400 (1990).

Glasser, W.G. y Glasser, H.R., "The evaluation of lignin's Chemical structure by experimental and computer simulation techniques". *Paperi ja Puu* **2**: 71-83 (1981).

Haider, K., Kern, H. y Ernst, L., "Chemical synthesis of lignin alcohols and model lignins enriched with carbon isotopes". In: *Methods in enzymology* **161**, Biomass, Part B, Lignin, pectin and chitin. Wood, W.A. y Kellogg S.T., (Eds.). Academic Press, Inc. Nueva York: 47-56 (1988).

Hatakeyama, H., Iwashita, K., Meshitsuka, G. y Nakano, J., "Effect of molecular weight on glass transition temperature of lignin". *Mokuzai Gakkaishi* **21** (11): 618-623 (1975).

Hatakeyama, H. "Thermal analysis". In: *Methods in Lignin Chemistry*. Eds. S.Y. Lin., C.W. Dence. Springer, Berlin: 200-214 (1992).

Heimbürger, S., Quick, T., Sabourin, M., Tremblay, S. y Shaw, G. "One-and two-stage APTMPTM- A route to brightness pulp," *Tappi Journal* **79** (8): 139-144 (1996).

Helm, R. F. and Li, K., "Complete threo-Stereoselectivity for the Preparation of β -O-4 Lignin Model Compounds" *Holzforschung* **49**: 533-536 (1995).

Hon, D.N.S. y Glasser, W.G., "On possible chromophoric Structure in Wood and Pulp- A survey of the present state of Knowledge". *Polym.Plast.Technol.Eng.*, **12**(2): 159-179 (1979).

Hosoya, S., Kondo T. Y Nakanao, J., "Reactivity of lignin toward alkaline hydrogen peroxide bleaching". *Mokuzai Gakkaishi* **25**(12): 777-782 (1979).

Hosoya, S., y Nakanao, J., "Reaction of α -carbonyl group in Lignin during alkaline hydrogen peroxide bleaching". *Mokuzai Gakkaishi* **26**(2): 97-101 (1980).

Hutchinson, J.M., Ruddy M. y Wilson M.R., "Differential Scanning Calorimetry of polymer glasses: correction for thermal lag". *Polymer* **29**: 152-159 (1988).

Imsgard, F., Falkehag S.I. y Kringstad, K.P., "On possible chromophoric structures in spruce wood". *Tappi* **54**(10): 1680-1684 (1971).

Irvine, G.M. "The glass transition of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis" *Tappi J.* **67**(5): 118-121 (1984).

Isbell, H.S., Parks, E y Naves, R.G., *The Carbohydrate Research* **45**: 197 (1975).

Iversen, T. y Wännström, S. "Lignin-carbohydrate bonds in a residual lignin isolated from pine Kraft pulp". *Holzforschung* **40**: 19-22 (1986).

Jones, G.W., "The effect of sodium peroxide bleaching on the components of eastern spruce groundwood" *Tappi* **33**(3): 149-160 (1950).

Kacik, F., Sindler J. y Kacikova, D., *Cellulose Chem. Technol.* **32**: 261-267 (1998).

Kadla, J., Chang, H. y Jameel, H., "The reactions of lignins with Hydrogen Peroxide at high Temperature" *Holzforschung* **51**(5): 428-434 (1997).

Kokta, B.V. y Zhan, H.Y., International Mechanical Pulping Conference, "Explosion Pulping of Hardwoods" (1987).

Kratzl, K. Schäfer, W., Claus, P., Gratzl, J. y Schilling, P., *Monatsh. Chem.* **98**: 891 (1967).

Kumar, K.R., Chang, H-M. y Jameel, H., TAPPI. Pulping Conference Proceeding, *TAPPI PRESS*, Atlanta: 169 (1992).

Kutney, G.W. y Evans, T.D. *Svensk Papperstidning* **88**(6):R78 (1985)

Kutney, G.W. y Evans, T.D., *Svensk Papperstidning* **88**(9):R84 (1985)

Lai, Y.Z. y Sarkanen, K.V., "Isolation and structural studies". In: Lignins:Ocurrence, Formation, Structure and Reactions. Sarkanen K.V. y Ludwing C.H., (Eds.), Wiley-Interscience. New York: 165-240 (1971).

Lanouette, R., Valade, J.L. y Thibault, J., *Can. J. Chem. Eng.* **75** (2): 1 (1997).

Lanouette, R., Thibault, J. y Valade, J.L. "High-yield pulping of jack pine", *Tappi Journal* **81**(10): 143-149 (1998).

Lapierre, C., Monties., B y Rolando, C., «Thioacidolysis of Lignins: Comparison with Acidolysis», *J. Wood Chem. Technol.* **5**: 277-292 (1985).

Lapierre, C. y Monties, B., “Thioacidolysis of Poplar Lignins: Identification of Monomeric Syringyl Products and Characterization of Guaiacyl-Syringyl Lignin Fractions”, *Holzforschung* **40**: 113-118 (1986).

Larsson, S., y Miksche, G.E., “Gaschromatographische Analyse von Lignin oxydationsprodukten VIII: Zur Structure des Lignins der Birke”. *Acta Chem. Scan.* **25**: 647-662 (1971).

Law, K.N., Lapoint, M., y Valade, J.L., CPPA Annual Meeting, “Chemithermomechanical Pulp from of Mixed Hardwoods”, 70B:157-162 (1984).

Lee, D.Y., Tachibana, M. y Suminoto, M., “Mechanochemistry of lignin II: Mechanochemical Reactions of coniferyl alcohol methyl ether”. *Cell. Chem. Technol.* **22**: 201-210 (1988).

Lee, D.Y., y Suminoto, M., “Mechanochemistry of lignin III: Mechanochemical reactions of β -O-4 lignin model compounds”. *Holzforschung* **44**(5): 347-350 (1990).

Leffler, J.E., *Chem. Rev* **45**: 385 (1949).

Lehnen, R., Saake, B. y Nimz, H., “Impact of Pulping Condition on FORMACELL Aspen Lignin. Investigation of Methoxyl and Ester Groups, Carbohydrates, Molar Mass and Glass Transition Temperature” *Holzforschung* **56** (5): 498-506 (2002).

Llorente M.A. y Horta, A., “Análisis Técnico, DTA y DSC”. En: Técnicas de caracterización de Polímeros, UNED (Eds.): 261-270 (1991).

Loras, V., "Bleaching of mechanical and chemimechanical pulp". *Svensk Papperstidn.* **84** (14): 35-45 (1981).

Lowrie, L.E. y Duncan, W.L., Resumen de la sociedad NORTH PACIFIC PAPER Co **WO 89/03910**, depósito PCT/US87/02796 del 22 octubre 1987 (1989).

Martin, D.M., *Tappi* **40**(2): 65-75 (1957).

Marton, J y Sparks, H., "Determination of lignin in pulp and paper by infrared multiple internal reflectance". *Tappi* **50**: 363-368 (1967).

Marton, R., Tsujimoto N. y Eskelinen E., "Energy consumption in thermomechanical pulping" *TAPPI J.* **64**(8): 71-74 (1981).

Mjöberg, P., "Chemical surface analysis of wood fibers by means of ESCA". *Cellul.Chem.Technol.***15**: 481-486 (1981).

Mörck, R. y Kringstad, K.D., "¹³C NMR spectra of Kraft Lignins II" *Holzforschung* **39**:109-119 (1985).

Münster, H.F., "Alkaline Peroxide Mechanical Pulping – A revolution in high yield pulping-," *Revue ATIP*, **44**(1): 11-18 (1990)

Münster, H., "L'Iran se lance dans l'APMP", *Tappi Journal* **81**(12): 20 (1998).

Nimz, H.H., "Beech Lignin: Proposal of a Constitutional Scheme". *Angew. Chem. Int.***13**: 313-321 (1974).

Nimz, H., Robert, D., Faix, O. y Nerm, M., “Carbon-13 NMR spectra of lignins. Structural differences between lignins of hardwoods, softwoods, grass and compression wood”. *Holzforschung* **35**: 16-26 (1981).

Obst, J.R. y Kirk, T.K., “Isolation of lignin”. In: *Methods in Enzymology*, **161**, Biomass, part B, lignin, pectin and chitin. Wood, W.A. and Kellogg S.T., (Eds.). Academic Press, Inc. New York: 3-12 (1988).

Olsson, A-M. y Salmén, L., “Effects of sulphonation o the viscoelastic properties of birch”, European Seminar Research and Development on pulp and Paper. Grenoble, Juillet : 19-23 (1991).

Omori, S. y Dence, C.W., « The reactions of alkaline hydrogen peroxide with lignin model dimers Part II : guaiacylglycerol- β -guaiacylEther ». *Wood Sci.Technol.* **15** :113-123 (1981).

Östberg, G., Salmen, L. y Terlecki, J., “Softening temperature of Moist Wood Measured by Differential Scanning Calorimetry” *Holzforschung* **44**(3): 223-225 (1990).

Pan, X, y Lachenal, D., “Structure and reactivity of spruce mechanical pulp lignins. Part I. Bleaching and photoyellowing of in situ lignins” *Journal of wood Chemistry and Technology* **12**(2): 135-147 (1992)

Pan, G.X. y Leary, G.J., “Alkaline peroxide mechanical pulping as a novel method high-yield and high-brightness pulp from wheat straw: progress and barrier,” 84th CPPA Annual Meeting, Montreal, Preprints **B** : B224, 29-30 (1998).

Pan, G.X., Spencer, L. y Leary, G.J., “A Comparative Study on Reactions of Hydrogen Peroxide and Peracetic Acid with Lignin Chromophores. Part 1: The reactions of coniferaldehyde model compounds”. *Holzforschung* **54**(2): 144:152 (2000).

Petit-Conil, M., Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble (1995).

Pew, J.C., "Properties of powdered wood and isolation of lignin by cellulytic enzymes". *Tappi* **40**: 553-558 (1957)

Pew, J.C. y Weyna, P., "Fine grinding, enzyme digestion, and the lignin-cellulose bond in wood" *Tappi* **45**: 247-256 (1962).

Pew, J.C. y Connors W.J., "Color of Coniferous Lignin". *Tappi* **54**(2): 245-251 (1971).

Polcin, J. y Bezuch, B., "Enzyme isolation of lignin, Part I", *Rep. PPRI*, Bratislava: 14-58 (1973).

Polcin, J. y Bezuch, B., "Investigation on enzymic hydrolysis of lignified cellulosic materials" *Wood Sci. Technol.* **11**: 275-290 (1977).

Polcin, J. y Bezuch, B., "Enzymic Isolation of Lignin from Wood and Pulps", *Wood Science and Technology* **12**: 149-158 (1978).

Praham, R.A., Gray, R.L. y Rowell, R.M., (Eds), "The chemistry of solid wood", American Chemical Society, Washington DC (1984).

Prasakis, J., Saind, M. y Daneault, C., "Metal management improves peroxide bleaching of TMP". *Tappi Journal* **79**(10): 161-172 (1996).

Puri, V.P., Nelson, P.J. y Higgins, H.G., "Oxidative Pretreatments in the Preparation of Eucalypt and Pine CTMP", *Pulp and Paper Canada* **3**: TR14 (1981).

Reeves, R.H. y Pearl, I.A., "Reactions products formed upon the alkaline peroxide oxidation of lignin-related model compounds" *Tappi* **48**(2):121-125 (1965).

Reichert, J.S., Cambell D.J. y Mills R.T., "Sodium peroxide bleaching of mechanical pulps". *Tech. Assoc.Papers* **27**: 364-370 (1944).

Renaud, M., Robert, A., Bovalier, M., Rueff, M., Micholowicz, G., Kirsch, D., Brissaud, J-M. y Rocaboy, A-C., "Chemimechanical and chemithermomechanical pulps from hardwoods", *European Seminar Research and Development on Pulp and Paper*. Grenoble, **7** : 3-18 (1991).

Robert, D., « Carbon-13 Nuclear magnetic resonance spectrmety », *Methods in Lignin Chemistry*. Eds. S.Y. Lin, C.W. Dence. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg : 251-273 (1992).

Rosengren, M.M., "New CTMP Process Chemithermomechanical Pulp from Birch", *Nordisk Cellulosa* **3**(4): 53-54 (1986).

Runge T. y Ragauskas, A., *Holzforchung* **53**(6): 623-631 (1999).

Sabourin, M.J., Cort, J.B., Garvie, M. y Belzite, Y., 18th International Mechanical Pulping Conference, Oslo, Poster Presentations: 1 (1993)

Sakai, K.y Kondo, T., "Studies on high yield pulping Part 1. Effects of chemical pretreatments and temperature on the fiberizing of chips and the properties of the resultant pulp". *Svensk Papperstidn* **79**(17): 563 (1976).

Sakakibara, A., "A structural Model of Softwood Lignin". *Wood Sci.Technol.* **14**: 89-100 (1980).

Sandstrom, A.O., Falk, Bo G. y Bystedt; H. S., U.S., Patent **4, 270, 976**; June 2 (1981).

Sferraza, M.J. y Bohn, W.L., APPITA Annual Conference Proceedings: 237 (1990).

Sferraza, M.J., Bohn, W.L. y Santini, J.L., International Mechanical Pulping Conference Proceedings: 165 *TAPPI PRESS*, Atlanta (1991)

Shalaby, S.W., In Thermal characterization of polymeric materials, chapter 3, Turi, E.A. Ed., Academic Press, New York (1981).

Smith, P.K. y McDonough, T.J., *Svensk Papperstidning* **12**: R106-R112 (1985).

Société d'électro-chimie, d'électro-metallurgie et des aciéries électriques d'Ugine. Brevet Français, **1** : 238- 412 (1959).

Stevenson, S., "Alkaline Peroxide pulp is a success story for Millar Western Pulp Ltd," *Pulp and Paper Canada* (1990).

Stobo, W.-E. y Russell, J.K., *Pulp Paper Mag.Can.* **48**(3): 224 (1947)

Stromberg, B. y Szopinski, R., International Bleaching Conference Proceeding, *TAPPI PRESS*, Atlanta: 199 (1994).

Strunk, W.G., *Pulp and paper Manufacture* **2**, Mechanical Pulping, Chap. XX: 240 (1987).

Textor, C.K., Second Progress Report on the Bauerite Process for Groundwood from chips, Bauer Bros. Co (1957).

Tyrväinen, J., Law, K.N. y Valade, J.L., *Pulp and Paper Can.* **98**(6) : 57 (1997).

Tyrväinen, J., Law, K.N. y Valade, J.L., *Pulp and Paper Can.* **98**(7) : 26 (1997).

Valade, J.L., Lanouette, R. y Law, K.N., « Mise en pâte de l'érable pour papiers fins et cartonnages à haute valeurs ajoutée (deuxieme étape) », Report to Ministry of Natural Resources of Quebec (1995).

Valette P. y de Choudens C., « Le bois, la pâte, le papier ». 3^a edición, Centre Technique de l'industrie des papiers, cartons et Cellulose, Grenoble (1992).

Van den Akker, J.A., Lewis, H.F., Jones, G.W. y Buchanan, M.A., *Pulp Paper Mag.Can.* **50**(4) : 87 (1949)

Van Lierop, B., Liebergott, N. y Faubert, M.G., *J. Pulp and Paper Sci.* **20**(7): J193 (1994).

Villar, J.C., de la Macorra, C. y Gómez N., “Estabilidad del Peróxido de Hidrógeno en la Obtención de Pastas Mecánicas”, Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y papel, Iguazú. Misiones, Argentina (2000).

Watanabe, T.J. y Koshijima, T., “Evidence for an ester linkage between lignin and glucuronic acid in lignin-carbohydrate complexes by DDq-oxidation”. *Agri.Biol.Chem.* **52**: 2953-2955 (1988).

Wayman M. y Obiaga, T.I., “Molecular weights of milled wood lignins”. *Tappi* **57**: 123-126 (1974).

Xu, C., Jameel, H. y Chang, H., “New High Efficiency Peroxide Bleaching Process and its use for ECF sequences,” TAPPI Proceedings. Pulping Conference: 1331-1343 (1994)

Xu, E. “Chemical Treatment in Mechanical Pulping, Part 2: North American Aspen (Process and Properties)”. *Pulp and paper Canada* **100**(2): 40-45 (1999)

Xu, C. y Sabourin, M.J., “Evaluation of APMP and BCTMP for market pulps from South American eucalyptus”, *Tappi Journal*. **82**(12): 75-82 (1999).

Yan, L. y Sumimoto, M., “Mechanochemistry of lignin III. Mechanochemical reactions of β -O-4 lignin model compounds” *Holzforschung* **44**(5): 347-349 (1990).

Yoshida, H., Mörk, R., Kringstad, K.P. y Hatakeyama, H., “Fractionation of Kraft lignin by successive extraction with organic solvents.II. Thermal properties of Kraft lignin fractions” *Holzforschung* **40**(3): 171-176 (1987).

Zhang, J. y Kamdem, P., *Holzforschung* **54**: 119-122 (2000)

APÉNDICE A

En este apéndice se recogen los resultados de las propiedades mecánicas y ópticas obtenidas para cada una de las pastas “APRM” de *Eucalyptus globulus*.

Blancura, % ISO

<i>1E</i>	<i>2E</i>	<i>3E</i>	<i>4E</i>	<i>5E</i>
60,635	56,036	49,878	61,013	59,178
60,266	55,358	49,510	61,267	59,465
60,401	55,124	50,611	60,786	59,395
60,408	55,866	49,648	60,814	59,249
60,411	56,048	50,137	61,248	59,723
60,770	55,824	49,776	60,906	59,359
60,463	55,355	50,316	60,987	59,018
60,295	55,559	49,652	60,847	58,967
60,153	55,503	49,783	61,172	59,222
61,108	55,946	50,104	61,0174	59,143
<i>Media: 60,5</i>	<i>Media: 55,8</i>	<i>Media: 50,0</i>	<i>Media: 61,0</i>	<i>Media: 59,2</i>
<i>SD: 0,263</i>	<i>SD: 0,307</i>	<i>SD: 0,501</i>	<i>SD: 0,205</i>	<i>SD: 0,307</i>

<i>6E</i>	<i>7E</i>	<i>8E</i>	<i>9E</i>	<i>10E</i>
58,571	57,518	57,255	49,937	54,105
58,654	58,282	56,971	49,245	54,338
58,543	57,259	56,789	49,661	54,513
58,742	58,160	56,771	49,771	54,202
58,725	58,307	56,889	49,473	54,093
58,675	57,653	56,930	49,873	54,289
58,831	57,773	57,041	49,461	54,089
59,097	57,783	57,336	49,783	53,311
59,528	57,789	56,851	49,856	54,367
58,577	57,681	57,328	49,346	54,105
<i>Media: 58,8</i>	<i>Media: 57,8</i>	<i>Media: 57,1</i>	<i>Media: 49,6</i>	<i>Media: 54,0</i>
<i>SD: 0,332</i>	<i>SD: 0,461</i>	<i>SD: 0,317</i>	<i>SD: 0,197</i>	<i>SD: 0,367</i>

Blancura, % ISO

11E	12E	13E	14E	15E
64,862	67,600	62,788	63,424	49,397
65,182	67,669	62,480	63,436	49,603
65,071	68,018	62,632	63,394	49,711
65,219	68,033	62,789	63,457	49,577
65,063	67,741	63,314	62,802	48,972
65,278	67,772	62,566	63,325	49,520
64,770	67,429	62,898	63,227	49,134
65,176	67,197	62,533	63,199	49,752
65,467	67,994	62,858	63,067	49,632
65,424	67,123	62,855	63,424	49,525
<i>Media: 65,1</i>	<i>Media: 67,7</i>	<i>Media: 62,8</i>	<i>Media: 63,2</i>	<i>Media: 49,5</i>
<i>SD: 0,227</i>	<i>SD: 0,301</i>	<i>SD: 0,211</i>	<i>SD: 0,203</i>	<i>SD: 0,203</i>

LR, Km

1E	2E	3E	4E	5E
0,7725	1,3032	1,4310	2,5610	2,5770
0,7775	1,5010	1,3864	2,7115	2,7366
0,7274	1,2412	1,3902	2,7152	2,9204
0,6162	1,5316	1,3959	2,7222	2,7345
0,7173	1,7082	1,4529	2,7232	2,9077
0,7068	1,5086	1,4008	2,8008	2,2504
0,7529	1,4569	1,3251	2,5311	2,8815
0,7206	1,3885	1,3911	2,6491	2,6462
0,6201	1,3317	1,5371	2,4948	2,8705
0,8290	1,4796	1,5267	2,5193	2,3968
<i>Media: 0,76</i>	<i>Media: 1,49</i>	<i>Media: 1,52</i>	<i>Media: 2,67</i>	<i>Media: 2,73</i>
<i>SD: 0,081</i>	<i>SD: 0,113</i>	<i>SD: 0,107</i>	<i>SD: 0,142</i>	<i>SD: 0,201</i>

LR, Km

6E	7E	8E	9E	10E
3,5180	2,8677	2,7582	1,4086	3,1871
3,1922	2,3637	2,1759	1,6259	3,1792
3,2151	2,6786	2,6934	1,7367	3,3654
3,0831	2,3440	2,6695	1,6594	3,5530
2,9702	2,8014	2,8384	1,4675	3,6252
3,0186	2,4491	3,1788	1,5986	3,9928
2,9979	2,4942	2,7538	1,4214	3,7598
3,1599	2,4687	2,3253	1,3630	3,5714
3,3992	2,4193	2,6497	1,3541	3,7008
2,9526	2,4854	2,4867	1,4734	3,6485
<i>Media: 3,17</i>	<i>Media: 2,51</i>	<i>Media: 2,70</i>	<i>Media: 1,53</i>	<i>Media: 3,52</i>
<i>SD: 0,151</i>	<i>SD: 0,190</i>	<i>SD: 0,220</i>	<i>SD: 0,137</i>	<i>SD: 0,251</i>

11E	12E	13E	14E	15E
-	-	4,9472	4,6235	1,9030
-	-	4,9345	4,9771	1,6844
-	-	5,0813	4,3733	1,7389
-	-	4,9137	4,5569	1,8761
-	-	5,1475	4,6594	1,8479
-	-	5,2338	4,9225	2,0303
-	-	5,0784	4,5962	1,7358
-	-	4,9452	4,4832	1,7155
-	-	4,9636	4,2192	1,6944
-	-	4,9257	4,8653	1,7510
<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 5,08</i>	<i>Media: 4,69</i>	<i>Media: 1,81</i>
<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 0,148</i>	<i>SD: 0,219</i>	<i>SD: 0,135</i>

ID, mN.m²/g

<i>1E</i>	<i>2E</i>	<i>3E</i>	<i>4E</i>	<i>5E</i>
0,6164	0,5753	-	2,5752	3,5250
0,6834	0,8124	-	2,5571	2,3692
0,7279	0,7584	-	3,1418	2,3868
0,6851	0,6352	-	2,0406	2,4690
0,5792	0,4810	-	2,5977	3,1009
0,7843	0,6740	-	1,8847	2,5837
0,8033	0,6225	-	2,7617	2,5339
0,8418	0,6004	-	2,0615	3,1584
0,8222	0,6300	-	3,3525	3,0981
0,7225	0,6243	-	2,9094	3,0184
<i>Media: 0,70</i>	<i>Media: 0,60</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 2,84</i>	<i>Media: 2,86</i>
<i>SD: 0,092</i>	<i>SD: 0,089</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 0,474</i>	<i>SD: 0,386</i>

<i>6E</i>	<i>7E</i>	<i>8E</i>	<i>9E</i>	<i>10E</i>
2,6840	2,9086	2,1523	2,9041	4,4083
2,6273	2,7751	2,3997	2,8848	5,2789
2,9139	2,6245	2,4120	2,7466	5,0656
2,5780	2,6692	2,7378	2,9133	4,9017
2,7060	2,7105	2,0254	3,2103	5,0185
2,6380	2,7793	2,3275	2,8714	4,9447
2,8739	2,8264	2,5076	3,0894	4,7278
3,1021	2,7412	2,0479	3,2287	4,9264
2,7801	2,7591	2,7187	3,2768	4,4837
3,1352	2,5175	2,5712	2,9988	4,9759
<i>Media: 2,90</i>	<i>Media: 2,76</i>	<i>Media: 2,48</i>	<i>Media: 3,00</i>	<i>Media: 4,90</i>
<i>SD: 0,197</i>	<i>SD: 0,138</i>	<i>SD: 0,250</i>	<i>SD: 0,141</i>	<i>SD: 0,271</i>

ID, mN.m²/g

11E	12E	13E	14E	15E
-	-	4,6090	5,3966	2,1602
-	-	5,2489	5,1747	2,1349
-	-	6,1867	4,9375	2,6907
-	-	5,3252	5,3690	2,6276
-	-	5,4642	5,3332	2,1248
-	-	4,6171	5,3188	2,8026
-	-	7,3230	5,0997	2,6067
-	-	4,9223	5,4112	2,7014
-	-	3,8118	5,3267	2,3306
-	-	5,3004	5,3159	2,4535
<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 4,90</i>	<i>Media: 5,33-</i>	<i>Media: 2,52</i>
<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 0,739</i>	<i>SD: 0,181</i>	<i>SD: 0,315</i>

IE, KPa.m²/g

1E	2E	3E	4E	5E
-	-	-	0,6875	1,0867
-	-	-	0,7026	1,1228
-	-	-	0,6925	1,1066
-	-	-	0,6868	1,1265
-	-	-	0,6963	1,0941
-	-	-	0,7117	1,0840
-	-	-	0,6827	1,1244
-	-	-	0,7063	1,0628
-	-	-	0,7131	1,1042
-	-	-	0,6819	1,1170
<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 0,70</i>	<i>Media: 1,10</i>
<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 0,014</i>	<i>SD: 0,021</i>

IE, KPa.m²/g

6E	7E	8E	9E	10E
1,1554	0,9905	1,1264	0,1978	0,7004
1,2067	0,9501	1,1032	0,2022	0,6823
1,2411	1,0090	1,1253	0,2017	0,6865
1,3241	1,0329	1,1180	0,1951	0,6784
1,3914	0,9676	1,0706	0,2026	0,6993
1,1807	1,0014	1,1649	0,2086	0,7026
1,2209	0,9945	1,1244	0,1995	0,7150
1,3109	1,0046	1,0643	0,1977	0,7093
1,2109	1,0266	1,1379	0,1991	0,6946
1,3030	0,9949	1,0899	0,1998	0,7033
<i>Media: 1,30</i>	<i>Media: 1,00</i>	<i>Media: 1,10</i>	<i>Media: 0,20</i>	<i>Media: 0,70</i>
<i>SD: 0,067</i>	<i>SD: 0,022</i>	<i>SD: 0,022</i>	<i>SD: 0,004</i>	<i>SD: 0,016</i>

11E	12E	13E	14E	15E
-	-	2,3798	2,4575	0,7126
-	-	2,2977	2,4080	0,7104
-	-	2,2635	2,5146	0,7007
-	-	2,4370	2,5223	0,7355
-	-	2,4506	2,4561	0,7125
-	-	2,2597	2,4555	0,7108
-	-	2,2925	2,5849	0,6909
-	-	2,4151	2,5203	0,7247
-	-	2,3326	2,4853	0,6698
-	-	2,2889	2,4864	0,7221
<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 2,30</i>	<i>Media: 2,50</i>	<i>Media: 0,70</i>
<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 0,061</i>	<i>SD: 0,071</i>	<i>SD: 0,015</i>

E, kWh/t

<i>1E</i>	<i>2E</i>	<i>3E</i>	<i>4E</i>	<i>5E</i>
-	-	-	1870,70	1457,75
-	-	-	1794,04	1500,82
-	-	-	2104,71	1450,87
-	-	-	1956,95	1171,32
-	-	-	1900,29	1604,89
-	-	-	1771,66	1215,05
-	-	-	1598,01	1350,67
-	-	-	1995,45	1458,02
-	-	-	1746,60	1300,59
-	-	-	1717,72	1414,00
<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 1872</i>	<i>Media: 1438</i>
<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 168,40</i>	<i>SD: 129,42</i>

<i>6E</i>	<i>7E</i>	<i>8E</i>	<i>9E</i>	<i>10E</i>
1709,08	1608,55	1739,43	-	-
1580,33	1858,33	1453,83	-	-
2369,28	1653,85	1707,71	-	-
1967,51	1581,04	1799,20	-	-
2187,12	1873,89	1687,22	-	-
2020,98	1754,25	1572,71	-	-
1827,08	1700,64	1720,94	-	-
1809,28	1814,16	1712,00	-	-
1858,24	1804,25	1811,39	-	-
1991,58	1578,65	1586,80	-	-
<i>Media: 1900</i>	<i>Media: 1699</i>	<i>Media: 1647</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>
<i>SD: 209,00</i>	<i>SD: 152,91</i>	<i>SD: 164,70</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>

E, KWh/t

<i>11E</i>	<i>12E</i>	<i>13E</i>	<i>14E</i>	<i>15E</i>
-	-	782,25	1196,75	2314,46
-	-	831,02	1436,52	2826,50
-	-	728,31	1090,88	2096,04
-	-	803,69	1259,43	2192,82
-	-	815,00	1215,21	2233,31
-	-	821,37	1066,66	2016,74
-	-	800,07	1601,05	1898,02
-	-	742,08	1201,58	2106,14
-	-	874,11	1216,56	2104,03
-	-	744,71	1264,69	1899,92
<i>Media: -</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 797</i>	<i>Media: 1281</i>	<i>Media: 2161</i>
<i>SD: -</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 71,73</i>	<i>SD: 140,91</i>	<i>SD: 216,10</i>

APÉNDICE B

En este apéndice se recogen los resultados de las propiedades mecánicas y ópticas obtenidas para cada una de las pastas “APRM” de *Pinus radiata*.

Blancura, % ISO

1P	2P	3P	4P	5P
60,436	48,541	61,963	49,125	63,167
59,963	48,609	61,674	49,093	63,979
59,946	49,543	62,332	48,748	63,904
59,726	49,761	61,507	49,520	62,385
60,410	48,938	61,895	49,132	63,165
60,030	48,955	62,312	49,568	63,511
60,357	49,193	62,076	49,106	63,048
59,918	49,781	61,878	49,056	63,727
60,151	49,901	62,044	49,146	62,923
59,850	48,836	61,988	48,895	63,116
<i>Media: 59,8</i>	<i>Media: 49,3</i>	<i>Media: 61,9</i>	<i>Media: 49,1</i>	<i>Media: 63,2</i>
<i>SD: 0,332</i>	<i>SD: 0,423</i>	<i>SD: 0,205</i>	<i>SD: 0,176</i>	<i>SD: 0,423</i>

6P	7P	8P	9P	10P
63,677	57,291	59,594	58,961	60,569
63,856	57,398	59,729	59,559	60,423
63,614	57,415	59,892	59,681	60,597
63,485	57,804	59,714	59,101	60,042
63,648	57,472	59,039	59,471	60,189
63,950	57,207	59,416	58,948	60,102
63,661	57,529	60,384	58,957	60,885
63,983	56,836	60,044	59,139	60,531
63,841	57,126	59,172	58,724	60,427
64,032	57,246	60,067	59,6186	60,105
<i>Media: 63,8</i>	<i>Media: 57,2</i>	<i>Media: 59,7</i>	<i>Media: 59,2</i>	<i>Media: 60,4</i>
<i>SD: 0,203</i>	<i>SD: 0,461</i>	<i>SD: 0,318</i>	<i>SD: 0,307</i>	<i>SD: 0,263</i>

Blancura, % ISO

11P	12P	13P	14P	15P
58,535	57,842	58,572	50,364	49,895
57,876	57,613	58,488	50,232	50,035
58,038	58,168	58,677	50,130	49,877
57,936	57,710	58,711	50,328	49,573
58,304	58,069	58,327	50,584	50,005
57,844	58,340	58,527	50,461	50,235
57,863	57,700	58,545	50,428	49,997
58,292	58,845	58,742	50,680	50,022
57,851	57,647	58,767	50,728	49,836
58,173	58,223	58,635	50,607	49,641
<i>Media: 58,1</i>	<i>Media: 58,0</i>	<i>Media: 58,7</i>	<i>Media: 50,5</i>	<i>Media: 50,0</i>
<i>SD: 0,297</i>	<i>SD: 0,501</i>	<i>SD: 0,193</i>	<i>SD: 0,311</i>	<i>SD: 0,241</i>

LR, Km

1P	2P	3P	4P	5P
3,0417	3,2427	3,0967	3,6181	3,4889
2,6303	3,5568	3,1884	3,7037	3,2274
2,7317	3,1463	3,0773	3,5873	3,8971
2,9272	3,3729	2,8100	3,9798	3,6174
3,3125	3,2314	2,9020	3,5078	3,4712
2,5970	3,3783	3,2121	3,6189	3,6485
2,5631	3,3417	3,2787	3,6257	3,6469
2,6904	3,2916	3,1944	3,7238	3,5199
3,0733	3,5862	3,2525	3,7340	3,4359
2,7880	3,5609	3,0281	3,1673	3,8485
<i>Media: 2,93</i>	<i>Media: 3,31</i>	<i>Media: 3,13</i>	<i>Media: 3,65</i>	<i>Media: 3,72</i>
<i>SD: 0,255</i>	<i>SD: 0,175</i>	<i>SD: 0,101</i>	<i>SD: 0,200</i>	<i>SD: 0,188</i>

LR, Km

6P	7P	8P	9P	10P
3,7106	4,1017	3,7703	4,0344	3,8825
3,5427	3,8711	3,6511	4,0026	3,5172
3,4344	3,9285	4,0869	3,7484	3,8294
3,7559	3,7007	4,2164	3,6126	3,8974
3,7082	3,5672	3,9467	4,0846	3,4981
3,7346	3,7364	3,5724	3,8353	3,8056
3,6246	3,6274	3,9192	3,2672	3,8774
3,2735	3,7656	4,1726	3,7232	3,7741
3,7166	3,1429	3,4385	3,9385	3,6296
3,7423	3,6307	3,7540	3,5822	3,5278
<i>Media: 3,54</i>	<i>Media: 3,75</i>	<i>Media: 3,92</i>	<i>Media: 3,67</i>	<i>Media: 3,68</i>
<i>SD: 0,180</i>	<i>SD: 0,273</i>	<i>SD: 0,255</i>	<i>SD: 0,233</i>	<i>SD: 0,195</i>

11P	12P	13P	14P	15P
3,2927	2,6354	3,2748	2,7900	3,2362
3,4733	2,5995	3,2122	2,9772	3,3821
3,4326	2,5751	3,2254	2,9374	3,3948
3,8314	2,6816	2,9987	2,9347	3,6016
3,8954	2,7250	3,3284	3,1719	3,2995
3,6574	2,8103	3,2858	3,0004	3,5466
3,6352	2,7536	3,0869	3,1287	3,3017
3,5002	2,6221	3,0786	2,8823	3,4733
3,6095	2,8042	3,2911	2,8199	3,5940
3,5919	2,7324	3,0499	2,9811	3,7064
<i>Media: 3,61</i>	<i>Media: 2,67</i>	<i>Media: 3,13</i>	<i>Media: 2,87</i>	<i>Media: 3,29</i>
<i>SD: 0,154</i>	<i>SD: 0,107</i>	<i>SD: 0,124</i>	<i>SD: 0,150</i>	<i>SD: 0,175</i>

ID, mN.m²/g

<i>1P</i>	<i>2P</i>	<i>3P</i>	<i>4P</i>	<i>5P</i>
4,5758	6,4399	4,8095	5,1202	5,1945
5,5366	6,1692	5,3925	5,4234	6,0509
4,5804	6,8699	4,3585	5,2439	5,4330
4,3790	6,5437	4,7505	5,2133	6,0595
5,5372	6,3127	5,1573	5,0060	5,6461
4,4170	6,5618	5,5529	4,9532	6,1073
4,9319	6,2854	4,9836	5,0383	5,9832
4,9358	6,1478	4,7304	5,5236	6,0069
5,2417	6,1365	5,2165	4,4063	5,5702
5,3154	6,7219	4,9039	4,9081	6,4160
<i>Media: 4,74</i>	<i>Media: 6,50</i>	<i>Media: 5,02</i>	<i>Media: 5,02</i>	<i>Media: 5,71</i>
<i>SD: 0,412</i>	<i>SD: 0,422</i>	<i>SD: 0,288</i>	<i>SD: 0,271</i>	<i>SD: 0,226</i>

<i>6P</i>	<i>7P</i>	<i>8P</i>	<i>9P</i>	<i>10P</i>
6,0748	6,2250	6,3668	6,5635	6,8696
5,7144	6,1864	6,4227	6,9752	7,0251
6,0814	6,1764	6,2746	6,2118	6,8687
5,4222	6,1972	6,9772	6,5432	7,3029
5,8220	6,1621	6,6129	6,6495	7,2114
5,8202	6,1758	6,5695	6,6850	6,9433
6,1614	6,1664	6,5509	6,6758	6,7948
5,8145	6,1147	6,9306	6,7610	7,0236
5,8865	6,2194	7,0416	6,8046	6,7700
6,0129	5,9909	6,0725	6,8144	7,0387
<i>Media: 5,88</i>	<i>Media: 6,20</i>	<i>Media: 6,42</i>	<i>Media: 6,44</i>	<i>Media: 6,99</i>
<i>SD: 0,206</i>	<i>SD: 0,076</i>	<i>SD: 0,360</i>	<i>SD: 0,258</i>	<i>SD: 0,231</i>

ID, mN.m²/g

<i>11P</i>	<i>12P</i>	<i>13P</i>	<i>14P</i>	<i>15P</i>
3,8262	5,3186	6,0521	6,3500	6,8188
3,4559	5,1293	6,0248	5,7574	6,0274
3,7999	5,0776	5,6368	5,9075	6,0541
3,6256	4,5604	5,6986	5,6912	7,5712
3,3592	5,1552	6,0576	5,9210	6,6609
3,6414	4,9618	5,7908	6,9397	7,0277
3,4346	4,9929	5,6479	6,7265	6,3169
3,5787	4,7594	5,9120	6,5075	6,8513
3,5158	4,8553	5,3708	6,9226	6,3346
2,9883	5,0884	5,6746	6,4545	6,4665
<i>Media: 3,53</i>	<i>Media: 5,06</i>	<i>Media: 5,88</i>	<i>Media: 6,32</i>	<i>Media: 6,57</i>
<i>SD: 0,169</i>	<i>SD: 0,217</i>	<i>SD: 0,252</i>	<i>SD: 0,391</i>	<i>SD: 0,400</i>

E, KWh/t

<i>1P</i>	<i>2P</i>	<i>3P</i>	<i>4P</i>	<i>5P</i>
2412,62	-	2090,41	-	2154,71
2850,28	-	1359,12	-	2395,02
1758,69	-	3079,96	-	2554,15
2664,13	-	2433,19	-	2562,49
2613,88	-	2302,91	-	2887,93
2561,57	-	2461,87	-	2462,46
2241,06	-	2310,45	-	2404,86
1829,40	-	2475,78	-	3043,70
2492,80	-	2337,97	-	2990,94
1944,57	-	2235,49	-	2477,76
<i>Media: 2218</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 2448</i>	<i>Media: -</i>	<i>Media: 2626</i>
<i>SD: 243,9</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 269,3</i>	<i>SD: -</i>	<i>SD: 288,9</i>

E, KWh/t

6P	7P	8P	9P	10P
2743,10	3123,71	2798,62	2421,44	2412,86
2643,41	2875,07	3147,71	2386,86	2215,00
2505,23	3118,24	3232,55	2561,69	2231,40
2531,42	2363,66	3204,09	2818,51	1838,04
2945,09	2953,56	2728,13	2232,29	2160,33
2605,75	2632,02	3221,90	2389,30	2611,84
2656,99	2796,09	3394,24	2291,26	2241,81
2510,56	3155,82	2181,16	2872,38	2498,51
2562,90	2710,91	3749,03	2645,75	2292,82
2664,02	2944,76	3108,14	2864,19	2354,28
<i>Media: 2404</i>	<i>Media: 2946</i>	<i>Media: 2917</i>	<i>Media: 2635</i>	<i>Media: 2393</i>
<i>SD: 288,5</i>	<i>SD: 294,6</i>	<i>SD: 320,9</i>	<i>SD: 289,9</i>	<i>SD: 263,2</i>

11P	12P	13P	14P	15P
2581,17	1855,55	1777,77	2311,64	2361,87
2704,68	2497,49	1890,55	2243,10	2157,68
2697,04	2126,22	2087,76	2371,50	2255,15
2755,47	1924,94	1631,18	2224,85	1933,64
2795,36	2131,43	1572,07	2510,97	2118,29
2327,23	2003,87	2140,76	2852,69	2267,31
2905,61	2560,27	1940,60	2243,29	2288,48
3298,41	2088,28	1929,02	1882,58	2335,10
3225,77	1929,03	2092,88	2644,09	1968,57
2916,00	1970,30	1824,57	2931,40	2056,97
<i>Media: 2723</i>	<i>Media: 2064</i>	<i>Media: 1934</i>	<i>Media: 2365</i>	<i>Media: 2147</i>
<i>SD: 245,1</i>	<i>SD: 206,8</i>	<i>SD: 212,7</i>	<i>SD: 260,1</i>	<i>SD: 193,2</i>