

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA



Aprovechamiento integral del
Hesperaloe funifera **mediante**
fraccionamiento de sus
componentes

TESIS DOCTORAL

Rafael Sánchez Serrano

Córdoba, Mayo de 2010

Director: Alejandro Rodríguez Pascual

TITULO: *Aprovechamiento integral del Hesperaloe funifera mediante fraccionamiento de sus componentes*

AUTOR: *RAFAEL SANCHEZ SERRANO*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2010
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-693-2991-7

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Esta tesis ha sido escrita y presentada como uno de los requisitos para optar al grado de Doctor por el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba.

Córdoba, Mayo de 2010

El Doctorando

El Director

Fdo.: Rafael Sánchez Serrano

Fdo.: Alejandro Rodríguez Pascual

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar debo agradecer profundamente a mi familia su apoyo incondicional y su comprensión en aquellos momentos difíciles en lo que los he necesitado, ya que sin ellos este trabajo no hubiera sido posible.

La siguiente persona a la que debo agradecer su apoyo y consejos es D. Alejandro Rodríguez, no solo por la dirección de este trabajo si no porque me ha mostrado el camino en un mundo que era desconocido para mí y que ha resultado ser fascinante y muy gratificante.

Al catedrático del área de Ingeniería Química, D. Luís Jiménez Alcaide, del que he recibido innumerables consejos y que con su dilatada experiencia haya hecho más fácil de llevar la realización de este trabajo.

Dos personas a las que estoy profundamente agradecido, son mis dos “compis” de laboratorio, Ana Requejo Silva y Ana Ferrer Carrera con las que he compartido los buenos y malos momentos durante este tiempo y que con su forma de ser han hecho que la odisea de levantarse todos los días para trabajar fuera más agradable, sin vuestro apoyo y ayuda este trabajo no hubiera visto la luz.

También he de mostrar mi gratitud a D. José Luís Ferrer y D. Sixto Ruiz, con los que he compartido muy buenos ratos y de los que he recibido buenos consejos que han hecho que los días de trabajo fueran más llevaderos.

Sin olvidar a todos los miembros del área de Ingeniería Química, del departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, a los que les agradezco los continuos apoyos y ayudas recibidos durante la elaboración de este trabajo.

Muchas gracias a todos.

A mis padres, Juan Pablo y Antoñi.

Índice

Resumen

I. Introducción	3
I-1. El papel y su fabricación	3
I-2. Procesos hidrotérmicos	13
I-2.1. Condiciones de operación	16
I-2.2. Productos del proceso hidrotérmico	17
I-3. Procesos de pasteado	22
I-3.1. Proceso “a la sosa”	22
I-3.2. Proceso con disolventes orgánicos	25
I-3.2.1. Procesos de pasteados con alcoholes	26
I-3.2.2. Procesos de pasteados con disolventes de alto punto de ebullición	28
I-4. Hesperaloe funifera	34
I-5. Objetivos	41
II. Parte Experimental	47
II-1. Métodos de análisis	47
II-1.1. Caracterización de la materia prima	48
II-1.2. Caracterización de la pasta	52
II-1.3. Caracterización de las materias primas mediante análisis termogravimétrico	54
II-1.4. Caracterización mediante HPLC de la fracción sólida procedente del tratamiento hidrotérmico	55
II-1.5. Caracterización mediante HPLC de la fracción líquida procedente del tratamiento hidrotérmico	55
II-2. Caracterización de las hojas de papel	56
II-3. Aparatos e instalaciones experimentales	58
II-4. Procedimientos	66
II-4.1. Tratamientos hidrotérmicos	66
II-4.2. Cocción o pateado	67
II-4.3. Formación de hojas de papel	67
II-5. Diseño experimental	67
II-6. Modelos	69
II-6.1. Modelo polinómico	69
II-6.2. Modelo basado en sistemas neuroborrosos	70
III. Resultados Experimentales y discusión	83
III-1. Caracterización de Hesperaloe funifera	83

III-1.1. Composición química	83
III-1.1.1. Análisis químico convencional	83
III-1.1.2. Análisis mediante HPLC	83
III-1.1.3. Análisis termogravimétrico	84
III-1.2. Longitud de fibras	97
III-1.3. Conclusiones	98
III-1.4. Bibliografía	99
III-2. Tratamiento hidrotérmico	103
III-2.1. Tratamiento hidrotérmico sin catalizador	104
III-2.2. Tratamiento hidrotérmico con catalizador	109
III-2.3. Comparación de pastas y hojas de papel obtenidas de la fracción sólida del tratamiento hidrotérmico y de la materia prima original	114
III-2.4. Conclusiones	116
III-2.5. Bibliografía	118
III-3. Pasteados con sosa y con disolventes orgánicos	121
III-3.1. Caracterización de las pastas	124
III-3.2. Caracterización de las hojas de papel	126
III-3.3. Comparación de pastas de Hesperaloe funifera con las de otras materias primas	126
III-3.4. Conclusiones	129
III-3.5. Bibliografía	129
III-4. Análisis termogravimétrico de pastas	131
III-4.1. Pirólisis de pastas	133
III-4.2. Combustión de las pastas	147
III-4.3. Composición de las pastas	159
III-4.4. Conclusiones	162
III-4.5. Bibliografía	164
III-5. Pasteado con sosa-antraquinona	167
III-5.1. Influencia de las condiciones de operación	167
III-5.1.1. Modelo polinómico	168
III-5.1.2. Modelo neuroborroso	191
III-5.2. Conclusiones	206
III-5.3. Bibliografía	208
III-6. Pasteados con dietanolamina	209
III-6.1. Influencia de las condiciones de operación	209
III-6.1.1. Modelo polinómico	210

III-6.1.2. Modelo neuroborroso	222
III-6.2. Conclusiones	230
III-6.3. Bibliografía	231
III-7. Aprovechamiento de componentes de las lejías residuales	233
III-7.1. Separación de la fracción sólida mediante acidificación de las lejías residuales	236
III-7.2. Tratamientos térmicos de la fracción sólida	238
III-7.3. Conclusiones	247
III-7.4. Bibliografía	248
IV. Conclusiones Generales	255

RESUMEN

La fabricación de papel implica dos etapas: obtención de pasta y formación de hojas. La obtención de pasta consiste en la transformación de las materias primas en fibras celulósicas aisladas en una suspensión acuosa diluida, mediante la separación de la lignina, que es el agente que, a modo de cemento, aglomera las fibras celulósicas y fija su posición. En la formación de hojas de papel, la pasta, tratada convenientemente para desarrollar algunas propiedades características, se somete a operaciones que tienen por finalidad extenderla en forma de láminas y eliminar la mayor parte de su humedad.

Aproximadamente, un 90-92% de las materias primas utilizadas en la fabricación de papel está constituido por maderas frondosas y coníferas. Otras materias primas vegetales se engloban en el término genérico de "no madereras" o alternativas. Su principal interés está en el hecho de que proporcionan fibras excelentes para papeles de propiedades especiales o porque constituyen la única fuente aprovechable de materias primas fibrosas en una determinada zona geográfica. Pero además, estos vegetales no madereros tienen una gran importancia por la contribución de fibras ante la escasez, cada vez más patente, de recursos forestales madereros. Entre los vegetales no madereros encontramos los residuos agrícolas, como la paja de cereales, las podas de olivo, etc., y los procedentes de cultivos alternativos a los agroalimentarios, como el *Hesperaloe funifera*, el tagasaste, etc.

Tradicionalmente, en las materias primas, la fracción más importante, y en la que se han centrado todos los esfuerzos de investigación, es la de celulosa, desaprovechándose dos fracciones también importantes presentes en los materiales lignocelulósicos, como son la hemicelulosa y la lignina. Un intento de conseguir un aprovechamiento integral de los recursos naturales sugiere la necesidad de implantar nuevas líneas de producción de subproductos procedentes de la fabricación de pasta celulósica. Así, tras unas operaciones de acondicionamiento de las materias primas (descortezado, desmedulado, astillado, etc.), un modo de alcanzar el aprovechamiento integral de las mismas puede consistir en la utilización de tratamientos hidrotérmicos o de autohidrólisis, que permiten separar la hemicelulosa del resto de los componentes de las materias primas, pudiéndose obtener productos de alto valor añadido (aditivos alimentarios, fármacos, etanol, xilitol, furfural, etc.). Posteriormente, la fracción sólida procedente del tratamiento hidrotérmico se somete a procesos

de pasteado adecuados, con la finalidad de separar la celulosa (empleada para la fabricación de papel) de la lignina, que puede emplearse para la producción de diversos productos con elevado valor comercial, como resinas, poliuretanos, acrilatos, epóxidos, composites, etc.

En este trabajo se ha pretendido estudiar el aprovechamiento de los principales componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina) de *Hesperaloe funifera*, una materia prima alternativa a las convencionales (maderas frondosas y coníferas) que tiene un futuro prometedor, pues puede cultivarse en terrenos con escasez de recursos hídricos y presentan unas excelentes fibras celulósicas.

En primer lugar se caracteriza química y morfológicamente la especie *Hesperaloe funifera*, determinando los contenidos en lignina, α -celulosa, holocelulosa, hemicelulosa, extraíbles con etanol-benceno, solubles en agua caliente, solubles en sosa al 1% y cenizas, así como la magnitud de sus fibras.

Posteriormente la materia prima se somete a tratamientos hidrotérmicos o de autohidrólisis, mezclando las materias con agua y calentando por encima de 150 °C, para obtener una fracción líquida rica en hemicelulosa y los productos de su degradación e hidrólisis, y otra sólida rica en celulosa y lignina. Se estudia la influencia de las variables del tratamiento (temperatura, tiempo, relación líquido/sólido y concentración de catalizador ácido) sobre la composición de las fases resultantes.

A continuación, para obtener pastas celulósicas, se someten a procesos de pasteado la fracción sólida anterior, así como la materia prima original, utilizando sosa y diversos disolventes orgánicos. En los pasteados se estudia la influencia de las condiciones de operación (temperatura, tiempo y concentración de sosa o de disolventes orgánicos) sobre las características de las pasta y de las hojas de papel resultantes, con la finalidad de encontrar las condiciones de operación óptimas.

Finalmente, con el fin de aprovechar la lignina, las lejías de pasteado se acidifican para conseguir fracciones sólidas, ricas en lignina, que se someten a procesos de pirolisis y gasificación para obtener gases combustible o de síntesis química.

Completa el trabajo el análisis termogravimétrico (ATG) de las pastas, con el fin de contribuir a consolidar esta técnica como un importante y eficiente método analítico de las mismas.

Introducción

I. INTRODUCCIÓN

I-1. EL PAPEL Y SU FABRICACIÓN

El papel, que se define como una hoja constituida por fibras vegetales de origen natural, afieltradas y entrelazadas, ha sido muy valorado por todas las civilizaciones. Los primeros datos del uso del papel como soporte para la escritura se sitúan en el antiguo Egipto donde se utilizaban láminas entrecruzadas y prensadas de una especie de caña denominada *papyrus*, aunque fueron los chinos los que en el año 100 a.C. fabricaron el primer papel hecho con pasta celulósica procedente de vegetales. En España, el papel fue introducido por los árabes y a través de nuestro país fue importado a toda Europa.

Tradicionalmente las fibras celulósicas empleadas en la fabricación del papel y cartón se obtenían a partir de materias primas no madereras como lino, algodón y paja de cereales, y no fue hasta la invención de la imprenta cuando las necesidades de producción de papel aumentaron en tal proporción que hicieron necesaria la búsqueda de nuevas materias primas, como las especies madereras (coníferas y frondosas). En la actualidad, estas especies madereras suponen aproximadamente el 88-92% de las materias primas usadas en la producción de papel y cartón. Sin embargo, en los últimos años se están recuperando el uso de antiguas materias primas (paja de cereales, algodón, etc.) y se están considerando nuevas especies vegetales que nunca se habían utilizado en la fabricación del papel (tagasaste, leucaena, paulownia, hesperaloe, etc.); el conjunto de ellas supone aproximadamente alrededor de 8-12% del total de las materias primas utilizadas (1-9).

El uso de estas materias primas no madereras, denominadas también materias primas alternativas, presenta una serie de ventajas con respecto al empleo de las materias primas convencionales (maderas de frondosas y coníferas), como son las siguientes:

- Permiten sustituir las especies madereras, más útiles para otros usos más nobles, disminuyendo las deforestaciones y las replantaciones.
- Se disminuyen las importaciones de madera o pastas celulósicas en países con déficit de materias primas madereras, lo que supondría un beneficio para su economía.

- Permiten revalorizar los productos agroalimentarios, pues sus residuos pueden considerarse como subproductos al utilizarse en la fabricación de papel.

Los materiales lignocelulósicos, como son las materias primas para la fabricación de papel, están compuestos principalmente por celulosa y lignina, que suponen aproximadamente el 85-90 % de su peso seco, aunque este porcentaje es susceptible de variaciones dependiendo de la especie vegetal que se considere; el porcentaje restante (15-10%) corresponde a otros compuestos minoritarios como cenizas, azúcares simples, pectinas, etc.

Al conjunto de la celulosa de los materiales lignocelulósicos naturales se le denomina holocelulosa, distinguiéndose en ella tres fracciones: α -celulosa, β -celulosa y Υ -celulosa. La α -celulosa, también denominada celulosa noble o celulosa propiamente dicha, es un polímero cuyas unidades fundamentales están constituidas por grupos piránicos de la glucosa (anhídridos de β -glucosa) unidos entre sí, con variaciones alternativas, por enlaces 1,4- β -glucósidos, con formación de restos de celobiosa. Esta α -celulosa, por su carácter macromolecular, constituye el tejido de sostén de los vegetales, es decir las fibras resistentes que los mantienen erguidos. Al conjunto de la β -celulosa y Υ -celulosa se le denomina hemicelulosa, siendo la β -celulosa análoga a la α -celulosa en su constitución, pero con una estructura muy degradada, menor peso molecular y con fibras más cortas y desordenadas, lo que le proporciona una mayor solubilidad en los reactivos químicos. La Υ -celulosa es una pentosana constituida por restos de β -xilopiranosas, con una estructura similar a la de la α -celulosa pero con un grupo -H en lugar del -CH₂OH; dado que su grado de polimerización es bajo, no forma fibras, se hincha y dispersa en agua fácilmente y se hidroliza con ácidos diluidos dando hexosas y pentosas, principalmente manosa, galactosa, xilosa y arabinosa (10).

La hemicelulosa aparece muy unida a la lignina, por lo que resulta casi imposible separar ésta sin perder buena parte de la hemicelulosa. La lignina está constituida por unidades formadas por un grupo propilo unido a grupos guayacohilo, piperonilo y siringilo. Los radicales propilos pueden ser de diversos tipos, por lo que el número de moléculas diferentes de lignina puede ser muy elevado. Las unidades fundamentales de lignina se encuentran unidas entre sí formando macromoléculas de estructuras muy complejas (10).

La fabricación de papel implica dos etapas principales: obtención de pasta celulósica y formación de hojas. La obtención de pasta consiste en la transformación de las materias primas en fibras celulósicas aisladas en una suspensión acuosa diluida, mediante la

separación en mayor o menor medida de la lignina, que es el agente que, a modo de cemento, aglomera las fibras celulósicas fijando su posición.

La segunda etapa consiste en la formación de las hojas de papel. En esta etapa la pasta, tratada convenientemente para desarrollar algunas propiedades características, se somete a operaciones que tienen por finalidad extenderla en forma de láminas y eliminar la mayor parte de su humedad.

La búsqueda de nuevas tecnologías de fabricación de pastas celulósicas y papel más respetuosas con el medio ambiente no sólo supone la utilización de materias primas alternativas a las especies madereras, sino también el uso de procesos de pasteado y de blanqueo menos contaminantes, así como conseguir un aprovechamiento integral de las distintas fracciones de los materiales lignocelulósicos (la denominada biorefinería).

Las primeras operaciones que se realizan, dentro del proceso de producción de pasta celulósica, tienen por finalidad la preparación o acondicionamiento de las materias primas. Estas operaciones consisten en un descortezado para el caso de que se trate de materiales leñosos, un desmedulado para materiales que contengan médula, un troceado o reducción del tamaño para obtener el tamaño deseado de las astillas, y una limpieza para eliminar los posibles elementos extraños que acompañen a las materias primas (cuerdas, alambres, piedras, etc.) (11-12).

Tras estas operaciones de acondicionamiento de las materias primas, un modo de alcanzar el aprovechamiento integral de las mismas puede consistir en la utilización de tratamientos hidrotérmicos o de autohidrólisis, que permiten separar las hemicelulosas del resto de los componentes de las materias primas, pudiéndose obtener productos de alto valor añadido (aditivos alimentarios, fármacos, etanol, xilitol, furfural, etc.). Posteriormente, la fracción sólida procedente del tratamiento hidrotérmico se somete a procesos de pasteado que no utilicen compuestos de azufre (como los procesos “a la sosa”) o los procesos que emplean disolventes orgánicos, cuya finalidad es separar la celulosa (empleada para la fabricación de papel) de la lignina, que puede emplearse para la producción de diversos productos con elevado valor comercial, como resinas, poliuretanos, acrilatos, epóxidos, composites, etc.

Los procesos de autohidrólisis emplean agua a alta temperatura produciendo la hidrólisis de los grupos acetilo de las hemicelulosas a ácido acético, que actúa como catalizador de la reacción en la que se produce la solubilización total o parcial de las hemicelulosas (13-19). De este tratamiento se obtienen dos fracciones: una líquida y otra sólida. La fracción líquida está compuesta principalmente por oligómeros y monómeros hemicelulósicos, así como

furfural, hidroximetilfurfural y restos de lignina y de ácido acético. Los oligómeros encuentran aplicación comercial como aditivos alimentarios, sustratos para la producción de azúcares mediante procesos de hidrólisis, y fermentación de los mismos para la obtención de productos de alto valor añadido, como puede ser el xilitol (20-24).

La fracción sólida obtenida está compuesta principalmente por celulosa y lignina, que será posteriormente sometida a un proceso de pasteado con distintos reactivos o disolventes con el fin de separar ambos componentes y poder utilizarlos por separado. Es evidente que si no se utilizan tratamientos hidrotérmicos el pasteado se realiza directamente sobre las materias primas originales.

De todos los procesos de pasteado que se conocen en la actualidad, el proceso Kraft es el dominante en la industria debido a su versatilidad, ya que puede ser utilizado para diversas materias primas produciendo pastas celulósicas de alta calidad. Este proceso utiliza como reactivo de pasteado una mezcla de sosa cáustica y sulfato sódico, siendo el verdadero agente reaccionante el sulfuro que se forma. Otra de las claves del porqué el proceso Kraft es el más utilizado se encuentra en los hornos de recuperación Tomlinson o Kraft, que permiten una recuperación eficiente de los reactivos de pasteado, lo que hace que el proceso sea económicamente atractivo (25).

Sin embargo, debido a las nuevas realidades económicas y medioambientales, se está replanteando el uso del antiguo proceso “a la sosa”, que es más simple y menos contaminante que el Kraft, y que utiliza como lejía de cocción una disolución acuosa de sosa cáustica. Fue descubierto por Watt y Burgess en Inglaterra en 1851. Requiere tiempos altos de cocción y se obtienen bajos rendimientos de pasta cruda, produciendo pastas con un importante contenido de lignina, incluso con las maderas frondosas, que son las que proporcionan los resultados más favorables. En algunas plantas industriales, con la finalidad de mejorar la producción de las pastas, se trabaja adicionando a la mezcla de reacción una pequeña cantidad de sulfuro en el licor de cocción, con lo que se consigue una gran semejanza con el proceso Kraft; también se suelen utilizar pequeñas cantidades de antraquinona que actúa como catalizador redox, mejorando el rendimiento de la deslignificación (25).

En la actualidad se están desarrollando otros procesos de pasteado denominados organosolv, que se basan en el uso de disolventes orgánicos, libres de azufre, como lejía de cocción. De estos procesos los más desarrollados son los que se basan en el uso de alcoholes y ácidos orgánicos, y en menor medida acetona, fenol, formaldehído, etanolamina

y etilenglicol (25-29). Estos procesos presentan las siguientes ventajas con respecto a los procesos convencionales (Kraft y sosa):

- Son más económicos para pequeñas y medianas instalaciones.
- Se consigue una eficiente recuperación de disolventes y subproductos.
- Consumen menos agua, energía y reactivos.
- Son menos contaminantes y los efluentes de blanqueo (si la pasta se somete a este proceso) son más fáciles de depurar.
- Se pueden usar para cualquier tipo de materia prima (madereras y alternativas).
- Se consiguen pastas celulósicas con similares propiedades que las Kraft, pero con mayores rendimientos y menor contenido de lignina, por lo que son más fáciles de blanquear y refinar.
- Si se usan disolventes de alto punto de ebullición se puede operar a presiones similares a las de los procesos convencionales, lo que permite usar las mismas instalaciones, con el consiguiente ahorro económico.

En función del tipo de pastas que se quiera producir, existen dos grandes grupos de procesos de pasteado: mecánicos y químicos, que dan lugar a las denominadas pastas mecánicas y químicas, respectivamente (11, 25, 30, 31).

Los primeros se caracterizan porque solamente utilizan energía mecánica para reducir la materia prima a una suspensión acuosa de fibras; a veces se utiliza vapor de agua o algún reactivo químico diluido, con la finalidad de reblandecer la lignina, pero no eliminarla, con la finalidad de que el proceso de pasteado sea más efectivo. La pasta producida es una mezcla de todos los constituyentes insolubles en agua presentes en la materia prima original, excepto una pequeña parte que se degrada durante la etapa de pasteado, por lo que estos procesos son los que alcanzan los mayores rendimientos de pasta (hasta el 95% o más); estas pastas se emplean para la fabricación de papeles de bajos costes como son los utilizados para periódicos, revistas, etc.

Por otro lado, los pasteados químicos utilizan reactivos o disolventes químicos para provocar el ablandamiento o eliminación, total o parcial, de la lignina presente en la materia prima original hasta el punto en que las fibras pueden separarse sin apenas energía mecánica. El principal inconveniente que presenta estas pastas químicas es la gran cantidad

de materia prima que se pierde durante la cocción, y por ello el rendimiento de pasta celulósica que se obtiene es muy bajo, entre 35 y 50 % de la materia prima utilizada.

Se pueden obtener rendimientos de pasta intermedios, entre los de las pastas químicas y las mecánicas, en los denominados procesos semiquímicos, semimecánicos o intermedios, que constan de una etapa de cocción con un reactivo químico (bajo condiciones no muy energéticas) y una etapa mecánica de separación y fibrilación de las fibras celulósicas; dependiendo de cual de las dos etapas sea la predominante estos procesos estarán más próximos a los químicos o a los mecánicos (11, 25, 30, 31).

Desde el punto de vista del rendimiento, una clasificación muy corriente es la de considerar tres tipos de pastas: pastas mecánicas con rendimientos superiores al 80%, pastas químicas con rendimientos inferiores al 60% y pastas semiquímicas con rendimientos comprendidos entre el 60 y el 80%; de todas formas se ha de señalar que esta clasificación es muy flexible, ya que se pueden encontrar pastas semiquímicas con rendimientos desde el 50% hasta el 90% (11, 25, 30, 31).

Tras el pasteado de las materias primas (sometidas previamente o no a tratamientos hidrotérmicos) la pasta se ha de someter a un acondicionamiento, principalmente mediante el empleo de las operaciones de refinado y blanqueo.

El refinado de pastas es una de las operaciones fundamentales de la fabricación del papel. Puede ser definido como una operación de la preparación de la pasta por la que se modifica, mediante la acción de un trabajo mecánico y en presencia de un medio acuoso, la morfología de las fibras y su estructura fisicoquímica. Esta definición, aunque parezca demasiado general, contiene los dos términos básicos que caracterizan la operación: la necesidad de suministrar energía a las fibras y que éstas estén en un medio acuoso (25, 31). Si con una pasta blanqueada sin refinar se fabrica papel, éste será blanco, opaco, voluminoso y poco resistente, como es el caso del papel de filtro; si, por el contrario, se fabrica un papel con la misma pasta pero adecuadamente refinada, el papel obtenido será agrisado, translúcido, denso y muy resistente, como el papel vegetal. Se contrasta, por tanto, que el refinado cambia de forma decisiva las características y propiedades de la hoja de papel, al cambiar la morfología y estructura fisicoquímica de las fibras; de ahí que siga siendo válido, con las debidas precauciones, el viejo aforismo de que el papel se hace en la pila (por referencia al refinador conocido como "pila holandesa").

El blanqueo de las pastas se lleva a cabo por la eliminación de algunos constituyentes de la pasta no blanqueada y por la modificación de otros, utilizando generalmente reactivos

químicos en una o más etapas. El objetivo del blanqueo es la pérdida del color de las pastas, mediante la eliminación o transformación de los compuestos coloreados de la pasta (25, 31-33): lignina y resinas, principalmente.

En pastas de alto rendimiento (pastas mecánicas y semiquímicas) es conveniente sólo transformar los grupos cromóforos de la lignina y resinas, para evitar la pérdida de rendimiento; se utilizan peróxidos, hidrosulfitos u ozono, en una sola etapa, no consiguiendo un grado de blancura elevado.

En las pastas químicas y algunas semiquímicas, que requieren un grado de blancura más elevado es necesario aplicar métodos de eliminación de lignina, mediante la aplicación de secuencias de blanqueo con varias etapas, tanto por razones técnicas como económicas. El más clásico proceso de blanqueo secuencial es el CEH (cloro-extracción alcalina-hipoclorito); el cloro degrada la lignina, la extracción alcalina disuelve los productos degradados (realmente no blanquea) y el hipoclorito blanquea mediante oxidación.

La necesidad de reducir la polución de las fábricas de pastas químicas ha llevado al estudio de nuevas secuencias de blanqueo (25, 31-33), que utilizan, principalmente oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno.

La segunda etapa de la fabricación del papel, la formación de la hoja, consiste en la transformación de la pasta en una lámina (de papel) en la que se provoca, esencialmente, un entrecruzamiento de las fibras celulósicas, de forma que por la superposición de varias capas se consiga el espesor de lámina deseado. Esta operación se lleva a cabo en las "máquinas de papel". En ellas la pasta convenientemente purificada, mezclada con aditivos y diluida al 0,5-1% en sólidos, se suministra en forma continua a una superficie constituida por una rejilla metálica o plástica con movimientos de avance y vibración transversal, que provocan el depósito homogéneo de las fibras. La pérdida de agua por gravedad a través de la rejilla y la provocada por la acción de aspiradores, hacen que la humedad se reduzca a un 25-30%. Pasos sucesivos por prensas de rodillos hacen que la humedad llegue al 15% y un secado final con rodillos calientes lleva el papel hasta una humedad del 5-7%, tras la cual se satina y se enrolla, formando bobinas (12, 25, 31).

BIBLIOGRAFÍA

1. Navaee-Ardeh, S., Mohammadi-Rovshandeh, J. and Pourjoozi, M. (2004). Influence of rice straw cooking conditions in the soda-ethanol-water pulping on the mechanical properties of produced paper sheets. *Bioresource Technology* 92. 65-69.
2. Peralta, A. (1996). Pulp produced from decorticated abaca fiber. *TAPPI Journal*. 79(3) 236-6.
3. Roliadi, H., Siagian, R.H., Mas´Ud, A. and Gintings, A. (2003). The possible utilization of old newsprint, sludge waste, and abaca fibers as raw material for pulp/paper manufacture with satisfactory qualities / results: an attempt to reduce heavy dependency on the conventional wood. *Appita Annual Conference and Exhibition*. 57th 75-81.
4. López, F., Alfaro, A., García, M. M., Diaz, M.J., Calero, A., Ariza, J. (2004). Pulp and paper from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. *spp. Palmensis*). *Chemical Engineering Research and Design*. 82(A8) 1029-1036.
5. Jiménez, L., Rodríguez, A., Ferrer, J.L., Pérez, A. y Angulo, V. (2005). La Paulownia: una planta de rápido crecimiento como materia prima para la fabricación de papel. *Afinidad*, 62(516), 100-105.
6. Jiménez, L., Rodríguez, A., Eugenio, M. E., Alfaro, A. and González-Duque, J.A. (2002). Plant fibers as alternative for papermaking: characterization of tagasaste. *Ingeniería Química*. 34 (389) 107-114.
7. López, F., García, M.M., Yáñez, R., Tapias, M., Fernández, M. Díaz, M.J. (2008). *Leucaena* species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest. *Bioresource Technology*, 99, 4846-4853.
8. Jiménez, L., Serrano, L., Rodríguez, A., Sánchez, R. (2009). Soda-anthraquinone pulping of empty fruit bunches and beating of the resulting pulp. *Bioresource Technology*, 100, 1262-1267.
9. Manfred, Judt (1993). Non-wood plant fibers, will there be a come-back in paper-making? *Industrial Crops and Products*, 2, 51-57.
10. Pérez, A. (2006). Obtención de pastas celulósicas a partir de materias primas no madereras. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba.
11. Casey, J.P. (1990). *Pulpa y papel*. Ed. Noriega-Limusa. México.
12. Colom, J.F., Torres, A.L. y García, J.A. (1984). *Introducción histórica de la fabricación de papel y pastas*. Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. Tarrasa. Barcelona.
13. Ackerson, M., Ziobro, M. and Gaddy, J.L. (1981). Two stage acid hydrolysis of biomass. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 11, 103-112.
14. Singh, A., Das, K. and Shama, D.K. (1984). Production of reducing sugars from bagasse and rice husk by acid hydrolysis. *Agricultural Wastes*, 9, 131-145.
15. Nguyen, Q., tucker, M.P., Keller, F.A. and Hedí, F.P. (2000). Two stage dilute acid pre-treatment of softwoods. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84-86, 561-576.

16. Koukio, E.G. and Valkanas, G.N. (1982). Process for chemical separation of the three main components of lignocellulosics biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21, 309-314.
17. David, C., Fomasier, R-, Lejong, R. and Vanlautem, N. (1988). Pretreatment of Eucalyptus wood with sodium hypochlorite and enzymic hydrolysis by cellulases of *Trichoderma viride*. *Journal of Applied Polymer Science*, 36, 29-41.
18. Vega, A. y Bao, M. (1993) Organosolv fractionation of *Ulex europaeus* with dilute hydrochloric acid and phenol. Two simple kinetic models for prehydrolysis and delignification. *Wood Science and Technology*, 27, 61-68.
19. Garrote, G., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als Roh und Werkstoff*, 57, 191-202.
20. Garrote, G., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (1999). Mild autohydrolysis: and environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1101-1109.
21. Vázquez, M.J., Alonso, J.L., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (2001). Xylooligosaccharide: manufacture and applications. *Trends in Food and Technology*, 11, 387-393.
22. Garrote, G., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (1999). Manufacture of xylose-based fermentation media from corncobs by posthydrolysis of autohydrolysis liquors. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 95, 195-207.
23. Rivas, B., Domínguez, J.M., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (2002). Bioconversion of posthydrolysed liquors: an alternative for xylitol production from corncobs. *Enzyme Microbiology and Technology*, 31, 431-438.
24. Garrote, G., Cruz, J.M., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (2003). Valorisation of waste fractions from autohydrolysis of selected lignocellulosic materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 392-398.
25. Jiménez, L. (2005). Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales. Editorial Gráficas Sol. Sevilla.
26. Muurinen, E. (2000). Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping. PhD Thesis. Department of Process Engineering. University of Oulu.
27. Jiménez, L., Maestre, F., Pérez, I. (1997). Disolventes orgánicos para la obtención de pastas de celulosa. *Revisión bibliográfica. Afinidad*, 44(467), 45-50.
28. López, F., Alfaro, A., Jiménez, L, Rodríguez, A. (2006). Los alcoholes como disolventes orgánicos para la obtención de pastas celulósicas. *Afinidad*, 63(523), 174-182.
29. Jiménez, L., Rodríguez, A. (2008). Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad*, 65, 535, 188-196.
30. Libby, C.E. (1997). *Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel*. CECSA. México.
31. Jiménez, L., Pérez, A. (2006). El proceso de fabricación de papel. *El Papel*, 127, 58-61 y 128, 78-82.
32. Loras, V. (1990). Blanqueo. En: *Pulpa y Papel*. Noriega-Limusa. México.
33. Dence, C.W. y Reeve, D.W. (1996). *Pulp bleaching. principles and practice*. TAPPI Press. Atlanta.

I-2. PROCESOS HIDROTÉRMICOS

Tradicionalmente la fracción más importante y en la que se han centrado todos los esfuerzos de investigación ha sido la celulosa, desaprovechándose dos fracciones muy importantes presentes en los materiales lignocelulósicos, como son las hemicelulosas y la lignina. Un intento de conseguir un aprovechamiento integral de los recursos naturales sugiere la necesidad de implantar nuevas líneas de producción de subproductos procedentes de la fabricación de pasta celulósica (1,2). Así, tras unas operaciones de acondicionamiento de las materias primas (descortezado, desmedulado, astillado, etc.), un modo de alcanzar el aprovechamiento integral de las mismas puede consistir en la utilización de tratamientos hidrotérmicos o de autohidrólisis, que permiten separar las hemicelulosas del resto de los componentes de las materias primas, pudiéndose obtener productos de alto valor añadido (aditivos alimentarios, fármacos, etanol, xilitol, furfural, etc.). Posteriormente, la fracción sólida procedente del tratamiento hidrotérmico se somete a procesos de pasteado adecuados, con la finalidad de separar la celulosa (empleada para la fabricación de papel) de la lignina, que puede emplearse para la producción de diversos productos con elevado valor comercial, como resinas, poliuretanos, acrilatos, epóxidos, composites, etc.

En la figura I-1 se presenta un esquema del proceso hidrotérmico, junto a un proceso de pasteado organosolv (que utiliza disolventes orgánicos en la deslignificación) para el aprovechamiento integral de materiales lignocelulósicos.

En este capítulo se trata la composición de las hemicelulosas y el proceso hidrotérmico mediante el cual se despolimerizan, atendiendo a los fundamentos de la autohidrólisis que tiene lugar y a las condiciones de operación requeridas.

Las hemicelulosas están constituidas por todos los polisacáridos estructurales de los vegetales, salvo la celulosa, existentes en la pared celular, y que pueden ser extraídos mediante álcalis acuosos (4). La proporción que se encuentra en las materias primas puede ser muy variada dependiendo del tipo de materia prima considerada, siendo en los materiales alternativos donde se encuentra una mayor proporción.

Las características principales por las que las hemicelulosas pueden ser separadas del resto de los componentes son su alta velocidad de hidrólisis, así como su elevada solubilidad en álcalis; estas características las distinguen de la celulosa. Aunque también existen otras diferencias importantes entre las hemicelulosas y la celulosa, como el grado de polimerización (200-300 en las hemicelulosas frente a los 500-1500 de la celulosa); la

heterogeneidad (las hemicelulosas son unos heteropolímeros formados por distintos azúcares, mientras que la celulosa está constituida por homopolímeros formado por unidades de glucosa); la estructura amorfa de las hemicelulosas frente a la alta cristalinidad de la celulosa; y la presencia de ramificaciones, ya que mientras que la celulosa es un polímero lineal las hemicelulosas son polímeros ramificados.

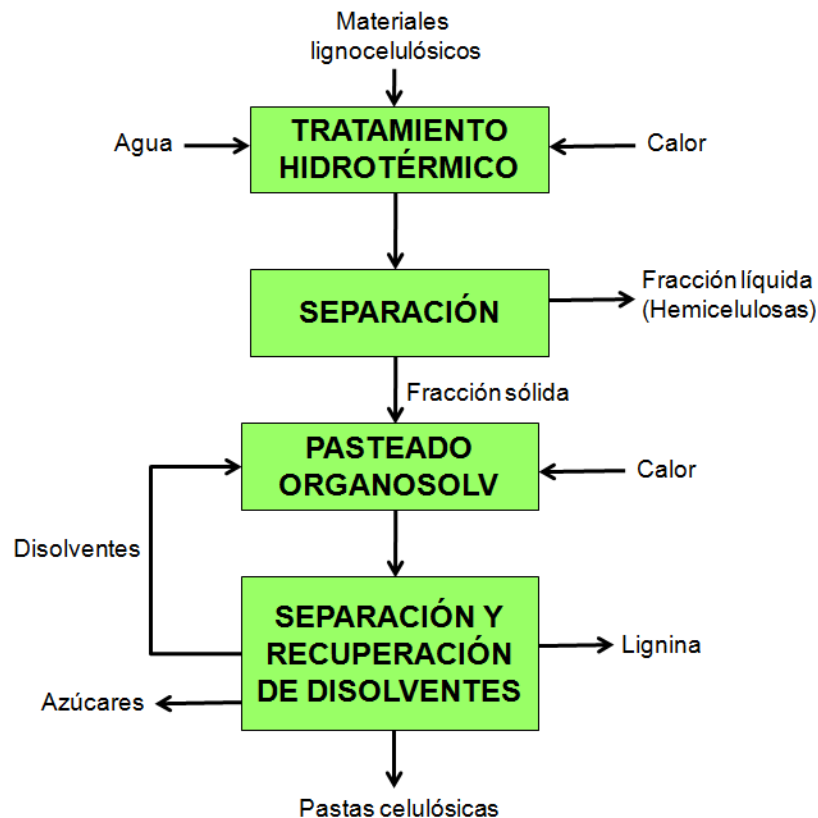


Figura I-1. Proceso de fraccionamiento de materiales lignocelulósicos mediante tratamiento hidrotérmico y posterior pasteado organosolv

Los distintos heteropolímeros que están presentes en la estructura de las hemicelulosas reciben sus nombres de los monómeros mayoritarios que los constituyen (xilosa, manosa, galactosa, arabinosa, grupos acetilo y ácidos urónicos). Para el caso de maderas coníferas los heteropolímeros predominantes son los mananos, mientras los xilanos representa el grupo mayoritario en la maderas frondosas (5-10).

De todos estos componentes son los xilo-oligosacáridos (oligómeros basados en unidades de xilosa) los que pueden tener un mayor campo de aplicación ya que pueden ser utilizados en la industria alimentaria, como componentes de los alimentos prebióticos, así como en la industria farmacéutica (11, 12).

Existen varios tipos de procesos hidrotérmicos, todos ellos basados en la autohidrólisis de las hemicelulosas, que presentan diferencias en el modo de operación. Además del simple proceso hidrotérmico propiamente dicho (en el que se somete la materia prima a elevadas temperaturas en medio acuoso), es muy importante el proceso de explosión de vapor, que consiste en que una vez producido el proceso de autohidrólisis la mezcla se somete a una descompresión súbita para provocar la vaporización del agua contenida en las fibras y la consiguiente desagregación de la matriz lignocelulósica. También son conocidos los procesos: RASH, Masonite, IOTECH, Siropulper y Stake (3, 13-20); todos ellos son variantes del proceso de explosión de vapor.

La autohidrólisis o tratamiento hidrotérmico consiste en tratar las materias primas lignocelulósicas acondicionadas con agua a temperatura elevada, entre 150-250 °C. Bajo estas condiciones se generan protones a partir del agua que actúan como catalizadores de la hidrólisis de las hemicelulosas, atacando a los grupos acetilos, que se liberan en forma de ácido acético. Este ácido acético actúa como el verdadero catalizador del proceso ya que su contribución a la generación de protones es de 1.700 a 1.000.000 de veces mayor que la del agua, por lo que se puede despreciar la contribución de los protones acuosos al proceso de hidrólisis una vez que se ha empezado a generar el ácido acético (21-22). Al mismo tiempo se produce la solubilización total o parcial de las hemicelulosas y su conversión en oligómeros o monómeros, que pueden tener muy diversas aplicaciones (11, 12, 23-26).

En este tipo de procesos aparecen otras reacciones de menor importancia que dan lugar a la formación de furfural a partir de las pentosas y de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) a partir de las hexosas (27, 28); del anhídrido carbónico por descomposición de los grupos carboxilos presentes en los ácidos urónicos; así mismo tiene lugar la condensación de algunas moléculas inestables que intervienen como medio de reacción, la descomposición de productos como furfural, sensibles a la concentración de ácido (27), la descomposición del HMF a ácido fórmico y levulínico, y las reacciones de condensación con la lignina (29-30).

Los procesos de autohidrólisis presentan las siguientes ventajas con respecto a la hidrólisis ácida: mayor simplicidad de la estructura del proceso, menor impacto ambiental debido a la ausencia de lodos resultantes de la neutralización del ácido, y la posibilidad de someter la suspensión resultante a una descompresión súbita (explosión con vapor) para causar la desagregación de la matriz lignocelulósica que resulta favorable para un posterior procesamiento a efectos de obtención de pastas celulósicas (18,31).

I-2.1. Condiciones de operación

Los tratamientos hidrotérmicos pueden llevarse a cabo en un intervalo de condiciones de operación muy amplio. Las variables más influyentes en este tipo de tratamientos son la temperatura, tiempo, concentración de sólidos (hidromódulo), y tamaño de partícula (32, 33).

La temperatura a la cual debe realizarse el proceso hidrotérmico no debe ser inferior a 100 °C, ya que por debajo de ella no se produce el proceso de autohidrólisis (34). En cuanto al límite superior se ha operado a temperaturas de hasta 300 °C (35). Sin embargo, atendiendo a los criterios de selectividad del proceso para favorecer las reacciones de despolimerización de las hemicelulosas es preciso establecer el rango de temperatura que mejor convenga. Así, para un proceso hidrotérmico en medio ácido débil los enlaces éter de la lignina comienzan a romperse a 160-180 °C (18), mientras que las reacciones de despolimerización de la celulosa se inician a temperaturas superiores a 210 °C (21). Por lo que la temperatura idónea para realizar la autohidrólisis es entre 150 y 210 °C, ya que se consigue una máxima solubilización de las hemicelulosas provocando un mínimo deterioro de las fibras de celulosa.

El tiempo de operación empleado en los procesos hidrotérmicos puede variar entre segundos hasta varias horas. Un factor importante a tener en cuenta en tratamientos a elevadas temperaturas es el tiempo de calentamiento o rampa de calentamiento necesario para alcanzar la temperatura de trabajo fijada (36). En algunos casos, este tiempo de calentamiento es mayor que el tiempo de operación, mientras que el tiempo de enfriamiento es comparativamente pequeño, debido a la alta velocidad de enfriamiento que puede conseguirse (30°C/min), y no influye apreciablemente en el proceso (37, 38).

La concentración de sólidos se expresa como relación líquido/sólido (R/S) o hidromódulo, y relaciona la cantidad de agua por unidad de masa de sólido (en base seca) que se añade al reactor. En la bibliografía se ha encontrado que los valores más habituales están entre 8-10 g/g. La utilización de una R/S superior a este valor beneficia la extracción de las hemicelulosas encareciendo mucho el proceso, mientras que valores bajos son más favorables económicamente aunque provocan problemas de limitaciones difusionales y de transporte de los productos de reacción.

En cuanto al tamaño de partícula, cuando se opera con pequeños tamaños se facilita el tratamiento hidrotérmico, pero aumenta considerablemente el gasto energético necesario para realizar la molienda. Por otro lado, un tamaño de partícula grande puede dar lugar a

limitaciones difusionales, impidiendo realizar un buen tratamiento. Algunos autores han realizado estudios sobre la influencia del tamaño de partícula sobre el proceso de autohidrólisis (39, 40), observando que lo más lógico es trabajar con un tamaño de partícula de 0,5 y 1 mm, para escala de laboratorio, mientras que para escala industrial el tamaño óptimo es de varios centímetros.

I-2.2. Productos del proceso hidrotérmico

Debido a la formación del ácido acético en el medio donde se realiza el tratamiento hidrotérmico se genera un pH ácido, comprendido entre 3 y 4 (34, 41, 42), en el cual se despolimerizan las hemicelulosas, obteniéndose una mezcla de oligómeros de azúcares, monosacáridos y dependiendo de las condiciones de operación también aparecerán productos de degradación, como el furfural y el hidroximetilfurfural.

En condiciones normales la suma de oligosacáridos y monosacáridos procedentes de las hemicelulosas varían entre el 60 y el 85 % de las hemicelulosas iniciales (29, 43-46).

La proporción de oligosacáridos que aparecen en los licores hidrotérmicos es muy superior a la de monosacáridos, pudiendo representar más de la mitad de las hemicelulosas iniciales. Esta recuperación no cuantitativa de monómeros y oligómeros frente a la fracción solubilizada se debe a la producción de reacciones de degradación, que conducen a productos como furfural y hidroximetilfurfural, que son muy sensibles a las condiciones de operación utilizadas.

En los procesos hidrotérmicos realizados en condiciones suaves no se provocan alteraciones en la celulosa, que tienen lugar a temperaturas superiores a 210°C, si bien se solubiliza parte de la lignina debido a la rotura de los enlaces éter (47).

La fracción sólida procedente del proceso hidrotérmico es susceptible de ser deslignificada para obtener pastas celulósicas, consiguiendo de esta manera un mayor aprovechamiento de los materiales lignocelulósicos, ya que es posible utilizar el licor resultante de la autohidrólisis que está constituido principalmente por xilo-oligosacáridos, los cuales pueden ser utilizados en diversos campos (11, 12):

- Como estimulantes y aceleradores del crecimiento en alimentación.
- En alimentación animal de animales domésticos y peces.
- En farmacia para el tratamiento de enfermedades gastrointestinales, osteoporosis, otitis y problemas del cabello y la piel.

- En alimentación humana: como ingredientes de alimentos reforzados, alimentos prebióticos y alimentos especiales (dietas antiobesidad).

En la bibliografía se han encontrado trabajos en los que se obtienen xilo-oligosacáridos a partir de distintas materias primas como son: mazorcas de maíz, paja de cebada, cáscaras de arroz y podas de olivo: realizando un tratamiento hidrotérmico con agua desionizada a 179 °C, un tiempo de reacción de 23 minutos y una concentración de sólidos dependiente de la porosidad y de la densidad de los diferentes materias primas (11, 12). También se han efectuado tratamientos hidrotérmicos con la *Paulownia fortunei* (32), paja de trigo (48), paja de arroz (49), *Arundo donax* (50), tallos de girasol (51), legumbres (52, 53), bagazo de la caña de azúcar (54), bagazo de sorgo (54) y otros materiales lignocelulósicos (55).

BIBLIOGRAFÍA

1. Hon, D.N.S. (2000). Pragmatic approaches to utilization of natural polymers: challenges and opportunities. In: Natural polymers and agrofibers composites. Ed. Embrapa Instrumentação agropecuária.
2. Schaffeld, G. (1994). El material lignocelulósico. En: Etanol de lignocelulósicos. Tecnología; perspectivas. Servicio de Publicaciones e Intercambio Científico da Universidad de Santiago de Compostela, 15-34.
3. Rijkens, B.A. (1984). Hydrolyses processes for lignocellulosic material. CECD Workshop Cellulose Programme. Brunschweig.
4. Rojas, E. (1997). La fibra dietética. Estudio bioquímico y aplicaciones. Alimentación, Nutrición y Salud, 4, 59-72.
5. Blanch H.W. and Wilke, C.R. (1983). Sugars and chemical from cellulose. A review. Chemical Engineering, 1, 71-120.
6. Pettersen, R.C. (1984). The chemical composition of wood. In: The chemistry of solid wood. Ed. American Chemical Society, 56-126.
7. Tortosa, J.F., Rubio, M. y Soler, A. (1992). El fraccionamiento como estrategia en el beneficio de la biomasa lignocelulósica. Ingeniería Química, 25, 195-201.
8. Eberhardt, T.L. and Young, R.A. (1996). Characterization of conifer seed cone polysaccharides and lignin. Holzforschung, 50, 401-407.
9. McGinnis, G.D y Shafizadeh, F. (1990). Celulosa y hemicelulosa. En: Pulpa y papel. Química y tecnología química. Ed. Wiley and Sons, 29-70.
10. Thompson, N.S. (1995). Hemicellulose. In: Encyclopedia of chemical technology. Ed. John Wiley and Sons, 13, 54-72.
11. Nabarlantz, D, Ebringerová, A. and Montané, D. (2007). Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. Carbohydrate Polymers, 69, 20-28.

12. Vázquez, M.J., Alonso, J.L., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (2006). Enhancing the potencial of oligosaccharides from corncob autohydrolysis as prebiotic food ingredients. *Industrial Crops and Products*, 24, 152-159.
13. Biermann, C.J., Schultz, T.P. and McGinnis, G.D. (1984). Rapid steam hydrolysis/extraction of mixed hardwood as a biomass pretreatment. *Journal Wood Chemical Technology*, 4, 111-128.
14. Carrasco, F. and Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science Technology*, 26, 189-208.
15. Schaffed, G. (1994). Pretratamiento del material lignocelulósico. En: *Etanol de lignocelulósicos. Tecnología; perspectivas*. Servicio de Publicaciones e Intercambio Científico da Universidad de Santiago de Compostela, 35-39.
16. Marchessault, R.H., Malhotra, S.L., Jones, A.Y. and Perovic, A. (1983). The wood explosion process: characterization and uses of lignin/cellulose products. In: *Wood and Agricultural Residues*. Ed. Academic Press, Inc. New York.
17. Wallis, A.F.A. and Wearne, R.H. (1985). Fractionation of the polymeric components of hardwoods by autohydrolysis-explosion-extraction. *Appita J.*, 38, 432-437.
18. Rubio, M. Tortosa, J.F., Gómez, D., Miñana, A. y Soler, A. (1994). El fraccionamiento de los materiales vegetales mediante procesos combinados de autohidrólisis-organosolvólisis. *Afinidad*, 51, 95-102.
19. Taylor, J.D. and Yu, E.K.C. (1995). Continuous steam explosion. *Chemtech*, 28-31.
20. N'Diaye, S., Rigal, L., Larocque, P. And Vidal, P.F. (1996). Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: a feasibility study. *Bioresource Technology*, 57, 61-67.
21. Heitz, M., Carrasco, F., Rubio, M., Chauvette, G., Chornet, E., Jaulin, L. and Overed, R.P. (1986). Generalized correlations for the aqueous liquefaction of lignocellulosic. *Canadian J. Chemical Engineereng*, 64, 647-650.
22. Carrasco, F. (1989). Fundamentos del fraccionamiento de la biomasa. *Afinidad*, 46, 425-429.
23. Modler, H.W. (1994). Bifidogenic factors: sources, metabolism and applications. *International Dairy J.*, 4, 383-407.
24. López-Alegret, M. (1996). Fructooligosacáridos. *Alimentaria*, 34, 21-23.
25. Saska, M. and Ozer, E. (1995). Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production os xylose syrup. *Biotechnology Bioengineering*, 45, 517-523.
26. Parajó, J.C., Garrote, G., Cruz, J.M. and Dominguez, H. (2004). Production of xylooligo-saccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 115-120.
27. Baugh, K.D., Levy, J.A. and McCarty, P.L. (1988). Thermochemical pretreatment of lignocellulose to enhance methane fermentation II. Evaluation and application of pretreatment model. *Biotechnology Bioengineering*, 31, 62-70.
28. Vila, C., Santos, V. and Parajó, J.C. (2003). Recovery of lignin and furfural from acetic acid-water-HCl pulping liquors. *Bioresource Technology*, 90, 339-344.

29. Aoyama, M. (1996). Steaming of bamboo grass. II. Characterization of solubilised hemicellulose and enzymatic digestibility of water-extracted residue. *Cellulose Chemical Technology*, 30, 385-393.
30. Muzzy, J.D., Roberts, R.S., Fieber, C.A., Faass, G.S., and Mann, T.M. (1983). Pretreatment of hardwood by continuous steam hydrolysis. In: *Wood and agricultural residues*. Ed. Academic Press, Inc., 351-368. New York.
31. Schultz, T.P., McGinnis, G.D. and Biermann, C.J. (1984). Similarities and differences in pretreating woody biomass by steam explosion, wet oxidation, autohydrolysis and rapid steam hydrolysis/continuous extraction. In: *Energy from biomass and wastes. VIII. Lake Buena Vista. Florida*.
32. Caparrós, S., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F. Jiménez, L. (2008). New perspectives for *Paulownia fortunei* L. Valorisation of the autohydrolysis and pulping processes. *Bioresource Technology*, 99, 741-749 (2008). Inglaterra.
33. Jiménez, L. (2006). *Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales*. Ed. Gráficas Sol. Écija (Sevilla).
34. Tortosa, J.F., Rubio, M. y Soler, A. (1995). Autohidrólisis de tallo de maíz en suspensión acuosa. *Afinidad*, 52, 305-311.
35. Burstcher, E., Bobleter, O., Schwald, W., Concini, R. and Binder, H. (1987). Chromatographic analysis of biomass reaction products produced by hydrothermolysis of poplar wood. *Journal Chromatography*, 390, 401-412.
35. Carrasco, F. and Roy, C. (1992). Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science Technology*, 26, 189-208.
36. Martínez, J.M., Granado, J.M., Montané, D., Salvadó, J. and Farriol, X. (1995). Fractionation of residual lignocellulosics by dilute-acid prehydrolysis and alkaline extraction: application to almond shells. *Bioresource Technology*, 52, 59-67.
37. Martínez, J.M., Reguant, J., Montero, M.A., Montané, D., Salvadó, J. and Farriol, X. (1997). Hydrolytic pretreatment of softwood and almond shells. Degree of polymerization and enzymatic digestibility of the cellulose fraction. *Industrial Engineering Chemical Research*, 36, 688-696.
38. Brownell, H.H., Yu, E.K.C. and Saddler, J.N. (1986). Steam-explosion pretreatment of wood: effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop. *Biotechnology Bioengineering*, 28, 792-801.
39. Ballesteros, I., Oliva, J.M., Navarro, A.A., González, A., Carrasco, J. and Ballesteros, M. (2000). Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Applied Biochemical Biotechnology*, 84-86, 97-100.
40. Heitz, M., Capek-Ménard, E., Koeberle, P.G., Gagné, G., Chornet, E., Overend, R.P., Taylor, J.D. and Yu, E. (1991). Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE. II. *Technology. Bioresource Technology*, 35, 23-32.
41. Kaar, W.E., Gutiérrez, C.V. and Kinoshita, C.M. (1998). Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. *Biomass Bioenergy*, 14, 277-287.
42. Conner, A.H. and Lorenz, L.F. (1986). Kinetic modelling of hardwood prehydrolysis. Part III: Water and dilute acetic acid of southern red oak prehydrolysis. *Wood Fiber Science*, 18, 248-263.

43. Bouchard, J., Hguyen, T.S., Chornet, E. and Overend, R.P. (1991). Analytical methodology for biomass pretreatment. Part 2: Characterization of the filtrates and cumulative product distribution as a function of treatment severity. *Bioresource Technology*, 36, 121-131.
44. Ballerini, D., Desmarquest, J.P., Poruquié, J., Nativel, F. and Rebeller, M. (1994). Ethanol production from lignocellulosics: large scale experimentation and economics. *Bioresource Technology*, 50, 17-23.
45. Lamprey, J., Robinson, C.W. and Moo-Young, M. (1985). Enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass pretreated by low pressure autohydrolyses. *Biothecnology Letters*, 7, 531-536.
46. Bonn, G., Concin, R. and Bobleter, O. (1983). Hydrothermolysis-A new process for the utilization of biomass. *Wood Science Technology*, 17, 195-202.
47. Kubikova, J., Zemann, A., Krkosva, P., Bobleter, O. (1996). Hydrothermal pretreatment of wheat Straw for the production of pulp and paper. *TAPPI J.*, 79, 7, 163-169.
48. Jiménez, L., Angulo, V., De la Torre, M.J., Ramos, E., Caparrós, S., Pérez, A. (2006). Simulación del tratamiento hidrotérmico aplicado a los sarmientos de vid, como etapa previa en la producción de pasta celulósica. *Afinidad*, 63, 524, 277-285.
49. Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Díaz, M.J. (2007). Optimizing cellulosic paper obtained from *Arundo Donax L.* under hydrothermal treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2007; 13, 3, 465-473.
50. Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Nacimiento, J.A, Garrote, G., Jiménez, L. (2008). Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. *Bioresource Technology*; 99, 5, 1368-1372.
51. Alfaro, A., Rivera, A., Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C., López, F. (2009). Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology*; 100, 1, 440-445.
52. Yáñez, R., Garrote, G., Díaz, M.J. (2009). Valorization of a leguminous specie, *Sebasnia grandiflora*, by means of hydrothermal treatment. *Bioresource Technology*; 100, 24, 6514-6523.
53. Boussarsar, H., Rogé, B., Mathlouthi, M. (2009). Optimization of sugarcane bagasse conversión by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. *Bioresource Technology*; 100, 24, 6537-
54. Dogaris, I., Karapati, S., Mamma, D., Kalogeris, E., Kekos, D. (2009). Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production. *Bioresource Technology*; 100, 24, 6543-6549.
55. Garrote, G., Cruz, J.M., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2003). Valorisation of waste fractions from autohydrolysis of selected lignocellulosic materials. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78, 392-398.

I-3. PROCESOS DE PASTEADO

I-3.1. Proceso “a la sosa”

El proceso “a la sosa” es el más antiguo y simple de todos los procesos de pasteados que se conocen, y puede utilizarse para tratar tanto especies madereras (coníferas o frondosas) como para diversas materias primas alternativas: residuos agrícolas (pajas de cereales, podas de olivo, tallos de girasol, sarmientos de vid, tallos de algodón, etc.), residuos agroalimentarios (bagazo de la caña de azúcar, residuos de la industria del aceite de palma, etc.), residuos forestales y vegetales alternativos leñosos o herbáceos de crecimiento rápido como tagasaste, leucaena, abacá, kenaf, sorgo papelerero, etc.) (1).

Este proceso se puede encuadrar dentro de los procesos químicos o semiquímicos, según que las condiciones de operación sean más o menos enérgicas y utilizando una etapa de fibrilación mecánica para el caso de desear pastas semiquímicas. La lejía de cocción es una disolución de hidróxido sódico. Las pastas obtenidas se caracterizan por la presencia de fibras cortas, fácilmente blanqueables y con abundantes pentosanos; además aparece un residuo líquido denominado “lejía negra”, que contiene productos de degradación de la lignina y de la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosas, constituidos principalmente por sales sódicas de ácidos orgánicos complejos, lignofenolatos y exceso de sosa. Estas lejías negras deben ser sometidas a un proceso de depuración y recuperación de reactivos con la finalidad de reutilizarlas en nuevos procesos de cocción, así como evitar el problema de contaminación que supondría su vertido a aguas naturales.

El proceso consta de una serie de operaciones, algunas de ellas comunes a los distintos procesos de pasteado químicos y semiquímicos, que tienen la finalidad de preparar o acondicionar las materias primas (limpieza o depuración para eliminar materiales extraños, descortezado o desmedulado, troceado o reducción de su tamaño para obtener astillas, etc.) (2, 3). A continuación se procede a la etapa de pasteado propiamente dicho en el que la materia prima convenientemente preparada se pone en contacto, en el reactor, con la lejía de cocción a una temperatura y tiempo fijados previamente. De esta manera se consigue la separación de la celulosa y la lignina. Posteriormente, el material sólido procedente de la cocción se lava y se escurre con la finalidad de eliminar los restos de lejía residual que pueda quedar impregnando esta fracción sólida. De esta manera se obtiene una pasta celulósica cruda que puede ser utilizada como tal o bien ser blanqueada y/o refinada, si la exigencia del producto final así lo requiere. Por otro lado, la fracción líquida residual o lejía

negra es enviada a la sección de recuperación y depuración, que consta de diversas etapas u operaciones (1-3).

De manera simplificada, en la figura I-2, se presenta el diagrama de flujo del proceso de pasteado “a la sosa”.

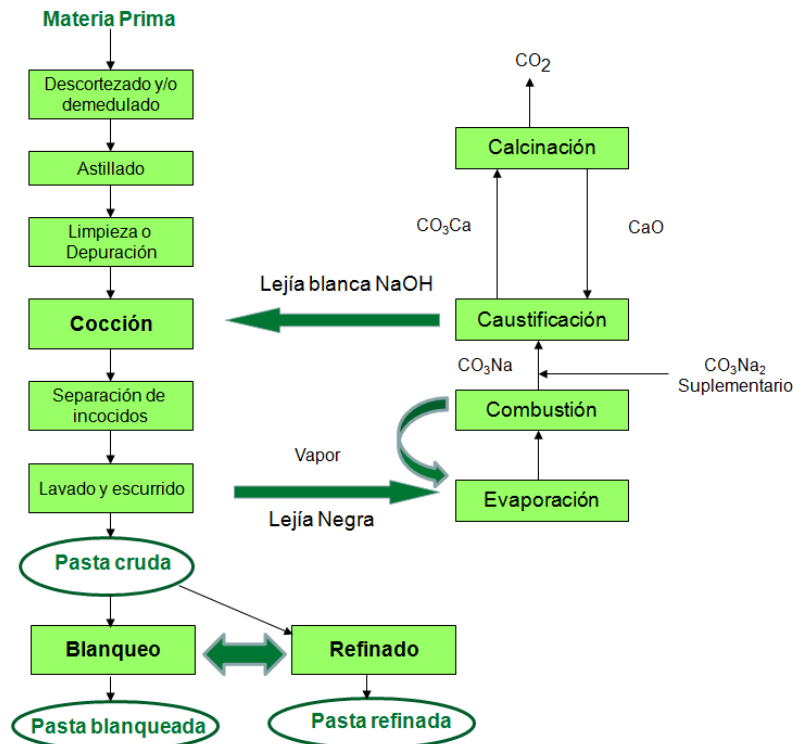


Figura I-2. Esquema del proceso de pasteado “a la sosa”

El proceso de pasteado “a la sosa”, se ha empleado para la obtención de pastas celulósicas a partir de muy diversos materiales alternativos a las materias primas convencionales (frondosas y coníferas). En la bibliografía se han encontrado multitud de trabajos relacionados con este proceso, a modo de ejemplo se señala que este proceso se ha aplicado a materiales tan diversos como: paja de trigo, podas de olivo, tallos de girasol, sarmientos de vid, tallos de algodón, tallos de sorgo, *Hesperaloe funifera*, abacá, paulownia, kenaf, etc. (4-21).

Por otro lado, se ha comprobado que se puede aumentar la velocidad y la selectividad del proceso de deslignificación añadiendo pequeñas cantidades de ciertos compuestos orgánicos que actúen como catalizador, algunos compuestos utilizados para este fin han sido hidrazina, hidroxilamina, antraquinona, etc. (1).

El proceso “a la sosa-antraquinona” (sosa-AQ) propuesto por Holton (22), consiste en una variante del proceso “a la sosa”, en el que se le añade como aditivo pequeñas cantidades de antraquinona durante la operación de cocción. La antraquinona actúa como un catalizador redox (23-25), siguiendo el mecanismo de actuación que se muestra en la figura I-3.

(a) Solubilización por reducción: acelera la deslignificación



(b) Oxidación: aumenta la estabilidad de los carbohidratos



Figura I-3. Reacciones de la antraquinona: (a) solubilización por reducción: acelera la deslignificación, (b) oxidación: aumenta la estabilidad de los carbohidratos.

La solubilidad de la antraquinona se debe a su reducción; los electrones de los grupos aldehídos de los carbohidratos de las fibras se transfieren a la molécula de antraquinona transformándose los grupos aldehídos en grupos carboxilos. Esto hace que los carbohidratos se estabilicen produciéndose un aumento del rendimiento y evitando que se produzca el proceso de peeling (25). Debido a la transferencia de electrones la antraquinona pasa a su forma reducida, antrahidroquinona, cuyo ataque a las estructuras transitorias y reactivas de la lignina hace que se produzca una aceleración en el proceso de deslignificación (25, 26).

Goyal y col. (27) compararon los procesos “a la sosa” y “a la sosa-antraquinona”, encontrándose que la adicción de pequeñas cantidades de antraquinona da lugar a un aumento del rendimiento y a unas reducciones del tiempo de cocción y del número Kappa de las pastas; además estos cambios se acentúan al aumentar la carga alcalina

Por otro lado, Cao y col. (28, 29) encontraron que añadiendo un 1% de antraquinona al licor de cocción se reducía un 34% el consumo de álcali y el número Kappa disminuía 20 unidades. Se contrastaron estos resultados con los obtenidos al añadir un 3% de peróxido de hidrógeno, aumentando entonces el consumo de álcali en un 25%, y no afectándose la deslignificación. Se concluye por tanto que la antraquinona hace más selectiva la deslignificación.

El pasteado “a la sosa-AQ” se ha empleado para la obtención de pasta celulósica a partir de diversos materiales alternativos a los convencionales. A modo de ejemplo se citan algunos de ellos: bagazo de la caña de azúcar (30), residuos del aceite de palma (31), tagasaste (32), yute (33), tallos de girasol (34), paja de trigo (35), *Cynara cardunculus* (36), diversas plantas anuales como *Hibiscus cannabis*, *Hibiscus sabdariffa*, *Sesbania aculeata*, *Crotalaria juncea* y *Tephrosia candida* (20, 37), etc.

I-3.2. Procesos con disolventes orgánicos

A partir de la década de los setenta del pasado siglo se empezó a considerar los problemas que presentaban los procesos tradicionales (olores desagradables, bajos rendimientos, elevada contaminación, pastas difíciles de blanquear, grandes inversiones, elevados consumos de agua, energía y reactivos, etc.) y cómo poder solucionarlos. La primera alternativa consistió en modificar los procesos tradicionales, como los procesos Kraft, “al sulfito” y “a la sosa”. Después se propusieron nuevos procesos en los que se usaban reactivos o disolventes menos contaminantes y más fácilmente recuperables, como son los disolventes orgánicos (conocidos como procesos organosolv) que presentan una serie de ventajas con respecto a los procesos tradicionales: suponen pequeñas inversiones, bajos costes de producción y se obtiene productos de alta calidad, consiguiendo un buen aprovechamiento de las materias primas y elevados rendimientos para la pasta.

Los primeros antecedentes que se conocen acerca de la deslignificación utilizando disolventes orgánicos datan del 1893, año en el que Kason utilizó etanol y ácido clorhídrico como reactivos para el proceso de pasteado; después, desde mediados de la pasada década aparecieron nuevos trabajos basados en la deslignificación de los materiales lignocelulósicos mediante procesos organosolv (38-40).

Los distintos disolventes empleados se pueden clasificar entre los de bajo punto de ebullición (metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, alcohol bencílico, etc.), que son

fácilmente recuperables por destilación, y los de elevado punto de ebullición (trietilenglicol, etilenglicol, aminas, etc.).

También es posible emplear catalizadores en estos procesos, como los ácidos minerales (clorhídrico, sulfúrico, bromhídrico, etc.) y los ácidos orgánicos (fórmico, acético, propiónico, oxálico, málico, etc.), así como sales (cloruro aluminico, fluoruro bórico, cloruros, sulfatos y nitratos de calcio y magnesio, sulfitos, sulfuros, etc.) y otros productos como amoniaco, antraquinona, etc. (39,40).

Un esquema simplificado de un proceso organosolv se presenta en la figura I-4.

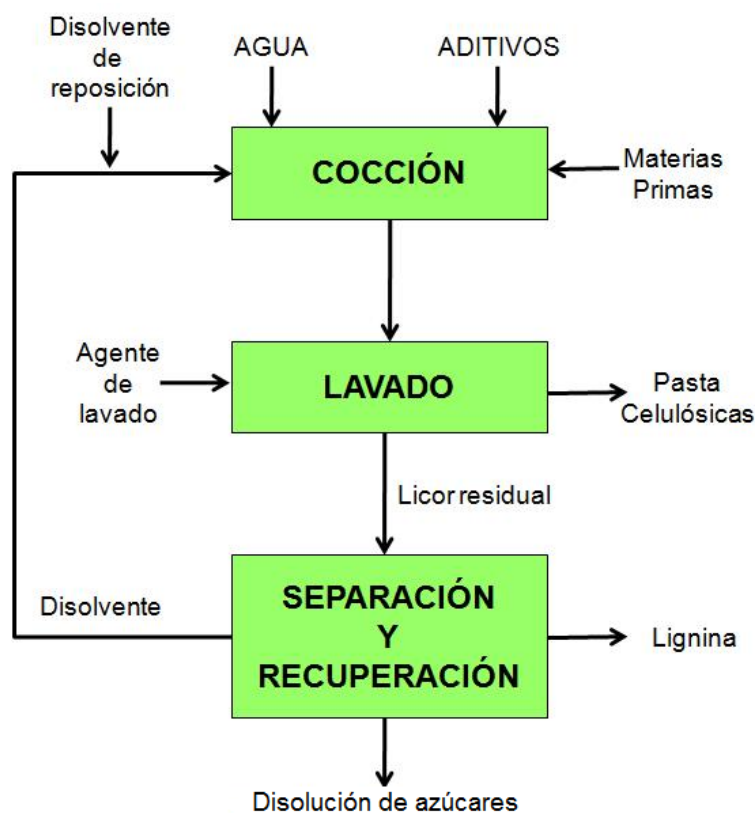


Figura I-4. Proceso de pasteado mediante disolventes orgánicos

I-3.2.1. Procesos de pasteados con alcoholes

De todos los disolventes orgánicos utilizados en los procesos organosolv, los alcoholes son los más estudiados, destacando algunos como el etanol (procesos Alcell y ASAE) y el metanol (procesos MD-organocell y ASAM) (41-50).

Las principales limitaciones de estos procesos son que cuando se aplican a maderas coníferas se obtienen papeles de no muy buena calidad y en que las propiedades de las pastas procedentes de maderas frondosas son muy variables, dependiendo de la especie maderera considerada, lo que puede provocar problemas a la hora de utilizar mezclas de maderas, como elevado consumo de energía para el refinado, alto coste de blanqueo y bajos rendimientos de pasta (39).

Existen procesos que no emplean catalizadores, “autocatalizados”, como el proceso Alcell, que emplea como reactivo etanol al 50% (39, 49-50), siendo el ácido que se libera como consecuencia de la hidrólisis de las hemicelulosas el que actúa como verdadero catalizador de la reacción de deslignificación; estos ácidos liberados son ácido acético procedente de la desacetilación de las materias primas y ácido fórmico procedente de la degradación de los polisacáridos (51, 52).

Otros procesos necesitan catalizadores, como el proceso patentado por Paszner y Cho (53), que emplea junto con el alcohol sales de magnesio como catalizador. También se han empleado como catalizadores sales alcalinotérreas, en el denominado proceso NAEM (53), así como el oxígeno molecular en disoluciones de alcoholes (54).

El proceso MD-Organocell emplea metanol y sosa, y puede considerarse como sustitutivo del proceso Kraft en países donde no existen fábricas Kraft. También existe el proceso Organocell, que emplea, además de metanol y sosa, antraquinona (39, 55).

Los procesos que utilizan alcoholes, y en concreto etanol, se están usando cada vez más en el tratamiento de materias primas alternativas a las convencionales, como residuos agrícolas y agroindustriales y plantas anuales leñosas y herbáceas. Estos materiales normalmente son más fáciles de pastear que los materiales madereros, sin embargo, y dependiendo de los materiales utilizados se pueden tener graves problemas causados por el alto contenido de sílice que presentan algunos de estos materiales, afectando tanto a la calidad de las pastas como a la recuperación de los disolventes.

Se han llevado a cabo diferentes estudios sobre el pastado con alcoholes de *Cynara cardunculus*, caña de azúcar, paja de trigo, paja de arroz, podas de olivo, tallos de girasol, leucaena, *Arundo donax*, residuos de la industria del aceite de palma, podas de tagasaste, sarmientos de vid, fibras de abacá, tallos de algodón, tequila o agave (56-68).

I-3.2.2. Procesos de pasteados con disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición

Estos disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición tienen la ventaja de que al trabajar a bajas presiones se pueden aprovechar las instalaciones convencionales ya existentes para los procesos Kraft, “al sulfito” y “a la sosa”, con el consiguiente ahorro económico, lo que no puede hacerse con los alcoholes y otros disolventes orgánicos de bajo peso molecular (69, 70).

Entre los disolventes de elevado peso molecular se destacan los glicoles y las aminas.

El primer trabajo en el que se empleó el etilenglicol en la producción de pastas celulósicas es el de Nakanun y Takanti, en 1941 (40). Posteriormente, Unger comprobó que era posible utilizar propilenglicol, butilenglicol y otros glicoles superiores para la obtención de pastas celulósicas impregnándolas con ácido sulfúrico (38).

También se observó que la eficacia del etilenglicol mejoraba considerablemente utilizando sulfato aluminico o cloruro aluminico, como catalizadores (71).

El etilenglicol se ha empleado con diferentes materias primas no madereras como son los sarmientos de vid, tallos de algodopera, leucaena y tagasaste (72), así como podas de olivo (73), paja de arroz (74).

Del mismo modo se han desarrollado procesos de pasteados utilizando mezclas de dietilenglicol-etilenglicol y de dietilenglicol-etilenglicol-sosa para el caso de la paja de arroz como materia prima (75).

Los primeros estudios en los que se utilizaron las aminas en la producción de pasta celulósicas fueron desarrollados por Wallis, aplicando estos disolventes a maderas de pino y de eucalipto, observando que la monoetanolamina era más efectiva que la dietanolamina y la trietanolamina, consiguiéndose un mayor rendimiento que los procesos Kraft y siendo las propiedades de resistencia de las pastas similares a la de las pastas Kraft (76).

Es importante por último señalar los trabajos realizados recientemente utilizando aminas como reactivos de cocción para distintos materiales no madereros, como son la paja de arroz, sarmientos de vid, podas de olivo, residuos de la industria del aceite de palma (EFB), leucaena y tagasaste (74, 77-80).

BIBLIOGRAFÍA

1. Jiménez, L. (2006). Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales. Ed. Gráficas Sol. Écija (Sevilla).
2. Libby, C.E. (1997). Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel. CECOSA. México.
3. Colom, J.F., Torres, A.L., García, J.A. (1984). Introducción histórica de la fabricación de papel y pastas. Servicio de publicaciones de la E.T.S.I.I. Tarrasa. Barcelona.
4. Jiménez, L., López, F. Sánchez, I. (1991). Characterization of cellulose pulp from agricultural residues. Tappi J., 74, 1, 217-221.
5. Jiménez, L., López, F. (1992). Evaluación de residuos agrícolas para la fabricación de papel. Investigación y Técnica del Papel, 111, 95-109.
6. Jiménez, L., López, F., Ferrer, J.L. (1993). Evaluation of agricultural residues for paper manufacture. Tappi J., 76, 3, 169-173.
7. Jiménez, L., López, F., Ferrer, J.L. (1993). Features of pulp and paper from agricultural residues. ATIP, 47, 180-184.
8. Jiménez, L., López, F. (1993). Characterization of paper sheets from agricultural residues. Wood Science and Technology, 27, 468-474.
9. Jiménez, L., Maestre, F., Pérez, I., Ferrer, J.L. (1996). Residuos agrícolas para la fabricación de papel. Ingeniería Química, 4, 165-171.
10. Jiménez, L., Maestre, F., Pérez, I., Ferrer, J.L. (1996). Papel de residuos agrícolas. El Papel, 5, 41-44.
11. Jiménez, L., Sánchez, I, López, F. (1990). Materias primas alternativas en la producción de pastas celulósicas en España. Investigación y Técnica del Papel, 105, 540-549.
12. Jiménez, L., Sánchez, I, López, F. (1991). Wheat straw pulping. Influence of variables on wheat straw pulping. ATIP, 45, 7, 267-269.
13. Jiménez, L., Sánchez, I, López, F. (1991). Pulp from cotton plant stalks. ATIP, 46, 6, 174-176.
14. Jiménez, L., López, F., Martínez, C., Ferrer, J.L. (1992). Influence of the working conditions in the soda cooking of sorghum stalks on the features of the pulps, paper sheets and residual lyes obtained .ATIP, 46, 6, 174-176.
15. Jiménez, L., López, F., Martínez, C. (1993). Paper from sorghun stalks. Holzforchung, 47, 6, 529-533.
16. Fairbank, M., Detrick, R. (2000). *Hesperaloe funifera*: an excellent reinforcement fiber for mechanical paper grades. Tappi J., 83, 11, 66.
17. Jiménez, L., Ramos, E., Rodríguez, A., de la Torre, M.J., Ferrer, J.L. (2005). Optimization of pulping conditions of abaca. An alternative raw material for producing cellulose pulp. Bioresource Technology, 96, 977-983.
18. Jiménez, L., Rodríguez, A., Ferrer, J.L., Pérez, A., Angulo, V. (2005). La paulownia: una plata de rápido crecimiento como materia prima para la fabricación de papel. Afinidad, 62, 515, 100-105.

19. Sharma, Y.K., Dhawan, R., Karina, B.G. (1985). Newsprint-grade cold-soda pulp from kenaf sticks. *IPPTA*, 22, 3, 48-50.
20. Khan, M.A., Mohibbul, H.M., Sarwar, J.M., Khalidul, I.M., Hossain, S.N. (1996). Studies on pulping of whole kenaf plant (*Hibiscus cannabifolius*) by soda-antraquinone process. *Bangladesh Journal Scientific and Industrial Research*, 31, 2, 117-128.
21. Jiménez, L., Ramos, E., de la Torre, M.J., Pérez, I., Ferrer, J.L. (2008). Bleaching of soda pulp of fibres of *Musa textilis* nee (abaca) with peracetic acid. *Bioresource Technology*, 99, 1474-1480.
22. Holton, H. (1977). Soda additive softwood. A major new process. *Pulp and Paper*, 78, 10, 218-223.
23. Kubes, G.J., Fleming, B.I., McLeod, J.M. and Bolker, H.I. (1978). Sulfur-free delignification. Redox potentials and pulping rates of soda-amine liquors. *Tappi J.*, 61, 8, 46-50.
24. Fleming, B.I., Kubes, G.J., McLeod, J.M. and Bolker, H.I. (1979). Soda pulping with nitrogenous redox catalysts. *Tappi J.*, 62, 6, 57-59.
25. Lowendahl, L. and Samuelson, O. (1978). Carbohydrate stabilization during soda pulping with addition of anthraquinone. *Tappi J.*, 61, 6, 19-21.
26. Landucci, L.L. (1980). Quinone in alkaline pulplig. Characterisation of an anthraquinonequinone methide intermediate. *Tappi J.*, 63, 7, 95-99.
27. Goyal, S.K., Ray, A.K. (1989). Economic comparison of soda and soda-antraquinone pulping processes for cereal straws. *Tappi Pulping Conference*, 775-780, Tappi. Press. Atlanta.
28. Cao, B. (1996). Comparative study of soda ash-antraquinone pulping of wheat straw. *Pulping conference*, 387-392. Tappi Press.
29. Cao, B. and Zhong-Zheng, L. (1996). The effects of hydrogen peroxide and anthaquinone on soda ash pulping of wheat straw. *Holzforschung*, 50, 62-68.
30. Tapanes, E., Naranjo, M.E., Agüero, C. (1985). Soda-antraquinone pulping of bagasse. *Nonwood Plant Fiber Pulping*, 15, 19-22.
31. Jiménez, L., Serrano, L., Rodríguez, A., Sánchez, R. (2009). Soda-antraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and beating of the resulting pulp. *Bioresource Technology*, 100, 1262-1267.
32. Labidi, J., Tejado, A., García, A., Jiménez, L. (2008). Simulation of tagasaste pulping using soda-antraquinone. *Bioresource Technology*, 99, 7270-7277.
33. Mahiuddin, J., Rashid, M., Rahman, M., Hasib, S.K.A., Razzaque, A. (2005). Biopulping of whole jute plant in soda-antraquinone (AQ) and Kraft processes. *Tappi J.*, 4, 3, 23-27.
34. López, F., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Nacimiento, J.A., García, M.M., Jiménez, L. (2005). Soda pulping of sunflower stalks. Influence of process variables on the resulting pulp. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 11, 3, 387-394.
35. Zhan, H., Li, J., Basta, J., Holtinger, L., Blo, C. (2002). Comparison of OQP and CEH bleaching of non-wood fibers. 2th Proceeding International Symposium Emerging Technologies of Pulping and Papermaking, 477-482. Guangzhou. China.

36. Abrantes, S., Amaral, M.E., Costa, A.P., Duarte, A.P. (2007). *Cynara cardunculus* L. alkaline pulps: Alternatives fibres for paper and paperboard production. *Bioresource Technology*, 98, 2873–2878.
37. Goswami, T., Saskia, C.N. (1998). Evaluation of certain potential annual plants for pulp and paper making. *IPPITA*, 10, 4, 235-33.
38. Muurines, E. (2000). Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería de Procesos. Universidad de Oulu. Finlandia.
39. López, F., Alfaro, A., Jiménez, L., Rodríguez, A. (2006). Los alcoholes como disolventes orgánicos para la obtención de pastas celulósicas. *Afinidad*, 63, 523, 174-182.
40. Jiménez, L., Rodríguez, A. (2008). Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad*, 65, 535, 188-196.
41. Asiz, S., Sarkanen, K. (1989). Organosolv pulping. A review. *Tappi J.*, 72, 3, 169-175.
42. Cox, L.A. y Worster, H.L. (1971). An assessment of some sulphur-free chemical pulping process. *Tappi J.*, 54, 11, 1890-1892.
43. Oliet, M. (1999). Estudio sobre la deslignificación de *Eucalyptus globulus* con etanol/agua como medio de cocción. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid.
44. Varshney, A.K. y Patel, D.P. (1989). Biomass deslignification-organosolv approach. *Journal of Scientific Industrial Research*, 47, 6, 315-319.
45. Hergert, H.L. (1998). Developments in organosolv pulping. An overview. En: *Environmental friendly technologies for the pulp and paper industry* (R.A. Young and M. Akhtar), John Wiley and Soong Inc New York.
46. Rodríguez, F., Gilarranz, M.A., Oliet, M., Tijero, J. and Barbadillo, P. (1996). Manufacture of cellulose pulps by organosolv processes. *Investigación y Técnica del Papel*, 33, 130, 839-857.
47. Neves, F.L. y Neves, J.M. (1998). Organosolv pulping: A review. *Papel*, 559, 8, 48-52.
48. Rodríguez, F., Gilarranz, M.A., Oliet, M. and Tijero, J. (1998). Pulping of lignocellulosic by organosolv processes. *Recent Research Developments in Chemicalm Engineering*, 2, 9-47.
49. Kleinert, T.N. (1974). Organosolv pulping with aqueous alcohol. *Tappi J.*, 57, 8, 99-102.
50. Cronlund, M., Powers, J. (1992). Bleaching of Alcell organosolv pulps using conventional and nonchloride bleaching sequences. *Tappi J.*, 75, 6, 184-194.
51. Gilarranz, M.A., Oliet, M., Rodríguez, F., Tijero, J. (1998). Ethanol water pulping. Cooking variables optimisation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76, 253-360.
52. Gosselink, R., Dam, J., Zomers, F. (1995). Combined HPLC analysis of organic acids and furans during organosolv pulping of fiber hemp. *Journal Wood Chemistry*, 15, 1, 1-25.

53. Paszner, L., Cho, H.J. (1989). Organosolv pulping: acid catalysis options and their effects on fiber quality and delignification. *TAPPI J.*, 72, 2, 135-142.
54. Deiko, I.P., Makarova, O.V., Zarubin, M.Y. (1992). Delignification of wood by oxygen in low-molecular-weight alcoholic media. *TAPPI J.*, 75, 9, 136-140.
55. Schroeter, M.C. (1991). Possible lignin reactions in the organocell pulping process. *TAPPI J.*, 74, 10, 197-200.
56. Oliet, M., Gilarranz, M.A., Domínguez, J.C., Alonso, M.V., Rodríguez, F. (2005). Ethanol-based pulping from *Cynara cardunculus* L. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 746-753.
57. Fernández-Rodríguez, N. (1996). Desarrollo de pulpas y papeles de bagazo. *Revista ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, 30, 114-129.
58. Jiménez, L., Pérez, I., López, F., Ariza, J., Rodríguez, A. (2002). Ethanol-acetone pulping of wheat straw. Influence of the cooking and the beating of the pulps on the properties of the resulting paper sheets. *Bioresource Technology*, 83, 139-143.
59. Navae-Ardeh, S., Mohammadi-Rovshandeh, J., Pourjoozi, M. (2004). Influence of rice straw cooking conditions in the soda-ethanol-water pulping on the mechanical properties of produced paper sheets. *Bioresource Technology*, 92, 65-69.
60. Jiménez, L., Pérez, I., García, J.C., Rodríguez, A. (2001). Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings. *Bioresource Technology*, 78, 63-69.
61. Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Nacimiento, J.A., Garrote, G., Jiménez, L. (2008). Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. *Bioresource Technology*, 99, 1368-1372.
62. López, F., García, J.C., Pérez, A., García, M.M., Fera. M.J., Tapias, R. (2010). *Leucaena diversifolia* a new raw material for paper production by soda-ethanol pulping process. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 1-9.
63. Shatalov, A.A., Pereira, H. (2005). *Arundo donax* L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. Part 4. Peroxide bleaching of organosolv pulps. *Bioresource Technology*, 96, 865-872.
64. López, F., Alfaro, A., García, M.M., Díaz, M.J., Calero, A.M., Ariza, J. (2004). Pulp and paper from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp *palmensis*). *Chemical Engineering Research and Design*, 82, A8, 1029-1036.
65. Jiménez, L., Angulo, V., García, E., Rodríguez, A. (2004). Cellulosic pulp from vine shoots. *Afinidad*, 61, 194-203.
66. Visperas, R.V., Estrellado, A.R., Lasmarias, V.B., Pamplona, B.S. (1984). A preliminary study on ethanol pulping of abaca fibre. *FPRDI Journal*, 13, 2, 20-24.
67. El-Sakhawy, M., Fahmy, Y., Ibrahim, A.A., Lonnberg, B. (1995). Organosolv pulping. 2. Ethanol pulping of cotton stalks. *Cellulose Chemistry and Technology*, 29, 3, 315-329.
68. Idarraga, G., Ramos, J., Zuniga, V., Sahin, T., Young, R.A. (1999). Pulp and paper from blue agave waste from tequila production. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 47, 10, 4450-4455.
69. Sarkanen, K.V. (1990). Chemistry of solvent pulping. *Tappi J.*, 73, 10, 215-219.

70. Uraki, Y., Sano, Y. (1999). Polyhydric alcohol pulping at atmospheric-pressure. An effective method for organosolv pulping of softwood. *Holzforschung*, 53, 4, 411-415.
71. Gast, D., Puls, J. (1985). Ethylene glycol-water pulping. Kinetics of delignification. In: Ferrero, G.L. (Ed.). *Anaerobic digestion and carbohydrate hydrolysis of waste*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. Essex, 450-453.
72. Rodríguez, A., Pérez, A., de la Torre, M.J., Ramos, E., Jiménez, L. (2008). Neural fuzzy model applied to ethylene-glycol pulping of non-wood raw materials. *Bioresource Technology*, 99, 965–974.
73. Jiménez, L., Rodríguez, A., Díaz, M.J., López, F., Ariza, J. (2004). Organosolv pulping of olive tree trimmings by use of ethylene/soda/water mixtures. *Holzforschung*, 58, 2, 122-128.
74. Rodríguez, R., Serrano, L., Moral, A., Jiménez, L. (2008). Pulping of rice straw with high-boiling point organosolv solvents. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 3, 243-247.
75. Mohammadi-Rovshandeh, J., Talabizadeh, A., Rezayati-Charani, P. (2005). Pulping of rice straw by high boiling solvents in atmospheric pressure. *Iranian Polymer Journal*, 14(3), 223-227.
76. Wallis, A.F.A. (1978). Wood pulping with mono-, di- and triethanolamine. *APPITA J.*, 31, 6, 443-448.
77. Jiménez, L., Angulo, V., Caparrós, S., Pérez, A., Ferrer, J.L. (2007). Neural fuzzy modeling of ethanolamine pulping of vine shoots. *Biochemical Engineering Journal*, 34, 62–68.
78. Jiménez, L., Rodríguez, A., Serrano, L., Moral, A. (2008). Organosolv ethanolamine pulping of olive wood. Influence of the process variables on the strength properties. *Biochemical Engineering Journal*, 39, 230–235.
79. González, M., Cantón, L., Rodríguez, A., Labidi, J. (2008). Effect of organosolv and soda pulping processes on the metals content of non-woody pulps. *Bioresource Technology*, 99, 6621–6625.
80. Jiménez, L., Rodríguez, A., Pérez, A., Moral, A., Serrano, L. (2008). Alternative raw materials and pulping process using clean technologies. *Industrial Crops and Products*, 28, 11–16.

I-4. *HESPERALOE FUNIFERA*

La materia prima utilizada en este trabajo es una especie poco utilizada para la producción de pasta celulósica y papel, el *Hesperaloe funifera*. Pertenece a la familia de las *Agavaceas*, cuyos primeros datos fueron aportados por John Torrey, que en 1859 recolectó un ejemplar al que denominó *Yucca parviflora*, refiriéndose al *Hesperaloe parviflora*. Sin embargo, no fue hasta el año 1871 cuando se realizó una descripción completa de este género. En 1902, Trelease añadió al género la especie *H. funifera* y 65 años más tarde Gentry describió *H. nocturna*. En 1998, Grez Starr describió dos nuevas especies: *H. campanulata* y *H. tenuifolia* (1).

Todas las especies que componen este género son originarias de México y las regiones colindantes de EEUU, donde su principal utilidad es como planta ornamental. En la Península Ibérica e Islas Baleares también se presentan plantaciones de *Hesperaloe* correspondientes a colecciones, tanto públicas como privadas, no cultivándose fuera de estas áreas.

Desde el punto de vista morfológico, se tratan de plantas de tallos raramente visibles, con raíces dispuestas radialmente, muy fibrosas; con rosetas compuestas de hojas densas, duras, rígidas y en general rectas, de color verde oscuro a amarillo-verde brillante; flores con seis pétalos con colores que varían del blanco a dos tonos distintos de rosa; y frutos encapsulados con numerosas semillas planas de color negro (1).

Las especies *Hesperaloe* tienen unos requerimientos de riego muy bajos, como se puede observar en la tabla I-1, ya que poseen el metabolismo ácido de las *Crassulacean* (CAM) como vía para realizar la fotosíntesis. Estas plantas fijan anhídrido carbónico y transpiran agua por la noche más rápidamente que durante el día, teniendo una eficiencia en el uso de agua muy alta debido a que el coeficiente de transpiración es mucho menor durante la noche. Por esto el *Hesperaloe* se podría considerar como una alternativa de cultivo en aquellas zonas que presentan climas áridos, donde se hace imposible el cultivo de otras especies (2-4).

De todas las especies que forman el género *Hesperaloe* la más prometedora para su uso en la obtención de pastas celulósicas, papel y cartón es el *Hesperaloe funifera* (Figura I-5), cuyo nombre común en español es samandoque; posee una morfología inusual en sus fibras, en las que se han identificado células largas (3,3-3,5 mm) y delgadas (15-17 μm), proporcionando unas características peculiares al papel obtenido, presentando unos índices de tracción, estallido y desgarró muy altos, haciendo esta especie muy recomendable para la fabricación de papeles especiales.

Tabla I-1. Agua aplicada, producción de biomasa y uso eficiente del agua (WUE) para el *Hesperaloe funifera*, desde la plantación hasta la primera cosecha a los 5 años, para dos densidades de producción distinta: MD=densidad media (13000 plantas/hectárea); HD=alta densidad (27000) plantas/hectárea).

Año	Agua aplicada (cm)		Producción de Biomasa (Mg peso seco ha ⁻¹ año ⁻¹)		WUE (Mg peso seco cm ⁻¹)	
	MD	HD	MD	MD	MD	HD
1	30	42	0,3	0,3	<,01	<,01
2	37	46	4,9	4,9	0,13	0,21
3	46	74	9,2	9,2	0,20	0,17
4	69	114	11,7	11,7	0,17	0,13
5	41	83	18,3	18,3	0,44	0,29
Media	44,6	71,8	8,8	8,8	0,20	0,17



Figura I-5. *Hesperaloe funifera*

En la tabla I-2 se muestra una comparación de las dimensiones que presenta las fibras de *Hesperaloe funifera* con las fibras de otras especies (3, 6).

Tabla I-2. Dimensiones de las fibras de diversas materias primas para la fabricación de pasta de papel.

Fibras	Longitud media (mm)	Diámetro medio (μm)	Relación L/D
Abacá	6,00	20	300:1
<i>Hesperaloe funifera</i>	3,20	15	215:1
Sisal	3,03	17	180:1
Algodón	3,50	21	165:1
Kenaf	2,74	20	135:1
Paja de trigo	1,48	13	110:1
Coníferas	3,00	30	100:1
Yute	2,00	20	100:1
Maderas frondosas	1,25	25	50:1

En su primer año de crecimiento el *Hesperaloe funifera* lo hace muy lentamente, mientras que en el segundo y tercer año el crecimiento es más rápido llegando incluso, en la segunda mitad del tercer año, a alcanzar una velocidad de crecimiento de 10 gramos de peso seco por planta y día. Durante este año la mitad de las plantas florecen y esto es muy importante ya que a la par que se produce el florecimiento se desarrollan las rosetas laterales y se produce el crecimiento de la planta. Estas rosetas presentan un mayor desarrollo durante el cuarto y quinto año de crecimiento, alcanzando una velocidad de crecimiento de 40 gramos por planta y día.

La primera cosecha útil para la producción de pasta de papel para esta especie se obtiene al quinto año de su plantación, obteniéndose sucesivas cosechas cada tres años (Figura I-6). Para una densidad de plantación alta (27.000 plantas por hectárea) se consigue un peso fresco de biomasa de 200 toneladas por cosecha y hectárea, lo que supone unas 20 toneladas de biomasa seca por hectárea y año después de la cosecha inicial (Figura I-7) (3-5).

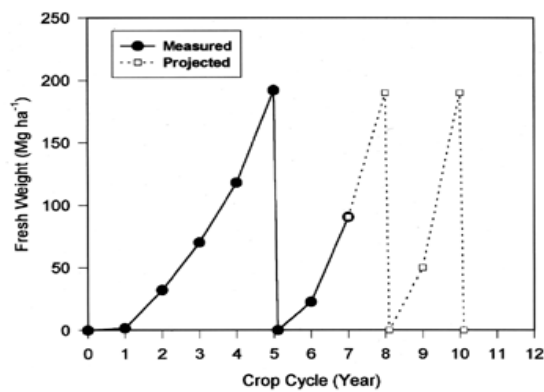


Figura I-6. Ciclo del cultivo para *Hesperaloe funifera*

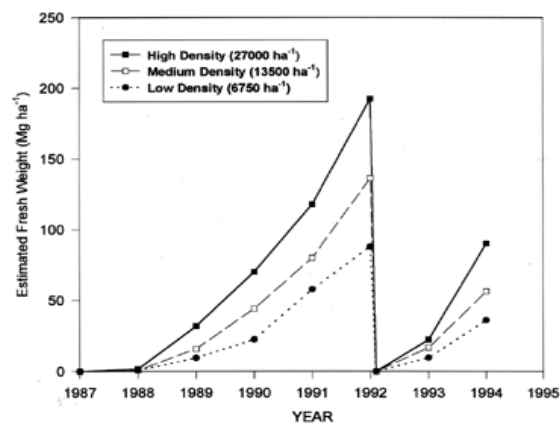


Figura I-7. Producción de biomasa de *Hesperaloe funifera*.

Estudios realizados sobre esta especie demuestran que un control de la floración, mediante la eliminación del tallo de la flor, provoca un incremento en la producción de biomasa; esto

es debido a que los carbohidratos consumidos en el desarrollo del tallo de la flor son destinados al crecimiento de la planta, provocando el desarrollo de nuevas hojas, ya que el tallo de flor es eliminado con anterioridad (7).

El *Hesperaloe* no ha sido muy estudiado en la obtención de pastas celulósicas, encontrándose en la bibliografía muy pocos artículos relacionados con este trabajo. Ha sido pasteado mediante diversos métodos (sosa-antraquinona, Kraft, sulfito alcalino-antraquinona).

El primer trabajo encontrado es el publicado por Wong y McLaughlin, en el que las hojas de *Hesperaloe* se tratan mediante un proceso “al sulfito”, utilizando hidróxido potásico (10%), sulfito potásico (90%) y antraquinona (1%) como catalizador, a una temperatura de 175°C durante 240 minutos, obteniéndose un rango de rendimiento de pasta entre 42 y 48%, un número Kappa comprendido entre 6 y 8 y un grado de blancura entre 72 y 78%, así como unas propiedades físicas de las hojas de papel obtenidas inusualmente elevadas. Esta pasta fue refinada mediante refinador PFI obteniéndose una mejora en las distintas propiedades del papel, como se muestra en la tabla I-3 (8).

Posteriormente, los mismos autores obtuvieron pasta celulósica de *Hesperaloe* mediante un proceso al sulfito alcalino (10-15% K_2O y 85-90% K_2SO_3) realizando posteriormente un proceso de blanqueo utilizando como único reactivo de blanqueo el peróxido de hidrógeno, durante 30 minutos y una consistencia del 3%; el proceso de refinado se practicó a distintos números de revoluciones en un refinador PFI (3).

Por último Fairbank y Detrick publicaron un trabajo en el año 2000 en el que realizaron pasteados del *Hesperaloe funifera* mediante el proceso a la sosa-antraquinona (20% de sosa, 155°C de temperatura, durante 40 minutos y un 0,1% de antraquinona), y con un proceso al sulfito alcalino utilizando distintas cantidades de sosa y sulfito sódico, a 155°C de temperatura durante 40 minutos.

Como conclusión obtuvieron que, debido a las inusuales dimensiones de sus fibras, las pastas celulósicas obtenidas a partir del *Hesperaloe funifera* resultaron mejores que las pastas Kraft obtenidas a partir de coníferas para ser utilizadas como fibras de refuerzo en la obtención de papeles especiales (9).

Tabla 1-3. Propiedades físicas de pasta de *Hesperaloe funifera* dependiendo del número de revoluciones utilizadas en el refinado.

PFI revoluciones	0	1000	2000	3000	4000
Freeness, CSF	392	305	235	170	147
Densidad, kg/m ³	543	588	592	606	625
Índice de desgarró, mNm ² /g	20,0	17,0	16,5	17,7	14,3
Índice de estallido, kPam ² /g	11,0	13,3	12,0	13,0	12,9
Longitud ruptura, km	11,8	12,4	12,0	12,1	12,3
MTI Fold	2001	1961	2100	2177	2097
Porosidad, s/100 cm ³	7	17	20	45	59
Blancura, 457 nm	77.2				
Opacidad, %	87,1	85,2	83,9	82,8	81,5

BIBLIOGRAFÍA

- Guillot Ortiz, D. y Van der Meer, P. (2006). El género *Hesperaloe engelmannii* cultivado en la Península Ibérica e Islas Baleares. *Botanica Complutensis*, 30, 137-145.
- John M. Nelson, Steve P. McLaughlin. (2007). *Hesperaloe* water requirement and management for biomass production. *Industrial Crops and Products*, 17, 93-101.
- Steve P. McLaughlin. (1996). Domestication of *Hesperaloe*: Progress, problems, and prospects. P. 395-402. In: J. Janick (ed.), *Progress in new crops*. ASHS Press, Arlington, VA.
- Wong, A., McLaughlin, S. (2000). Alkaline sulphite pulping of *Hesperaloe*, an arid-zone native fibre plant from northern Mexico. *Proc. Tappi Pulping Conference*, Boston, MA, November.
- McLaughlin, S.P. (1993). Development of *Hesperaloe* species (Agavaceae) as new fiber crops. In: J. Janick and J.E. Simon (eds.), *New Crops*. Wiley, New York.
- McLaughlin, S.P. (2000). Properties of paper made from fibers of *Hesperaloe funifera* (Agavaceae). *Economic Botany*, 54(2), 192-196.

7. McLaughlin, S.P. (2003). Removing flower stalks increases leaf biomass production in *Hesperaloe funifera* (*Agavaceae*). *Journal of Arid Environment*, 55, 143-149.
8. Wong, A. and McLaughlin, S.P. (1999). Papermaking pulp from *Hesperaloe* species, an arid-zone native plant from northern Mexico. Proc. 4th. Biomass Conference of the Americas, Oakland, California, USA, September
9. Fairbank, M., Detrick, R. (2000). *Hesperaloe funifera* - a reinforcement fiber for mechanical paper grades. 2000 Tappi Journal Peer Reviewed Paper.

I-5. OBJETIVOS

El objetivo general del presente proyecto es caracterizar química y morfológicamente la especie *Hesperaloe funifera*, realizar procesos de autohidrólisis para obtener una fracción líquida rica en hemicelulosas y otra sólida rica en celulosa y lignina, obtener pastas celulósicas al tratar la fracción sólida anterior, así como la materia prima cruda con reactivos y disolventes adecuados, y separar y analizar las lejjas de cocción que se obtienen con la idea de evaluar su potencial aplicación para la obtención de gases combustibles y síntesis.

De manera más concreta en este trabajo se abordará:

- 1) La caracterización físico-química del *Hesperaloe funifera*, determinando las solubilidades en agua y en sosa al 1% y los contenidos en extraíbles con etanol-benceno, cenizas, holocelulosa, α -celulosa y lignina, así como la determinación de las longitudes de fibra mediante un análisis biométrico. Se hará una comparación de los métodos utilizados en la caracterización química de la materia prima: análisis químico convencional, análisis mediante cromatografía y análisis termogravimétrico.
- 2) El estudio de la influencia de las variables del tratamiento hidrotérmico isotermo y catalizado del *Hesperaloe* (temperatura, tiempo, relación líquido/sólido y concentración de ácido), sobre la composición de las fracciones sólida y líquida resultantes, con el fin de encontrar las condiciones óptimas de extracción de oligosacáridos y para un fraccionamiento posterior de la fracción sólida resultante.
- 3) Caracterización de las fracciones líquida y sólida obtenida en los procesos hidrotérmicos. Se determinan el contenido en sólidos y la distribución de compuestos en la fracción líquida. La fracción sólida se somete a análisis para determinar el contenido en lignina, así como, al igual que en la fracción líquida, el contenido de glucosa, xilosa, arabinosa y xilosa, ácidos orgánicos (como el acético) y compuestos de degradación de los azúcares (furfural y hidroximetilfurfural) y oligómeros.
- 4) El estudio de la obtención de pastas celulósicas a partir de la materia prima sin tratar, con diferentes reactivos y disolventes orgánicos (sosa, sosa con antraquinona, etanolamina, etilenglicol, dietanolamina y dietilenglicol), bajo unas condiciones determinadas de temperatura, tiempo, concentración de reactivo y relación líquido/sólido, con el fin de

encontrar la pasta de mayor calidad; determinando para ello las características químicas y propiedades físicas de las pastas crudas y de sus hojas de papel.

- 5) Estudio de las pastas de *Hesperaloe funifera* mediante análisis termogravimétrico (ATG), con el fin de contribuir a consolidar esta técnica como un importante y eficiente método analítico de las pastas. Se considerarán modelos de pirolisis y autocatalítico para la descripción de los procesos de degradación de los diferentes componentes de las pastas.
- 6) El estudio de la influencia de las variables de operación en la obtención de pastas celulósicas a partir de la materia prima original, con el reactivo químico más adecuado (temperatura, tiempo y concentración de reactivo) sobre las características de las pastas crudas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina) y de las hojas de papel obtenidas con ellas (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarró y grado de blancura), con el fin de encontrar las condiciones de operación óptimas.
- 7) El estudio de la influencia de las variables de operación en la obtención de pastas celulósicas a partir de la materia prima original, con el disolvente orgánico más adecuado (temperatura, tiempo y concentración de disolvente orgánico) sobre las características de las pastas crudas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina) y de las hojas de papel obtenidas con ellas (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarró y grado de blancura), con el fin de encontrar las condiciones de operación óptimas.
- 8) Análisis y separación de fracciones de las lejías de cocción obtenidas en los procesos de pasteado con el objetivo de evaluar la aplicación de la fracción sólida residual para la obtención de gases de combustión y de síntesis química.

Las innovaciones que este trabajo presenta se relacionan en los siguientes puntos:

- 1) La utilización como materia prima, para los procesos de hidrólisis y pasteado, del *Hesperaloe funifera*, especie no maderera y alternativa a las convencionales utilizadas en la fabricación de pastas para papel, contribuyendo a suplir la falta de materias primas madereras que se está produciendo en la actualidad.
- 2) Fraccionamiento hidrotérmico del *Hesperaloe* y posterior caracterización de la fracción líquida y sólida.

- 3) Estudio del uso de diferentes reactivos y disolventes orgánicos para el proceso de pasteado, incluyendo el de “a la sosa” y los organosolv, menos lesivos para el medio ambiente que los clásicos, que utilizan azufre.
- 4) Análisis, separación y valoración de las lejías obtenidas en los procesos de pasteado, ricas en ligninas, que actualmente son utilizadas principalmente como fuente de energía en procesos de combustión.

Parte experimental

II. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los métodos utilizados en la caracterización de las materias primas, fracciones procedentes de los tratamientos hidrotérmicos de dichas materias primas, pastas celulósicas obtenidas, hojas de papel fabricadas a partir de las mismas, y lejías de los procesos de pasteado.

Se detallan las instalaciones utilizadas en los tratamientos hidrotérmicos a que se somete el *Hesperaloe funifera*, en la obtención de pastas y en la formación de hojas de papel, así como diversos aparatos utilizados para los análisis de los diferentes materiales y el acondicionamiento de pastas y de las hojas de papel obtenidas.

Se describen los procedimientos utilizados en los tratamientos hidrotérmicos y en la cocción o pasteado de materias primas, así como en la formación de hojas de papel.

También se detallan los métodos de análisis de las fracciones sólida y líquida del tratamiento hidrotérmico. Igualmente se describe la separación de la fracción sólida de las lejías de pasteado mediante acidificación de las mismas, así como la aplicación de procesos de pirolisis y gasificación de dicha fracción sólida y el análisis de los gases producidos.

Finalmente se describe el diseño experimental utilizado en algunos estudios, así como los modelos utilizados para relacionar las variables dependientes con las independientes.

II-1. MÉTODOS DE ANÁLISIS

En la industria celulósica el análisis químico está ligado íntimamente al proceso general de fabricación. La más importante función de los análisis químicos es la de valorar la composición de las materias primas y de las pastas obtenidas.

Los componentes a determinar pueden clasificarse en dos grupos: los constituyentes fundamentales como celulosa, hemicelulosa y lignina, y los minoritarios, como resinas, grasas, ceras, taninos, colorantes, azúcares, sales minerales, etc. (1).

Normalmente los resultados obtenidos no son datos absolutos para una determinada especie de vegetal, pues en ella puede variar mucho su composición, debido al área geográfica, época

del año, edad del vegetal, parte del mismo, clima, almacenamiento, etc. Aún así, los resultados de los análisis tienen mucha importancia para la comparación de materiales o para cuando se desean utilizar materias primas de una zona determinada.

Para poder establecer las comparaciones correctamente es necesario indicar las normas o procedimientos utilizados, ya que los resultados pueden variar según el método empleado.

II-1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

En lo que sigue se describen los métodos de preparación de la muestra y determinación de la humedad, cenizas, solubilidad en agua, extraíbles con etanol-benceno, lignina, holocelulosa y α -celulosa de la materia prima.

II-1.1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS (Norma TAPPI T 257 (2))

Consiste en obtener unas condiciones de tamaño y secado adecuadas, de forma que la muestra sea homogénea.

Tras un secado previo, a temperatura ambiente, la materia prima se somete a una molienda en frío, para evitar alteraciones en los componentes del material. El producto molido se tamiza, eligiendo la fracción comprendida entre 0,25 y 0,40 mm (números 60 y 40 de la serie Tyler). Las partículas mayores de 0,4 mm no son debidamente atacadas por los reactivos y las menores de 0,25 mm pueden ocasionar problemas en la filtración. La fracción adecuada de muestra se deja secar a temperatura ambiente.

II-1.1.2. HUMEDAD (Norma TAPPI T 257 (2))

Esta determinación es necesaria para poder referir los resultados de los análisis posteriores a muestra seca.

El modo de operar consiste en pesar 2 g aproximadamente de muestra en un pesasustancias e introducirlos en una estufa a 105 ± 3 °C durante 24 horas, hasta pesada constante. Generalmente la pérdida de volátiles no es apreciable. En el caso de materias primas con gran cantidad de resinas se ha de reducir la temperatura y secar en estufa de vacío.

II-1.1.3. CENIZAS (Norma TAPPI T 211 (2))

El conocimiento del contenido de cenizas es importante cuando la suma de los restantes datos analíticos difiere mucho de 100 y por su repercusión en el proceso de recuperación de lejías o en el de combustión como fuente de calor.

En un crisol se pesan 2 g aproximadamente de muestra y se llevan a una mufla a 575 ± 25 °C durante 3 horas, hasta pesada constante. Para evitar los humos se empieza a calentar desde la temperatura ambiente, manteniendo la mufla abierta hasta los 300 °C. Temperaturas demasiado bajas dejan residuos carbonosos y demasiado altas provocan volatilización de parte de los componentes.

II-1.1.4. SOLUBILIDAD EN AGUA CALIENTE (Norma TAPPI T 257 (2))

El agua caliente solubiliza o aumenta la solubilidad de sales minerales, almidón, proteínas, gomas, taninos, etc. y provoca una hidrólisis de polisacáridos a azúcares.

En el caso de materiales como la paja de cereales facilita el blanqueo posterior de la pasta, al eliminar ciertos materiales; ello economiza el proceso.

Para determinar la solubilidad en agua caliente se pesan 2 g aproximadamente de muestra en un vaso de precipitado añadiendo 100 mL de agua. En baño maría de glicerina se calienta a 100 °C durante 3 horas, tapando con vidrio de reloj y agitando esporádicamente. Se filtra con placa del número 2 tarada y se lava con agua caliente, secándose en estufa a 100-105 °C durante 24 horas y se pesa. El resultado se expresa en % sobre base seca.

II-1.1.5. SOLUBILIDAD EN SOSA (Norma TAPPI T 212 (2))

El porcentaje de solubilidad en sosa al 1% de la muestra es inversamente proporcional a su rendimiento. En un vaso de precipitado se pesan 2 g aproximadamente de muestra y se añaden 100 mL de sosa al 1%; se tapa con un vidrio de reloj y se calienta en baño maría durante una hora, con agitación esporádica. Se filtra en una placa del número 1 ó 2, lavándose con 50 mL de ácido acético 2 N y con agua caliente. Después se seca durante 24 h en estufa a 100–105 °C y se pesa. El resultado se expresa en % sobre base seca.

II-1.1.6. EXTRAÍBLES CON ETANOL-BENCENO (Norma TAPPI T 204 (2))

La extracción de determinadas sustancias no solubles en agua, como resinas, ceras, grasas, aceites, clorofilas, gomas, etc. es necesaria por varias razones. Si no se eliminan resinas, en la cocción y blanqueo pueden precipitar ocasionando manchas en el papel y cerrando las mallas metálicas. También se han de eliminar sustancias que interfieran en otros análisis.

La extracción con etanol-benceno se realiza como sigue: se toma una muestra de 20 g aproximadamente en un cartucho de papel de filtro, previamente pesado, y se introducen en un extractor Soxhlet que se acopla a un matraz erlenmeyer de boca esmerilada y a un refrigerante. Se añade etanol-benceno (1:2) hasta una sifonada y algo más de media. Se realizan extracciones hasta que no se aprecie coloración en el sifón, aunque no debe pasarse de 6 horas. Se retira el disolvente y se deja el extracto hasta que se tenga un pequeño volumen en el matraz, dejándolo un tiempo, a temperatura ambiente, para su evaporación e introduciéndolo en una estufa a 100-105 °C hasta punto de caramelo. Como el matraz estaba tarado se pesa una vez frío, obteniéndose por diferencia el contenido de extracto. Después se extiende la muestra y se deja secar a temperatura ambiente. El resultado se expresa en % sobre base seca.

II.1.1.7. LIGNINA (Norma TAPPI T 222 (2))

El contenido de lignina es importante conocerlo, pues, junto con la holocelulosa, ofrece un dato interesante en el momento de establecer el tratamiento adecuado de deslignificación en la cocción.

Se pesa 1 g aproximadamente de muestra colocándolo en un vaso de precipitado al que se añaden 15 mL de ácido sulfúrico al 72%, agitando esporádicamente durante 2 horas a 12-15 °C. Después se trasvasa el contenido del vaso a un matraz, completando el volumen hasta 600 mL con agua. Se hierve a reflujo durante 4 horas. Se filtra en una placa del número 3, previamente tarada, y se lava con agua caliente hasta pH neutro. Se seca en estufa a 100-105 °C durante 24 horas, pesándose una vez frío. Los resultados se expresan en % sobre base seca y sin extraer mediante la expresión:

$$\% = \frac{h P_1}{P_2}$$

donde h es el peso obtenido en el ensayo, P₁ el % de muestra sin extractos y P₂ el peso de la muestra seca

II-1.1.8. HOLOCELULOSA (Método de Wise et al. (3))

Se basa en que el dióxido de cloro que se desprende en los sucesivos tratamientos con clorito sódico, ataca y disuelve la lignina, permaneciendo inalterables los hidratos de carbono.

Se pesan 5 g aproximadamente de muestra y se llevan a un erlenmeyer, añadiendo 160 mL de agua. Una vez calentados en baño maría a 75-80 °C se añaden 1,5 g de clorito sódico y 10 gotas de acético glacial concentrado. Se agita periódicamente y cada hora se añade otra dosis de clorito y acético, hasta 3 tratamientos. Se continúa si no se blanquea. Después se enfría y filtra en una placa del número 2, previamente tarada, a la que se añade un poco de acetona y se lava con agua fría. Se seca en estufa a 100-105 °C durante 24 horas y se pesa. Los resultados se expresan en % sobre base seca y sin extraer. Siempre se ha de adicionar el acético antes que el clorito. Para seguir con los análisis de la celulosa (α , β y γ) es preferible no dejar secarse totalmente la muestra.

II-1.1.9. α -CELULOSA (Norma TAPPI T203 OS-61 (2))

Se pesan aproximadamente 3 g de muestra, colocándolos en un vaso de precipitado al baño maría a 20 °C. Se miden 75 mL de sosa al 17,5%, que se añaden de la siguiente forma:

- 15 mL y agitar durante 1 minuto
- 10 mL y agitar durante 45 segundos
- 10 mL y agitar durante 15 segundos

Se deja reposar durante 1 minuto, y se continúa de la siguiente manera:

- 10 mL y agitar durante 2,5 minutos
- A los 2,5 minutos añadir 10 mL
- A los 2,5 minutos añadir 10 mL
- A los 2,5 minutos añadir 10 mL y agitar 2,5 minutos

Después se cubre con un vidrio de reloj y se deja reposar 30 minutos. Se añaden 100 mL de agua y se agita rápida y vigorosamente. Se deja reposar durante 30 minutos y se filtra en placa del número 2 sobre un kitasato limpio; se lava el vaso con 25 mL de sosa al 8,3% y se filtra, durante 5 minutos. Después de lavar 5 veces con porciones de 50 mL de agua (de este filtrado se determinarán la β y α -celulosa), nuevamente se lava con 400 mL de agua sobre otro kitasato. Sin vacío, se llena la placa con ácido acético 2N y se deja 5 minutos, antes de aspirar.

Se lava con agua hasta que no dé reacción ácida. Finalmente se seca, enfría y pesa. Expresar el resultado en % sobre materia seca, previa deducción de las cantidades de lignina y cenizas. Durante todo el procedimiento debe mantenerse la disolución de sosa, el agua destilada y el ácido acético a 20 °C.

II-1.2. CARACTERIZACIÓN DE LA PASTA

En la caracterización de la pasta se sigue el mismo esquema indicado para la materia prima. Los métodos de análisis se realizan siguiendo las mismas normas indicadas en el caso de la materia prima, excepto para el caso de la determinación de lignina, que se realiza siguiendo la variante de la Norma Tappi T 13-59: se pesan 2 g aproximadamente de muestra y se llevan a un vaso de precipitado añadiendo 40 mL de ácido sulfúrico al 72%, agitándose esporádicamente durante 2 horas a 12-15 °C. Se trasvasa a un matraz de 2 L con 1500 mL de agua y se hierve a reflujo durante 4 horas. Se filtra en una placa del número 3, previamente tarada, continuando como en el caso del análisis de la materia prima.

En el caso de las pastas también se han de determinar otros parámetros de interés: rendimiento, número Kappa, viscosidad y grado de refinado.

II-1.2.1. RENDIMIENTO

Representa el porcentaje de materia prima que se transforma en pasta. Se determina pesando la materia prima y la pasta obtenida una vez seca, y dividiendo éste último peso por el de materia prima libre de humedad, multiplicando el cociente por cien.

II-1.2.2. NÚMERO KAPPA

Tiene por objeto la determinación de la aptitud al blanqueo o grado de deslignificación de las pastas.

Se define como el número de mL de disolución de permanganato potásico 0,1N consumidos por gramo de pasta seca, bajo las condiciones especificadas en la norma UNE 57-034 (4).

Se disgregan o desintegran 3-4 g de muestra en 500 mL de agua destilada. El contenido del desintegrador y el agua de lavado del mismo con 295 mL de agua se vierten en un vaso de reacción de 1,5 L. En un erlenmeyer de 250 mL se mezclan 100 mL de una disolución de permanganato potásico 0,1N y 100 mL de ácido sulfúrico 4N, que se añaden a la muestra de

ensayo desintegrada, poniendo en marcha un cronómetro. El erlenmeyer se enjuaga con 5 mL de agua destilada que se añade a la mezcla de reacción. A los 10 minutos la reacción se para con 20 mL de yoduro potásico 1N. Inmediatamente el yodo liberado se valora con tiosulfato sódico 0,1N, añadiendo disolución de almidón para detectar el punto final. La temperatura se mide a los 5 minutos de reacción.

El número Kappa viene dado por la expresión:

$$K = (a * d)[1 + 0,013 (25-t)] / m$$

donde a son los mL de permanganato potásico 0,1N consumidos por la muestra, d es un factor de corrección que depende de a (viene tabulado en la norma UNE 57-034 (4)), m es el peso de la muestra seca en gramos y t la temperatura efectiva de reacción.

II-1.2.3. VISCOSIDAD

La viscosidad intrínseca de las pastas se determina en una disolución de cuprietilendiamina, siguiendo la norma UNE 57-039 (4), con un viscosímetro de Oswald.

En un frasco de disolución de 50 mL se pesan aproximadamente 0,1 g de pasta seca. Se añaden cuatro barritas de cobre y 25 mL de agua destilada. Se tapa el frasco y se agita con un agitador Vibromatic durante 5 minutos. Se para la agitación y se añaden 25 mL de cuprietilendiamina 1N previamente filtrada, expulsando el aire remanente oprimiendo el frasco. Se cierra y se agita durante 15 minutos. Después se introduce el frasco en un baño maría a 25 °C. Cuando está ambientada la muestra se quita el tapón del frasco y la disolución se introduce en un vaso de 50 mL, succionando una porción de esta a través del viscosímetro. Se determina el tiempo de efusión a 25 °C, t. Se realiza un ensayo en blanco mediante una disolución de 25 mL de agua destilada y 25 mL de cuprietilendiamina 1N obteniendo un tiempo t_0 .

La viscosidad intrínseca, η_i , se determina dividiendo el producto ηC (encontrado en una tabla proporcionada por la norma UNE 57-039 (4), en función de la relación t/t_0) entre $C =$ (gramos secos de muestra) / (50 centímetros cúbicos).

II-1.2.4. GRADO DE REFINADO

Para el grado de refinado de las pastas se utiliza el método del desgote, cuyo principio consiste en hacer desgotar una suspensión fibrosa a través de una torta que se va formando sobre una malla metálica y medir el volumen que rebosa de un cono provisto de un agujero calibrado, que actúa a modo de viscosímetro empírico. En este trabajo se utiliza el aparato denominado Shopper-Riegler, que se describirá más adelante. El grado de refinado se mide en °SR. Se utiliza la norma UNE 57-025 (4).

II-1.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Los métodos químicos convencionales para la determinación de la composición de las materias primas y de las pastas no son muy apropiados para cuando se precisan aplicar a una gran cantidad de muestras. Además, la implantación de estos métodos clásicos causa problemas relacionados con el impacto medioambiental y con el coste y el tiempo requeridos. Hoy día, existen diferentes alternativas al análisis químico, incluyéndose la cromatografía líquida a alta presión (HPLC) (5, 6) o la espectrometría de infrarrojo cercano (NIRS) (7-9).

Por otra parte, el análisis termogravimétrico se ha usado tradicionalmente para obtener parámetros cinéticos, así como asegurar un adecuado control de los procesos de pirolisis y combustión de materiales lignocelulósicos (10, 11). Usando pequeñas cantidades de muestras y suficientemente bajas velocidades de calentamiento, la curva de pérdida de peso de las materias primas puede ser interpretada como la suma de las pérdidas parciales asociadas a los principales componentes de dichas materias primas (hemicelulosa, celulosa, lignina y extraíbles con disolventes orgánicos).

El análisis termogravimétrico ha sido ocasionalmente empleado como método de análisis. Orfao y Figueredo (12) llevaron a cabo experimentos termogravimétricos isotérmicos (a alta, media y baja temperatura) con el fin de obtener parámetros cinéticos para tres pseudocomponentes (celulosa, hemicelulosa y lignina). Muller-Hagedorn y col. (13) y Muller-Hagedorn y Bockhorn (14) proponen un modelo cinético transferible para la pirolisis de biomásas basado en la pirolisis independiente de sus principales componentes (cuatro componentes: dos hemicelulosas, lignina y celulosa, o cinco componentes: dos hemicelulosas, lignina y dos celulosas). Ghetti y col. (15) y Serapiglia y col. (16) usan el análisis

termogravimétrico en atmósfera de oxígeno para determinar los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina en materiales lignocelulósicos. En ambos trabajos, las curvas de DTG se dividían en tres zonas (245-290°C; 290-350°C; y 350-325°C), suponiendo que solamente un pseudocomponente se degrada en cada una de las zonas: hemicelulosa a baja temperatura, celulosa a media y lignina a alta.

Con el fin de obtener el porcentaje de cada componente en las muestras analizadas (materiales lignocelulósicos), es necesario tener en cuenta las pérdidas de masa producidas durante la volatilización inicial y la posterior oxidación de los residuos carbonosos, para cada componente. La suma de ambas masas es el porcentaje del componente en la muestra inicial.

II-1.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE HPLC DE LA FRACCIÓN SÓLIDA PROCEDENTE DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

Con el fin de determinar los contenidos de lignina, glucosa, xilosa, arabinosa, ácido acético, hidroximetil furfural y furfural en la fracción sólida procedente de la autohidrólisis o tratamiento hidrotérmico, se procede como sigue.

Se pesan 0,5 g de muestra sólida y en un tubo de ensayo se le añaden 5 mL de ácido sulfúrico al 72%, agitando esporádicamente durante una hora, en un baño de agua a 30 °C. A continuación se trasvasa el contenido a un frasco ISO de 250 mL y se va lavando el tubo de ensayo con agua destilada y añadiendo al frasco ISO hasta alcanzar un peso de 148,67 g. Se cierra el frasco ISO y se introduce en el autoclave durante una hora a 2 atmósferas (121 °C). Posteriormente se enfría el frasco ISO con agua hasta la temperatura ambiente. Finalmente se filtra el contenido del frasco en un crisol Gooch (tamaño de poro número 3).

La fracción sólida retenida en el crisol se introduce en una estufa a 105 °C durante 24 horas, con el fin de determinar el contenido de lignina Klason.

El filtrado se analiza mediante HPLC, para determinar los contenidos de glucosa, xilosa, arabinosa, ácido acético, hidroximetil furfural y furfural.

II-1.5. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE HPLC DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA PROCEDENTE DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

Con el fin de determinar los contenidos de glucosa, xilosa, arabinosa, ácido acético, hidroximetil furfural y furfural en la fracción líquida procedente de la autohidrólisis o tratamiento hidrotérmico, se procede como sigue.

Se pesan 10-20 g de la fracción líquida a analizar y se llevan a un frasco ISO de 100 mL. Se añade ácido sulfúrico hasta llegar a la concentración del 4% en peso y el franco ISO se introduce en un autoclave durante 20 minutos a 2 atmósferas (121 °C). Posteriormente se enfría el frasco ISO con agua hasta la temperatura ambiente y se analiza mediante HPLC.

II-2. CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE PAPEL

En lo que sigue se describen brevemente los distintos ensayos utilizados para la caracterización de las hojas de ensayo de papel.

II-2.1. PREPARACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE LAS HOJAS DE PAPEL

Las hojas de papel se fabrican como se indica más adelante, y una vez secas se acondicionan, antes de ser sometidas a los diferentes ensayos de caracterización, en una atmósfera con el 65 % de humedad relativa y 20 °C durante 4 horas. Se siguen las normas UNE 57-042 y UNE 57-066 (4).

II-2.2. GRAMAJE

Se utiliza la norma UNE 57-014-74 (4). Consiste en medir el área de una probeta de papel y su masa. Conocida, por pesada, la masa de la probeta de papel (m en g) y la superficie de la misma (A en cm^2), el gramaje viene dado en g/m^2 por la expresión:

$$G = 10.000 m/A$$

II-2.3. ÍNDICE DE TRACCIÓN, LONGITUD DE RUPTURA Y ALARGAMIENTO

La resistencia a la ruptura por tracción de un papel se define por la longitud de una tira o banda del mismo que, suspendida por uno de sus extremos, se rompe por su propio peso.

Cuando una tira de papel, fijada por un extremo, se somete a un esfuerzo de tracción por el otro, se rompe; la fuerza necesaria para ello se denomina carga de ruptura. Dado que esta carga de ruptura depende del gramaje, es más práctico utilizar el índice de ruptura o de tracción:

$$I_r = \frac{F_r}{a G}$$

donde I_r viene en N m/g, F_r es la lectura del dinamómetro en N, "a" la anchura de la probeta de papel en m y G el gramaje en g/m².

Durante el ensayo la tira de papel va sufriendo un alargamiento progresivo, que es máximo en el momento de la ruptura, denominándose entonces alargamiento a la tracción. Se representa en tanto por ciento según:

$$L_r = L_e 100/L$$

donde L_e es el alargamiento en mm y L la longitud total de la tira de papel en mm.

Se utiliza un aparato de la firma Metrotec, siguiendo las normas UNE 57-054 y UNE 57-028 (4).

II-2.4. RESISTENCIA AL ESTALLIDO

Cuando un papel se somete a una presión uniforme repartida sobre una parte circular de su superficie, de un diámetro determinado, llega un momento en que por efecto de la presión el papel estalla. La presión a que se produce este hecho es el valor del estallido del papel. Como el estallido depende del gramaje, se utiliza más frecuentemente el índice de estallido, que se define como la relación entre la presión de estallido y el gramaje.

El aparato utilizado lleva un diafragma circular elástico que, por efecto de una presión hidráulica, se va hinchando. Sobre este diafragma se coloca la hoja de papel que se sujeta rígidamente en su periferia, dejando libre la parte central, para que pueda expandirse, combándose, con el diafragma. Se bombea entonces el fluido hidráulico, a velocidad constante, expandiéndose el diafragma hasta que se rompa el papel. La resistencia al estallido del papel es el valor máximo que alcanza la presión hidráulica aplicada.

Se utiliza un aparato de la firma Metrotec siguiendo la norma UNE 57-058 (4). El índice de estallido, I_E , se calcula por la expresión:

$$I_E = E/G$$

donde E es la resistencia al estallido, en kN/m², y G el gramaje, en g/m².

II-2.5. RESISTENCIA AL DESGARRO

La resistencia al desgarro se define como la fuerza media requerida para continuar, una vez iniciado, el desgarro o rasgado de una hoja de papel.

Para efectuar este ensayo se realiza un corte inicial en la probeta de papel y se desgarran ésta a lo largo de una distancia fija, utilizando un aparato previsto de un péndulo para aplicar la fuerza de desgarro. El trabajo efectuado para desgarrar la probeta viene dado por la pérdida de energía potencial del péndulo. La escala del péndulo está calibrada de forma que indica la fuerza media ejercida (trabajo efectuado dividido por la distancia desgarrada). El papel se ajusta por medio de dos mordazas: una unida al bastidor del aparato y la otra al péndulo.

Se utiliza un aparato de firma Metrotec y se sigue la norma UNE 57-033 (4).

La resistencia al desgarro se expresa como tal o como índice de desgarro según la expresión:

$$I_d = 100 F_d / G$$

donde F_d es la resistencia de desgarro en N y G el gramaje en g/m^2 .

II-2.6. ÍNDICE DE REFLECTANCIA (GRADO DE BLANCURA UNE)

Para la medida de la blancura de las hojas de papel se utiliza un colorímetro digital modelo CR-14 de la firma Konica Minolta, calibrado sobre un blanco para el 100% de luz reflejada, utilizando un fondo blanco que refleja el 95,1%. Se utiliza la norma UNE 57-062 (4).

II-3. APARATOS E INSTALACIONES EXPERIMENTALES

Con vistas a la obtención de pastas celulósicas y hojas de ensayo de papel se han montado y puesto a punto diversas instalaciones y aparatos para el análisis de materias primas y productos, el tratamiento y acondicionamiento de la materia prima, la obtención de fracciones sólida y líquida de los tratamientos hidrotérmicos, el pasteado, manipulado y acondicionamiento de pastas, análisis termogravimétricos de las materias primas y de las pastas, así como de los gases obtenidos en los procesos de gasificación y pirolisis de fracciones sólidas separadas de las lejías de pasteado, la formación de hojas de ensayo de papel y acondicionamiento de las hojas de ensayo de papel para su posterior caracterización física.

II-3.1. HPLC

Se ha utilizado un HPLC Agilent 1200 series, con las siguientes especificaciones:

- Bomba cuaternaria.
- Desgasificador automático.
- Inyector automático.
- Compartimiento termostatzado para columnas.
- Detector diferencial de índice de refracción.
- Módulo de adquisición y tratamiento de datos ChemStation.

Las condiciones de operación utilizadas son:

- Columna de intercambio iónico Biorad Aminex HPX-87H con pre-columna.
- Temperatura de columna: 50 °C.
- Régimen de elución isocrático.
- Caudal de la fase móvil: 0.6 mL/min.
- Fase móvil: Disolución acuosa de H₂SO₄ 0.05 M.
- Volumen de inyección: 5 µL.
- Temperatura del detector: 40 °C.

Las columnas Biorad Aminex HPX-87H están especialmente indicadas para la separación de azúcares como glucosa, xilosa y arabinosa (galactosa y manosa, que pueden aparecer en menor proporción, se solapan con la xilosa), separando también otros compuestos obtenidos en los tratamientos como el ácido acético, furfural y 5-hidroximetilfurfural, lo que la hace muy indicada para este trabajo. Todas las muestras analizadas mediante HPLC se filtran a través de membranas de acetato de celulosa de 45 µm de poro.

II-3.2. MICROSCOPIO PARA MEDIDA DE LONGITUD DE FIBRA DE LAS MATERIAS PRIMAS

El estudio microscópico de la materia prima se realiza con un microscopio con visor lateral, que refleja las imágenes de las fibras sobre un papel blanco.

Para efectuar los ensayos encaminados a la medida de la longitud de fibras de las materias primas, se procede como sigue. La primera etapa consiste en la individualización de las fibras, para lo cual se toma una porción determinada de materia prima y se introduce en un tubo de

ensayo con un tercio de volumen de disolución de Schulzt (200 mL de agua, 80 mL de ácido nítrico concentrado y 4 g de clorato potásico). El conjunto se introduce en un baño maría durante el tiempo suficiente para su disgregación. Después se filtra y lava el contenido del tubo de ensayo, tomando una porción de las fibras depositadas en el filtro que se suspende en abundante agua para conseguir la máxima individualización de las fibras. Posteriormente se ponen unas gotas de esta suspensión en un portaobjetos que se adecua para su posterior estudio microscópico, que consiste en barrer toda la superficie del portaobjetos para observar todas las fibras presentes. Las fibras de longitud predominante se dibujan sobre el papel blanco indicado antes, terminando el ensayo cuando se hayan contabilizado unas cien fibras diferentes. Con el portaobjetos milimetrado del microscopio se realiza, fácilmente, la conversión de las medidas señaladas en el papel blanco a medidas reales de fibras.

II-3.3. CORTADORA DE LA MATERIA PRIMA

Se utiliza una cortadora convencional que consigue tamaños de haces de fibras de unos 1 a 5 cm de longitud.

II-3.4. SELECCIONADOR DE TAMAÑOS

Se dispone de un juego de cribas para separar la fracción exenta de finos (menores que 1 cm) y gruesos (mayores que 5 cm).

II-3.5. TERMOBALANZA

Los experimentos de análisis termogravimétrico (ATG) del *Hesperaloe funifera* se llevan a cabo en una termobalanza Metler modelo Toledo TGA/SDTA8512/LF1600 utilizando muestras de 5 mg. Se grafica la pérdida de peso de las muestras en función de la temperatura de calentamiento, así como la pendiente de la curva de pérdida de peso con la temperatura en función de la temperatura de calentamiento.

II-3.6. REACTOR DE PIROLISIS Y GASIFICACIÓN

Los procesos de gasificación (en atmósfera de $\text{He}/\text{O}_2 = 9/1$) y pirolisis (en atmósfera de He) de las fracciones sólidas separadas mediante acidificación de las lejías de pasteado se llevan a cabo en un reactor tubular horizontal, consisten en un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro, donde se introduce el material a tratar debidamente distribuido ocupando una longitud de 350-400 mm, que someta a la temperatura de 850°C. Las condiciones de operación han sido

seleccionadas entre las comúnmente usadas para otros materiales lignocelulósicos similares (17).

Los gases obtenidos en la gasificación y en la pirolisis se analizan mediante GC-TCD (Shimadzu GC-14A Gas Chromatograph) y GC-FID (Shimadzu GC-17A).

II-3.7. DIGESTOR PARA LOS TRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS Y LA OBTENCIÓN DE PASTAS

En la figura II-1 se presenta una fotografía del equipo utilizado para la obtención de pastas celulósicas. Consta de un reactor cilíndrico discontinuo de 15 litros de capacidad, envuelto por una camisa constituida por un sistema de resistencias eléctricas para la calefacción, diseñado para alcanzar hasta 15 kg/cm² de presión. El conjunto está calorifugado adecuadamente. El sistema anterior está unido, mediante un eje rotativo, a la unidad de control, donde existe un motor, para accionar la agitación del reactor, y los instrumentos de medida y control de la temperatura de calefacción. Completa el conjunto una válvula de seguridad, acoplada al reactor, y una válvula convencional de expansión.

II-3.8. DESFIBRADOR DE MATERIALES COCIDOS

El desfibrador de materiales cocidos, que también puede utilizarse para desintegrar pasta de papel antes de la formación de hojas de ensayo de papel, consiste en un recipiente cilíndrico de 30 litros de capacidad provisto de una hélice batidora que es accionada, por la parte inferior, directamente por un motor que gira a 1.400 r.p.m., y un tubo de vaciado al que se acopla una válvula de drenaje. La pared interior del recipiente está provista de cortacorrientes rectangulares especiales. Debido a la forma y conformación de la hélice agitadora y de las cortacorrientes, la desintegración de los materiales celulósicos es muy eficaz, no ocasionando daño a las fibras de celulosa y sin realizar un refinado de la pasta.



Figura II-1. Reactor para los tratamientos hidrotérmicos y pasteado de la materia prima

II-3.9. SEPARADOR DE FIBRAS E INCOCIDOS

El separador de fibras e incocidos consta de un recipiente cilíndrico de 40 centímetros de diámetro y 20 litros de capacidad, cuya base inferior es un filtro constituido por una placa metálica circular con ranuras longitudinales rectas de 0,4-1 mm de espesor, distribuidas paralelamente en dos secciones semicirculares. La parte inferior del sistema termina en una tubuladura que puede conectarse a vacío o simplemente al desagüe. El material cocido y desfibrado se vierte en la parte superior del cilindro, adicionando abundante agua y manteniendo una agitación adecuada para evitar el taponamiento del filtro. Las paletas del agitador tienen forma especial para evitar el refinado y la rotura de fibras celulósicas. Durante la operación las fibras pasan al filtrado mientras que los incocidos y otras impurezas se retienen sobre el filtro, que habrá de ser limpiado para su posterior utilización.

II-3.10. SEPARADOR DE FIBRAS Y AGUA

Las fibras procedentes del separador de fibras e incocidos, portando gran cantidad de agua, se vierten sobre el separador de fibras y agua. Este consta de un tamiz fino (luz de malla de 0,16 mm), sobre el que quedan las fibras, mientras que el agua pasa al desagüe.

II-3.11. REFINADOR-DESINTEGRADOR

Se utiliza un refinador de discos de laboratorio Sprout-Bauer. Esta unidad puede utilizarse no sólo en el refinado de cualquier tipo de fibras sino también en la preparación de la materia prima y en el desfibrado de materiales cocidos. El sistema de discos refinadores es accionado mediante un motor de 25 CV. La alimentación puede realizarse manualmente, accionando una manivela que actúa sobre un tornillo sin fin, o mediante un motor eléctrico. El equipo completo se presenta en la fotografía de la figura II-2.

II-3.12. CENTRÍFUGA PARA SECADO DE PASTAS

Se utiliza una centrífuga Willians para disminuir la humedad de las pastas. Consta de una cesta donde se alberga lateralmente una tela metálica que retendrá la pasta y deja pasar el líquido clarificado. En el interior de la cesta puede acoplarse un secador de resistencias eléctricas, para acelerar el secado de las pastas. La cesta está unida a un motor de 3450 rpm mediante un acoplamiento cónico, desmontable instantáneamente para su limpieza.



Figura II-2. Refinador Sprout-Bauer

Completa el sistema un temporizador automático, que controla la duración del secado, y un freno para disminuir el tiempo de parada. Esta centrífuga de alta velocidad ofrece el método más rápido y preciso de secado de pasta de papel hasta un contenido de humedad definido. Puede utilizarse para determinar la consistencia de las pastas para desfibradoras y para máquinas, para preparación de muestras de consistencia específica para ensayos de soltura, etc.

II-3.13. DESINTEGRADOR DE PASTAS CELULÓSICAS

Este aparato se utiliza para la preparación de pastas de papel previamente a sus ensayos o a la formación de hojas de papel. Básicamente es un mezclador de suspensión acuosa de la pasta, pero diseñado adecuadamente para no alterar el estado dimensional de las fibras celulósicas. Este aparato está sujeto rígidamente a las especificaciones indicadas en la norma UNE 57-026 (4). Consta de un vaso y un eje rotor, de dimensiones estandarizadas según la norma anterior, y un motor que hace girar el rotor adecuadamente.

II-3.13. DESINTEGRADOR DE PASTAS CELULÓSICAS

Este aparato se utiliza para la preparación de pastas de papel previamente a sus ensayos o a la formación de hojas de papel. Básicamente es un mezclador de suspensión acuosa de la pasta, pero diseñado adecuadamente para no alterar el estado dimensional de las fibras celulósicas. Este aparato está sujeto rígidamente a las especificaciones indicadas en la norma UNE 57-026 (4). Consta de un vaso y un eje rotor, de dimensiones estandarizadas según la norma anterior, y un motor que hace girar el rotor adecuadamente.

II-3.14. REFINÓMETRO SHOPPER-RIEGLER

El aparato tiene por misión medir el grado de refinado de las pastas, siguiendo la norma UNE 57-025 (4). Este aparato consta de una cámara de desgote provista de una tela metálica, un cono de cierre y un embudo dispuesto en un soporte adecuado. Todos los elementos son de material anticorrosivo. La cámara de desgote es cilíndrica con la parte inferior en forma cónica, con un ángulo de 45°. La sección cónica tiene un rebaje donde se apoya el cono de cierre. La tela metálica es de bronce fosforoso y está fijada al cilindro. El embudo tiene un cuerpo cónico superior provisto de un asiento para la cámara de desgote. A este cuerpo cónico sigue otro cilíndrico, con un respiradero en la parte superior para igualar la presión del aire. En el embudo existe una salida lateral de dimensiones estandarizadas según la norma indicada antes, y otra salida en la parte inferior, también estandarizada. El fundamento del método consiste en que un volumen conocido de suspensión de pasta en agua, desgote, a

través de la torta de pasta formada durante el ensayo sobre la tela metálica, en el embudo. El filtrado que sale por la salida lateral se recoge en una probeta especial, graduada en unidades °SR. Una descarga de un litro corresponde a 0 °SR, mientras que una descarga de cero litros corresponde a 100 °SR.

II-3.15. FORMADOR DE HOJAS

Se utiliza un formador de hojas de la firma Metrotec. Permite la elaboración de hojas de 215 mm de diámetro para efectuar estudios de composiciones fibrosas, encolado, cargas y, en general y de forma orientativa, estudios de todos los aditivos para incorporar a la mesa de papel, y además para la obtención de formetas utilizadas para la determinación de propiedades físicas del papel. Está compuesto, como muestra la fotografía de la figura II-3, por una tolva superior de metacrilato transparente, abatible para la extracción de hojas, y una tela metálica montada sobre un disco taladrado, que hace de soporte de las hojas. Completa la instalación un sistema de aspiración formando sifón y un depósito para el desagüe. Antes de efectuar los ensayos se ha de comprobar que la tolva esté bien sujeta sobre la tela metálica (para fijar o soltar se hace por medio de unas manillas que lleva la tolva en su parte inferior, haciéndolas girar en un sentido o en otro según convenga), y se cierra la válvula de desagüe hasta que el agua llegue al nivel inferior de la tela metálica. Para formar la hoja se abrirá de golpe la válvula de desagüe efectuando así un perfecto sifón de vacío. El nivel adecuado de vacío del sifón (velocidad de formación de la hoja) se obtendrá abriendo o cerrando la válvula de regulación de la aspiración. La apertura de dicha válvula se puede situar, aparte de cualquier posición intermedia, en cuatro posiciones fijas diferentes por medio de un pasador roscado.

II-3.16. PRENSA PARA HOJAS

Se utiliza una prensa modelo PR.03 -402, con el fin de reducir la humedad de las hojas de ensayo de papel fabricadas en el formador de hojas de ensayo. Las hojas de papel se prensan entre dos superficies circulares. La superficie superior es accionada manualmente, mediante una manivela, para ajustar la probeta de papel, mientras que la inferior presiona al accionar un mecanismo constituido por un cilindro lleno de aceite mineral. El sistema lleva acoplado un manómetro para medir la presión de trabajo.

II-3.17. SECADOR DE HOJAS

Para el secado definitivo de las hojas de papel de ensayo, una vez que han sido prensados, se utiliza un juego de placas y aros secadores. Las hojas de papel de ensayo, colocadas sobre las

placas, se intercalan entre dos aros, dejándolas a la temperatura ambiente hasta su secado de equilibrio completo.



Figura II-3.- Formador de hojas de papel para ensayos

II-4. PROCEDIMIENTOS

II-4.1. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

Se introduce la paja de arroz en el reactor de la figura II-1 y se le añade la cantidad de agua necesaria para conseguir la adecuada relación líquido/sólido. Después se procede al calentamiento de la mezcla hasta una temperatura fijada, durante un tiempo determinado. A continuación se descomprime el reactor y se separan las fracciones líquida y sólida, para su posterior tratamiento o análisis.

II-4.2. COCCIÓN O PASTEADO

En el reactor de la figura II-1 se introduce la materia prima molida y tamizada, añadiendo a continuación los reactivos de cocción adecuados y el agua necesarias para conseguir el hidromódulo o relación líquido/sólido deseado. A continuación de la cocción en el reactor, a la temperatura y tiempo fijados, los materiales cocidos se filtran y lavan para eliminar las lejías y, añadiendo agua, se pasan por el desfibrador húmedo. Posteriormente se separan las fibras e incocidos, lavando nuevamente la pasta en separador. A continuación se refinan-desfibran las pastas en el refinador Sprout-Bauer (figura II-2). Las pastas así obtenidas pueden utilizarse directamente para la formación de hojas o ser blanqueadas, o pueden secarse para posteriores ensayos. Para el secado de las pastas se filtran éstas en un filtro de 0,16 mm de luz de malla, se someten a un escurrido en una centrífuga y se secan a temperatura ambiente hasta una humedad aproximada del 10%.

II-4.3. FORMACIÓN DE HOJAS DE PAPEL

Para la formación de las hojas, las pastas se tratan en el desintegrador durante 30 minutos, añadiéndoles el agua necesaria para alcanzar una consistencia del 1,5%, según la norma UNE 57-026 (4).

Posteriormente la pasta desintegrada se lleva al formador de hojas (figura II-3), obteniéndose una hoja circular húmeda, que se despega de la malla del formador mediante papel de filtro. A continuación la hoja se prensa para eliminar humedad. Finalmente la hoja se lleva al secador hasta alcanzar la humedad de equilibrio correspondiente a la humedad relativa del ambiente.

II-5. DISEÑO EXPERIMENTAL

A los procesos de pasteado se han aplicado muchos tipos de modelos con el fin de obtener ecuaciones que permitan estimar la calidad de las pastas en función de las variables del proceso y encontrar las condiciones óptimas de operación. La mayor parte de los modelos estudiados consisten en modelos matemáticos basados en la cinética de la deslignificación, para predecir la extensión de ésta, pero muy pocos consideran el efecto de las variables del proceso sobre la calidad y el rendimiento de las pastas. Otro tanto puede decirse respecto a los procesos de blanqueo.

Hasta el momento, pocos investigadores han utilizado un diseño factorial que permita el

desarrollo de modelos empíricos con varias variables independientes, para examinar la composición química, rendimiento de la pasta, número Kappa y grado de polimerización de las pastas de diversos vegetales procesados mediante diversos métodos de pasteado de las materias primas o blanqueo de las pastas obtenidas (18). Estos modelos empíricos son preferibles a los teóricos, pues estos últimos son demasiado complejos cuando contienen más de dos variables independientes.

Por estas razones, en el presente trabajo se utiliza un diseño factorial de composición central para estudiar la influencia de las variables de la cocción o pasteado de las materias primas consideradas (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1), utilizando diferentes procesos de pasteado, sobre las características de las pastas y de sus hojas de papel.

El modelo ensayado experimenta con una serie de puntos (experimentos) alrededor de un punto de composición central (experimento central), y con puntos adicionales (experimentos adicionales), para la estimación de los términos cuadráticos de un modelo polinómico. Este diseño satisface los requerimientos generales de que todos los parámetros del modelo matemático pueden ser estimados sin un número excesivo de experimentos (19).

El diseño utilizado está definido por tres parámetros: número de variables, k ; constante p , que toma los valores 0 para $k < 5$ y 1 para $k > 5$; y número de puntos centrales, n_c .

Estos parámetros originan tres grupos de puntos:

- 2^{k-p} puntos que constituyen un diseño factorial.
- $2 \cdot k$ puntos axiales.
- n_c puntos centrales.

El número total de puntos (experimentos) vendrá dado por la expresión:

$$n = 2^{k-p} + 2 \cdot k + n_c \quad [1]$$

En los casos en que el parámetro p vale 1, se produce una reducción considerable del número de puntos del diseño factorial, sin que se afecte la determinación de los parámetros de primer y segundo órdenes. Ello es posible tomando la relación de definición $x_k = \prod_{j=1, k-1} x_j$ (haciendo que los valores normalizados de la k -ésima variable coincidan con el producto de los valores normalizados de las $k-1$ variables), para los puntos del diseño factorial (20).

II-6. MODELOS

El ajuste de los datos experimentales de diversos ensayos de pastado se realiza utilizando modelos polinómicos y neuroborrosos, con la idea de encontrar relaciones entre las variables respuesta o dependientes con las variables de operación o independientes.

II-6.1. MODELO POLINÓMICO

Los datos experimentales pueden ensayarse con el siguiente modelo polinómico de segundo orden:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_{ni} + \sum_{i=1}^n c_i X_{ni}^2 + \sum_{i=1; j=1}^n d_{ij} X_{ni} X_{nj} \quad (i < j) \quad [2]$$

donde:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{\max.} - X_{\min.}} \quad [3]$$

La variable respuesta o dependiente Y representa las características o propiedades de las pastas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y grado de refinado) y de las hojas de papel obtenidas (longitud de ruptura, índice de estallido, índice de desgarró y grado de blancura).

Las variables independientes X_n representan los valores normalizados de las variables del proceso de pastado (temperatura, tiempo, concentraciones de reactivos, etc.).

Los coeficientes a_0 , b_i , c_i y d_{ij} son constantes características desconocidas, que se estiman de los datos experimentales.

Las variables independientes se normalizan de -1 a +1 de acuerdo con la ecuación [3], con el fin de facilitar la comparación directa de los coeficientes y comprender mejor los efectos de las variables independientes individualmente sobre la variable respuesta. La normalización de las variables independientes también mejora la estimación de los coeficientes de regresión, reduciendo las interrelaciones entre los términos lineales y cuadráticos.

Utilizando datos experimentales para cada una de las variables dependientes de los procesos de pastado, para los distintos experimentos del diseño experimental, y procediendo con ellos

a un análisis de regresión múltiple, utilizando el programa BMDP (21), considerando todos los términos de la ecuación [2] y eliminando aquellos términos cuyos valores de F de Snedecor sean menores que cuatro, utilizando el método de stepwise (22), se encuentran ecuaciones que relacionan las distintas variables dependientes con las independientes.

II-6.2. MODELOS BASADOS EN SISTEMAS NEUROBORROSOS

La modelización borrosa, basada en la pionera idea de Zadeh (23), es una poderosa herramienta para describir el comportamiento no lineal de sistemas complejos. Desde los años 80, la teoría sobre lógica borrosa ha sido aplicada con éxito por diversos investigadores a la simulación y control de procesos de fermentación y de digestión anaeróbica (24).

Otra poderosa herramienta para modelar estos sistemas complejos son las redes neuronales, que fueron desarrolladas a partir de las analogías con las propiedades de las neuronas de los seres vivos (25). La característica más importante de las redes neuronales es su habilidad para alcanzar un mapa exacto del comportamiento no lineal a través de datos entrada-salida (variable independiente-variable dependiente) sin tener un conocimiento exacto de las relaciones funcionales entre ellos (26). Las redes neuronales han sido aplicadas con éxito en diferentes áreas de evaluación de sistemas biológicos, tales como digestiones anaeróbicas, predicción de la estabilidad de aceites vegetales oxidantes utilizando composiciones y contenidos de compuestos de aceite endógenos, predicción de la vida media de la leche, predicción de la formación de trans-isómeros y cambios en ácidos grasos insaturados durante la hidrogenación de aceite vegetal, procesos de fermentación y análisis cinéticos (27).

La conjunción de sistemas borrosos y redes neuronales combina los méritos de ambos sistemas y ofrecen una herramienta más poderosa para modelar. Se usan las redes neuronales como herramienta en sistemas borrosos.

La modelización de sistemas de dinámica no lineal cuyo ajuste es complicado requiere adoptar configuraciones complejas. Sin embargo, dada las características del sistema objeto de estudio (pasteado), se ha escogido un modelo neuroborroso de configuración simple para predecir el comportamiento de las propiedades de las pastas obtenidas y de las hojas de papel correspondientes en función de las variables de operación en la operación de pasteado.

Los distintos sistemas o procesos de ingeniería pueden representarse de forma virtual mediante la aplicación de modelos que puedan usarse para interpretar y controlar los fenómenos que se producen en dichos sistemas (28).

La lógica borrosa puede usarse para obtener modelos de sistemas que presenten un comportamiento complejo, no lineales.

Un conjunto borroso es aquél en el que la transición entre la pertenencia y la no pertenencia a un determinado atributo es gradual y no abrupta. Como ejemplo puede tomarse la estatura de una persona: la lógica convencional establecería una altura límite en la que desde dicha altura hacia arriba el sujeto sería alto y en caso contrario bajo; sin embargo, la lógica borrosa establece que existe una región intermedia entre ser alto o bajo, dándole a cada altura entre esa región intermedia una función de pertenencia (o grado de afinidad) con respecto al atributo que se está considerando. Se podría ilustrar este ejemplo mediante la figura II-4.

La modelización borrosa consiste en la aplicación de un conjunto de teorías borrosas para la representación de las principales características de un sistema.

Los principios de estas teorías son:

- Consideración de “variables lingüísticas”, que sustituyen a las variables numéricas.
- Existencia de relaciones simples entre las variables, mediante “declaraciones condicionales borrosas o reglas borrosas”.
- Existencia de relaciones complejas entre las variables, mediante “algoritmos borrosos”.

Una variable lingüística es aquella cuyos valores son frases o palabras (que toman variables borrosas como sus valores). Por ejemplo, si se considera la altura como una variable lingüística, podría haber diferentes términos para describirla: alto, bajo, medio etc. (sustituyendo a un valor numérico de altura).

Las “declaraciones condicionales borrosas” son las relaciones entre las variables lingüísticas, y constituyen la producción de reglas. La estructura de estas reglas es: SI...ENTONCES... En nuestro caso sería, por ejemplo: si la temperatura (T) es baja, el tiempo (t) bajo y la concentración (C), ENTONCES el sistema se comportaría linealmente respecto a estas variables (si se considera un modelo lineal). Se podrían hacer 8 combinaciones (reglas borrosas o localizadores) con los distintos valores altos-bajos de las cuatro variables:

- 1) 1-1-1: T baja, t bajo y C baja
- 2) 1-1-2: T baja, t bajo y C alta
- 3) 1-2-1: T baja, t alto y C baja
- 4) 2-1-1: T alta, t bajo y C baja
- 5) 2-2-1: T alta, t alto
- 6) 2-1-2: T alta, t bajo y C alta
- 7) 1-2-2 T baja, t alto y C alta
- 8) 2-2-2: T alta, t alto y C alta

La función matemática que representa un modelo borroso tiene la siguiente forma:

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m y^l \cdot [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^m [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)]}$$

donde:

y_e es el valor estimado de la propiedad que se quiere modelar

m el número de reglas borrosas

n el número de variables independientes

y^l el consecuente de una regla borrosa

$\mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)$ la función de pertenencia de las variables de entrada dentro de su universo de discurso.

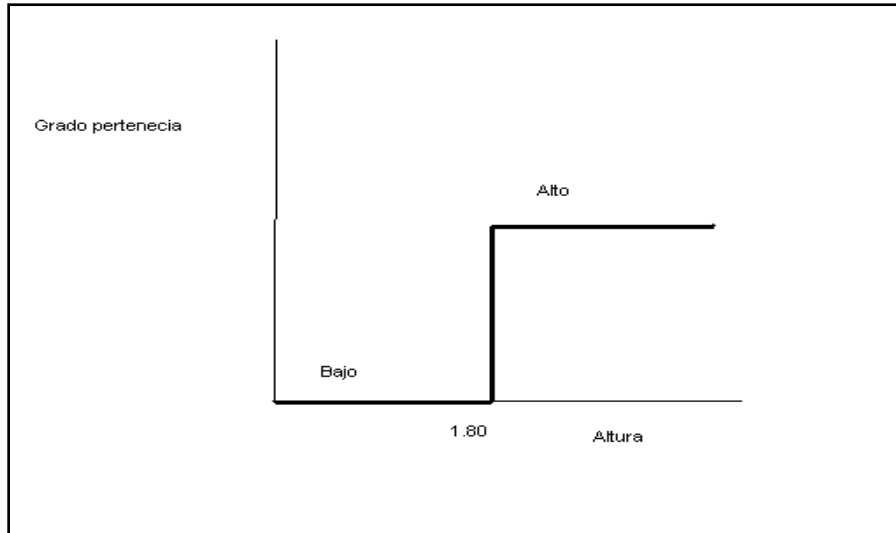
Se podría considerar que el núcleo de un sistema borroso lo constituyen una base de reglas borrosas R formada por un conjunto de reglas:

$$R = \{R_1, R_2, R_3, \dots, R_m\},$$

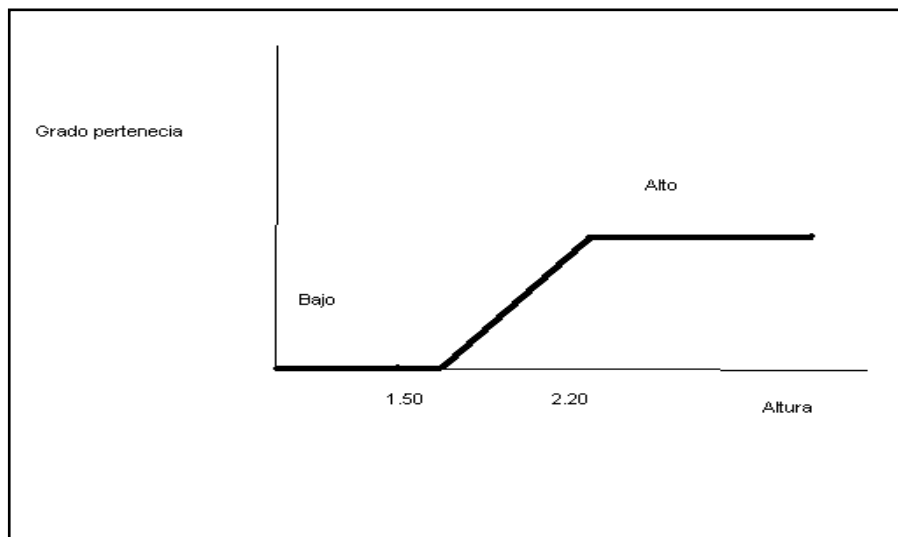
donde cada una de estas reglas tiene la forma:

R_i : si x_1 es F_1^l , x_2 es F_2^l y x_n es F_n^l entonces y es G^l .

donde F_i^l y G^l representan los términos lingüísticos de entrada y salida.



Concepto clásico:



Conjunto borroso:

Figura II-4. Transición entre la pertenencia y la no pertenencia a un determinado atributo, según la lógica convencional y la lógica neuroborrosa.

Como se comentó anteriormente, la función de pertenencia es un valor indicativo del grado de afinidad de un valor a cierto grupo (de un atributo). Dentro de una variable se puede definir el número de grupos que se quiera, de forma que a mayor número de grupos más definido estará el sistema pero más complicado de interpretar será.

Como grupo se entiende al conjunto de valores de una variable que pueden catalogarse de igual forma.

De entre las diversas funciones de pertenencia para ser introducidas en el estimador del modelo borroso, se puede considerar la lineal, con la fórmula general:

- Para valor bajo de la variable x_i : $x_{i1} = 1 - (1/(x_{m\acute{a}x} - x_{m\acute{i}n}))(x - x_{m\acute{i}n})$
- Para valor alto de la variable x_i : $x_{i2} = (1/(x_{m\acute{a}x} - x_{m\acute{i}n}))(x - x_{m\acute{i}n})$

donde x es el valor absoluto de la variable considerada, $x_{m\acute{a}x}$ el valor máximo o alto de la variable y $x_{m\acute{i}n}$ el valor mínimo o bajo de la misma, e i las distintas variables.

El consecuente de las reglas borrosas aporta la influencia de la variable de salida sobre el sistema de inferencia borroso. El consecuente es un polinomio dependiente de las variables de entrada x_i , y puede ser cualquier función no lineal, más o menos simple. En nuestro caso se considera el consecuente más simple, el singleton, que constituye un parámetro constante.

De esta forma, el modelo neuroborroso queda representado por:

$$Y_e = \frac{a_1R_1 + a_2R_2 + \dots + a_7R_7 + a_8R_8}{R_1 + R_2 + \dots + R_7 + R_8}$$

donde, si las variables independientes son la temperatura (T), el tiempo (t) y la concentración de reactivo:

- $R_1 = T_1t_1C_1$
- $R_2 = T_1t_1C_2$
- $R_3 = T_1t_2C_1$
- $R_4 = T_1t_2C_2$
- $R_5 = T_2t_1C_1$
- $R_6 = T_2t_1C_2$
- $R_7 = T_2t_2C_1$
- $R_8 = T_2t_2C_2$

siendo :

$$T_1 = 1 - \frac{1}{(T_{\max} - T_{\min})} \cdot (T - T_{\min})$$

$$T_2 = \frac{1}{(T_{\max} - T_{\min})} \cdot (T - T_{\min})$$

$$t_1 = 1 - \frac{1}{(t_{\max} - t_{\min})} \cdot (t - t_{\min})$$

$$t_2 = \frac{1}{(t_{\max} - t_{\min})} \cdot (t - t_{\min})$$

$$c_1 = 1 - \frac{1}{(c_{\max} - c_{\min})} \cdot (c - c_{\min})$$

$$c_2 = \frac{1}{(c_{\max} - c_{\min})} \cdot (c - c_{\min})$$

y a_1, a_2, \dots y a_8 son los parámetros constantes correspondientes al consecuente aplicado.

En las funciones de pertenencia se observa que éstas valen 1 para valores altos, y 0 para valores bajos.

A veces pueden considerarse otras funciones de pertenencia más complejas con la finalidad de conseguir modelos más precisos y con mayores valores de los coeficientes de regresión (R^2). En nuestro caso de tres variables independientes, puede introducirse en una de ellas un nivel más, de forma que en ésta habría entonces tres niveles (bajo, medio y alto), en lugar de los dos niveles para las otras dos variables (alto y bajo). De esta manera se tendrán entonces 12 reglas borrosas: combinaciones de los tres niveles de la variable independiente para la que se han elegido, con los otros dos niveles de las otras dos variables independientes.

Si cuando se utilizan tres niveles para una determinada variable independiente se utiliza una función de pertenencia de tipo gaussiana:

$$x_i = \exp \left(-0,5 \left(\frac{x - x_C}{L} \right)^2 \right)$$

donde x es el valor absoluto de la variable considerada, x_C el valor central de variable y L el ancho de la distribución gaussiana de la variable en cuestión, la ecuación matemática del modelo borroso tiene 12 términos en el numerador (en lugar de 8), donde, si la T es la variable con tres niveles, las reglas borrosas serían:

$$\begin{aligned}
 R_1 &= T_1 t_1 C_1 \\
 R_2 &= T_1 t_1 C_3 \\
 R_3 &= T_1 t_3 C_1 \\
 R_4 &= T_1 t_3 C_3 \\
 R_5 &= T_2 t_1 C_1 \\
 R_6 &= T_2 t_1 C_3 \\
 R_7 &= T_2 t_3 C_1 \\
 R_8 &= T_2 t_3 C_3 \\
 R_9 &= T_3 t_1 C_1 \\
 R_{10} &= T_3 t_1 C_3 \\
 R_{11} &= T_3 t_3 C_1 \\
 R_{12} &= T_3 t_3 C_3
 \end{aligned}$$

donde 1 es el nivel bajo, 2 el medio y 3 el alto, y :

$$T_1 = \exp \left(-0,5 \left(\frac{T - T_{\min}}{L} \right)^2 \right) \quad T_2 = \exp \left(-0,5 \left(\frac{T - T_{\text{media}}}{L} \right)^2 \right) \quad T_3 = \exp \left(-0,5 \left(\frac{T - T_{\max}}{L} \right)^2 \right)$$

$$t_1 = 1 - \frac{1}{(t_{\max} - t_{\min})} (t - t_{\min})$$

$$t_2 = \frac{1}{(t_{\max} - t_{\min})} (t - t_{\min})$$

$$C_1 = 1 - \frac{1}{(C_{\max} - C_{\min})} (C - C_{\min})$$

$$C_2 = \frac{1}{(C_{\max} - C_{\min})} (C - C_{\min})$$

Para la estimación de los parámetros o valores constantes de la ecuación se utiliza la herramienta informática ANFIS Edit (adaptative neural fuzzy inference system). Una red equivalente de un sistema borroso puede representarse de la forma que se presenta en la figura II-5.

En el esquema anterior se observa que existen x_n variables de entrada, de forma que se le asignan M funciones de pertenencia a cada variable; dichas funciones de pertenencia se combinan entre ellas M veces dando lugar al número de reglas borrosas del modelo; a cada regla se le aplica el consecuente que se elija o desborrosificador para que integrando todos ellos se tenga la modelización del sistema.

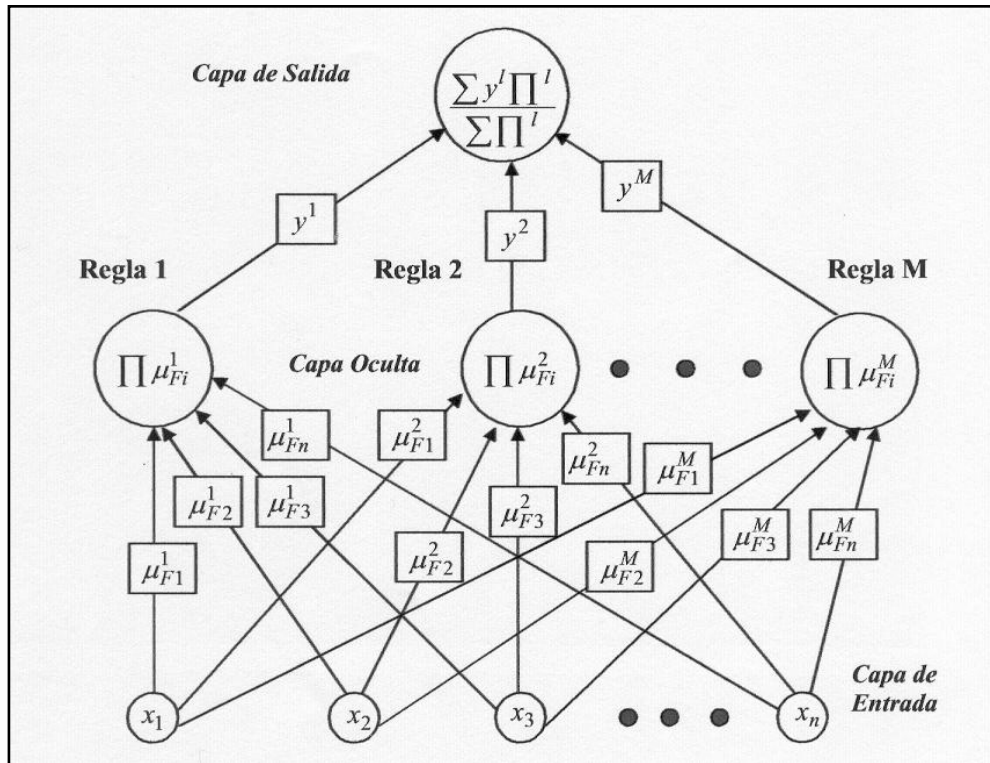


Figura II-5. Estructura de un sistema neuroborroso.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alonso, L. (1976). Análisis químico de diferentes especies forestales. I.N.I.A. Ministerio de Agricultura. Madrid.
2. TAPPI Standards. TAPPI Test Methods. Atlanta. (1997).
3. Wise, L.E., Marphy, M. y D'Adieco, A. (1946). Analysis of cellulose. Paper Trade Journal, 122, 2, 35-43.
4. Normas UNE. Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo. Madrid. (1990).
5. Parajo, J.C., Alonso, J.L., Santos, V. (1995). Kinetics of catalyzed organosolv processing of pine wood. Industrial and Engineering Chemistry Research, 34, 4333-4342.
6. Garrote, G., Dominguez, H., Parajo, J.C. (1999). Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 1101-1109.
7. Bruno-Soares, A.M., Murray, I., Paterson, R.M., Abreu, J.M.. (1998). Use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the prediction of the chemical composition and nutritional attributes of green crop cereals. Anim. Feed Sci. Technol. 75, 15-25.

8. Kays, S.E., Barton, F.E. (2002). Near-infrared analysis of soluble and insoluble fiber fractions of cereal food products. *J.Agric.Food Chem.* 50, 3024-3029.
9. Kelley, S., Rowell, R., Davis, M., Jurich, Ch., Ibach, R., (2004). Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. *Biomass and Bioenergy*, 27(1), 77-88.
10. 10.Varhegyi, G., Antal, M.J., Jakab, E., Szabo, P. (1996). Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 42, 73-87.
11. Conesa, J.A., Marcilla, A., Caballero, J.A., Font, R., (2001). Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 8-59, 617-633.
12. Orfao, J.J., Figueiredo, J.L. (2001). A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta* 380, 67-78.
13. Muller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L., Muller, U. (2003). A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, 231-249.
14. Muller-Hagedorn, M., Bockhorn, H. (2007). Pyrolytic behavior of different biomass (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 136-146.
15. 15.Ghetti, P., Ricca, L., Angelini, L. (1996). Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 75 (5), 565-573.
16. Serapiglia, M., Cameron, K., Stipanovic, A., Smart, L. (2008). High-resolution thermogravimetric analysis for rapid characterization of biomass composition and selection of shrub willow varieties. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 145, 3-11.
17. Conesa, J.A., Font, R., Fullana, A., Martín-Gullón, I., Aracil, I., Gálvez, A., Moltó, J., Gómez-Rico, M.F. (2009). Comparison between the pollutant emission in the pyrolysis and combustion of different wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84, 95-112.
18. Jiménez, L. (2005). *Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales.* Editorial Gráficas Sol. Sevilla.
19. Montgomery, D.C. (1991) *Diseño y análisis de experimentos.* Grupo Editorial Iberoamericana. México.
20. Aknazarova, S. and Kafarov, V. (1982). *Experiment optimization in chemistry and chemical engineering.* Mir Publisher. Moscow.
21. Dixon, J.P. (1988). *BMDP Statical Software Manual.* University of California Press, Berkeley.
22. Draper, N. and Smith, H. (1981). *Applied regression analysis.* Wiley. New York.

23. Zadeh, L.A. (1965). Fuzzy sets. *Information and Control*, 8, 338-353.
24. Tay, J.H and Zhang, X. (1999). Neural fuzzy modeling of anaerobic biological wastewater treatment systems. *Journal Environmental Engineering*, 125, 12, 1149-1159.
25. Works, G.A. (1989). Neural network basics. *Proceeding AUTOFACT'89*, 29, 1-9.
26. Emmanouilides, C. and Petyrou, L. (1997). Identification and control of anaerobic digesters using adaptive on-line trained neural networks. *Computers Chemical Engineering*, 21, 1, 113-143.
27. Guwy, A.J., Hawjes, F.R., Wilcox, S.J. and Hawkes, D.L. (1997). Neural network ad on-off control of bicarbonate alkalinity in a fluidized-bed anarebic digester. *Water Research*, 31, 8, 2019-2025.
28. Jang, J.S.R. (1993). ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, 23 (3), 665-685.

Resultados experimentales y discusión

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

III-1. CARACTERIZACIÓN DE *HESPERALOE FUNIFERA*

III-1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

III-1.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO CONVENCIONAL

Mediante los métodos descritos en la Parte Experimental, los contenidos en lignina, α -celulosa, holocelulosa, hemicelulosas, extraíbles con etanol-benceno, solubles en agua caliente, solubles en sosa al 1% y cenizas encontrados para el *Hesperaloe funifera* son 7,3%, 40,9%, 76,5%, 35,6%, 4,0%, 13,5%, 29,5% y 5,9%, respectivamente.

En la figura III-1-1 se muestran los resultados de holocelulosa, α -celulosa y lignina obtenidos en la caracterización química del *Hesperaloe funifera*, y se compara con los valores obtenidos por otros autores para diversas materias primas no madereras (1-7). Se observa que el *Hesperaloe funifera* presenta el menor porcentaje de lignina, siendo el contenido en α -celulosa similar al resto de los materiales considerados, excepto para los casos de los EFB (residuos de la industria del aceite de palma, Empty Fruit Bunches) y los tallos de algodón que cuyos valores son superiores. Un bajo contenido en hemicelulosa puede originar que la energía para alcanzar cierto nivel de resistencia a la tracción sea más elevada que la correspondiente a las pastas de coníferas (8).

III-1.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE HPLC

Mediante HPLC se han determinado los contenidos de hemicelulosas, α -celulosa y holocelulosa del *Hesperaloe funifera*, resultando ser del 34,3%, 40,6% y 74,9%, respectivamente. Al comparar estos resultados con los obtenidos mediante métodos convencionales de análisis, descritos en la Parte Experimental (Capítulo II), expuestos en el apartado anterior (III-1.1.1), se observa que son del mismo orden de magnitud.

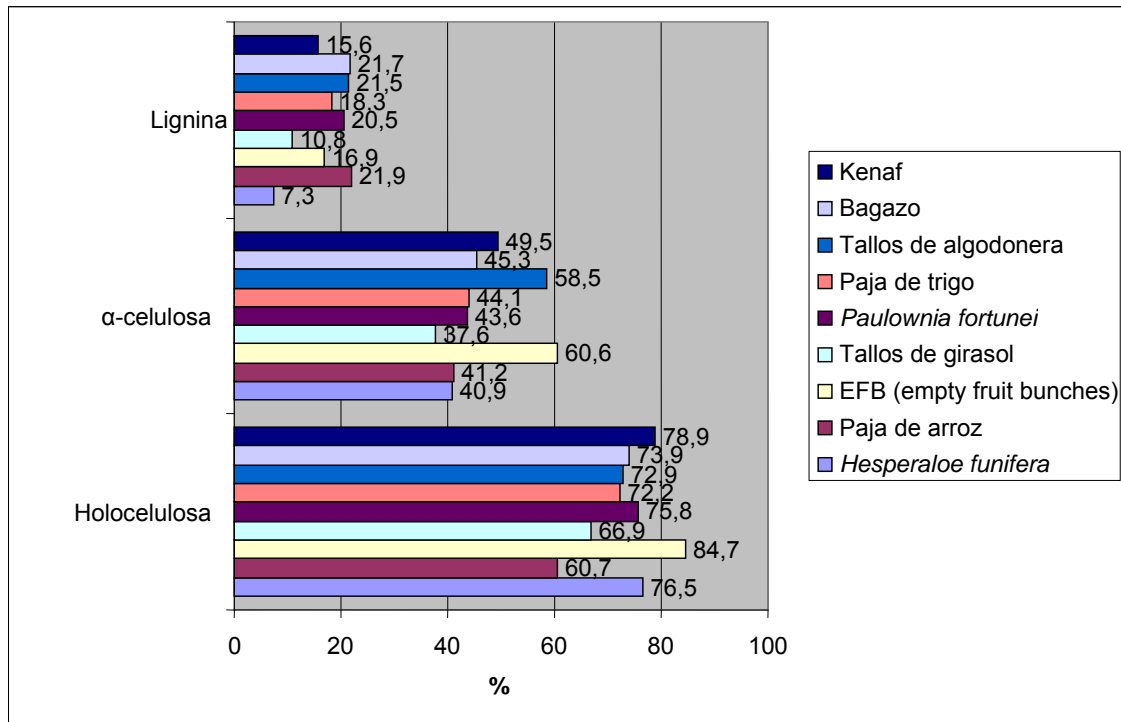


Figura III-1-1. Composición química del *Hesperaloe funifera* y de otros materiales no madereros

III-1.1.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Para la realización del análisis termogravimétrico de la materia prima pueden utilizarse tratamientos térmicos en ausencia de oxígeno o aire (pirólisis) y en presencia de oxígeno o aire (combustión).

En la figura III-1-2 se presentan las curvas de pérdida de peso (TG) y de velocidad de pérdida de peso (DTG) en función de la temperatura para el *Hesperaloe funifera*, en atmósfera de nitrógeno a distintas velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 °C/minuto).

Como se observa, un incremento en la velocidad de calentamiento produce un desplazamiento de las curvas hacia más altas temperaturas, sin cambiar significativamente la forma de las citadas curvas. La forma característica de las curvas TG y DTG de la pirólisis del *Hesperaloe funifera* se explica por la volatilización independiente de sus componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina). Se acepta generalmente que el principal pico de la curva DTG es producido por la volatilización de la celulosa (alrededor de 350 °C), figura III-1-2. La degradación de la hemicelulosa se caracteriza como un hombro o saliente del pico de la celulosa a temperatura más baja que 300°C. La volatilización de estos dos componentes es coincidente con la volatilización de la lignina, que empieza a baja temperatura (como la

hemicelulosa) y se completa a temperatura elevada con la terminación de una cola (600-700 °C).

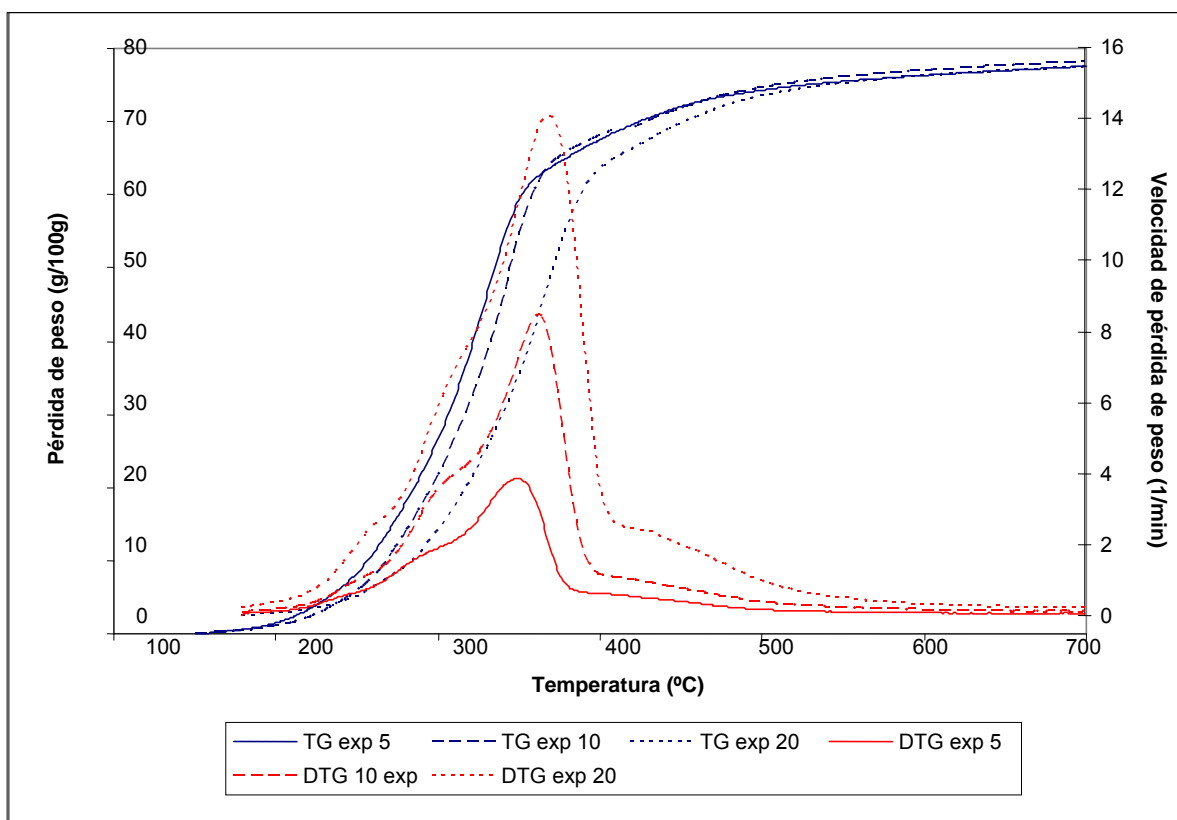


Figura III-1-2. Curvas TG y DTG para el *Hesperaloe funifera*, bajo atmósfera de nitrógeno y diferentes velocidades de calentamiento.

La figura III-1-3 muestra las curvas TG y DTG del *Hesperaloe funifera* en atmósfera de aire a 3 diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 °C).

De la observación de las curvas anteriores se desprende que existen dos etapas diferentes. La primera (entre 200 y 400 °C) se asocia a la volatilización térmica (similar a la pirolisis) del principal componente de las muestras (celulosa) (9), produciendo volátiles y residuos carbonosos. El pico correspondiente de la curva DTG tiene el hombro típico de las hemicelulosas como en la pirolisis (figura III-1-2).

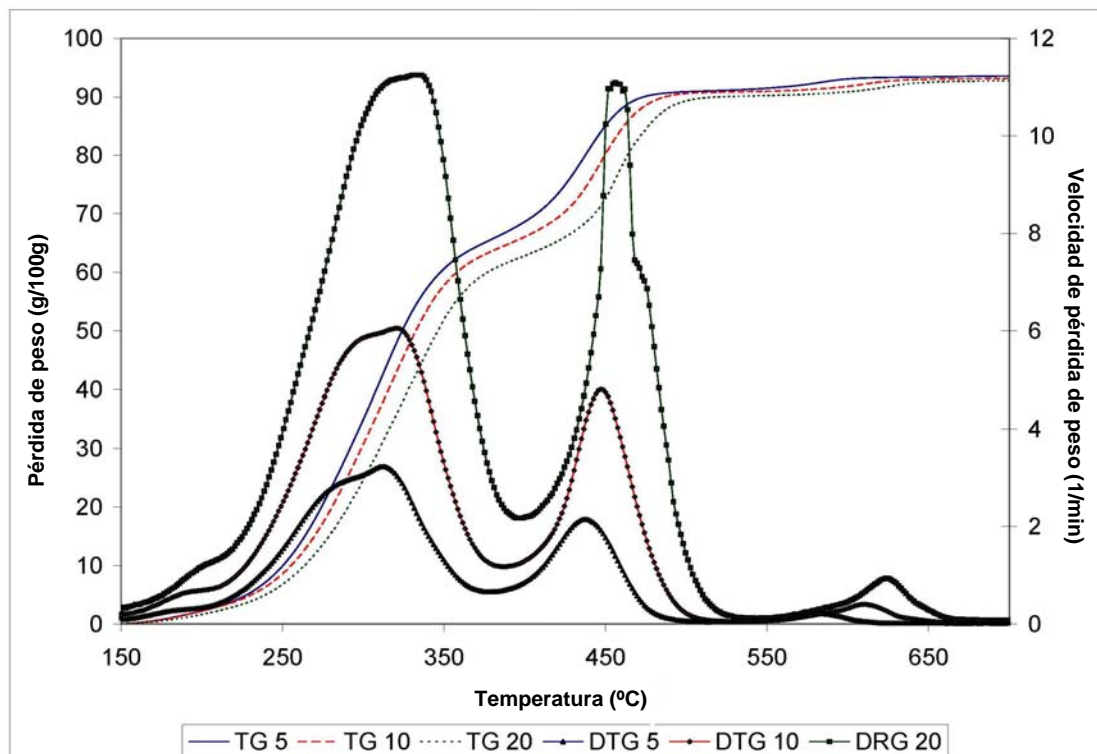


Figura III-1-3. Curvas TG y DTG para el *Hesperaloe funifera* en atmósfera oxidante a diferentes velocidades de calentamiento.

La segunda etapa (a temperatura superior a 400 °C) se asocia a la oxidación de los residuos carbonosos procedentes de la primera etapa, resultando nuevos volátiles y finalmente residuos sólidos (10-12). La forma de estos segundos picos de la curva DTG es más compleja y depende del tipo de material ensayado y de la velocidad de calentamiento. Generalmente, utilizando una baja velocidad de calentamiento el pico es más ancho, y cuando la velocidad de calentamiento se incrementa el pico se estrecha, y bajo ciertas condiciones puede parecer muy afilado, lo que se relaciona con una rápida combustión de los residuos carbonosos.

III-1.1.3.1. Degradación térmica autocatalítica de materiales lignocelulósicos

Los resultados experimentales de la volatilización térmica de los componentes de los materiales lignocelulósicos, tanto en atmósfera inerte y como oxidante, se han ajustado usualmente utilizando una cinética de orden n:

$$d\alpha/dt = k (1 - \alpha)^n \quad [1]$$

donde α es la conversión, n el orden de reacción y k la constante cinética que se expresa generalmente mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad [2]$$

donde k_0 es el coeficiente preexponencial, E la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Cuando se usa una atmósfera inerte (pirolisis) y moderada velocidad de calentamiento, la cinética de orden n puede ser adecuada para la simulación de la degradación térmica de los materiales lignocelulósicos. Bajo estas condiciones las curvas de velocidad de pérdida de peso (DGT) no muestran picos estrechos, y los datos experimentales se ajustan adecuadamente a las curvas calculadas (simuladas). Sin embargo, el uso de modelos cinéticos de orden n para otras condiciones experimentales (por ejemplo atmósfera oxidante y mayores velocidades de calentamiento) es limitado, al menos, por dos razones:

- a) El efecto de compensación, en el que un cambio en la energía de activación se compensa con otro cambio en el coeficiente preexponencial. En este caso, los modelos optimizados proporcionan valores de k_0 y E inusualmente más altos cuando se fuerza el ajuste de picos estrechos (13, 14).
- b) Un pico estrecho simétrico, generalmente presente en la oxidación de los residuos carbonosos, no puede ser simulado usando un orden de reacción cercano a cero en una ecuación cinética de orden n .

Ambos problemas pueden solventarse aproximadamente utilizando modelos autocatalíticos. Según estos modelos la velocidad de reacción depende de las fracciones reaccionada y no reaccionada. Burnham y col. (15) consideran que la reacción empieza con varios núcleos que reaccionan con una velocidad acelerada, de manera que la interfase de reacción crece hasta que las esferas coalescen cerca del final de la reacción.

La ecuación de Prout-Tompkins (PT) (un modelo autocatalítico) es una ecuación empírica útil para reacciones que muestran un periodo acelerado, no explicable por el modelo de reacción de orden n (16-18):

$$dx/dt = -k x^n (1 - qx)^m \quad [3]$$

donde x es la fracción reaccionada ($1 - \alpha$), n el orden de reacción, q una constante y m el orden de nucleación, exponente que afecta a la fracción reaccionada y mide el nivel de

autocatálisis. Si $m = 0$ entonces la ecuación PT se simplifica a una ecuación de orden n . La ecuación PT y otras funciones sigmoideas de α frente al tiempo, como la ecuación de Avrami-Erofeev, pueden ser deducidas de la ecuación de Sestak-Berggren (19, 20):

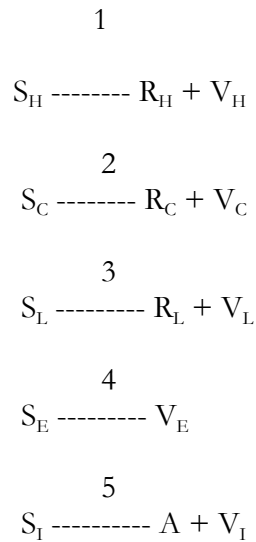
$$dx/dt = -k x^n (1 - qx)^m (-\ln(x))^p \quad [4]$$

Según Burnham (15, 18) la ecuación PT proporciona energías de activación que son más bajas (y más realistas) que las obtenidas del ajuste de los datos experimentales al modelo simple de cinética de orden n . De similar manera, Benoit y col. (21), muestran que los excesivos altos valores de la energía de activación pueden ser evitados usando un modelo PT.

III-1.1.3.2. Modelo de pirolisis

La pirolisis de materiales lignocelulósicos se explica generalmente como la suma de la degradación térmica de sus componentes: hemicelulosa (H), celulosa (C) y lignina (L) (13, 22-26). En este trabajo, si es necesario, se incluyen otros dos componentes en el ajuste de los datos experimentales: sustancias extraíbles orgánicas (E) y compuestos inorgánicos (I).

En el modelo de pirolisis propuesto, la volatilización térmica de hemicelulosa, celulosa y lignina proporciona volátiles y residuos carbonosos, sin embargo las sustancias extraíbles sólo producen volátiles, y los compuestos inorgánicos (básicamente carbonatos) dan volátiles y cenizas. Se asume que bajo atmósfera inerte tanto los residuos carbonosos como las cenizas no sufren ninguna transformación. Esta aproximación no implica que el contenido de cada fracción sea una sustancia pura, aunque el contenido real de estos tipos de fracciones se relaciona solamente con sus materiales de partida. El esquema 1 muestra el modelo de pirolisis detallado:



Esquema 1

En este esquema se incluyen todos los componentes: S_i representa las fracciones de sólidos iniciales en la muestra, R_i las de residuos sólidos, V_i las de volátiles y A la de cenizas producidas. Este modelo debe ser adoptado al material lignocelulósico concreto estudiado. Por ejemplo, la fracción inorgánica debe ser considerada sólo en ciertas materiales como es el caso del *Hesperaloe funifera*.

Para los distintos componentes es necesario resolver la ecuación:

$$d\alpha/dt = k_i (1 - \alpha_i)^n (s + \alpha_i^m) \quad [5]$$

Esta ecuación es una variante de la ecuación PT usada por Burnham y col. (15). La velocidad de reacción depende tanto de la fracción no reaccionada $(1 - \alpha_i)^n$ como de la reaccionada α_i^m , siendo n el orden de reacción y m el orden de nucleación. El factor s está relacionado con los valores de la función $d\alpha/dt$ cuando la conversión está próxima a 0 ó 1. Según Burnham y col. (15) s puede considerarse con un valor de 0,01.

La ecuación anterior también puede expresarse por:

$$dV_i/dt = k_i V_{\infty i} (1 - (V_i/V_{\infty i})^{ni}) (s + (V_i/V_{\infty i})^{mi}) \quad [6]$$

En consecuencia, para cada componente es necesario determinar cinco parámetros: coeficiente preexponencial (k_{oi}), energía de activación (E_i), orden de reacción (n_i), orden de nucleación (m_i) y masa de la fracción de volátiles a tiempo infinito ($V_{\infty i}$).

La integración y optimización de la ecuación [6] (aplicada los distintos componentes) se lleva a cabo utilizando los métodos de Runge-Kutta y de Gauss-Newton, respectivamente. En este procedimiento de ajuste se parte de valores de los parámetros cinéticos encontrados en la bibliografía para otros materiales lignocelulósicos similares, que se van modificando hasta conseguir los valores propios del material que se esté estudiando, y que proporcionen un adecuado ajuste de los datos experimentales. La función objetivo a minimizar es la siguiente:

$$OF = \sum_{i=1}^n (m_{exp} - m_{cal})^2 \quad [7]$$

donde las variables m_{exp} y m_{cal} son la masa experimental y calculada, respectivamente, para n puntos en cada experimento.

La validez del modelo se contrasta calculando el coeficiente de variación (VC):

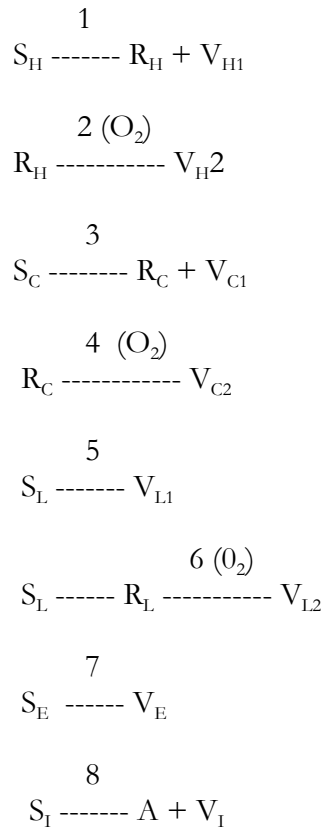
$$VC (\%) = \frac{\sqrt{OF/(N-P)}}{(m_{exp})_m} \cdot 100 \quad [8]$$

donde N y P son los números de puntos (datos) y parámetros ajustados, respectivamente, y $(m_{exp})_m$ la media de las masas experimentales.

La aplicación de este modelo de pirolisis para la determinación de la composición de los materiales lignocelulósicos no es adecuada, pues al final de la pirolisis siempre quedan residuos carbonosos procedentes de los diferentes componentes, por lo que la suma de los componentes volatilizados no coincidirá (será menor) con el peso total de los materiales lignocelulósicos pirolizados.

III-1.1.3.3. Modelo de combustión

El esquema 2 presenta un modelo de combustión de los materiales lignocelulósicos.



Esquema 2

Este modelo se basa en el modelo de pirolisis, pero es necesario incluir algunas reacciones adicionales. Para las fracciones de hemicelulosa y de celulosa se asumen dos reacciones sucesivas. La primera reacción es una descomposición térmica (volatilización) que produce volátiles y residuos carbonosos (9); y la segunda implica la oxidación de los residuos carbonosos en presencia de oxígeno. Para la fracción de lignina los mejores resultados han sido obtenidos asumiendo dos reacciones competitivas: volatilización (similar a las de la hemicelulosa y la celulosa) y oxidación de los residuos carbonosos de la lignina. Las sustancias extraíbles y los compuestos inorgánicos (carbonatos) volatilizan de la misma manera que en la pirolisis. Según el modelo propuesto se producen varios residuos carbonosos. Las diferentes composiciones químicas (relación C/H/O) y las distintas propiedades físicas (morfología o porosidad) de estos residuos carbonosos pueden explicar su distinto comportamiento de oxidación, causando cambios en los respectivos parámetros

cinéticos (27). En nuestro caso, la producción de tres diferentes residuos carbonosos permite explicar el complejo pico de las curvas DTG de materiales lignocelulósicos, producido durante la oxidación de los residuos carbonosos.

Del mismo modo que se aplicó a la pirolisis, los distintos procesos del esquema de la combustión pueden simularse usando ecuaciones cinéticas autocatalíticas, como la ecuación [6].

Considerando que las constantes cinéticas k_i se expresan mediante la ecuación Arrhenius, el modelo más complejo de combustión tiene 45 parámetros: 25 para la volatilización (5 de la hemicelulosa, 5 de la celulosa, 5 de la lignina, 5 de las sustancias extraíbles y 5 de los compuestos inorgánico) y 20 para la oxidación de los residuos carbonosos (5 de la hemicelulosa, 5 de la celulosa, 5 de la lignina y 5 de las sustancias extraíbles).

Minimizando las diferencias entre los datos experimentales de la figura III-1-3 y los obtenidos de la optimización del modelo de combustión (Esquema 2 y ecuaciones [6] a [8]), para cada componente del *Hesperaloe funifera*, se obtienen dos series de datos cinéticos (para la volatilización y para la oxidación de los residuos carbonosos, respectivamente), que contienen el coeficiente preexponencial (k_0), la energía de activación (E), el orden de reacción (n), el orden de nucleación (m) y la masa de volátiles a tiempo infinito (V_∞).

En la tabla III-1-1 se muestran los valores medios de los parámetros cinéticos para tres velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 °C/minutos).

En la figura III-1-4 se comparan las curvas DTG experimentales y simuladas para el caso de utilizar una velocidad de calentamiento de 10 °C/minutos. Como se observa se produce una buena reproducibilidad de los resultados experimentales para las zonas o etapas de volatilización y de oxidación de los residuos carbonosos, para cada uno de los componentes del material lignocelulósico considerado: celulosa, hemicelulosa, lignina, sustancias extraíbles y compuestos inorgánicos.

Tabla III-1-1. Parámetros cinéticos en la combustión de *Hesperaloe funifera*

Etapa	Componente	$\ln k_0$ (s ⁻¹)	E (kJmol ⁻¹)	n	m	V_∞ (%)
Volatilización	Hemicelulosa	14,3±0,1	90±1	0,87±0,03	0,01±0,01	27,6±0,2
	Celulosa	35,2±0,1	198±1	1,75±0,05	0,01±0,01	27,7±0,4
	Lignina	6,8±0,1	65±1	2,96±0,01	0,39±0,03	8,7±1,5
	Extraíbles	13,4±0,1	71±2	1,36±0,02	0,11±0,02	2,2±0,2
	Inorgánicos	20,8±0,1	191±2	0,86±0,05	0,30±0,02	2,5±0,1
Oxidación de los residuos carbonosos	Hemicelulosa	19,55	146±3	1,12±0,02	0,7±0,1	6,2±0,1
	Celulosa	19,55	142±4	0,97±0,01	0,6±0,2	12,7±0,1
	Lignina	19,55	150±2	1,08±0,02	0,01±0,01	3,3±0,6
	Extraíbles	19,55	140±1	0,94±0,01	0,32±0,01	1,7±0,1

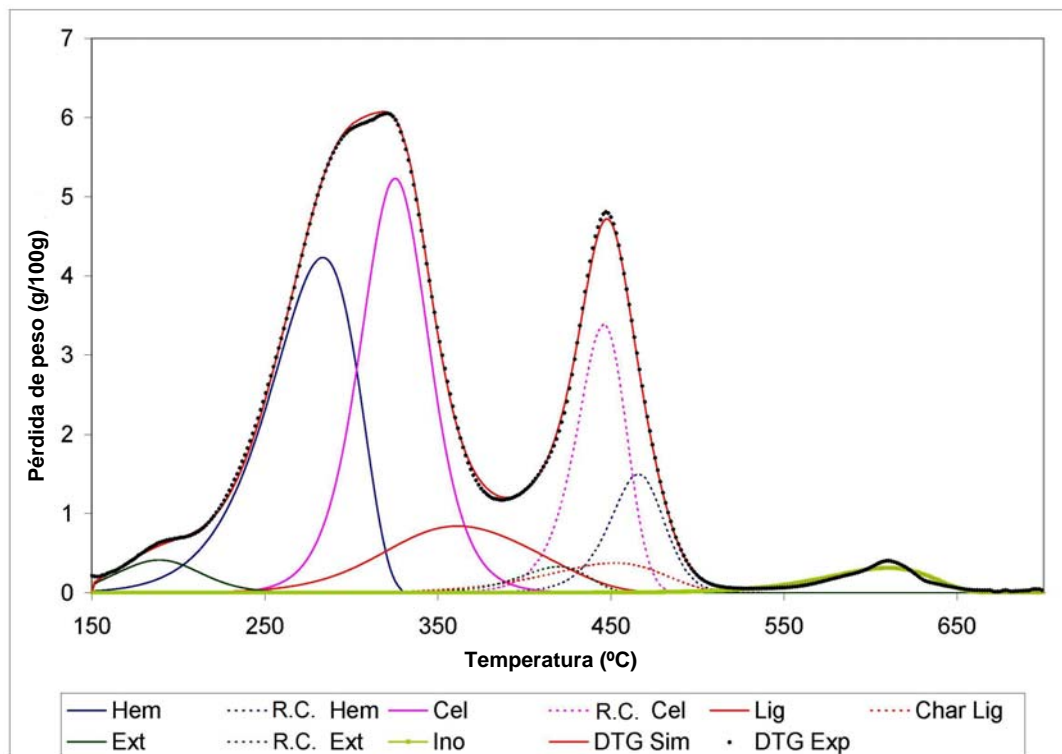


Figure III-1-4. Simulación de la combustión de *Hesperaloe funifera* para una velocidad de calentamiento de 10 °C/minutos.

III-1.1.3.4. Etapa de oxidación de residuos carbonosos

Bajo atmósfera de oxígeno, después de la etapa de volatilización, los residuos carbonosos obtenidos (residuos carbonosos de la hemicelulosa, celulosa y lignina) se oxidan. Con el fin de simplificar el estudio de los procesos de oxidación de los tres residuos carbonosos considerados, se fija el coeficiente preexponencial. Esto permite diferenciar los diferentes residuos carbonosos mediante otros parámetros cinéticos, principalmente la energía de activación. El valor seleccionado para el coeficiente preexponencial es el valor medio obtenido en una serie de simulaciones previas ($\ln k_0 = 19,55$). De esta manera puede verificarse que la oxidación de residuos carbonosos se realiza con un orden de reacción en torno a uno (1,12; 0,97; 1,08; y 0,94 para los componentes hemicelulosa, celulosa, lignina y extraíbles, respectivamente) y con una energía de activación en el rango de 140 a 150 kJ/mol, dependiendo del componente considerado. Las bajas energías de activación están generalmente relacionadas con los residuos carbonosos de los extraíbles y la celulosa, mientras que la oxidación de los residuos carbonosos de la lignina viene acompañada por más altas energías de activación.

Según los resultados obtenidos, la etapa de oxidación de los residuos carbonosos tiene contribuciones significativamente autocatalíticas, excepto en el caso de los residuos carbonosos de la lignina. Utilizando bajas velocidades de calentamiento, la oxidación de los residuos carbonosos produce generalmente un pico ancho (suma de tres picos anchos) en la curva de DTG. Sin embargo, cuando la velocidad de calentamiento incrementa un pico estrecho en la curva de DTG puede aparecer (suma de uno o dos picos estrechos y otro más ancho). Este pico estrecho está relacionado con la rápida combustión de los residuos carbonosos que, en concordancia con las simulaciones, muestra un alto nivel de autocatálisis. En nuestro trabajo no se han encontrado combustiones rápidas en los residuos carbonosos de la lignina (siempre se produce un pico ancho en la DTG), sin embargo, de acuerdo con los datos experimentales, los residuos carbonosos de la celulosa y hemicelulosa son más propensos a producir picos estrechos. Este comportamiento afecta al orden de nucleación, que puede alcanzar 0,7 en la oxidación de los residuos carbonosos de la hemicelulosa y 0,6 en la de la celulosa.

El comportamiento autocatalítico durante la oxidación de los residuos carbonosos (asociada a los picos estrechos) no aconseja el uso de cinéticas de orden n para simular los datos experimentales obtenidos en la combustión de materiales lignocelulósicos.

III-1.1.3.5. Análisis termogravimétrico como método de análisis

El uso de la cinética autocatalítica para simular la combustión de materiales lignocelulósicos tiene ventajas sobre el tratamiento de datos basado solamente en la cinética de orden n , permitiendo la determinación de la composición química de las muestras analizadas. La consideración del orden de nucleación en las ecuaciones cinéticas evita el efecto de compensación, permitiendo el cálculo de una serie de parámetros cinéticos característicos de cada fracción de los materiales lignocelulósicos. Un adecuado ajuste de los datos experimentales puede obtenerse aunque aparezcan picos estrechos en las curva DTG. Los parámetros cinéticos (coeficiente preexponencial, energía de activación y orden de reacción) no dependen de la velocidad de calentamiento y, además, los porcentajes de peso calculados para cada fracción concuerdan con los obtenidos por otros métodos de análisis (análisis químico tradicional y HPLC).

Con el fin de obtener el porcentaje de cada componente en las muestras analizadas (materiales lignocelulósicos), es necesario tener en cuenta las pérdidas de peso producidas durante la volatilización inicial y la posterior oxidación de los residuos carbonosos, para

cada componente. La suma de ambos pesos es el porcentaje del componente en la muestra inicial. Para el caso que nos ocupa, de acuerdo con los datos de la tabla III-1-1, la fracción de hemicelulosa del *Hesperaloe funifera* alcanza el valor de 33,8% en peso (27,6 + 6,2), la de celulosa llega al 40,4 % (27,7 + 12,7), la de lignina al 12,0 % (8,7 + 3,3), los extractables al 3,9 % (2,2 + 1,7) y los compuestos inorgánicos al 2,5 %. Estos resultados son coincidentes con los obtenidos mediante análisis químico convencional y mediante HPLC, como se muestra en la tabla III-1-2.

Tabla III-1-2. Composición química del *Hesperaloe funifera*, según diversos métodos

Componente	Método de análisis		
	Análisis termogravimétrico	Cromatografía líquida a alta presión	Análisis convencional (Normas TAPPI)
Hemicelulosa	33,8	34,3	35,6
α -celulosa	40,4	40,6	40,9
Holocelulosa	76,5	74,9	74,2
Extraíbles con etanol-benceno	3,9	-	4,0

Las composiciones determinadas con cada método son similares, sin embargo algunas diferencias son inevitables, por ejemplo para el contenido de lignina: con el método de análisis químico clásico, siguiendo las normas TAPPI, la lignina determinada es sólo la insoluble en ácido (lignina Klason); sin embargo, mediante el análisis termogravimétrico se mide tanto la lignina insoluble como la soluble.

III-1.2. LONGITUD DE FIBRAS

Para conocer la curva de distribución de las longitudes de fibra del *Hesperaloe funifera* y su forma se utiliza un microscopio de proyección Visopan.

En la figura III-1-5 se muestra la curva de distribución de las longitudes de fibra del *Hesperaloe funifera*, y en la figura III-1-6 una fotografía de dichas fibras. El valor medio de la longitud de fibra (4,19 mm), es superior a los valores de longitud de fibra de algunas materias primas no madereras utilizadas en la industria papelera como kenaf (1,3 mm), juncos (1,2 mm), switchgrass (1,1 mm), miscanthus (1,0 mm), tallos de algodón (0,8 mm) y paja de trigo (0,7 mm) (28). La longitud y anchura de fibra se correlacionan con muchas propiedades mecánicas del papel; así, valores altos de longitud de fibra de las materias primas influyen positivamente en los valores de índice de tracción y desgarrado de las hojas de papel, mientras que la anchura tiene influencia en la rigidez, capacidad de enlace y formación de la hoja, presentando un mejor balance de propiedades paperas las fibras de pequeño diámetro y de pared delgada (8). Las fibras largas del *Hesperaloe funifera* son extremadamente resistentes, con una baja masa lineal, lo que garantiza unas buenas propiedades superficiales.

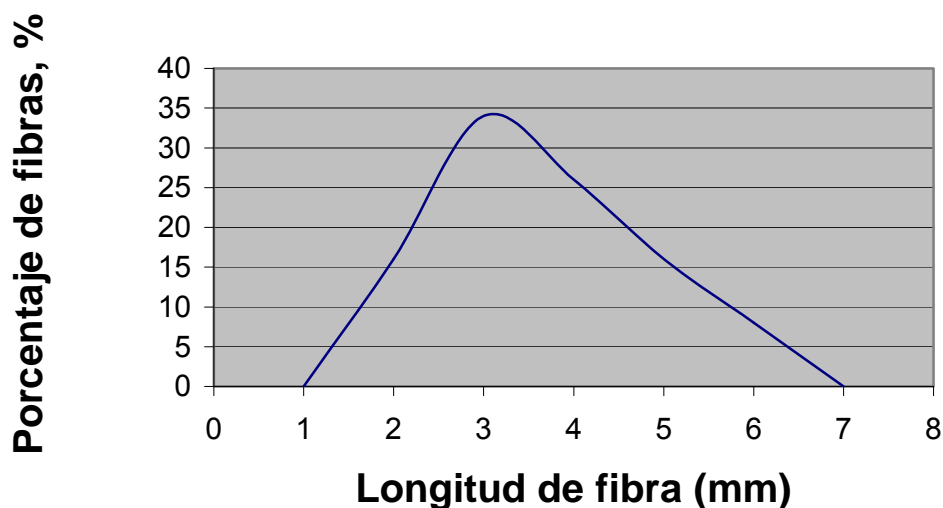


Figure III-1-5. Distribución de tamaños de las fibras de *Hesperaloe funifera*.

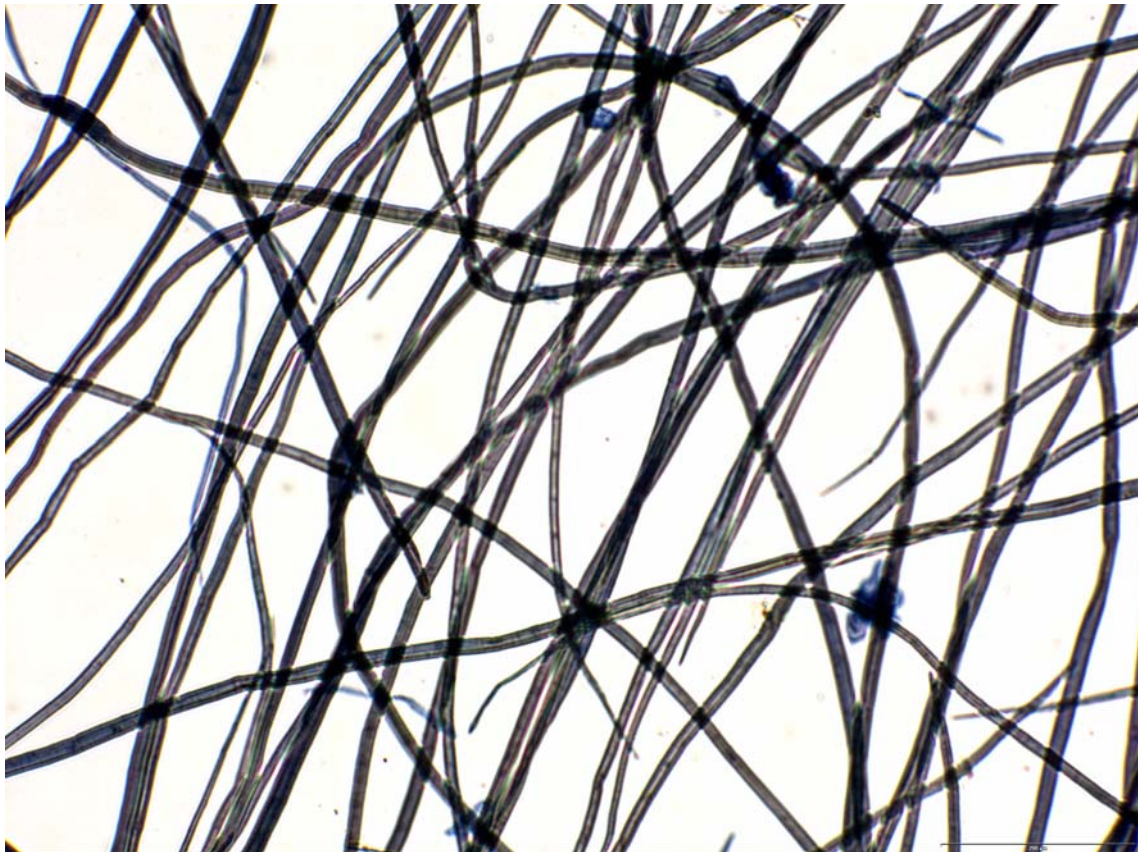


Figure III-1-6. Fotografía de fibras de *Hesperaloe funifera*

III-1.3. CONCLUSIONES

De la comparación de las características químicas y la magnitud de las fibras del *Hesperaloe funifera* con las de otras materias primas no madereras (kenaf, bagazo, tallos de algodón, paja de trigo, paulownia, tallos de girasol, EFB y paja de arroz) puede afirmarse que el *Hesperaloe funifera* constituye una fuente viable y alternativa de celulosa para la obtención de pastas celulósicas y papel.

Desde el punto de vista analítico se ha podido comprobar la utilidad de la termogravimetría en el establecimiento de la composición de muestras de *Hesperaloe funifera*. En efecto, el ajuste mejorado de los datos termogravimétricos facilita la determinación fidedigna de la composición de *Hesperaloe funifera*. La optimización de las ecuaciones cinéticas de la combustión permite el cálculo del peso de cada componente que se afecta por las etapas de volatilización y de oxidación. Mediante la suma de ambas cantidades puede determinarse el porcentaje en peso de cada componente en las muestras originales. Los resultados

obtenidos son similares a los conseguidos por medio de otras técnicas analíticas (análisis químico tradicional y HPLC).

Desde el punto de vista de su caracterización físico-química, se puede concluir que el uso del *Hesperaloe funifera* como materia prima alternativa para la obtención de papel resulta interesante, ya que por un lado la especie *Hesperaloe* tiene unos requerimientos de riego muy bajos con una eficiencia en el uso de agua muy alta, lo que hace que se pueda considerar como una alternativa de cultivo en zonas de climas áridos o con escasez de recursos hídricos, y por otra parte tiene unos valores para los principales componentes y para la magnitud de sus fibras lo suficientemente buenos si se comparan con los de otras materias primas madereras y no madereras.

III-1.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Khristova, P., Bentchera, S., Karar, I. (1998). Soda-AQ pulp blends from Kenaf and sunflower stalks. *Bioresource Technology*, 66, 99-103.
2. Wanrosli, W.D., Zainuddin, Z., Lee, L.K. (2004). Influence of pulping variables on the properties of *Elaeis guineensis* soda pulp as evaluated response surface methodology. *Wood Science Technology*, 38, 191-205.
3. Rezayati-Charani, P., Mohammadi-Rovshandeh, J., Hashemi, S.J., Kazemi-Najafi, S. (2006). Influence of dimethyl formamide pulping of bagasse on pulp properties. *Bioresource Technology*, 97, 2435-2442.
4. Jiménez, L., Pérez, A., de la Torre, M.J., Moral, A., Serrano, L. (2007). Characterization of vine shoots, cotton stalks, *Leucaena leucocephala* and *Chamaecytisus proliferus* and of their ethyleneglycol pulps. *Bioresource Technology*, 98, 3487-3490.
5. Ziaie-Shirkolaei, Y., Mohammadi-Rovshandeh, J., Rezayati-Charani, P., Khajehedian, M.B. (2008). Influence of dimethyl formamide pulping of wheat straw on cellulose degradation and comparison with Kraft process. *Bioresource Technology*, 99, 3568-3578.
6. Rodríguez, A., Serrano, L., Moral, A., Jiménez, L. (2008). Pulping of rice straw with high-boiling point organosolv solvents. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 243-247.
7. Saim Ates., Yonghao Ni., Mehmet Akgul., Ayhan Tozluoglu. (2008). Characterization and evaluation of *Paulownia elongata* as a raw material for paper production. *African Journal of Biotechnology*, 7(22), 4153-4158.
8. García, J.A. (2007). *Fibras papeleras*. Ed UPC. Barcelona. Spain.
9. Mamleev, V., Bourbigot, S., Yvon, J. (2007). Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss. *J.Anal.Appl.Pyrolysis* 80, 151-165.

10. Evans, R.J., Milne, T.A. (1987). Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. fundamentals. *Energy&Fuels* 2, 123-137.
11. Conesa, J.A., Font, R., Fullana, A., Caballero, J.A. (1998). Kinetic model for the combustion of tyre wastes. *Fuel* 77, 1469-1475.
12. Meszaros, E., Jakab, E., Varhegyi, G., Tovari, P. (2007). Thermogravimetry/Mass spectrometry analysis of energy crops. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88, 477-482.
13. Varhegyi, G., Jakob, E., Antal, M.J. (1994). Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true?. *Energy & Fuels*, 8, 1345-1352.
14. Aggarwal, P., Dollimore, D., Heon, H. (1997). Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose *J. Thermal Anal.*, 50, 7-17.
15. Burnham, A.K., Braun, R.L., Coburn, T.T., Sandvik, E.I., Curry, D.J., Schmidt, B.J., Noble, R.A. (1996). An appropriate kinetic model for well-preserved Algal Kerogens. *Energy & Fuels* 10, (1), 49-59.
16. Prout, E.G., Tompkins, F.C. (1944). The thermal decomposition of potassium permanganate. *Transactions of the Faraday Society Articles*, 40, 488-498.
17. Prout, E.G., Tompkins, F.C. (1946). The thermal decomposition of silver permanganate. *Transactions of the Faraday Society Articles*, 42, 468-472.
18. Burnham, A.K. (2000). Application of the Sestak-Berggren equation to organic and inorganic materials of practical interest. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 895-908.
19. Sestak, J., Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta* 3 (1), 1-12.
20. Sestak, J. (1990). Diagnostic limits of phenomenological kinetic models introducing the accommodation function. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 36, 1997-2007.
21. Benoit, P.M., Ferrillo, R.G., Granzow A.H. (1985). Kinetic applications of thermal analysis. A comparison of dynamic and isothermal methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 30, 869-877.
22. Meszaros, E., Varhegyi, E., Jakab, E., Marosvolgyi, B. (2004). Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. *Energy&Fuels* 18, 497-507.
23. Antal, M., Varhegyi, G. (1995). Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 703-717.
24. Szabo, P., Varhegyi, G., Till, F., Faix, O. (1996). Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 36, 179-190.
25. Caballero, J.A., Font, R., Marcilla, A. (1996). Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. *Thermochimica Acta*, 276, 57-77.
26. Gronli, M.G., Varhegyi, G., Di Blassi, C. (2002). Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 4201-4208.

27. Senneca, O. (2007). Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology* 88, 87-97.
28. Gominho, J., Lourenço, A., Curt, M., Fernández, J., Pereira, H. (2009). Characterization of hairs and pappi from *Cynara cardunculus* capitula and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products*, 29, 116-125.

III-2. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO

Con la finalidad de conseguir un aprovechamiento integral de los recursos naturales se sugiere la necesidad de implantar nuevas líneas de producción de subproductos procedentes de la fabricación de pasta celulósica (1,2). Así, tras unas operaciones de acondicionamiento de las materias primas (descortezado, desmedulado, astillado, etc.), un modo de alcanzar el aprovechamiento integral de las mismas puede consistir en la utilización de tratamientos hidrotérmicos o de autohidrólisis, que permiten separar las hemicelulosas del resto de los componentes de las materias primas, pudiéndose obtener productos de alto valor añadido (aditivos alimentarios, fármacos, etanol, xilitol, furfural, etc.). Después, la fracción sólida procedente del tratamiento hidrotérmico se somete a procesos de pasteado adecuados, con la finalidad de separar la celulosa (empleada para la fabricación de papel) de la lignina, que puede emplearse para la producción de diversos productos con elevado valor comercial, como resinas, poliuretanos, acrilatos, epóxidos, composites, etc.

Los distintos heteropolímeros que están presentes en la estructura de las hemicelulosas reciben sus nombres de los monómeros mayoritarios que los constituyen (xilosa, manosa, galactosa, arabinosa, grupos acetilo y ácidos urónicos). Para el caso de maderas coníferas los heteropolímeros predominantes son los mananos, mientras los xilanos representan el grupo mayoritario en la maderas frondosas (3-8).

De todos estos componentes son los xilo-oligosacáridos (oligómeros basados en unidades de xilosa) los que pueden tener un mayor campo de aplicación ya que pueden ser utilizados en la industria alimentaria, como componentes de los alimentos prebióticos, así como en la industria farmacéutica (9, 10).

En este apartado se realizan dos tipos de tratamiento hidrotérmico de *Hesperaloe funifera* con el objetivo de estudiar la influencia de las variables de operación empleadas (temperatura, tiempo y relación líquido/sólido en uno, y temperatura, tiempo y concentración de ácido sulfúrico en otro) sobre la composición de las fracciones líquida (concentraciones de glucosa, xilosa, arabinosa y ácido acético) y sólida (concentración de lignina y rendimiento de sólidos) resultantes.

Después, las fracciones sólidas obtenidas de dos tratamientos hidrotérmicos (con y sin catalizador ácido) se someten a dos diferentes procesos de pasteado: uno con sosa y otro con dietanolamina, con el objeto de comparar las propiedades características de las pastas celulósicas y de hojas de papel obtenidas, con las propiedades que presenten las pastas

celulósicas obtenidas al pastear directamente la materia prima sin tratamiento hidrotérmico previo; tanto el pasteado de la fracción sólida del tratamiento hidrotérmico como el de la materia prima original, se realizan bajo las mismas condiciones de operación.

III-2.1. TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO SIN CATALIZADOR

En la tabla III-2-1 se muestran las condiciones de operación de los 15 experimentos del diseño experimental considerado (ver Parte Experimental), realizados para el tratamiento hidrotérmico del *Hesperaloe funifera* sin catalizador.

La elección de los valores de las variables de operación se ha hecho considerando los valores utilizados para otros materiales similares: paulownia (11), tallos de maíz (12), paja de trigo (13), sarmientos de vid (14), *Arundo donax* (15), tallos de girasol (16), legumbres (17), *Sabastia gradiflora* (18) y bagazo de la caña de azúcar (19).

Los valores normalizados (mediante la expresión especificada en la Parte Experimental) de las variables de operación se presentan igualmente en la tabla III-2-1.

La tabla III-2-2 muestra los resultados obtenidos en la caracterización química de las fracciones líquidas resultantes. Como puede observarse, los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos analizados (glucosa, xilosa, arabinosa y ácido acético) varían poco de unos ensayos a otros, lo que unido a los bajos valores encontrados ha dado como resultado que no se hayan encontrado ecuaciones que reproduzcan satisfactoriamente los resultados experimentales en función de las variables de operación, tanto si se consideran modelos polinómicos como neuroborrosos (descritos en la Parte Experimental).

Tabla III-2-1. Condiciones de operación de los tratamientos hidrotérmicos sin catalizador.

Experimento	Variables			Variables normalizadas		
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Relación líquido/sólido	X_T	X_t	X_R
1	170	10	8	0	0	0
2	190	20	10	+1	+1	+1
3	150	20	10	+1	+1	+1
4	190	20	6	+1	+1	-1
5	150	20	6	-1	+1	-1
6	190	0	10	+1	-1	+1
7	150	0	10	-1	-1	+1
8	190	0	6	+1	-1	-1
9	150	0	6	-1	-1	-1
10	170	20	8	0	+1	0
11	170	0	8	0	-1	0
12	170	10	10	0	0	+1
13	170	10	6	0	0	-1
14	190	10	8	+1	0	0
15	150	10	8	-1	0	0

Tabla III-2-2. Caracterización química de las fracciones líquidas resultantes de los tratamientos hidrotérmicos sin catalizador.

Experimento	(°C; minutos; L/S)	Glucosa,	Xilosa,	Arabinosa,	Ac. Acético,
		%	%	%	%
1	170; 10; 8	1,06	1,99	0,84	0,36
2	190; 20; 10	1,01	2,24	0,54	0,80
3	150; 20; 10	0,75	1,65	0,70	0,28
4	190; 20; 6	1,24	2,53	0,61	0,97
5	150; 20; 6	0,64	1,40	0,45	0,25
6	190; 0; 10	0,93	2,01	0,46	0,38
7	150; 0; 10	0,87	1,53	0,54	0,22
8	190; 0; 6	1,50	2,75	0,24	0,24
9	150; 0; 6	1,28	2,59	0,46	0,16
10	170; 20; 8	0,93	1,76	0,76	0,38
11	170; 0; 8	0,79	1,88	0,72	0,26
12	170; 10; 10	0,81	2,12	0,64	0,30
13	170; 10; 6	1,37	4,01	0,39	0,46
14	190; 10; 8	1,42	2,38	0,86	0,66
15	150; 10; 8	0,82	1,62	0,71	0,24
% en 100 gramos de materia prima.					

Respecto a la influencia que la temperatura ejerce sobre la composición de la fracción líquida, puede observarse (tabla III-2-2) al comparar los valores del experimento 6 (190°C, 0 minutos y relación líquido/sólido de 10) con los del 7 (150°C, 0 minutos y 10); los del 2 (190°C, 20 minutos y 10) con los del 3 (150°C, 20 minutos y 10) y los del 8 (190°C, 0 minutos y 6) con los del 9 (150°C, 0 minutos y 6), que la concentración de glucosa y xilosa aumentan en la fracción líquida al aumentar la temperatura.

Para la variable independiente tiempo, si se comparan los valores del experimento 2 (190°C, 20 minutos y 10) con los del 6 (190°C, 0 minutos y 10) se observa que a mayor tiempo las concentraciones de glucosa y de xilosa son mayores; mientras que si se comparan los del experimento 10 (170°C, 20 minutos y 8) con los del 11 (170°C, 0 minutos y 8) la concentración de glucosa es mayor al incrementar el tiempo de proceso, no ocurriendo eso con la concentración de xilosa; y por último al comparar los valores del experimento 5 (150°C, 20 minutos y 6) con los del 9 (150°C, 0 minutos y 6) se observa que las concentraciones de glucosa y de xilosa son menores cuando se incrementa el tiempo de tratamiento. De todo lo indicado se puede señalar que la influencia del tiempo no es clara dentro de los límites considerados para esta variable de operación.

Finalmente, para la variable independiente relación líquido/sólido, si se comparan los valores del experimento 2 (190°C, 20 minutos y 10) con los del 4 (190°C, 20 minutos y 6); los del 12 (170°C, 10 minutos y 10) con los del 13 (170°C, 10 minutos y 6) y los del 7 (150°C, 0 minutos y 10) con los del 9 (150°C, 0 minutos y 6), se observa que las concentraciones de la glucosa y xilosa disminuyen al aumentar la relación líquido/sólido, lo que resulta lógico por la mayor dilución de la fracción líquida durante el tratamiento hidrotérmico.

En la tabla III-2-3 se muestran el rendimiento de sólidos, así como la concentración de lignina de las fracciones sólidas resultantes del tratamiento hidrotérmico sin catalizador. Como en el caso de las fracciones líquidas, tampoco se han encontrado modelos polinómicos ni neuroborrosos que reproduzcan adecuadamente los resultados experimentales.

Tabla III-2-3. Rendimientos y concentraciones de lignina de las fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos sin catalizador.

Experimento	Condiciones	Rendimiento,	Lignina,
	(°C; minutos; L/S)	%	%
1	170; 10; 8	84,5	18,44
2	190; 20; 10	69,2	23,08
3	150; 20; 10	86,4	17,98
4	190; 20; 6	77,6	23,11
5	150; 20; 6	87,3	14,67
6	190; 0; 10	77,3	19,16
7	150; 0; 10	87,9	18,17
8	190; 0; 6	86,9	19,57
9	150; 0; 6	91,6	18,61
10	170; 20; 8	79,9	20,52
11	170; 0; 8	86,3	19,28
12	170; 10; 10	80,1	20,72
13	170; 10; 6	84,5	17,41
14	190; 10; 8	77,2	22,44
15	150; 10; 8	87,9	20,16

Si en la tabla III-2-3 se comparan los valores de los experimentos 6 y 7; 2 y 3; y 8 y 9, en los que la variable independiente que varía es la temperatura, puede observarse que el rendimiento de la fracción sólida es mayor para valores bajos de temperatura, mientras que el porcentaje de lignina aumenta con la temperatura de operación debido a la mayor extracción de azúcares en la fracción líquida.

En los casos en los que varía el tiempo de tratamiento: experimentos 2 y 6; 10 y 11; y 5 y 9, el rendimiento aumenta al disminuir el tiempo, con un comportamiento análogo al descrito anteriormente para la temperatura. Para la concentración de lignina, en cambio, no se encuentra una influencia clara del tiempo de proceso, ya que al comparar los experimentos 2 y 6, y 10 y 11, se observa que la concentración de lignina aumenta con el tiempo de tratamiento, mientras que al comparar los experimentos 5 y 9 el resultado es el contrario.

Por último, al comparar los experimentos 2 y 4; 12 y 13 y 7 y 9, en los que la variable independiente que varía es la relación líquido/sólido, se observa que al aumentar el valor del hidromódulo disminuye el rendimiento, no siendo la influencia sobre la concentración de lignina tan acusada.

III-2.2 TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO CON CATALIZADOR

En la tabla III-2-4 se muestran las condiciones de operación de los 15 experimentos realizados en el diseño experimental aplicado al tratamiento hidrotérmico del *Hesperaloe funifera* utilizando ácido sulfúrico como catalizador, y con un valor de 8 para la relación líquido/sólido. Los valores normalizados de las variables de operación también aparecen en la tabla III-2-4.

La tabla III-2-5 muestra los resultados experimentales obtenidos en la caracterización química de las fracciones líquidas resultantes de la aplicación de los tratamientos hidrotérmicos. Al igual que sucedió en el estudio del tratamiento hidrotérmico de *Hesperaloe funifera* sin catalizador, los modelos polinómico y neuroborroso no proporcionan ecuaciones adecuadas para reproducir los valores experimentales de las variables dependientes en función de las variables de operación.

Tabla III-2-4. Condiciones de operación del tratamiento hidrotérmico con catalizador.

Experimento	Variables			Variables normalizadas		
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración de Ácido, %	X _T	X _t	X _R
1	170	10	0,3	0	0	0
2	190	20	0,5	+1	+1	+1
3	150	20	0,5	-1	+1	+1
4	190	20	0,1	+1	+1	-1
5	150	20	0,1	-1	+1	-1
6	190	0	0,5	+1	-1	+1
7	150	0	0,5	-1	-1	+1
8	190	0	0,1	+1	-1	-1
9	150	0	0,1	-1	-1	-1
10	170	20	0,3	0	+1	0
11	170	0	0,3	0	-1	0
12	170	10	0,5	0	0	+1
13	170	10	0,1	0	0	-1
14	190	10	0,3	+1	0	0
15	150	10	0,3	-1	0	0

Tabla III-2-5. Caracterización química de las fracciones líquidas resultantes de los tratamientos hidrotérmicos con catalizador.

Experimento	(°C; minutos; %H ₂ SO ₄)	Glucosa*, %	Xilosa*, %	Arabinosa*, %	Ac. Acético*, %
1	170; 10; 0,3	4,62	10,56	1,28	0,35
2	190; 20; 0,5	1,38	6,90	0,83	0,94
3	150; 20; 0,5	3,36	8,28	1,14	0,23
4	190; 20; 0,1	1,29	7,13	0,78	0,89
5	150; 20; 0,1	3,57	7,79	0,99	0,18
6	190; 0; 0,5	3,09	10,33	1,50	0,62
7	150; 0; 0,5	3,04	6,12	0,51	0,11
8	190; 0; 0,1	1,41	3,13	0,53	0,17
9	150; 0; 0,1	1,46	3,78	0,94	0,68
10	170; 20; 0,3	1,34	3,26	0,87	0,53
11	170; 0; 0,3	4,74	10,09	1,56	0,30
12	170; 10; 0,5	5,92	12,35	1,57	0,31
13	170; 10; 0,1	1,77	3,96	1,14	0,45
14	190; 10; 0,3	1,49	4,36	1,05	1,09
15	150; 10; 0,3	1,21	3,00	0,89	0,21
* % en 100 gramos de materia prima.					

Referente a la influencia que la temperatura de operación ejerce sobre la composición de las fracciones líquidas de los tratamientos hidrotérmicos, puede observarse al comparar los valores del experimento 6 (190°C, 0 minutos y concentración de ácido de 0,5%) con los del 7 (150°C, 0 minutos y 0,5%); los del 2 (190°C, 20 minutos y 0,5%) con los del 3 (150°C, 20 minutos y 0,5%) y los del 8 (190°C, 0 minutos y 0,1%) con los del 9 (150°C, 0 minutos y 0,1%), que las concentraciones de glucosa y de xilosa no varían de forma clara al aumentar o disminuir la temperatura de operación.

Para la variable independiente tiempo de tratamiento, si se comparan los valores del experimento 2 (190°C, 20 minutos y 0,5%) con los del 6 (190°C, 0 minutos y 0,5%); y los del 10 (170°C, 20 minutos y 0,3%) con los del 11 (170°C, 0 minutos y 0,3%), puede apreciarse que las concentraciones de glucosa y de xilosa disminuyen al aumentar el tiempo del tratamiento, mientras que ocurre lo contrario (aumentan al aumentar el tiempo) con los valores correspondientes de los experimentos 5 (150°C, 20 minutos y 0,1%) y 9 (150°C, 0 minutos y 0,1%). De todo ello se concluye que el tiempo no afecta claramente a los contenidos de glucosa y xilosa.

Por último, para la variable concentración de ácido sulfúrico, si se comparan los valores del experimento 12 (170°C, 10 minutos y 0,5%) con los del 13 (170°C, 10 minutos y 0,1%) y los del 7 (150°C, 0 minutos y 0,5%) con los del 9 (150°C, 0 minutos y 0,1%), se observa que las concentraciones de glucosa y de xilosa aumentan al aumentar la concentración del ácido, mientras que al comparar los valores de los experimentos 2 (190°C, 20 minutos y 0,5%) y 4 (190°C, 20 minutos y 0,1%) se deduce que la concentración de ácido no tiene una clara influencia sobre la concentración de azúcares.

En la tabla III-2-6 se muestran los rendimientos en sólidos, así como las concentraciones de lignina de las fracciones sólidas resultantes de los tratamientos hidrotérmicos realizados con catalizador.

El comportamiento es similar al encontrado para el tratamiento hidrotérmico de *Hesperaloe funifera* sin catalizador: los rendimientos disminuyen y la concentración de lignina aumenta con la temperatura. Por otra parte, los rendimientos generalmente disminuyen al incrementar el tiempo de tratamiento; lo mismo ocurre con la concentración de lignina, que disminuye al aumentar el tiempo. Finalmente, aunque la influencia de la concentración de ácido es menos acusada que para las otras dos variables independientes, puede observarse que al aumentar la concentración de catalizador, tanto el rendimiento como la concentración de lignina disminuyen.

Tabla III-2-6. Rendimientos y concentraciones de lignina de las fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos con catalizador.

Experimento	Condiciones	Rendimiento, Lignina,	
	(°C; minutos; %H ₂ SO ₄)	%	%
1	170; 10; 0,3	57,03	17,96
2	190; 20; 0,5	50,56	24,84
3	150; 20; 0,5	64,78	11,63
4	190; 20; 0,1	50,05	27,22
5	150; 20; 0,1	73,18	17,48
6	190; 0; 0,5	52,72	26,62
7	150; 0; 0,5	76,48	22,42
8	190; 0; 0,1	61,09	24,88
9	150; 0; 0,1	79,45	26,30
10	170; 20; 0,3	64,74	23,48
11	170; 0; 0,3	72,16	23,36
12	170; 10; 0,5	58,32	20,75
13	170; 10; 0,1	72,03	31,19
14	190; 10; 0,3	58,73	25,93
15	150; 10; 0,3	82,72	31,72

Al comparar las tablas III-2-2 y III-2-3 con las III-2-5 y III-2-6, correspondientes a los resultados de composición de las fracciones líquidas y sólidas de los tratamientos hidrotérmicos sin y con catalizador, respectivamente, se puede deducir que al utilizar ácido sulfúrico como catalizador:

- a) Los contenidos máximos de glucosa incrementa del orden de hasta 4 veces: del 1,5% al 5,9%.
- b) Los contenidos máximos de xilosa aumentan hasta 3 veces: desde el 4,0% hasta el 12,4%.
- c) Los rendimientos máximos disminuyen desde el 91,6% hasta el 79,5%
- d) Los rendimientos mínimos disminuyen desde el 69,2% hasta el 50,1%.
- e) Los contenidos de lignina máximos aumentan desde el 23% al 32%.

Por otra parte, en lo referente a los contenidos de arabinosa y de ácido acético de las fracciones líquidas de los tratamientos hidrotérmicos, se puede observar que los valores de las citadas concentraciones son muy pequeñas en todos los casos.

III-2.3. COMPARACIÓN DE PASTAS Y HOJAS DE PAPEL OBTENIDAS DE LA FRACCIÓN SÓLIDA DEL TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO Y DE LA MATERIA PRIMA ORIGINAL

Para este estudio el *Hesperaloe funifera* se somete a tratamientos hidrotérmicos con y sin catalizador ácido, bajo las condiciones de operación que se presentan en tabla III-2-7.

En esta misma tabla se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de las pastas celulósicas obtenidas al pastear las fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos considerados (con y sin catalizador), utilizando sosa y dietanolamina; igualmente en esta tabla se especifican las condiciones de operación en los pasteados.

Tabla III-2-7. Características de pastas y hojas papel de *Hesperaloe funifera* y de fracciones sólidas procedentes de tratamientos hidrotérmicos.

Característica	Tipos de pasteado					
	HA + S	HB + S	S	HA + D	HB + D	D
Rendimiento T. hidrotérmico, %	67,2	78,5	-	65,4	70,7	-
Rendimiento del pasteado, %	50,7	52,3	57,8	51,5	54,0	57,7
Número Kappa	27,2	22,3	24,9	29,1	28,6	23,7
Viscosidad, mL/g	511	373	711	383	397	765
Blancura, %	57,4	64,9	54,8	53,2	54,1	60,5
Índice de tracción, Nm/g	46,7	44,7	73,6	46,5	52,1	87,1
Alargamiento, %	2,92	3,03	2,84	2,93	3,23	3,16
Índice de estallido, kN/g	3,67	3,61	6,13	3,85	4,23	7,59
Índice de desgarro, mNm ² /g	6,08	6,51	6,69	6,08	6,09	6,32
Condiciones de operación:						
HA = Hidrotérmico sin ácido: 170°C, 10 minutos, Relación líquido/sólido = 8						
HB = Hidrotérmico con ácido: 170°C, 0,3% H ₂ SO ₄ , 10 minutos, Relación líquido/sólido = 8						
S = NaOH : 155°C, 20 minutos, 5% NaOH, 1% AQ, Relación líquido/sólido = 8						
D = Dietanolamina: 155°C, 30 minutos, 50% Dietanolamina, Relación líquido/sólido = 8						

Por otra parte, en la tabla III-2-7 también se presentan los valores encontrados en la caracterización de las pastas celulósicas obtenidas de la materia prima original, bajo las mismas condiciones que las pastas de las fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos (ver tabla), utilizando sosa y dietanolamina.

Los rendimientos que se obtienen tras los procesos de pasteado a las fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos son ligeramente inferiores a los obtenidos en los pasteados de la materia prima, no observándose diferencias significativas entre éstos (pasta “a la sosa” y pasta “a la dietanolamina”).

El número Kappa es más bajo en las pastas de la materia prima y en la obtenida con sosa de la fracción sólida del tratamiento hidrotérmico catalizado

En el caso de la viscosidad de las pastas se aprecia diferencias significativas al realizar un tratamiento hidrotérmico previo, respecto a las pastas de la materia prima original: la viscosidad de las primeras es aproximadamente la mitad de las obtenidas en el caso de la materia prima.

Las propiedades físico-mecánicas, con excepción del alargamiento, de las hojas de papel de las pastas celulósicas obtenidas tras un tratamiento hidrotérmico previo, con y sin catalizador, son inferiores a los valores encontrados para las hojas de papel obtenidas de pastas celulósicas de la materia prima original.

Finalmente, la blancura de las hojas máxima corresponde a la pasta “a la dietanolamina” de la materia prima, y las mínimas a las pastas “a la sosa” de la materia prima y a las pastas “a la dietanolamina” de la fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos, con y sin catalizador.

III-2.4. CONCLUSIONES

De los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las fracciones líquidas y sólidas de los tratamientos hidrotérmicos realizados en ausencia de catalizador ácido se deduce lo siguiente:

- 1) Los contenidos de glucosa y xilosa aumentan al incrementar la temperatura de operación y al disminuir la relación líquido/sólido, no influyendo de manera clara el tiempo de tratamiento. Por tanto, para los intervalos de valores empleados para las variables de operación, se deduce que conviene operar a temperatura elevada y valores

bajos para el tiempo y la relación líquido/sólido, con el consiguiente ahorro de inmovilizado necesario para la instalación industrial.

- 2) El rendimiento de sólidos aumenta al disminuir los valores de las variables de operación: temperatura y hidromódulo. Por otra parte el contenido de lignina aumenta con la temperatura, mientras que el tiempo de tratamiento y la relación líquido/sólido no tienen una influencia clara. Por tanto, para los intervalos de los valores de las condiciones de operación considerados, interesa operar bajo condiciones suaves para mejor aprovechamiento de materias primas (consiguiendo elevados rendimientos de sólidos), y a temperatura elevada y bajos valores para el tiempo y el hidromódulo si se desea obtener un contenido de lignina más elevado.

De igual modo, de los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las fracciones líquidas y sólidas de los tratamientos hidrotérmicos realizados en presencia de catalizador ácido, se deduce lo siguiente:

- 1) Los contenidos de azúcares (glucosa y xilosa) aumentan al incrementar la temperatura de operación, no influyendo claramente ni el tiempo de tratamiento ni la concentración de ácido catalizador utilizada.
- 2) Por otra parte, el rendimiento de sólidos aumenta al disminuir la temperatura, el tiempo y la concentración de catalizador. En cuanto al contenido de lignina se observa cómo aumenta al incrementar la temperatura y al disminuir los valores de las otras dos variables de operación: tiempo de tratamiento y concentración de catalizador ácido.

De la comparación de los resultados experimentales de las características de las pastas y de las hojas de papel obtenidas de la materia prima original y de las fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos, con y sin ácido catalizador, se deduce que si desean obtener pastas de papel no es conveniente someter el *Hesperaloe funifera* a un tratamiento hidrotérmico, pues las propiedades de las pastas y, sobre todo, del papel empeoran considerablemente, no obteniendo, por otra parte, unos contenidos sustanciales de azúcares en los tratamientos hidrotérmicos considerados.

III-2.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Hon, D.N.S. (2000). Pragmatic approaches to utilization of natural polymers: challenges and opportunities. In: Natural polymers and agrofibers composites. Ed. Embrapa Instrumentação agropecuária.
2. Schaffeld, G. (1994). El material lignocelulósico. En: Etanol de lignocelulósicos. Tecnología; perspectivas. Servicio de Publicaciones e Intercambio Científico da Universidad de Santiago de Compostela, 15-34.
3. Blanch H.W., Wilke, C.R. (1983). Sugars and chemical from cellulose. A review. Chemical Engineering, 1, 71-120.
4. Pettersen, R.C. (1984). The chemical composition of wood. In: The chemistry of solid wood. Ed. American Chemical Society, 56-126.
5. Tortosa, J.F., Rubio, M. y Soler, A. (1992). El fraccionamiento como estrategia en el beneficio de la biomasa lignocelulósica. Ingeniería Química, 25, 195-201.
6. Eberhardt, T.L. and Young, R.A. (1996). Characterization of conifer seed cone polysaccharides and lignin. Holzforschung, 50, 401-407.
7. McGinnis, G.D y Shafizadeh, F. (1990). Celulosa y hemicelulosa. En: Pulpa y papel. Química y tecnología química. Ed. Wiley and Sons, 29-70.
8. Thompson, N.S. (1995). Hemicellulose. In: Encyclopedia of chemical technology. Ed. John Wiley and Sons, 13, 54-72.
9. Nabarlatz, D, Ebringerová, A. and Montané, D. (2007). Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. Carbohydrate Polymers, 69, 20-28.
10. Vázquez, M.J., Alonso, J.L., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (2006). Enhancing the potencial of oligosaccharides from corncob autohydrolysis as prebiotic food ingredients. Industrial Crops and Products, 24, 152-159.
11. Caparrós, S., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F. Jiménez, L. (2008). New perspectives for *Paulownia fortunei* L Valorisation of the autohydrolysis and pulping processes. Bioresource Technology, 99, 741-749.
12. Tortosa, J.F., Rubio, M. y Soler, A. (1995). Autohidrólisis de tallo de maíz en suspensión acuosa. Afinidad, 52, 305-311.
13. Kubikova, J., Zemann, A., Krkosva, P., Bobleter, O. (1996). Hydrothermal pretreatment of wheat straw for the production of pulp and paper. TAPPI J., 79, 7, 163-169.
14. Jiménez, L., Angulo, V., De la Torre, M.J., Ramos, E., Caparrós, S., Pérez, A. (2006). Simulación del tratamiento hidrotérmico aplicado a los sarmientos de vid, como etapa previa en la producción de pasta celulósica. Afinidad, 63, 524, 277-285.
15. Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Díaz, M.J. (2007). Optimizing cellulosic paper obtained from *Arundo donax* L. Under hydrothermal treatment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry; 13, 3, 465-473.
16. Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Nacimiento, J.A, Garrote, G., Jiménez, L. (2008) Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. Bioresource Technology; 99, 5, 1368-1372.

17. Alfaro, A., Rivera, A., Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C., López, F. (2009) Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology*; 100, 1, 440-445.
18. Yáñez, R., Garrote, G., Díaz, M.J. (2009). Valorization of a leguminous specie, *Sebania grandiflora*, by means of hydrothermal treatment. *Bioresource Technology*; 100, 24, 6514-6523.
19. Boussarsar, H., Rogé, B., Mathlouthi, M. (2009). Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. *Bioresource Technology*; 100, 24, 6537.

III-3. PASTEADOS CON SOSA Y CON DISOLVENTES ORGÁNICOS

En este apartado se patea *Hesperaloe funifera* mediante procesos que emplean sosa y disolventes orgánicos para obtener pastas de papel.

Los procesos a la sosa y sosa-antraquinona han sido utilizados para materias primas alternativas a las madereras con buenos resultados (1-4), presentando una serie de ventajas como son:

- Buena velocidad de producción de pastas, al poder operar con tiempos no demasiado largos.
- Obtención de buenos valores de rendimiento.
- Pueden utilizarse para cualquier materia prima, maderera o no.
- Se conoce perfectamente el proceso de recuperación de los licores de cocción.
- La adición de antraquinona al proceso “a la sosa” da lugar a un aumento del rendimiento así como a unas disminuciones del tiempo de cocción y del número Kappa de la pasta.

Los procesos de pasteado que utilizan disolventes orgánicos han sido ampliamente utilizados a nivel de laboratorio (5, 6). En la bibliografía se encuentran a su vez trabajos en los que se utilizan procesos con disolventes orgánicos aplicados a materias primas alternativas a las convencionales, como *Cynara cardunculus*, paja de trigo, *Paulownia fortunei*, sarmientos de vid, tallos de algodón, *Leucaena leucocephala* y *Chamaecytisus proliferus* (7-10). Las ventajas que presentan el considerar los procesos que utilizan disolventes orgánicos son:

- Resultan más económicos que los Kraft para instalaciones medias y pequeñas y consiguen una recuperación efectiva de los disolventes y subproductos.
- Consumen menos agua, energía y reactivos que los tradicionales.
- Contaminan menos y los efluentes de blanqueo son más fáciles de depurar.
- Pueden utilizarse para cualquier tipo de maderas y vegetales no madereros.
- Se obtienen pastas con propiedades similares a las Kraft, y además con mayores rendimientos y menor cantidad de lignina, siendo más blancas y más fáciles de blanquear y refinar.

- Con reactivos de alto punto de ebullición (como etanolaminas y glicoles) se puede aprovechar las instalaciones tradicionales como las del proceso Kraft, con el consiguiente ahorro económico al no tener que invertir en nuevas instalaciones.

En este apartado se aplican procesos de pasteado que utilizan sosa, sosa-antraquinona, etilenglicol, dietilenglicol, etanolamina y dietanolamina, y se caracterizan las pastas y hojas de papel resultantes.

Los pasteados de *Hesperaloe funifera* se realizan con unas determinadas condiciones de temperatura, tiempo y concentración del reactivo o disolvente (sosa, sosa-antraquinona, etanolamina, etilenglicol, dietanolamina y dietilenglicol), que se muestran en la tabla III-3-1, manteniéndose constante la relación líquido/sólido con un valor de 8. Tras los pasteados en el reactor se descargan los materiales cocidos en un lavador para eliminar las lejías residuales, pasando luego a un desfibrador que gira a 1200 rpm durante 30 minutos; transcurrido ese tiempo se desfibran las pastas en un refinador Sprout-Bauer y posteriormente se pasan los materiales desfibrados por un filtro de 0.16 mm de luz de malla al objeto de eliminar los incocidos.

En las pastas obtenidas se determina el rendimiento (por gravimetría), así como el número Kappa, la viscosidad y el índice de desgote (utilizando un Shopper-Riegler), siguiendo las normas UNE correspondientes.

Las hojas de papel se fabrican en un formador de hojas de la firma Metrotec y se caracterizan determinando la longitud de ruptura, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarró y blancura, siguiendo las correspondientes normas UNE.

El mecanismo de actuación de la antraquinona, añadida en el proceso a la sosa, es bien conocido: actúa como un catalizador redox para las reacciones que se producen durante la cocción (11, 12); los electrones de los grupos aldehídos de los carbohidratos de las fibras se transfieren a la molécula de antraquinona y los grupos aldehídos se transforman en grupos carboxilos, lo que hace que los carbohidratos se estabilicen aumentando el rendimiento (13).

Tabla III-3-1. Condiciones de pasteado de *Hesperaloe funifera* utilizando sosa y diversos disolventes orgánicos.

Pasta	Reactivo	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración, %
P1	Sosa-AQ	155	30	10
P2	Sosa-AQ	170	60	15
P3	Sosa-AQ	185	90	20
P4	Sosa	155	30	10
P5	Sosa	170	60	15
P6	Sosa	185	90	20
P7	Etanolamina	160	30	60
P8	Etanolamina	170	60	70
P9	Etanolamina	180	90	80
P10	Dietanolamina	160	30	60
P11	Dietanolamina	170	60	70
P12	Dietanolamina	180	90	80
P13	Etilenglicol	160	30	60
P14	Etilenglicol	170	60	70
P15	Etilenglicol	180	90	80
P16	Dietilenglicol	160	30	60
P17	Dietilenglicol	170	60	70
P18	Dietilenglicol	180	90	80

III-3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTAS

En la figura III-3-1 se muestran los resultados obtenidos de las propiedades de las pastas de *Hesperaloe funifera* (rendimiento, número Kappa, viscosidad y grado de refino), obtenidas con sosa y sosa-antraquinona (ver condiciones en tabla III-3-1).

Se observa que las pastas de *Hesperaloe funifera* obtenidas con sosa-antraquinona (P1, P2 y P3) presentan mejores resultados para el rendimiento, número Kappa y viscosidad que las obtenidas sin adición del catalizador. Así, la pasta de *Hesperaloe funifera* obtenida a 155° C, 30 minutos, 10% de sosa y 1% de antraquinona (P1) presenta el mayor valor de rendimiento (48.3%) y viscosidad (737mL/g) y un valor de número Kappa no muy elevado (15,2).

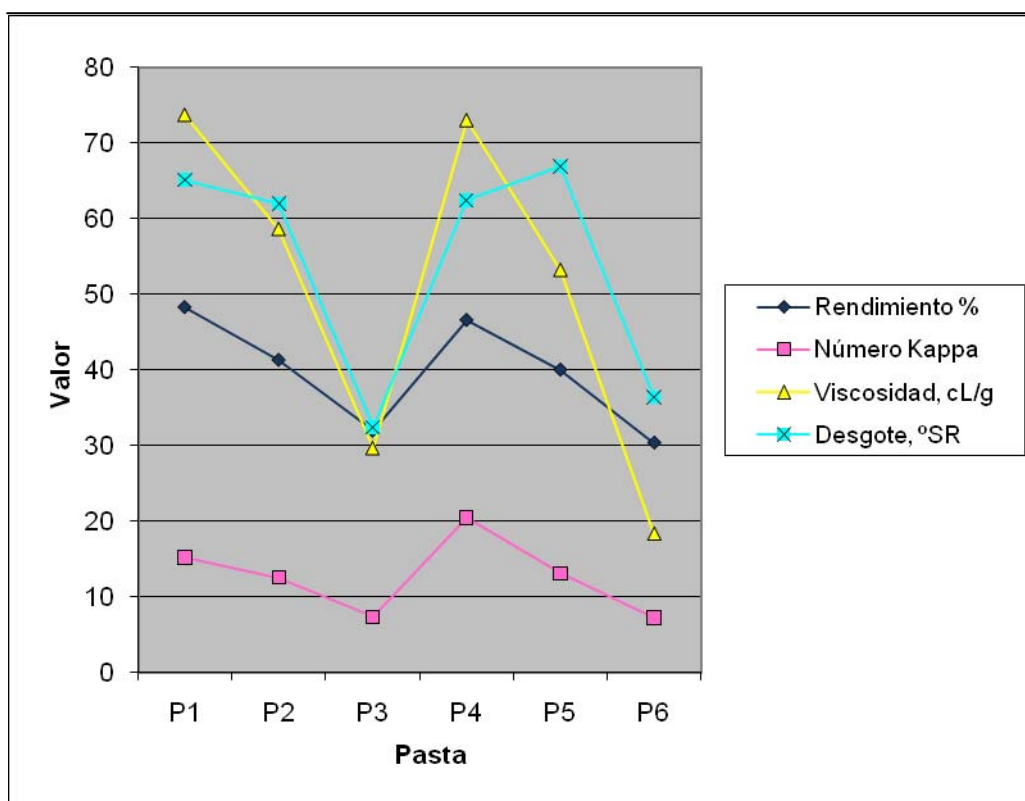


Figura III-3-1. Caracterización de las pastas a la sosa y sosa-antraquinona de *Hesperaloe funifera*.

En la figura III-3-2 se muestran los resultados obtenidos de las propiedades de las pastas de *Hesperaloe funifera* (rendimiento, número Kappa, viscosidad y grado de desgote), obtenidas con los disolventes orgánicos (etanolamina, dietanolamina, etilenglicol y dietilenglicol) (ver condiciones en tabla III-3-1).

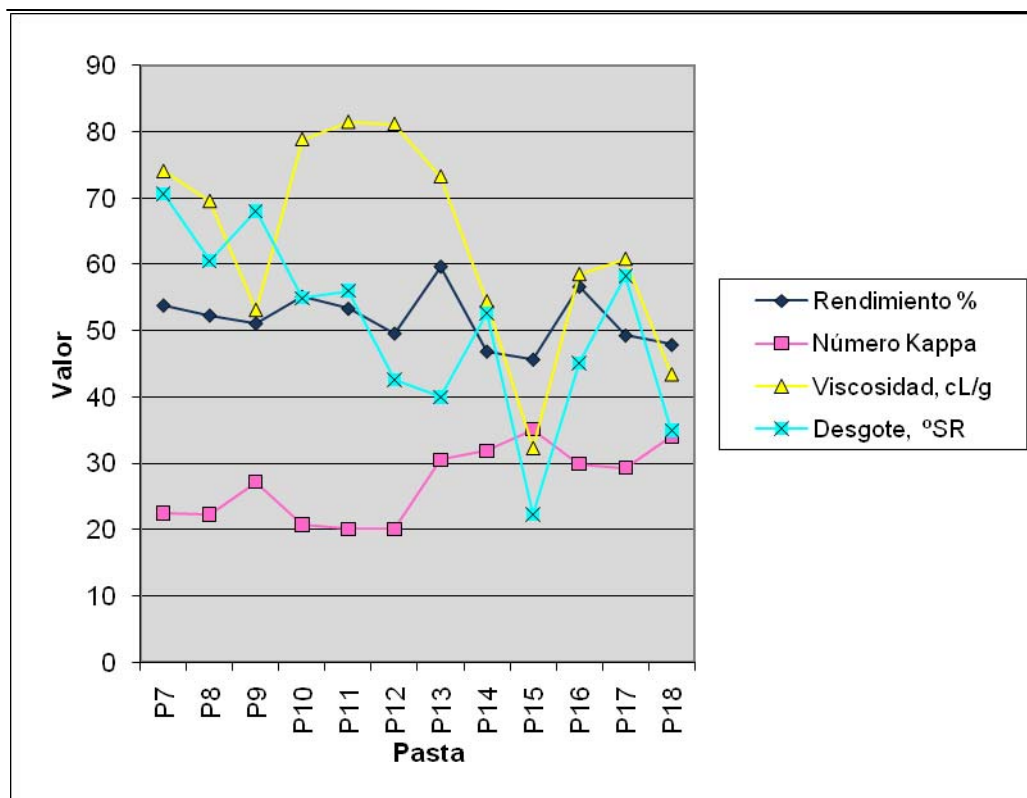


Figure III-3-2. Caracterización de pastas de *Hesperaloe funifera* obtenidas con etanolamina, dietanolamina, etilenglicol y dietilenglicol.

Se comprueba que las pastas de *Hesperaloe funifera* obtenidas con aminas (P7-P12) presentan mejores valores de rendimiento, número Kappa, viscosidad y grado de desgote que las pastas obtenidas con glicoles. El mayor valor de rendimiento (59.6%) se obtiene para la pasta obtenida a 160°C, 30 minutos y 60% de concentración de etilenglicol (P13), si bien el rendimiento que se obtiene al utilizar dietanolamina en lugar de etilenglicol no difiere mucho de este valor, presentando sin embargo, valores significativamente mejores para el resto de propiedades de las pastas. Así el mejor valor de número Kappa (20,1) se obtiene pasteando con dietanolamina a 170°C, 60 minutos y 70% de concentración (P11), o a 180°C, 90 minutos y 80% de concentración (P12). La influencia de las condiciones de reacción sobre el número Kappa no parece ser significativa, de tal manera que se podría obtener una pasta celulósica de *Hesperaloe funifera* con un número Kappa similar al anterior pero operando a menor temperatura, tiempo y concentración de disolvente, lo que supondría un ahorro en costes de producción. Algo parecido sucede con la viscosidad, cuyos valores más altos se alcanzan en pastas obtenidas con dietanolamina (P10-P12) y en

las cuales hay una diferencia de 26 unidades entre la viscosidad obtenida en condiciones más enérgicas (814 mL/g) (P11) y la obtenida bajo condiciones más suaves (788 mL/g) (P10).

III-3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE PAPEL

En la tabla III-3-2 se muestran los resultados de caracterización de las hojas de papel hechas con las pastas celulósicas obtenidas con los diferentes reactivos. Las hojas de papel hechas de pastas celulósicas obtenidas de *Hesperaloe funifera* tratado con sosa presentan mejores valores para las características físicas que las obtenidas de pastas de sosa-antraquinona. Los mejores valores para el índice de tracción, alargamiento, índice de estallido e índice de desgarró se obtienen con las condiciones más suaves (P4) de operación de las tres estudiadas, lo que supone un menor consumo de reactivo y energía para el calentamiento.

Las características físicas de las hojas de papel obtenidas de pastas de *Hesperaloe funifera* tratado con aminos presentan mejores resultados que las obtenidas de pastas de *Hesperaloe funifera* tratado con glicoles.

El mayor valor de índice de tracción se consigue operando a 160°C, durante 30 minutos y con un 60% de concentración de etanolamina. Los mejores resultados para el grado de blancura, alargamiento, índice de estallido e índice de desgarró se consiguen operando en condiciones suaves y enérgicas utilizando dietanolamina.

III-3.3. COMPARACIÓN DE LAS PASTAS DE *HESPERALOE FUNIFERA* CON LAS DE OTRAS MATERIAS PRIMAS

En la tabla III-3-3 se muestran los resultados de caracterización de las pastas y hojas de papel de otras materias primas estudiadas por otros autores (3, 13-16).

El Abacá presenta mejores resultados que el *Hesperaloe funifera* para el rendimiento, viscosidad, alargamiento e índice de desgarró.

La palma aceitera presenta mejor valor de índice de desgarró y viscosidad e inferior en el resto de características.

De las características del bagazo de caña de azúcar, el rendimiento y el índice de desgarró tiene mejores valores que los del *Hesperaloe funifera*.

Respecto a la paja de arroz y el kenaf, el *Hesperaloe funifera* tiene similares valores de rendimiento, inferior de índice de desgarró y superior del resto de características.

Tabla III-3-2. Propiedades de las hojas de papel de pastas de *Hesperaloe funifera* obtenidas con diferentes reactivos.

Pasta	Reactivo	Índice de tracción, Nm/g	Alargamiento, %	Índice fdr estallido, KN/g	Índice de desgarro, mNm ² /g
P1	Sosa-AQ	83,6	3,8	7,34	3,20
P2	Sosa-AQ	70,7	4,0	5,34	3,22
P3	Sosa-AQ	23,8	2,2	1,09	1,00
P4	Sosa	83,8	4,4	6,93	3,47
P5	Sosa	68,4	4,4	5,28	3,48
P6	Sosa	34,3	2,7	2,59	1,29
P7	Etanolamina	81,6	3,0	5,41	2,09
P8	Etanolamina	64,3	2,7	5,33	3,11
P9	Etanolamina	59,8	3,6	4,81	3,45
P10	Dietanolamina	79,0	3,0	6,82	3,01
P11	Dietanolamina	73,9	3,3	5,55	3,00
P12	Dietanolamina	63,8	3,7	5,62	5,22
P13	Etilenglicol	74,5	2,6	6,09	2,92
P14	Etilenglicol	43,4	3,5	0,38	4,37
P15	Etilenglicol	13,8	1,6	3,96	0,95
P16	Dietilenglicol	79,5	2,8	5,82	2,67
P17	Dietilenglicol	47,6	3,3	3,55	2,51
P18	Dietilenglicol	18,3	1,8	0,45	0,91

Tabla III-3-3. Propiedades de las pastas y hojas de papel obtenidas con diferentes reactivos químicos y varias materias primas.

Característica	Abaca con sosa	<i>Phoenix dactilifera</i> con sosa	<i>Phoenix dactilifera</i> con sosa-AQ	Bagazo con cosa	Paja de arroz con disolventes orgánicos	Kenaf con sosa
Rendimiento, %	90,7	42,1	44,2	82,7	35,6-53	58,1
Número Kappa	10,6	28,9	25,5	92,9	17,0-75,3	25,5
Viscosidad, mL/g	1428	814	937	-	673-956	-
Índice de tracción, Nm/g	55,9	37,3	43,1	62,9	21,1-23,7	11,4
Alargamiento, %	5,12	-	-	-	1,95-1,99	0,68
Índice de estallido, kN/g	-	1,9	2,2	2,8	1,0-1,2	2,4
Índice de desgarro, mNm ² /g	19,03	10,7	10,0	6,0	0,3-0,4	11,8

III-3.4. CONCLUSIONES

De los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las pastas y hojas de papel conseguidas al tratar el *Hesperaloe funifera* con sosa, sosa-antraquinona, etilenglicol, dietilenglicol, etanolamina y dietanolamina, puede concluirse que las mejores pastas se obtienen si se opera con sosa-antraquinona a 155°C, durante 30 minutos y con una concentración de sosa del 10% y de antraquinona del 1%, obteniendo buenos valores para el rendimiento, número Kappa, viscosidad, índice de desgote, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido e índice de desgarro.

En lo referente a las pastas obtenidas con los disolventes orgánicos considerados, los mejores resultados se presentan para el caso de usar dietanolamina.

III-3.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Goyal, S.K., Roy, A.K. (1989). Economic comparison of soda and soda-AQ pulping processes for cereal straws. Tappi Pulping Conference, 775-780. Tappi press, Atlanta.
2. Labidi, J., Tejado, A., García, A., Jiménez, L. (2008). Simulation of tagasaste pulping using soda-AQ. *Bioresource Technology*, 99, 7270-7277.
3. Jiménez, L., Ramos, E., Rodríguez, A., de la Torre, M.J., Ferrer, J.L. (2005). Optimization of pulping condition of abaca. An alternative raw material for producing cellulose pulp. *Bioresource Technology*, 96, 977-983.
4. Jiménez, L., Serrano, L., Rodríguez, A., Sánchez, R. (2009). Soda-AQ pulping of palm oil empty fruit bunches and beating of the resulting pulp. *Bioresource Technology*, 100, 1262-1267.
5. López, F., Alfaro, A., Jiménez, L., Rodríguez, A. (2006). Alcohols as organic solvents for the manufacture of cellulose pulps. *Afinidad*, 63 (523), 174-182.
6. Rodríguez, A., Jiménez, L. (2008). Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad*, 65(535), 188-196.
7. Ligeró, P., Villaverde, J.J., Vega, A., Bao, M. (2008). Pulping cardoon (*Cynara cardunculus*) with peroxiformic acid (MILOX) in one single stage. *Bioresource Technology*, 99, 5687-5693.
8. Ziaie-Shirkolae, Y., Mohammadi-Rovshandeh, J., Rezayati-Charani, P., Khajeheian, M.B. (2008). Influence of dimethyl formamide pulping of wheat straw on cellulose degradation and comparison with Kraft process. *Bioresource Technology*, 99, 3568-3578.
9. Caparrós, S., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F., Jiménez, L. (2008). New perspectives for *Paulownia fortunei* L. Valorisation of the autohydrolysis and pulping processes. *Bioresource Technology*, 99, 741-749.

10. Jiménez, L., Pérez, A., de la Torre, M.J., Moral, A., Serrano, L. (2007). Characterization of vine shoots, cotton stalks, *Leucaena leucocephala* and *Chamaecytisus proliferus* and of their ethyleneglycol pulps. *Bioresource Technology*, 98, 3487-3490.
11. Kubes, G.J., Fleming, B.I., McLeod, J.M., Bolker, H.I. (1978). Sulfur-free delignification Redox potentials and pulping rates of soda-amine liquors. *Tappi J.* 61,8,46-50.
12. Fleming, B.I., Kubes, G.J., McLeod J.M., Bolker, H.I. (1979). Soda pulping with nitrogenous redox catalysts. *Tappi J* 62, 6, 57-59.
13. Khristova, P., Kordsachia, O., Kluidier, T. (2005). Alkaline pulping with additives of date palm rachis and leaves from Sudan. *Bioresource Technology*, 96, 79-85.
14. Fuwape, J.A. (1993). Paper from Kenaf fibre. *Bioresource Technology*, 43, 113-115.
15. Rezayati-Charani, P., Mohammadi-Rovshandeh, J. (2005). Effect of pulping variables with dimethyl formamide on the characteristics of bagasse-fiber. *Bioresource Technology*, 96, 1658-1669.
16. Rodríguez, A., Serrano, L., Moral, A., Jiménez, L. (2008). Pulping of rice straw with high-boiling point organosolv solvents. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 243-247.

III-4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE PASTA “A LA SOSA”

Con el fin de promover estudios acerca de nuevas fuentes de celulosa y optimizar nuevos procesos de pasteado, es necesario progresar en el campo del análisis químico. Los métodos convencionales para la determinación de la composición química de las pastas no son los más apropiados para cuando se requieren aplicar a gran cantidad de muestras. Además, su realización es compleja y causa serias dificultades con respecto al impacto medioambiental, aparte de tener costes elevados y requerir largo tiempo para su consecución. Existen diferentes alternativas al análisis convencional que incluyen la cromatografía líquida (HPLC) (1, 2). En el futuro, el análisis termogravimétrico (ATG) puede ser un método rápido para determinar la composición química y algunas propiedades estructurales de las pastas (3).

Durante el ATG la muestra a analizar se somete a un proceso térmico (por ejemplo, con una velocidad de calentamiento constante), mientras una balanza detecta los cambios de peso de la muestra.

Dependiendo de la atmósfera utilizada en el tratamiento térmico (inerte u oxidante) la curva diferencial de pérdida de peso (DTG) de los materiales lignocelulósicos (por ejemplo pastas) muestra uno o dos picos característicos, respectivamente. El pico de la pirolisis (tratamiento térmico en atmósfera inerte) del material lignocelulósico no es sólo el resultado de la descomposición de la celulosa, sino que es acompañado por el hombro o saliente de la hemicelulosa, a baja temperatura, y una ancha cola relacionada con la lignina, a alta temperatura (4, 5).

Hay evidencias de que durante la pirolisis la formación total de volátiles puede ser considerada como la suma de los volátiles conseguidos en las volatilizaciones independientes de los principales componentes de los materiales lignocelulósicos (6-8). Consecuentemente, la pérdida de peso asociada a la pirolisis de materiales lignocelulósicos se considera como la suma de las pérdidas de componentes o seudocomponentes (pues aunque cada uno degrada térmicamente como una unidad, no son sustancias puras) (9, 10).

Para explicar el comportamiento de los materiales lignocelulósicos ante los tratamiento térmicos, puede utilizarse una cinética de orden n (8, 11). Sin embargo, este tipo de ecuaciones cinéticas no describen adecuadamente la rápida pérdida de peso (picos estrechos) obtenida para alta velocidad de calentamiento o en atmósfera de aire (u

oxidante), provocando un efecto de compensación entre los parámetros cinéticos (11, 12). Por esta razón, conviene usar una ecuación cinética autocatalítica (ecuación de Proust-Tompkins) (3), que mejora el ajuste de los datos experimentales y describe la rápida pérdida de peso antes considerada. Este modelo cinético permite obtener una serie de parámetros cinéticos que describen la degradación térmica de los materiales lignocelulósicos (pirolisis y combustión) para un amplio intervalo de velocidades de calentamiento.

Ocasionalmente el ATG ha sido usado como método analítico, bajo atmósfera inerte (13-15), o bajo atmósfera oxidante (16, 17). En nuestra opinión el ATG como método de análisis debe cumplir algunas condiciones previas:

- a) Usar un modelo realista que describa adecuadamente las transformaciones de las muestras tratadas
- b) Mejorar el ajuste de los datos experimentales usando otros modelos cinéticos distintos al de orden n.

Considerando estos puntos, el presente estudio contribuye a consolidar el ATG como un importante y eficiente método analítico de las pastas, y en general de los materiales lignocelulósicos.

En lo que sigue se presenta un modelo de pirolisis para las pastas que incluye la volatilización de los residuos carbonosos; esta innovación modifica el modelo convencional de pirolisis de materiales lignocelulósicos que básicamente incluye la volatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina. Con el uso del modelo propuesto se pueden evitar los anormalmente altos valores del contenido de lignina; esto es muy importante para cuando se analizan pastas u otros materiales con bajos contenidos de lignina.

Por otro lado, se usa una ecuación cinética autocatalítica (ecuación de Proust-Tompkins) para describir todos los procesos de degradación de los diferentes componentes.

Con la finalidad de hacer un estudio lo más riguroso posible se van considerar pastas “a la sosa-antraquinona” de paja de arroz y de EFB (residuos de la industria del aceite de palma), aparte de la pasta correspondiente de *Hesperaloe funifera*, que nos concierne especialmente en este trabajo.

III-4.1. PIROLISIS DE LAS PASTAS

Usualmente la pirolisis de materiales lignocelulósicos ha sido interpretada como la suma de la volatilización de sus componentes. En este sentido se acepta que el principal pico, que resulta de la degradación de la celulosa, es acompañado por un hombro o saliente a baja temperatura, que está relacionado con la degradación de la hemicelulosa, y una cola a alta temperatura que está asociada a la volatilización de la lignina. Esta cualitativa interpretación, que puede denominarse como modelo estándar de pirolisis, puede ser aplicado a las pastas, como materiales lignocelulósicos que son (3); en efecto las pastas pueden considerarse como materiales lignocelulósicos especiales, caracterizadas por altos contenidos de celulosa (en torno al 70% en peso) y bajos contenidos de lignina. Estos hechos influyen en la forma de las curvas DTG, pero el modelo estándar considerado puede aplicarse.

La figura III-4-1 muestra las curvas características de pérdida de peso (TG) y de velocidad de pérdida de peso (DTG) en función de la temperatura, para la pasta de paja de arroz a tres velocidades de calentamiento. En este caso la pirolisis empieza alrededor de los 250 °C, alcanza la velocidad más elevada de pérdida de peso a 359 °C (usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min) y continúa el proceso de volatilización desde 359 a 700 °C. Como ocurre en otros materiales lignocelulósicos, el principal pico, asociado a la volatilización de la celulosa, se deforma ligeramente a baja temperatura por la pirolisis de la hemicelulosa, y a alta temperatura por la volatilización de la lignina.

En la tabla III-4-1 se comparan los parámetros característicos de la pirolisis, a la misma velocidad de calentamiento (10 °C/min), para tres pastas obtenidas de las diferentes materias primas consideradas, usando el mismo procedimiento de pasteado: proceso “a la sosa-antraquinona”. ML_{max} es la máxima pérdida de peso a 600 °C; v_{max} es la mayor velocidad de pérdida de peso, y T_{max} la temperatura a la que ocurre esta mayor velocidad de pérdida de peso.

Sin embargo, como se describirá en las siguientes secciones, esta interpretación estándar de las curvas DTG de las pastas no es consistente con algunos hechos experimentales:

- a) La pérdida de peso asociada a la cola relacionada con la lignina (en torno al 10% en peso de las pastas) es mayor que el contenido de lignina esperado.
- b) Los usuales parámetros cinéticos para la pirolisis de la lignina pueden no se ajustados adecuadamente.

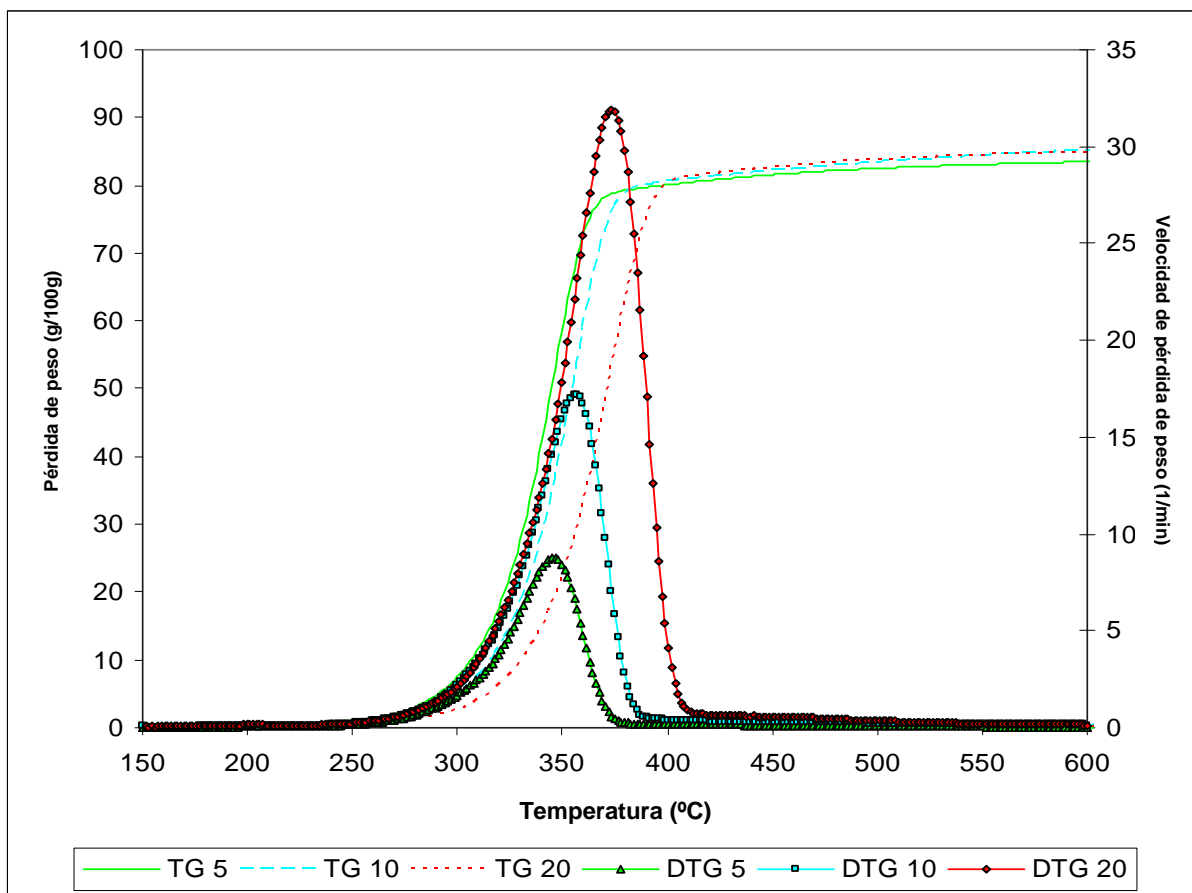


Figura III-4-1. Curvas TG y DTG para la pirolisis de pasta de paja de arroz a tres velocidades de calentamiento.

Tabla III-4-1. Parámetros característicos de la pirolisis para tres tipos de pastas.

Pasta	ML _{max} (g/100g)	T _{max} (°C)	v _{max} (min ⁻¹)
Paja de arroz	84,9	359	17,1
EFB	92,8	359	19,4
<i>Hesperaloe funifera</i>	82,6	363	16,6

De acuerdo con los datos obtenidos, estas desviaciones cuantitativas pueden ser relacionadas con una deficiencia del modelo estándar de pirolisis: éste no considera la volatilización de los residuos carbonosos (previamente obtenidos y que permanecen en la

termobalanza) a altas temperaturas. Este proceso (volatilización de los residuos carbonosos), que es afectado por la velocidad de calentamiento y que coincide parcialmente con la volatilización de la lignina (mayor velocidad de pérdida de peso en torno a 400-500 °C), tiene un mayor efecto para las pastas que para los materiales lignocelulósicos de partida (materias primas). Esto puede explicarse simplemente por el hecho de que las pastas tienen más bajo contenido de lignina que sus materias primas.

Por otra parte, el modelo estándar de pirolisis no considera que ciertas pastas (y sus materias primas) puedan sufrir pérdidas de peso relacionadas con la presencia de compuestos inorgánicos. La pasta de *Hesperaloe funifera*, obtenida por el proceso “a la sosa”, aún contiene materia inorgánica, que volatiliza entre 600 y 700 °C. Estos hechos fuerzan a usar modelos de pirolisis más realistas y complejos, que permitan obtener mejores parámetros cinéticos, y consecuentemente un adecuado análisis de la composición de las pastas investigadas.

III-4.1.1. VOLATILIZACION DE RESIDUOS CARBONOSOS DURANTE LA PIROLISIS

La figura III-4-1 muestra que, entre 400 y 600 °C, las curvas TG obtenidas para la pasta de paja de arroz a diferentes velocidades de calentamiento son de forma similar y de trazados casi paralelos. En este caso los procesos de volatilización que ocurren a alta temperatura están poco afectados por la velocidad de calentamiento (dentro del rango de velocidades estudiado). Como muestra la figura III-4-2, es necesario que la velocidad de calentamiento alcance 20 °C/min para observar un ligero cambio en la forma de las curvas DTG a altas temperaturas.

Por el contrario, la pirolisis de la pasta de EFB es más sensible a los cambios de velocidad de calentamiento. Como se muestra en la figura III-4-3, el incremento de la velocidad de calentamiento conduce a curvas DTG significativamente más pendientes para temperaturas mayores que 400 °C. Como consecuencia, en este rango de temperaturas, las curvas DTG incrementan sus curvaturas, mostrando un nuevo pico en torno a los 500 °C cuando la velocidad de calentamiento alcanza los 20 °C (ver figura III-4-4).

Estos hechos, que rebelan un común comportamiento de las pastas y sus materias primas, no pueden explicarse con la pirolisis de la lignina porque, bajo condiciones inertes, la mayor velocidad de volatilización de la lignina ocurre entre 350 y 400 °C (ver figura III-4-5). Esta nueva pérdida de peso observada a muy altas temperaturas, puede ser producida por la

volatilización de los residuos carbonosos (obtenidos en la previa degradación térmica de las pastas) que permanecen en la termobalanza. Desde este punto de vista, la cola que acompaña al pico relacionado con la celulosa a alta temperatura será consecuencia de una doble pérdida de masa asociada a la lignina y a volatilización de los residuos carbonosos.

Según nuestros datos la lignina se volatiliza de acuerdo con una característica serie de parámetros cinéticos. Sin embargo, la cinética de la volatilización de los residuos carbonosos es afectada por la velocidad de calentamiento, provocando un ancho pico cuya curvatura incrementa con la velocidad de calentamiento. Esta combinación de ambas degradaciones térmicas (con máxima separación de 100 °C) puede explicar que la cola más ancha de la curva DTG no puede ser ajustada usando parámetros cinéticos usuales obtenidos de la pirolisis estándar de la lignina.

Esta interpretación es coherente con la producción de dióxido de carbono durante la pirolisis. En la figura III-4-6 se comparan las señales de la espectroscopía de masas del vapor de agua y de anhídrido carbónico durante la pirolisis de materiales lignocelulósicos. Obviamente, las producciones de anhídrido carbónico y de vapor de agua muestran un similar comportamiento entre 150 y 450 °C. Sin embargo, para más altas temperaturas (de 450 a 650 °C) la producción de anhídrido carbónico incrementa. Esto puede ser la consecuencia de un nuevo proceso no susceptible a la formación de agua. Por lo tanto, la volatilización de los residuos carbonosos puede ser una adecuada explicación para este efecto.

III-4.1.2. VOLATILIZACION DE COMPUESTOS INORGANICOS

Un modelo completo de pirolisis, además de los componentes usuales, debe considerar la pérdida de peso relacionada con otras sustancias posiblemente presentes en las muestras. Para la pirolisis de la pasta de *Hesperaloe funifera*, cuando la temperatura alcanza aproximadamente 600 °C (ver figura III-4-7), se puede observar una nueva pérdida de peso relacionada con compuestos inorgánicos. Estos son carbonatos presentes en el *Hesperaloe funifera* que no han sido eliminados durante el pastado. Comúnmente, la degradación térmica de los carbonatos ocurre en el rango de temperaturas de 600 a 700 °C (3).

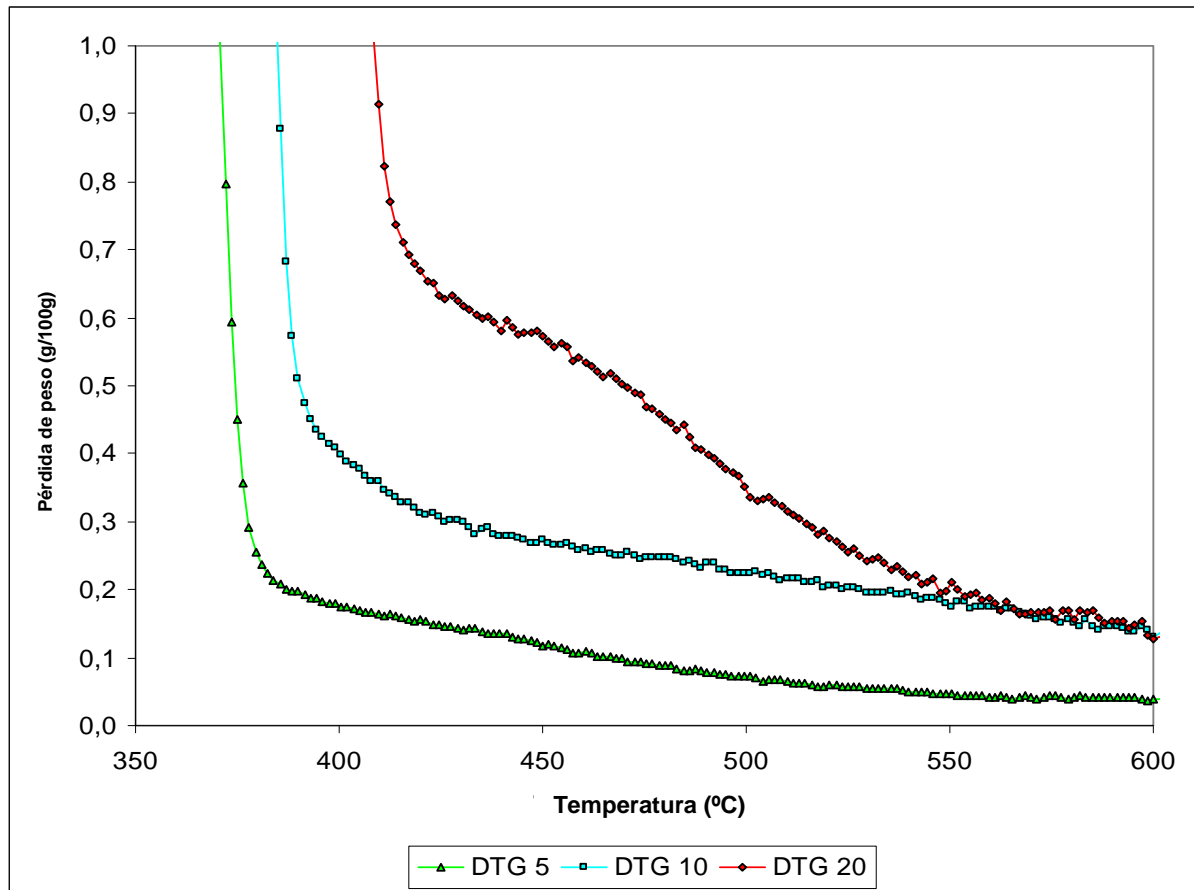


Figura III-4-2. Curvas DTG para la pirolisis de pasta de paja de arroz a tres velocidades de calentamiento (detalle en el intervalo de temperaturas elevadas).

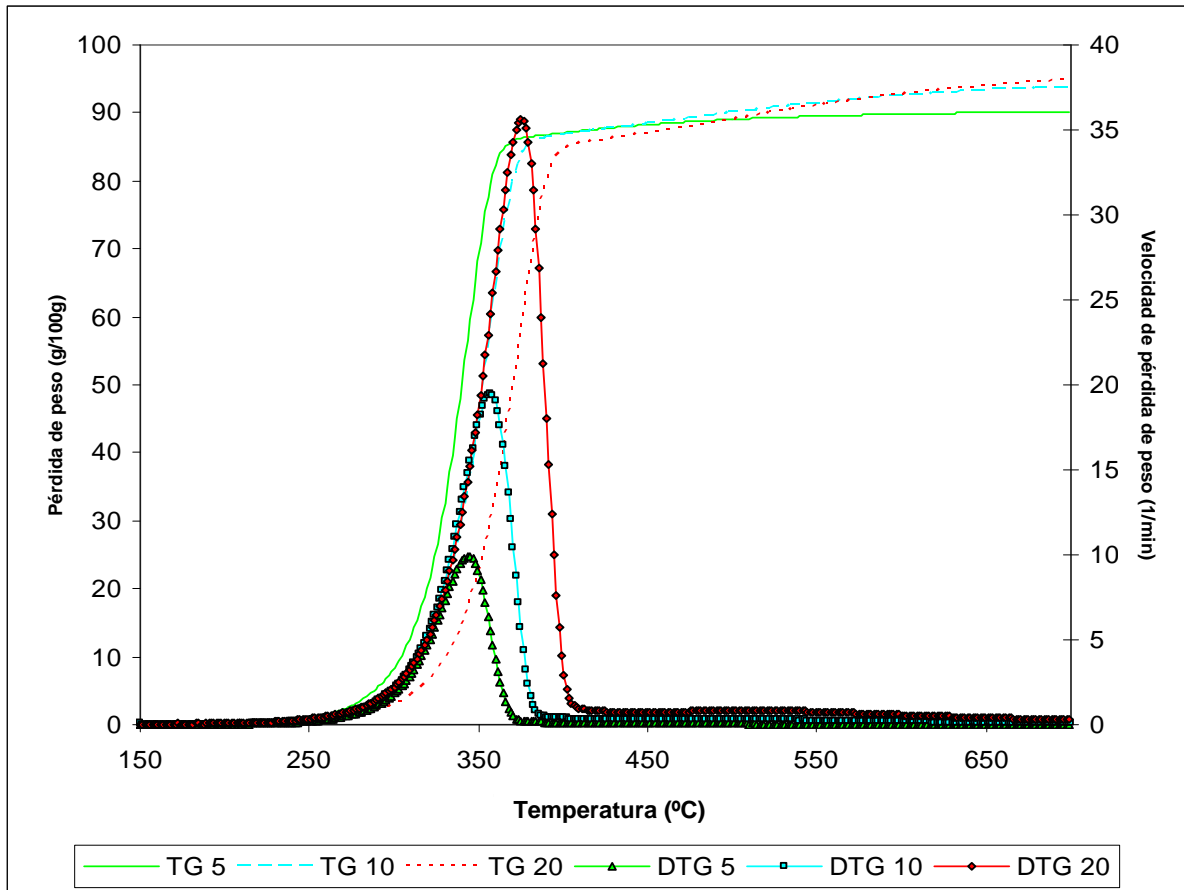


Figura III-4-3. Curva TG y DTG para la pirolisis de pasta de EFB a tres velocidades de calentamiento.

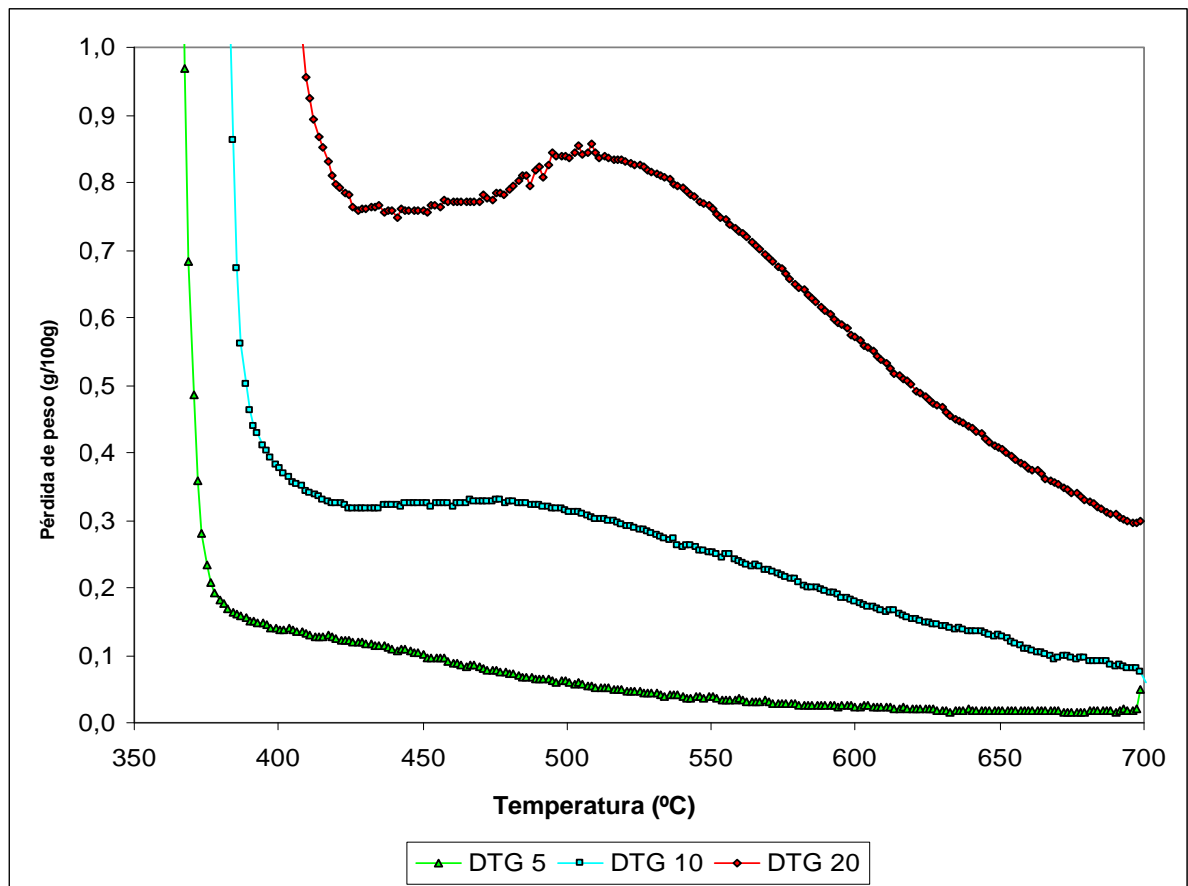


Figura III-4-4. Curvas DTG para la pirolisis de pasta de EFB a tres velocidades de calentamiento.



Figura III-4-5. Pirólisis de lignina Klason de eucalipto a un calentamiento de 10 °C/minuto.

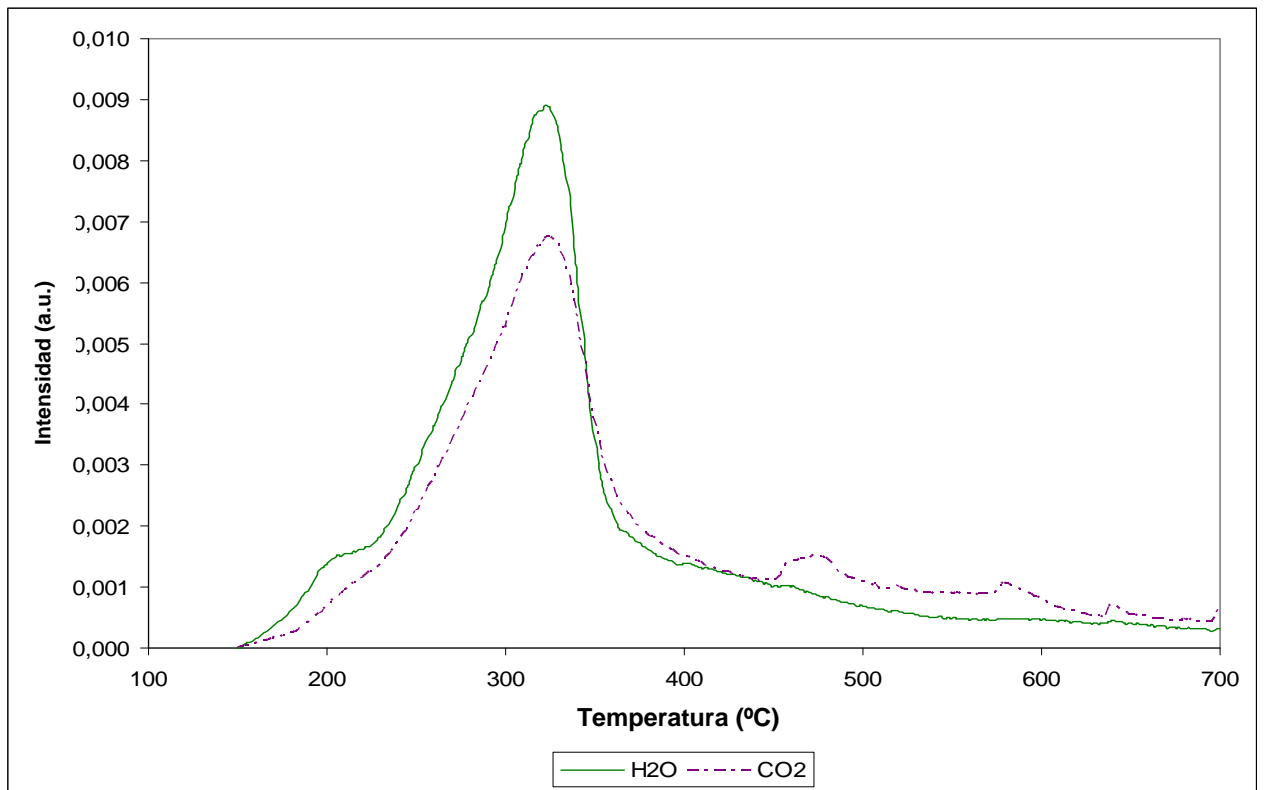


Figura III-4-6. Evolución las señales de espectroscopía de masas del vapor de agua y del anhídrido carbónico durante la pirolisis de materiales lignocelulósicos a la velocidades de calentamiento de 10 °C/minutos.

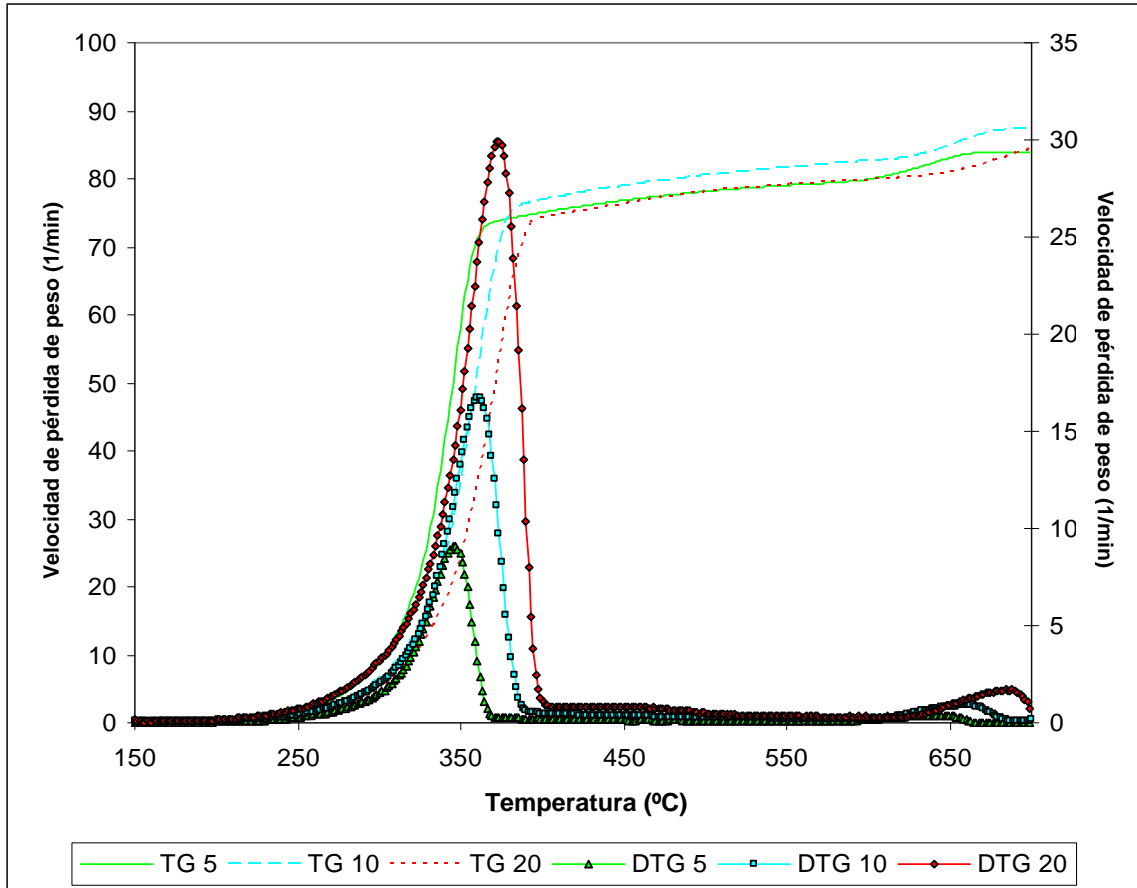
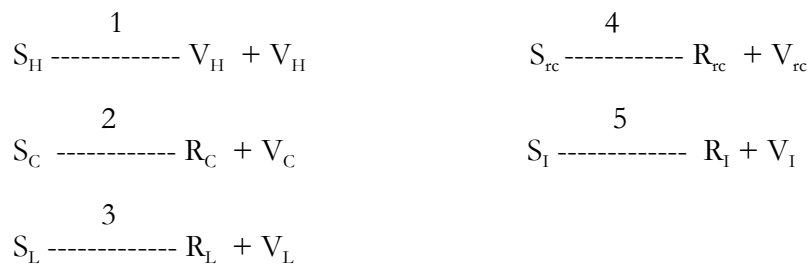


Figura III-4-7. Curvas TG y DTG para la pirolisis de pasta de *Hesperaloe funifera* a tres velocidades de calentamiento.

III-4.1.3. MODELO DE PIROLISIS DE LAS PASTAS

El esquema 1 muestra el modelo de pirolisis de las pastas, que considera la volatilización de residuos carbonosos y de compuestos inorgánicos, donde S_i representa las fracciones sólidas en la muestra, R_i los sólidos residuales, y V_i los volátiles. Cuando la pirolisis comienza, los residuos carbonosos (S_{rc}) no están presentes en la pasta, pero gradualmente se obtienen de la degradación térmica de los componentes: hemicelulosa (H), celulosa (C) y lignina (L).



Esquema 1

La degradación térmica de los componentes ha sido simulada usando cinéticas autocatalíticas. Para cada componente es necesario resolver la ecuación [1], una variante de la ecuación de Proust-Tompkins (PT), que ha sido aplicada usualmente a reacciones que muestran un periodo de aceleración inconsistente con el modelo de reacción de orden n (18-20):

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(1 - \alpha_i)^n (s + \alpha_i^m) \quad [1]$$

En esta expresión, α representa la conversión, n el orden de reacción (fracción no reaccionada) y m el orden de nucleación (fracción reaccionada). El factor s se relaciona con los valores de la velocidad de reacción cuando la conversión es cercana a 0 ó 1. De acuerdo con Burnham y col. (21) s puede tomar el valor de 0,01.

Utilizando la masa de volátiles a tiempo infinito, $V_{\infty i}$, esta ecuación puede expresarse por:

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i V_{\infty i} \left(1 - \frac{V_i}{V_{\infty i}}\right)^{n_i} \left[s + \left(\frac{V_i}{V_{\infty i}}\right)^m\right] \quad [2]$$

Como la constante cinética k_i se expresa de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(E/RT)$$

es necesario determinar 5 parámetros para cada componente: factor preexponencial (k_0), energía de activación (E), orden de reacción (n), orden de nucleación (m) y masa de volátiles a tiempo infinito (V_∞). De manera aproximada se puede afirmar que el coeficiente preexponencial y la energía de activación determinan la temperatura a la que se observa el máximo de la curva DTG. Por ejemplo, un desplazamiento de la curva a más bajas temperaturas puede explicarse por una disminución de la energía de activación o un incremento del coeficiente preexponencial. Por el contrario, la forma de la curva DTG se relaciona básicamente con los órdenes de reacción y nucleación. La curva DTG es más afilada cuando el orden de reacción disminuye y el de nucleación aumenta. El uso de una cinética autocatalítica para describir la degradación térmica de las pastas (o de sus materias primas) tiene ventajas porque los cambios usuales de la curva DTG provocados por los cambios de la velocidad de calentamiento (es decir, picos asociados a la oxidación) pueden explicarse por cambios del orden de nucleación con pequeñas modificaciones en una previa serie de parámetros cinéticos (coeficiente preexponencial, energía de activación y orden de reacción). Considerando un cambio de la forma de la curva DTG, el uso de cinética de orden n puede dar lugar a cambios del factor preexponencial y de la energía de activación (efecto de compensación).

La integración y optimización de las ecuaciones cinéticas se lleva a cabo utilizando los métodos de Rugen-Kutta y Gauss-Newton, respectivamente. La función objetivo a minimizar es:

$$OF = \sum_{i=1}^n \left(\frac{dm_{\text{exp}}}{dt} - \frac{dm_{\text{cal}}}{dt} \right)^2 \quad [3]$$

donde dm_{exp}/dt y dm_{cal}/dt son los valores de las velocidades de pérdida de peso experimental y calculada, respectivamente, para los N puntos de cada experimento.

La validez del modelo se comprueba calculando el coeficiente de variación (VC), donde N y P son los números de puntos experimentales y parámetros ajustados, respectivamente, y

$\frac{\overline{dm_{\text{exp}}}}{dt}$ es la media de las velocidades de pérdida de peso experimentales:

$$VC(\%) = \frac{\sqrt{OF/(N-P)}}{\frac{dm_{\text{exp}}}{dt}} 100 \quad [4]$$

Los resultados obtenidos (valor medio y desviación estándar para tres velocidades de calentamiento) se muestran en las tablas III-4-2 a III-4-4 para la pirolisis de las pastas de paja de arroz, EFB y *Hesperaloe funifera*, respectivamente.

La estabilidad de los parámetros cinéticos muestra que el modelo de pirolisis (ver esquema 1) describe la degradación térmica de las pastas adecuadamente. Los valores obtenidos son similares a los proporcionados por otros autores para materiales lignocelulósicos (22-25). Comúnmente, la fracción celulósica presenta energías de activación en torno a 200 kJ/mol, factores preexponenciales sobre 10^{15} s^{-1} , y órdenes de reacción alrededor de 1 (5). Como cabe esperar, bajo atmósfera inerte la autocatálisis no es importante para pirolisis de la celulosa. Por lo tanto, el orden de nucleación es bajo, cercano a 0. La fracción hemicelulósica presenta una serie de parámetros cinéticos ligeramente más bajos que los obtenidos para el xilano (22), sustancia que es representativa de la hemicelulosa (9).

Table III-4-2. Parámetros cinéticos para la pirolisis de pasta de paja de arroz.

Parámetro	Componentes			
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Residuos carbonosos
$\text{Ln } k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$12,3 \pm 0,3$	$34,7 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,1$	$12,8 \pm 0,5$
$E_{\text{act}} \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	86 ± 2	206 ± 1	62 ± 2	113 ± 3
n	$0,76 \pm 0,06$	$1,01 \pm 0,03$	$2,38 \pm 0,02$	$4,94 \pm 0,09$
m	$0,04 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,04$
$V_{\infty} \text{ (%wt)}$	$12,0 \pm 0,2$	$66,4 \pm 0,9$	$3,3 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,3$
VC (%)	$0,24 \pm 0,03$			

Table III-4-3. Parámetros cinéticos para la pirolisis de pasta de EFB.

Parámetro	Componentes			
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Residuos carbonosos
$\ln k_0$ (s ⁻¹)	12,3±0,1	34,3±0,2	6,3±0,1	11,9±0,1
E_{act} (kJmol ⁻¹)	86±1	204±3	59±2	110±3
n	0,61±0,03	0,95±0,03	2,40±0,02	4,40±0,01
m	0,12±0,03	0,08±0,03	0,83±0,01	0,22±0,01
V_{∞} (%wt)	11,9±0,4	72,4±0,9	3,9±0,5	6±3
VC (%)	0,10±0,03			

Tabla III-4-4. Parámetros cinéticos para la pirolisis de pasta de *Hesperaloe funifera*.

Parámetro	Componentes				
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Residuos carbonosos	Compuestos inorgánicos
$\ln k_0$ (s ⁻¹)	13,3±0,3	35,0±0,2	6,7±0,1	12,4±0,1	20,1±0,1
E_{act} (kJmol ⁻¹)	90±1	208±1	61±1	109±5	193±1
n	0,87±0,01	0,86±0,05	2,5±0,2	4,91±0,07	0,73±0,01
m	0,01±0,01	0,05±0,04	0,81±0,03	0,3±0,2	0,43±0,03
V_{∞} (%wt)	12,2±0,1	61±1	4,7±0,2	4,9±0,5	4,1±0,1
VC (%)	0,28±0,09				

Así, para la paja de arroz, la energía de activación es aproximadamente 9 kJ/mol más pequeña que la señalada para el xilano. El orden de nucleación, como ocurre para la fracción de celulosa, alcanza bajos valores. Los parámetros cinéticos característicos para la lignina son 69,4 kJ/mol (energía de activación) y $1,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ (coeficiente preexponencial) (26). Para las pastas estudiadas, la energía de activación y el orden de reacción muestran valores ligeramente más pequeños. Estas diferencias, como las observadas para la fracción hemicelulósica, pueden ser relacionadas con los procesos de delignificación, los cuales modifican la cantidad y características de los componentes iniciales presentes en las materias primas. En cualquier caso, la volatilización de la lignina ocurre con altos valores del orden de reacción (entre 2,38 y 2,50) (27-29) y de orden de nucleación (alrededor de 0,8). Finalmente, de acuerdo con la simulación, la volatilización de los residuos carbonosos se caracteriza por un factor preexponencial en torno a 10^{-5} s^{-1} , una energía de activación cercana a 110 kJ/mol, un orden de reacción entre 4 y 5 y un bajo orden de nucleación (entre 0,11 y 0,22). Los compuestos inorgánicos del *Hesperaloe funifera* muestran un comportamiento similar al de los carbonatos (30, 31).

Al comparar la masa de volátiles obtenida para cada componente se puede observar la importancia de la volatilización de los residuos carbonosos. De acuerdo con el modelo, la pérdida de peso de las pastas relacionada con la volatilización de los residuos carbonosos es más alta que la producida de la lignina. Consecuentemente, si la volatilización de los residuos carbonosos no se incorpora en el modelo, se obtienen valores anormalmente altos de lignina. Esto es particularmente importante para las pastas que contienen bajos contenidos de lignina. En la figura III-4-8 se muestra la simulación de la pirolisis de la pasta de paja de arroz comparando las curvas experimental y calculada. Además, se incluyen las curvas de volatilización para cada componente. Las figuras III-4-9 y III-4-10 representan ampliaciones de esta curva a alta temperatura, mostrando la importancia de la volatilización de los residuos carbonosos a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min para la pirolisis de pastas de paja de arroz y de *Hesperaloe funifera*.

III-4.2. COMBUSTION DE LAS PASTAS

De acuerdo con los datos experimentales, la combustión de las pastas muestra dos fases (ver figura III-4-11). La primera es una volatilización similar a la pirolisis (25) (entre 250 y 400 °C) y la segunda es la oxidación de los residuos carbonosos resultantes (32, 33) (entre 400 y 500 °C). Una comparación de los parámetros característicos de la etapa de

volatilización (ver tabla III-4-5) con los obtenidos durante la pirolisis (ver tabla III-4-1) revela que la presencia de oxígeno cambia este pico a baja temperatura e incrementa significativamente la velocidad de pérdida de peso. Por otro lado la figura III-4-11 muestra que la velocidad de calentamiento afecta a la oxidación de los residuos carbonosos. Al incrementar la velocidad de calentamiento se incrementa la velocidad de oxidación, facilitando la ignición de los residuos carbonosos (por ejemplo, para la pasta de EFB, la ignición de los residuos carbonosos ocurre a la velocidad de calentamiento de 20 °C/minutos).

Tabla III-4-5. Parámetros característicos de la combustión de tres tipos de pastas a la velocidad de calentamiento de 10 °C/minutos (pico de volatilización).

Pasta	T _{max} (°C)	v _{max} (min ⁻¹)
Paja de arroz	344	27.3
EFB	336	26.0
<i>Hesperaloe funifera</i>	332	27.0

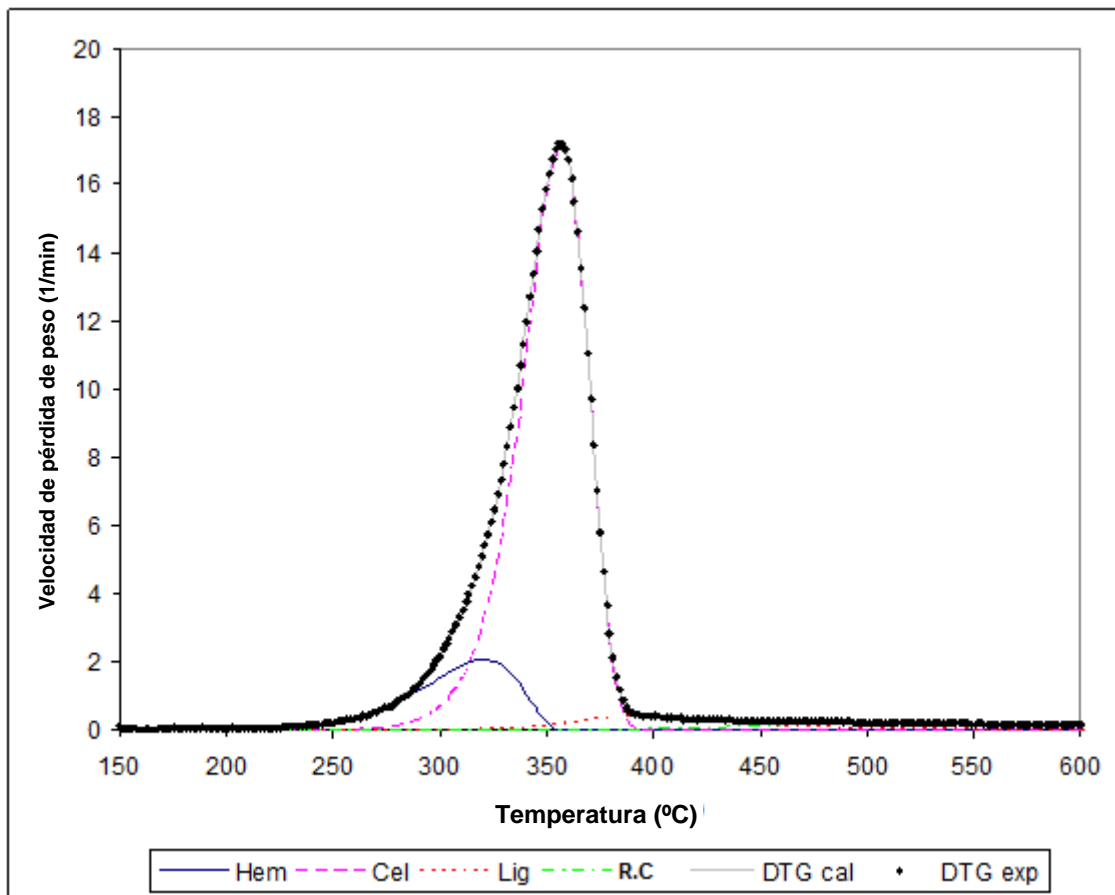


Figura III-4-8. Simulación de la pirolisis de pasta de paja de arroz.

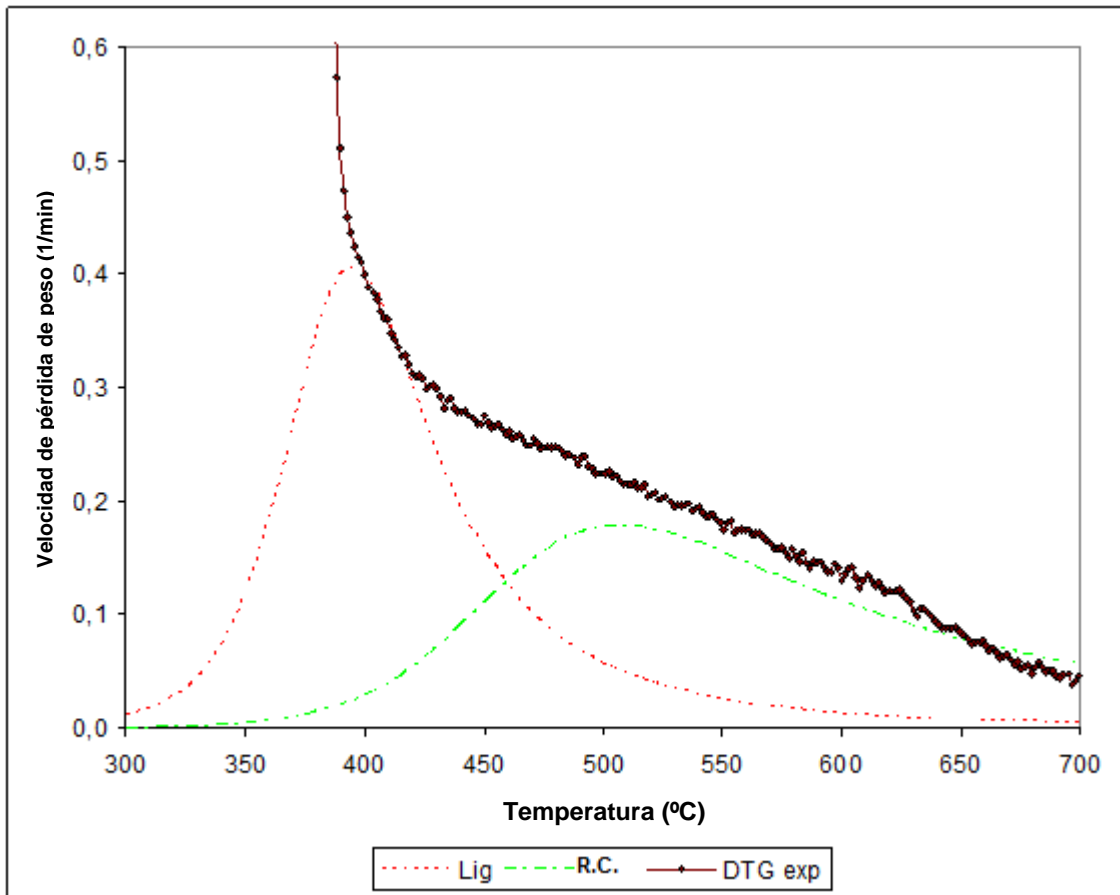


Figura III-4-9. Simulación de la pirolisis de pasta de paja de arroz (zoom altas temperaturas).

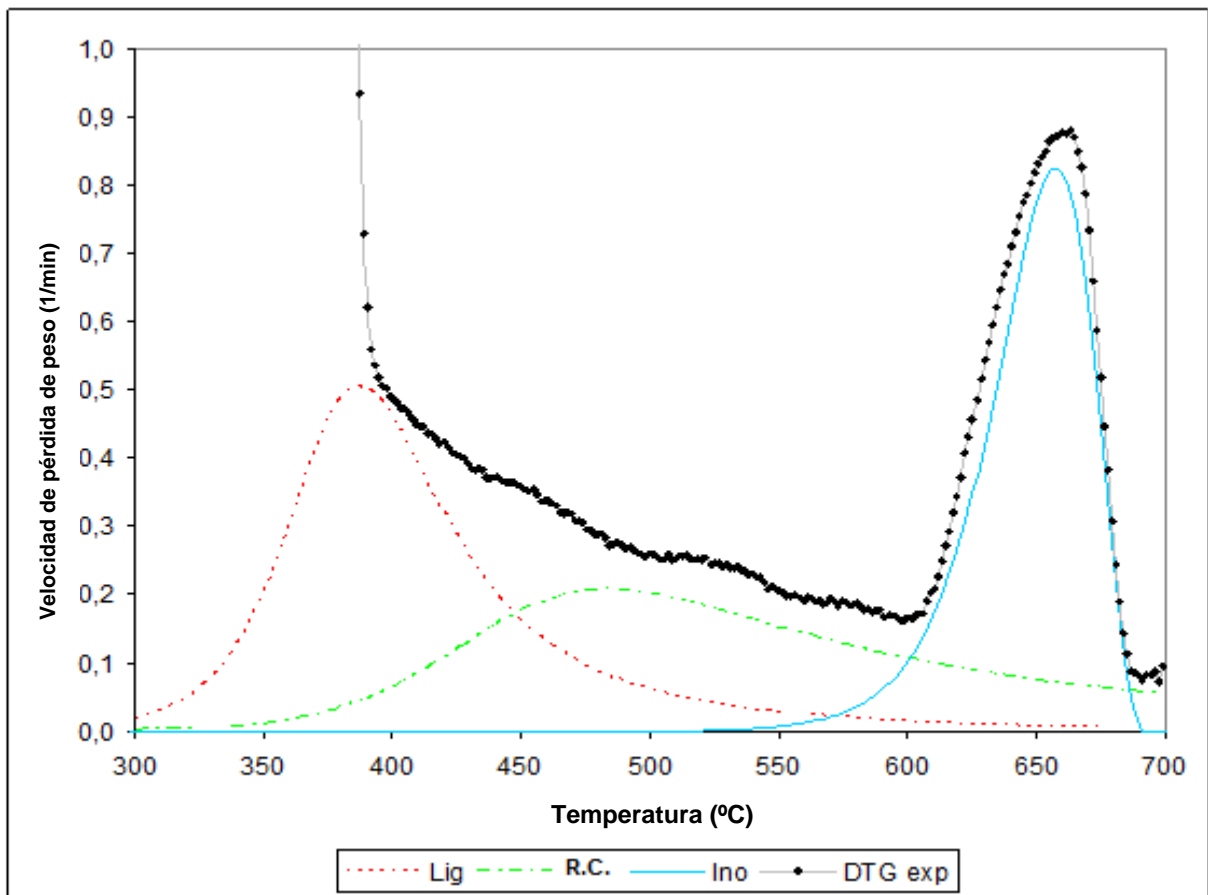


Figura III-4-10. Simulación de la pirolisis de pasta de *Hesperaloe funifera* (zoom a altas temperaturas).

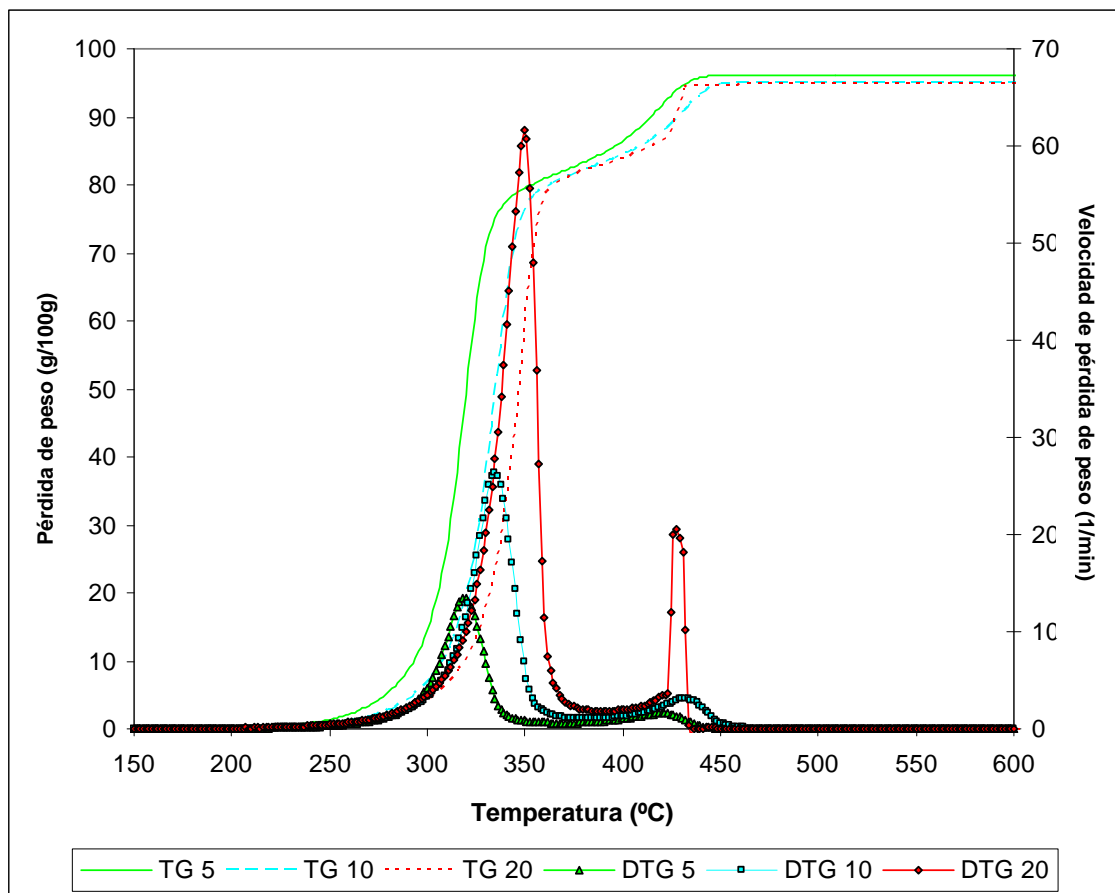
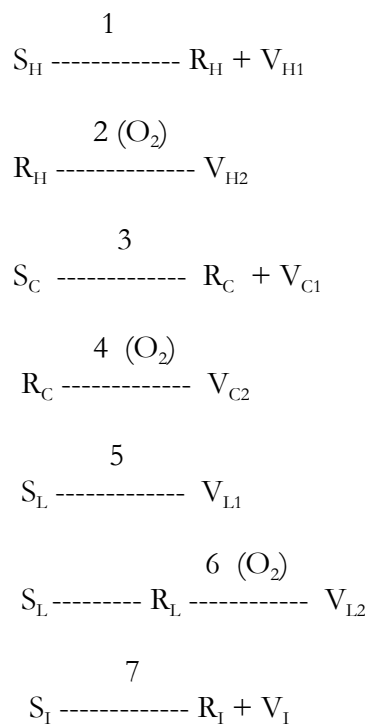


Figura III-4-11. Curvas TG y DTG de la combustión de EFB a tres velocidades de calentamiento

III-4.2.1. MODELO DE COMBUSTION

En el esquema 2 se muestra el modelo de combustión de las pastas.



Esquema 2

Según esta aproximación, en una primera etapa cada componente presente en las pastas se volatiliza, produciendo residuos carbonosos, y en una segunda etapa éstos se oxidan. Con relación a la naturaleza de los componentes (34), las principales características del modelo de combustión son:

- a) Ambas etapas (volatilización y oxidación) se consideran como procesos consecutivos para la celulosa y hemicelulosa, y como procesos paralelos para la lignina
- c) La oxidación de los tres residuos carbonosos se consideran como procesos independientes.

Las tabla III-4-6 a III-4-8 muestran los parámetros cinéticos obtenidos del proceso de optimización para la combustión de las pastas de paja de arroz, EFB y *Hesperaloe funifera*, respectivamente.

Tabla III-4-6. Parámetros característicos para la combustión de la pasta de paja de arroz.

Etapa	Componente	$\ln k_0$ (s ⁻¹)	E_{act} (kJmol ⁻¹)	n	m	V_{∞} (%)
Volatilización	Hemicelulosa	13.8±0.3	90±2	0.79±0.02	0.37±0.05	12.1±0.5
	Celulosa	35.1±0.4	198±4	0.94±0.09	0.48±0.06	62±1
	Lignina	6.6±0.1	56±2	1.26±0.07	1.11±0.04	3±1
Oxidación de residuos carbonoso	Hemicelulosa	19.55	139±1	1.05±0.05	0.13±0.03	6.5±0.5
	Celulosa	19.55	141±1	1.1±0.1	0.74±0.02	8.5±0.3
	Lignina	19.55	143±7	1.0±0.2	0.2±0.2	1.3±0.6
VC (%)			0.49±0.06			

Tabla III-4-7. Parámetros característicos para la combustión de la pasta de EFB.

Etapa	Componente	$\ln k_0$ (s ⁻¹)	E_{act} (kJmol ⁻¹)	n	m	V_{∞} (%)
Volatilización	Hemicelulosa	13.9±0.3	91±1	0.93±0.05	0.29±0.03	14±2
	Celulosa	35.7±0.3	200±2	0.93±0.09	0.45±0.03	63±1
	Lignina	6.7±0.1	56±2	1.11±0.03	1.06±0.02	4±1
Oxidación de residuos carbonosos	Hemicelulosa	19.55	135±3	1.2±0.2	0.3±0.3	5±3
	Celulosa	19.55	133±10	1.0±0.1	1.5±1.2	9±1
	Lignina	19.55	144±1	1.0±0.1	0.4±0.2	1.0±0.3
VC (%)			0.4±0.2			

Tabla III-4-8. Parámetros característicos para la combustión de la pasta de *Hesperaloe funifera*.

Etapa	Componente	Ln k_o (s⁻¹)	E_{act} (kJmol⁻¹)	n	m	V_∞ (%)
Volatilización	Hemicelulosa	14.3±0.1	91±1	0.56±0.04	0.15±0.09	12.4±0.2
	Celulosa	35.9±0.1	200±1	0.8±0.2	0.42±0.08	54±1
	Lignina	6.6±0.1	54±3	1.22±0.07	1.17±0.03	6±1
	Compuestos inorgánicos	20.0±0.1	188±1	0.74±0.06	0.43±0.02	3.6±0.1
Oxidación de residuos carbonosos	Hemicelulosa	19.55	135±2	1.12±0.06	0.13±0.02	8±2
	Celulosa	19.55	139±2	1.1±0.1	0.57±0.08	7.2±0.1
	Lignina	19.55	147±1	0.9±0.1	0.17±0.05	1.2±0.5
VC (%)						0.6±0.3

III-4.2.2. ETAPA DE VOLATILIZACION DURANTE LA COMBUSTION DE LAS PASTAS

Los parámetros cinéticos obtenidos para la etapa de volatilización (bajo atmósfera oxidante) son similares a los obtenidos bajo atmósfera inerte (pirólisis), mostrando que la degradación térmica es muy similar en ambos casos (ver tablas III-4-6 a III-4-8; figura III-4-12). Las principales diferencias son el incremento del orden de nucleación para todos los componentes y la disminución del orden de reacción para la lignina. El incremento total del orden de nucleación (de 0,01-0,12 a 0,15-0,37 en la hemicelulosa, de 0,0-0,08 a 0,42-0,48 en la celulosa, de 0,81-0,83 a 1,06-1,17 en la lignina) es consecuencia directa del incremento de la velocidad de reacción provocado por el oxígeno. Posiblemente, el proceso de volatilización se realiza por la combinación del oxígeno con los volátiles formados.

De la comparación de las curvas DTG en ambas atmósferas, se observa lo siguiente:

- La presencia de oxígeno desplaza los picos de volatilización de los componentes a más bajas temperaturas. Comparando la temperatura asociada a la más alta velocidad de pérdida de peso (para las tres pastas estudiadas) se observa que la atmósfera oxidante disminuye estos valores desde 359-363 °C a 332-344 °C. De acuerdo con la simulación,

este hecho tiene consecuencias sobre los valores del coeficiente preexponencial y de la energía de activación de los componentes. Por ejemplo, para la volatilización de la celulosa la presencia de oxígeno disminuye la energía de activación desde 204-208 kJ/mol a 198-200 kJ/mol.

- b) La presencia de oxígeno incrementa la velocidad de la degradación térmica de las pastas. Comparando las más altas velocidades de pérdida de peso, se observa que la atmósfera oxidante incrementa este valor desde 16,6-19,4 min^{-1} a 26,0-27,3 min^{-1} . Esto conduce a unafilamiento de los picos de volatilización bajo atmósfera oxidante. De acuerdo con el modelo autocatalítico, este cambio puede afectar el orden de nucleación, así como al de reacción. Como previamente se ha mencionado, en ambos casos, fracciones de hemicelulosa y celulosa, el principal efecto se observa para el orden de nucleación, cuyo valor incrementa significativamente sin cambios en el orden de reacción. Sin embargo, en la volatilización de la lignina ambos son afectados: el orden de reacción disminuye y el orden de nucleación incrementa. Estos datos corroboran la importancia de los efectos autocatalíticos cuando el oxígeno está presente, es decir cuando la atmósfera durante el tratamiento térmico es oxidante.

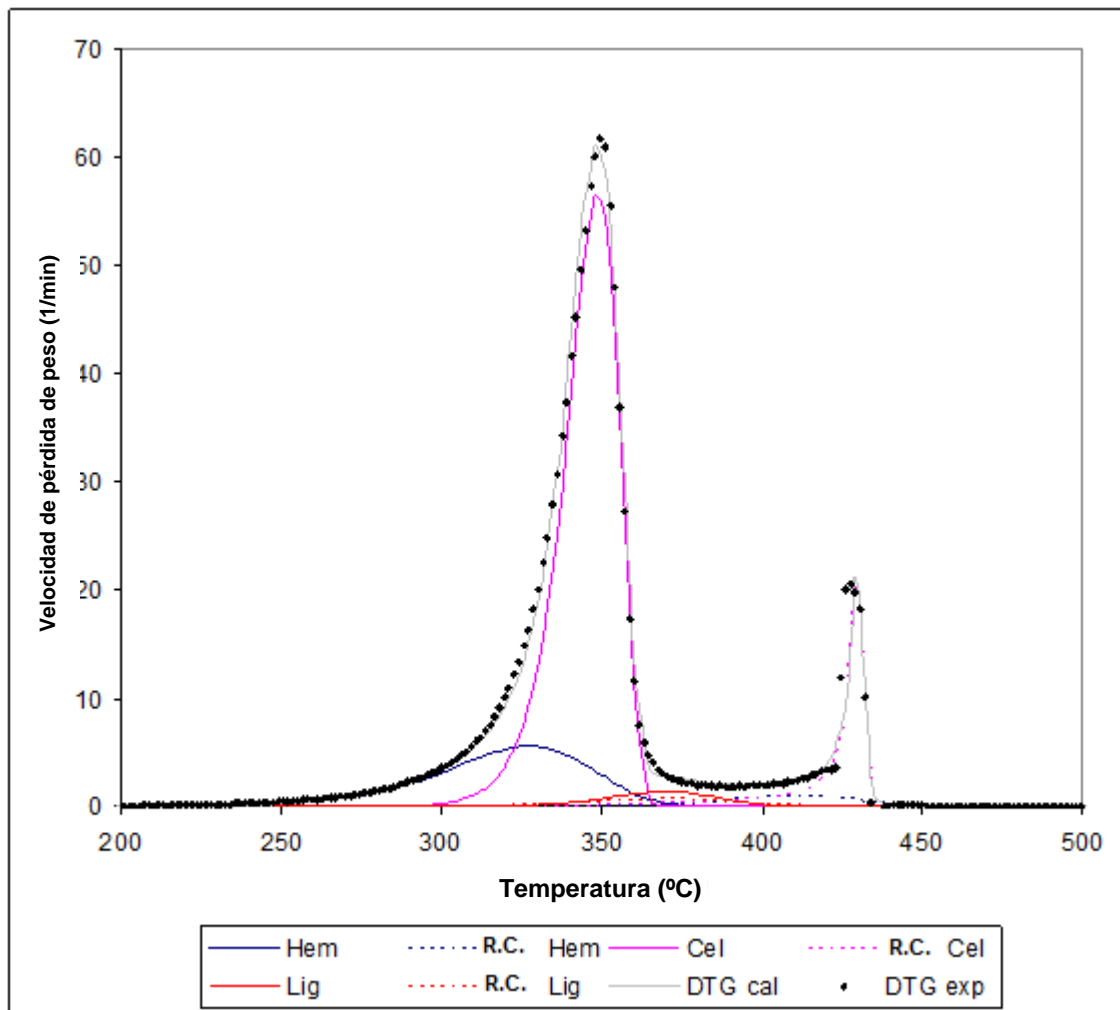


Figura III-4-12. Simulación de la combustión de pasta de EFB a la velocidad de calentamiento de 20 °C/minutos.

III-4.2.3. ETAPA DE OXIDACIÓN DE COMPUESTOS CARBONOSOS DURANTE LA COMBUSTION

Bajo atmósfera oxidante, los residuos carbonosos obtenidos durante la fase de volatilización se oxidan, dando lugar a un segundo pico característico de la curva DTG. De acuerdo con el modelo de combustión, este pico corresponde a la suma de tres picos, uno para cada uno de los residuos carbonosos precedentes de la hemicelulosa, celulosa y lignina (ver figura III-4-12). Se supone que estas sustancias son parecidas (todos son residuos carbonosos) y diferentes (son obtenidos de diferentes orígenes o componentes de las pastas) (35, 36). Consecuentemente, estas oxidaciones han sido consideradas como procesos independientes (ver esquema 2) que comparten algunas características (por ejemplo el factor preexponencial, $\ln k_0 = 19,55$; un valor medio obtenido de estudios

previos) y difiere en otras (energías de activación y órdenes de reacción y de nucleación). Bajo estas condiciones, el mejor ajuste ha sido obtenido cuando los residuos carbonosos de la lignina se oxidan a más baja temperatura (en paralelo a la volatilización de la lignina) y los residuos carbonosos de la celulosa se oxidan a más alta temperatura. Obviamente los residuos carbonosos de la hemicelulosa se oxidan a una temperatura intermedia (ver figura III-4-12). Como el contenido de lignina en las pastas es muy bajo, las fracciones de celulosa y hemicelulosa tienen la mayor relevancia en la producción de residuos carbonosos.

Usualmente, el pico asociado con la oxidación de los residuos carbonosos tiene una forma redondeada, incrementado su curvatura cuando aumenta la velocidad de calentamiento. Este comportamiento ha sido observado para las pastas de paja de arroz y de *Hesperaloe funifera* a cualquier velocidad de calentamiento (entre 5 y 20 °C/min). Sin embargo, para la pasta de EFB, cuando la velocidad de calentamiento es de 20 °C/min, el pico de la oxidación de residuos carbonosos muestra una forma estrecha como consecuencia de la ignición de los residuos carbonosos. Según la simulación, esta rápida pérdida de peso básicamente afecta a los residuos carbonosos de la celulosa. Esta situación se muestra en la figura III-4-12.

El comportamiento observado para la pasta de EFB puede ser extendido a todas las pastas investigadas. Cuando la velocidad de calentamiento incrementa la curvatura de las curvas DTG aumenta. Para cualquier pasta, en función de la materia prima considerada y del proceso de pasteado, hay una velocidad de calentamiento que produce ignición de los residuos carbonosos. Con el fin de ajustar este complejo proceso con una consistente serie de parámetros cinéticos no se puede usar un modelo cinético de orden n . Para una rápida oxidación de los residuos carbonosos este modelo conduce a un orden de reacción cercano a 0 y a unos anormales altos valores del factor preexponencial y de la energía de activación. Sin embargo, aplicado la cinética autocatalítica es posible ajustar picos agudos modificando (básicamente) el orden de nucleación. Como muestra la figura III-4-11, usualmente un incremento de la velocidad de calentamiento modifica ligeramente la curvatura del pico de los residuos carbonosos (de 5 a 10 °C/min). En este caso el orden de nucleación incrementa ligeramente. Sin embargo, cuando ocurre ignición (de 10 a 20 °C/min) el orden de nucleación incrementa drásticamente sin consecuencias significativas para los otros parámetros cinéticos. El principal efecto se observa en la energía de activación: cuando el orden de nucleación aumenta la energía de activación disminuye. Esto es esperado porque ambos cambios son consecuencia de un incremento de la velocidad de reacción (la tabla III-4-7 muestra que las desviaciones estándar de la energía de activación y del orden de

nucleación están relacionadas). Para todos los residuos carbonosos, la energía de activación tiene un valor comparable al obtenido para carbón o carbón mineral (alrededor de 150 kJ/mol) (37, 38) y el orden de reacción es cercano a la unidad.

III-4.3. COMPOSICION DE LAS PASTAS

De acuerdo con los modelos cinéticos (ver esquema 1 y 2), la pérdida total de peso de las muestras puede ser distribuida entre los componentes (ver tablas III-4-2 a III-4-4 y 4-6 a 4-8). Las figuras III-4-13 a III-4-15 comparan los resultados para los casos de utilizar la pirolisis y la combustión para las pastas de paja de arroz, EFB y *Hesperaloe funifera*. Para la pirolisis, la pérdida de peso ocurre en una sola etapa. Sin embargo, para la combustión, para cada fracción, la producción total de volátiles ha sido calculada como la suma de:

- a) Pérdida de peso provocada por la volatilización inicial
- b) Pérdida de peso provocada por la oxidación de los correspondientes residuos carbonosos.

Como cabría esperar, para todos los componentes, la producción de volátiles es más alta en la combustión que en la pirolisis. Sin embargo, dos diferentes comportamientos se han observado.

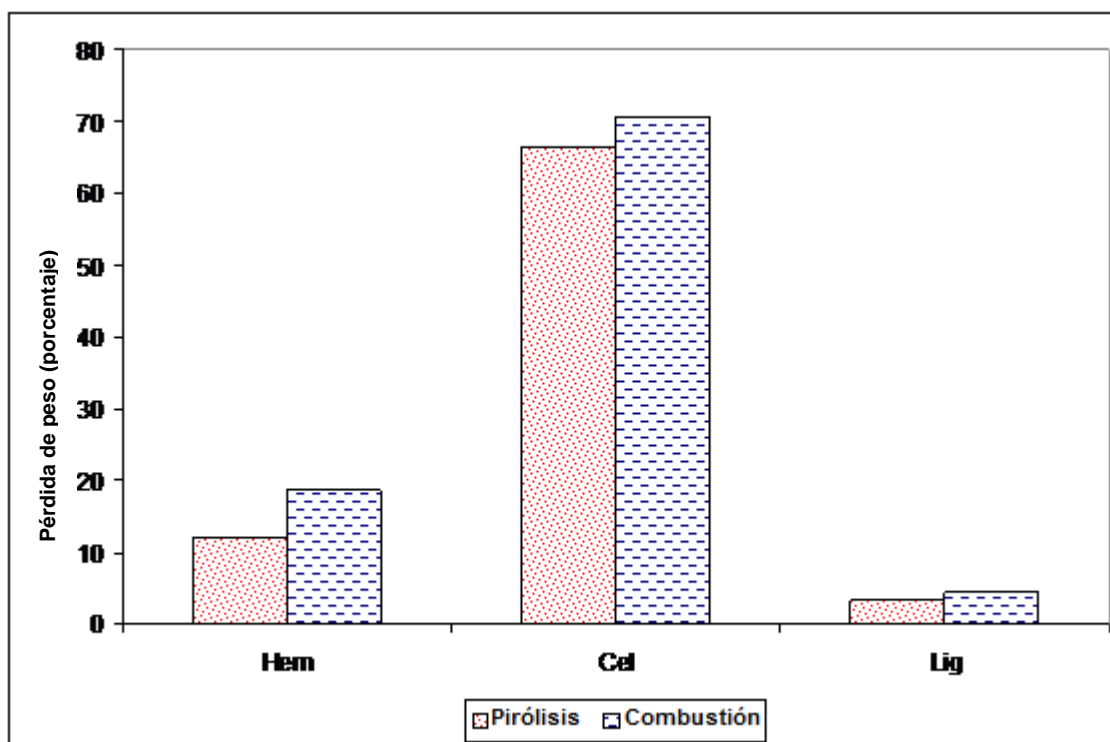


Figura III-4-13. Producción de volátiles para cada componente en la pasta de paja de arroz.

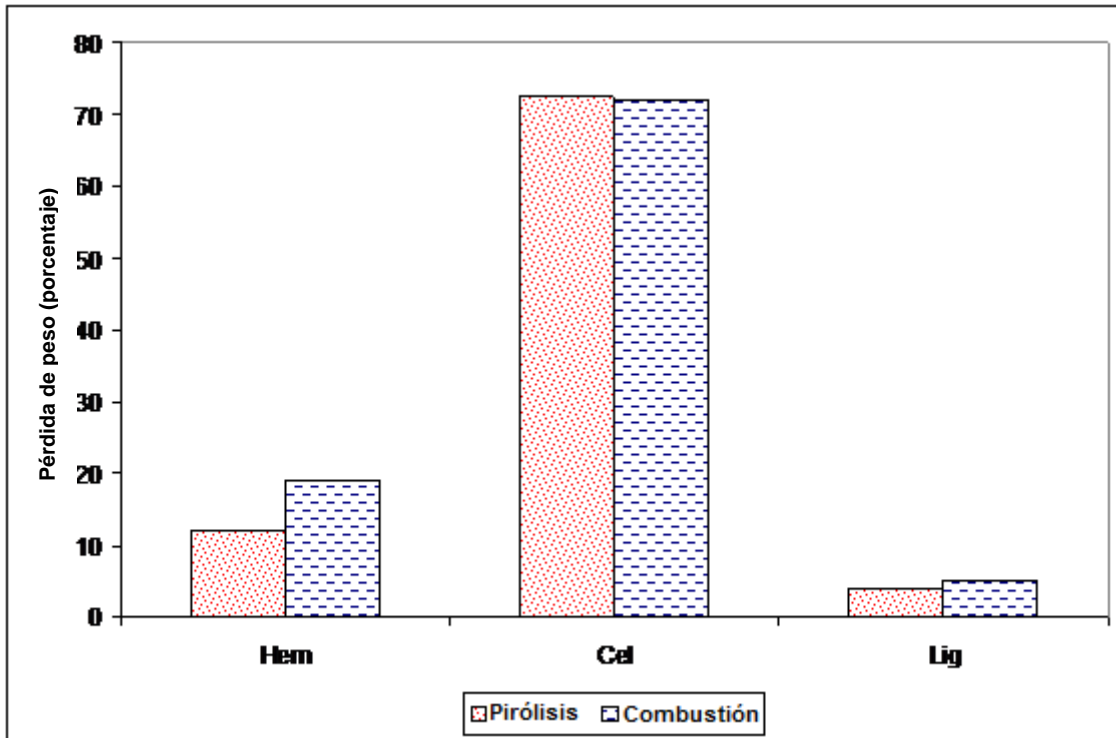


Figura III-4-14. Producción de volátiles para cada componente en la pasta de EFB.

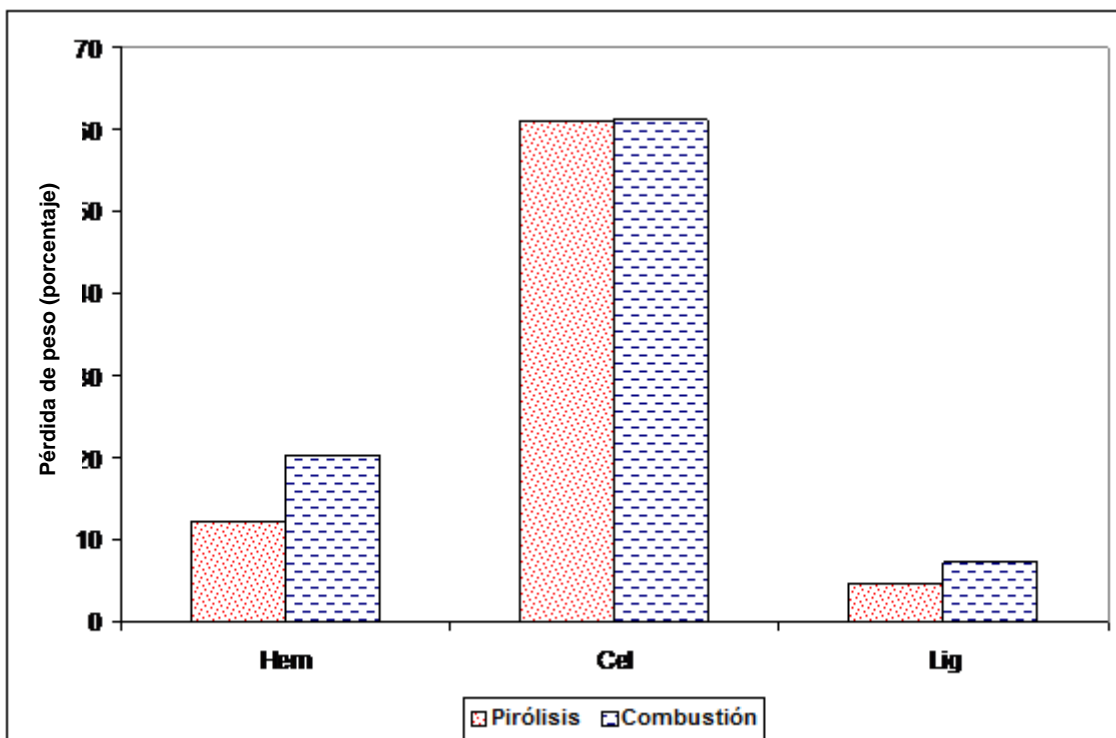


Figura III-4-15. Producción de volátiles para cada componente en la pasta de *Hesperaloe funifera*.

Para la celulosa, la pérdida de peso asociada a la volatilización es más alta bajo atmósfera inerte (pirólisis) que bajo atmósfera de aire (combustión) (por ejemplo, para la pasta de EFB 72,4% frente a 63,0%). Solamente la subsiguiente oxidación de los residuos carbonosos de la celulosa (9% para la pasta de EFB) produce bastante cantidad de volátiles para exceder ligeramente (o no) la pérdida obtenida durante la pirólisis (72,4% frente a 72,0%). Consecuentemente, para este componente se observa que la presencia de aire reduce la tendencia a la volatilización y promueve la formación de residuos carbonosos (39). Esto es posiblemente a consecuencia de un cambio en el mecanismo de volatilización, el cual reduce la energía de activación en 6-8 kJ/mol. Para las fracciones hemicelulosa y lignina la pérdida de peso asociada a la volatilización es similar bajo ambas atmósferas (por ejemplo, para la fracción hemicelulosa de la pasta de paja de arroz: 12,0% frente a 12,1%). Sin embargo, la subsiguiente combustión de los residuos carbonosos (6,5% para la hemicelulosa de la pasta de paja de arroz) incrementa la producción de volátiles bajo atmósfera de aire. Por término medio, para las tres pastas estudiadas la producción de volátiles obtenida del componente hemicelulosa es un 37% mayor bajo atmósfera de aire que bajo atmósfera inerte. Para las fracciones de celulosa y lignina este número disminuye hasta 1,6% y 27,0%, respectivamente. Estos valores (usualmente considerados como una medida de la tendencia para producir residuos carbonosos) difieren de los datos obtenidos para varios materiales lignocelulósicos originales (sin pastear) (10-12% para la fracción hemicelulosa, 3-4% para la fracción celulosa y 32-40% para la fracción lignina) (14, 40-42). Estas diferencias pueden ser relacionadas con los cambios provocados por los procesos de pasteado.

En la presente aproximación, se puede calcular la composición de las pastas mediante la simulación de sus combustiones. Adicionando la cantidad de volátiles obtenida de la etapa de volatilización y de la de oxidación de los residuos carbonosos, se obtiene el peso inicial de cada componente en la muestra. La tabla III-4-9 compara los resultados termogravimétricos con los obtenidos por otros métodos de análisis.

Tabla III-4-9. Composición de pastas según diversos métodos de análisis: TG: análisis termogravimétrico; HP: cromatografía líquida a alta presión; TP: normas de análisis TAPPI.

Componente	Pasta de paja de arroz			<i>Pata de EFB</i>			Pasta de <i>Hesperaloe funifera</i>		
	TG	HP	TP	TG	HP	TP	TG	HP	TP
Hemicelulosa	18.7	20	15	19	26	21	20.4	18	20
Celulosa	70.5	75	78	72	71	76	61.2	66	64
Lignina	3.3		2	5		5	7.2		6

III-4.4. CONCLUSIONES

El modelo de pirólisis de pasta (degradación térmica bajo atmósfera inerte) debe incluir la volatilización de hemicelulosa, celulosa y lignina, así como la volatilización de los residuos carbonosos, que permanecen en la termobalanza a alta temperatura. La inclusión de la volatilización de los residuos carbonosos en el modelo convencional de pirólisis puede explicar los siguientes hechos:

- Bajo ciertas condiciones, las curvas TG muestran un trazo recto con pendiente positiva (relacionado con una pérdida continua de peso) a alta temperatura
- La introducción de la volatilización de residuos carbonosos en el modelo de pirólisis concuerda con el perfil de dióxido de carbono obtenido por análisis termogravimétrico/espectrómetro de masas. Cuando se comparan las señales del agua y del dióxido de carbono se observa un relativo incremento en la intensidad de la señal del dióxido de carbono de 450 °C hacia adelante.

De acuerdo con las simulaciones, la volatilización de los residuos carbonosos alcanza la más alta velocidad en torno a 500 °C, siendo un proceso positivamente afectado por la velocidad de calentamiento. La inclusión de la volatilización de los residuos carbonosos en el modelo de pirólisis tiene importancia para el análisis de las pastas, pues permite calcular bajos (y realistas) valores de volátiles obtenidos de la pirólisis de la lignina. Esta innovación permite distinguir entre la producción de volátiles de la lignina y de los residuos carbonosos

a alta temperatura. Si los residuos carbonosos no se consideran, la fracción de lignina es sobreestimada y sus parámetros cinéticos característicos (principalmente el orden de reacción) pueden cambiar con la velocidad de calentamiento.

En ciertos casos, un modelo de pirolisis más refinado para las pastas debe incluir los compuestos inorgánicos. Durante la pirolisis de la pasta de *Hesperaloe funifera* es necesario tener en cuenta la pérdida de peso cuando ocurre entre los 600 y 700 °C. En este caso, el proceso de pasteado “a la sosa” no elimina los carbonatos contenidos en las muestras originales de la materia prima.

El uso de ecuaciones cinéticas autocatalíticas (ecuación de Prout-Tompkins) para el modelado permite obtener una consistente serie de parámetros cinéticos, que describen adecuadamente la pirolisis de los componentes para varias velocidades de calentamiento. La energía de activación para la fracción celulosa está en torno a 200 kJ/mol (204 kJ/mol y 208 kJ/mol para el EFB y *Hesperaloe funifera*, respectivamente). Los órdenes de reacción de la hemicelulosa y celulosa están cerca de la unidad. Sin embargo, para la lignina y las fracciones de residuos carbonosos estos valores están en torno a 2,4 y 5,0, respectivamente. El orden de nucleación tiene un bajo valor excepto para la lignina (en torno a 0,8), mostrando que los efectos de la autocatálisis tiene poca importancia bajo atmósfera inerte.

El modelo de combustión de pasta asume una volatilización inicial de los componentes y la subsiguiente oxidación de los tres tipos de residuos carbonosos formados. La volatilización de la fracción celulósica en presencia de oxígeno ocurre a más baja temperatura que para la pirolisis, dando más alta cantidad de residuos carbonosos. Esto posiblemente es una consecuencia de ciertos cambios en el mecanismo de despolimerización, que provoca una reducción de la energía de activación (entre 6 y 8 kJ/mol). Bajo atmósfera inerte prácticamente todo el componente celulósico se volatiliza. Sin embargo, en presencia de oxígeno hay una fracción (alrededor del 15%) que produce residuos carbonosos. La atmósfera oxidante provoca que los efectos autocatalíticos ganen más importancia, incrementado el orden de nucleación a 0,37, 0,48 y 1,17 para la volatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente.

De acuerdo con la simulación, los parámetros cinéticos para la oxidación de los residuos carbonosos son similares a los de otros residuos carbonosos: energías de activación entre 135 y 150 kJ/mol y órdenes de reacción cercanos a 1. El orden de nucleación de estos procesos puede alcanzar altos valores (1,5 para los residuos carbonosos de la pasta de EFB) cuando una alta velocidad de calentamiento provoca la rápida combustión de los residuos

carbonosos (ignición de los residuos carbonosos). Bajo estas condiciones extremas la ecuación autocatalítica ajusta los datos experimentales sin cambios significativos de la energía de activación. La composición de las pastas calculada de la simulación de su combustión coincide con la obtenida por otros métodos de análisis.

III-4.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Parajo, J.C., Alonso, J.L., Santos, V. (1995). Kinetics of catalyzed organosolv processing of pine wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 4333-4342.
2. Garrote, G., Dominguez, H., Parajo, J.C. (1999). Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1101-1109.
3. García, A., Ariza, J., Martín, J.E., Jiménez, L. (2009). Use of autocatalytic kinetics to obtain composition of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology* 100, 3963-3973
4. Faix, O., Jakab, E., Till, F., Szekely, T. (1988). Study on low mass thermal degradation products of milled woods lignins by thermogravimetry-mass spectrometry. *Wood Science and Technology*, 22, 323-334
5. Varhegyi, G., Antal, M.J., Szekely, T., Szabó, P. (1989). Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse. *Energy&Fuels*, 3, 329-335
6. Alves, S.S., Figueiredo, J.L. (1988). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multisatge isothermal thermogravimetry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 13, 123-134
7. Varhegyi, G., Jakob, E., Antal, M.J. (1994). Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true? *Energy & Fuels*, 8, 1345-1352
8. Grønli, M.G., Varhegyi, G., Di Blassi, C. (2002). Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 4201-4208
9. Orfao, J.J., Antunes, F., Figueiredo, J.L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three-component reactions model. *Fuel*, 78, 349-358
10. Meszaros, E., Varhegyi, G., Jakab, E., Marosvölgyi, B. (2004). Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. *Energy&Fuels*, 18, 497-507
11. Varhegyi, G., Grønli, M.G., Di Blasi, C. (2004). Effects of sample origin, extraction, and hot-water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 2356-2367
12. Aggarwal, P., Dollimore, D., Heon, H. (1997). Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. *J. Thermal Anal.*, 50, 7-17
13. Orfao, J.J., Figueiredo, J.L. (2001). A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta* 380, 67-78.

14. Müller-Hagedorn, H., Bockhorn, H., Krebs, L., Müller, U. (2003). A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, 231- 249
15. Müller-Hagedorn, H., Bockhorn, H. (2007). Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and woods) in low temperature pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 136-146
16. Ghetti, P., Ricca, L., Angelini, L. (1996). Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 75 (5), 565-573
17. Serapiglia, M., Cameron, K., Stipanovic, A., Smart, L. (2008). High-resolution thermogravimetric analysis for rapid characterization of biomass composition and selection of shrub willow varieties. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 145, 3-11
18. Prout, E.G., Tompkins, F.C. (1944). The thermal decomposition of potassium permanganate. *Trans. Faraday Soc.*, 40, 488-498
19. Prout, E.G., Tompkins, F.C. (1946). The thermal decomposition of silver permanganate. *Trans. Faraday Soc.*, 42, 468-472
20. Burnham, A.K. (2000). Application of the Sestak-Berggren equation to organic and inorganic materials of practical interest. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 895-908
21. Burnham, A.K., Braun, R.L., Coburn, T.T., Sandvik, E.I., Curry, D.J., Schmidt, B.J., Noble, R.A. (1996). An appropriate kinetic model for well-preserved Algal Kerogens. *Energy & Fuels* 10, (1), 49-59
22. Di Blasi, C., Lanzetta M. (1997). Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 287-303
23. Antal, M., Varhegyi, G., Jakab, E. (1998). Cellulose pyrolysis kinetics: Revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 1267-1275
24. Capart, R., Khezami, L., Burnham, A. (2004). Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta*, 417, 79-89
25. Mamleev, V., Bourbigot, S., Le Bras, M., Yvon, J., Lefebvre, J. (2006). Model-free method for evaluation of activation energies in modulated thermogravimetry and analysis of cellulose decomposition. *Chemical Engineering Science*, 61, 1272-1288
26. Jauhiainen, J., Conesa, J.A., Font, R., Martin-Gullon, I. (2004). Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 9-15
27. Caballero, J.A., Marcilla, A., Font, A., Conesa, J.A. (1995). New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials. *Ind.Eng.Chem.Res.* 34, 806-812.
28. Caballero, J.A., Font, R., Marcilla, A. (1996). Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. *Thermochimica Acta*, 276, 57-77
29. Manya, J.J., Velo, E., Puigjaner, L. (2003). Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reaction model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 434-441

30. Samtani, M., Dollimore, D., Alexander, K. (2002). Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters. *Thermochimica Acta* 392-393, 135-145
31. Hartman, M., Trnka, O., Vesely, V., Svoboda, K. (1996). Predicting the rate of thermal decomposition of dolomite. *Chemical Engineering Science*, 51, 5229-5232.
32. Evans, R.J., Milne, T.A. (1987). Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. fundamentals. *Energy&Fuels* 2, 123-137
33. Meszaros, E., Jakab, E., Varhegyi, G., Tovari, P. (2007). Thermogravimetry/Mass spectrometry analysis of energy crops. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88, 477-482
34. Gani A, Naruse I. (2007). Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy* 32, 649-661
35. Senneca, O. (2007). Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology* 88, 87-97
36. Naredi, P., Pisupati, S.V. (2007). Interpretation of char reactivity profiles obtained using a thermogravimetric analyzer. *Energy & Fuels*, 22, 317-320
37. Haji-Sulaiman, M.Z., Aroua, M.K. (1997). Activation energy for the oxidation of Malaysian coal chars. *Journal of the Energy Institute*, 70, 52-56.
38. Henrich, E., Bürkle, S., Meza-Renken, Z.I., Rumpel, S. (1999). Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 221-241.
39. Soares, S., Camino, G., Levchik, S. (1995). Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. *Polymer Degradation and Stability*, 49, 275-283.
40. Kamm, B., Kamm, M. (2007). Biorefineries-Multi Product Processes. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 105, 175-204.
41. Worosuwannarak, N.; Sonobe, T.; Tanthapanichakoon, W. (2007). Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 265-271.
42. Font, R., Marcilla, A., Verdú, E., Devesa, J. (1997). Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with CoCl_2 . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 21 (3), 249-264.

III-5. PASTEADO CON SOSA-ANTRAQUINONA

III-5.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

En el pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa, tan sólo Fairbank y Detrick (1) publicaron un trabajo en el año 2000 en el que realizaron un pasteado utilizando sosa-antraquinona (20% de sosa, 155°C de temperatura, durante 40 minutos y un 0,1% de antraquinona). Concluyeron que, debido a las inusuales dimensiones de sus fibras, las pastas celulósicas obtenidas resultaron mejores que las pastas Kraft obtenidas a partir de coníferas, para ser utilizadas como fibras de refuerzo en la obtención de papeles especiales.

Pero estos autores no estudiaron la influencia de las condiciones de pasteado (temperatura, tiempo, concentración de reactivos, etc.). Aquí se pretende realizar un estudio utilizando un diseño factorial de experimentos, con el fin de encontrar las condiciones óptimas de operación.

Estudios similares, utilizando sosa o sosa-antraquinona, se han realizado para diversas materias primas alternativas: paja de trigo (2), tallos de sorgo (3, 4), podas de olivo (5, 6), tallos de girasol (7, 8), abacá (9), sarmientos de vid (10) y leña de encina (11).

Basándose en algunas de estas experiencias y tras unos experimentos previos de tanteo con *Hesperaloe funifera*, se procede al estudio de su pasteado con sosa-antraquinona.

En este estudio se consideran tres variables de la operación de pasteado (temperatura, tiempo y concentración de sosa), con tres valores diferentes para cada una de ellas, estudiando su influencia sobre las características de las pastas obtenidas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina) y de las hojas de papel correspondientes (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarrar y blancura). En todos los experimentos se utilizó una relación “líquido/sólido” de 8:1.

Los valores de las variables de operación considerados para los quince experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos utilizado se presentan en la tabla III-5-1, así como los correspondientes valores normalizados.

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas y a las hojas de papel obtenidas de ellas, en cada uno de los experimentos anteriores del diseño experimental, se presentan en las tablas III-5-2 y III-5-3.

Los valores presentados en dichas tablas difieren en menos del 5-10% de sus valores medios, obtenidos de 3-10 determinaciones distintas, realizadas en otras tantas medidas en cada caso.

En lo que sigue se tratan los datos experimentales de las tablas III-5-1 a III-5-3, ajustándolos a modelos polinómicos y neuroborrosos.

III-5.1.1. MODELOS POLINÓMICOS

Para el ajuste de los datos experimentales a modelos polinómicos se utiliza el análisis de regresión múltiple. Éste se lleva a cabo considerando como variables independientes las tres variables de operación señaladas antes (tabla III-5-1), esas mismas variables al cuadrado y sus productos dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes que caracterizan a las pastas y a las hojas de papel correspondientes (tablas III-5-2 III-5-3).

La selección de los términos estadísticamente significativos del modelo polinómico utilizado se realiza con el doble criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor que 2 y un t de Student superior a 1,5. Se tiene en cuenta además que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos no incluyan al cero.

Las ecuaciones encontradas para las distintas variables dependientes, relacionadas con las características de las pastas y con las hojas de papel resultantes, son las siguientes:

$$RE = 47,33 - 4,06 X_T - 3,50 X_t - 3,70 X_S \quad (\text{Ec. III-5-1})$$

$$NK = 17,67 - 2,57 X_T - 2,50 X_t - 3,52 X_S \quad (\text{Ec. III-5-2})$$

$$VI = 775 - 51 X_T - 33 X_t - 39 X_S - 75 X_T X_S - 98 X_S^2 \quad (\text{Ec. III-5-3})$$

$$HO = 88,54 + 1,53 X_T + 0,88 X_t + 1,39 X_S \quad (\text{Ec. III-5-4})$$

$$\alpha C = 73,36 + 2,85 X_T + 1,86 X_t + 2,29 X_S \quad (\text{Ec. III-5-5})$$

$$LI = 4,50 - 0,74 X_T - 0,49 X_t - 2,91 X_S + 1,01 X_S^2 \quad (\text{Ec. III-5-6})$$

$$IT = 72,06 - 13,26 X_T - 3,82 X_t - 5,61 X_S^2 \quad (\text{Ec. III-5-7})$$

$$AL = 3,31 + 0,09 X_t - 0,09 X_S - 0,12 X_T X_t - 0,28 X_T X_S \quad (\text{Ec. III-5-8})$$

$$IE = 6,49 - 1,04 X_T - 0,66 X_S^2 \quad (\text{Ec. III-5-9})$$

$$ID = 4,94 + 0,36 X_T - 0,33 X_S - 1,73 X_T X_S \quad (\text{Ec. III-5-10})$$

$$BL = 62,02 + 1,72 X_T + 1,37 X_t + 1,18 X_S \quad (\text{Ec. III-5-11})$$

donde RE representa el rendimiento, NK el número Kappa, VI la viscosidad, HO el contenido de holocelulosa, αC el contenido de α -celulosa, LI el contenido de lignina, IT el índice de tracción, AL el alargamiento, IE el índice de estallido, ID el índice de desgarró, BL la blancura, y X_T , X_t , X_S son los valores normalizados de la temperatura, el tiempo y la concentración de sosa, respectivamente.

Los valores de R-múltiple, R^2 y R^2 -ajustada de los ajustes de las ecuaciones III-5-1 a III-5-11, así como los valores mayores de p y los menores de la t de Student para los términos de las citadas ecuaciones (para un intervalo de confianza del 95%) se presentan en la tabla III-5-4.

En la tabla III-5-5 se encuentran los valores de F de Snedecor para los distintos términos de las ecuaciones III-5-1 a III-5-11.

Los valores del rendimiento, número Kappa y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina de las pastas, y del índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarró y blancura de las hojas de papel, se ajustan satisfactoriamente a la ecuación del modelo polinómico ensayado, con 3, 3, 5, 3, 3, 4, 3, 4, 2, 3 y 3 términos distintos que contienen las variables independientes (variables de operación), sus valores al cuadrado o combinaciones binarias de las citadas variables, respectivamente.

Existen interacciones significativas entre la temperatura y la concentración de sosa sólo para los casos de la viscosidad de las pastas y del alargamiento y el índice de desgarramiento de las hojas de papel; igualmente existe interacción significativa entre la temperatura y el tiempo para el caso del alargamiento de las hojas de papel. Por otra parte para los casos de la viscosidad de las pastas y los índices de tracción y estallido existen términos que contienen la variable concentración de sosa al cuadrado.

Los modelos polinómicos ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta, como lo indican los valores de R -múltiple, R^2 , R^2 -ajustada, p , t de Student y F de Snedecor de las tablas III-5-4 y III-5-5.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel, con errores menores del 11, 20, 10, 2, 3, 14, 6, 20 y 6%, respectivamente para el rendimiento, número Kappa, viscosidad, contenido de holocelulosa y contenido de α -celulosa de las pastas, e índice de tracción, alargamiento, índice de estallido y blancura de las hojas de papel. Para el caso del contenido de ligninas los errores son menores del 20% sólo en el 73% de los casos, para el caso del índice de desgarramiento son menores del 20% en el 80% de los casos. Cabe señalar que los elevados errores encontrados para los casos del número Kappa, contenido de lignina e índices de estallido y de desgarramiento hacen que las ecuaciones correspondientes no sean suficientemente adecuadas para simular los valores de las citadas variables de respuesta.

Para determinar cuáles son los valores de las variables independientes que proporcionan resultados óptimos de las variables dependientes de las pastas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina) y de las hojas de papel correspondientes (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarramiento y blancura), se ha aplicado la programación no-lineal siguiendo el método de More y Toraldo (12). En la tabla III-5-6 se presentan los valores óptimos de las variables dependientes y los correspondientes valores requeridos para las variables de operación.

Del análisis de las ecuaciones III-5-1 a III-5-11 y de las figuras III-6-1 a III-5-20, en las que se han representado las variables dependientes relacionadas con las pastas y con las hojas de papel, en función de dos de las variables independientes, manteniendo las otras dos variables con sus valores óptimos, se deduce cuáles son las variables de operación que

influyen en mayor y menor medida sobre las características de las pastas y de las hojas de papel.

Los valores de las variaciones de las variables dependientes al variar las variables de operación se pueden obtener de las ecuaciones III-5-1 a III-5-11, en el intervalo considerado para las variables independientes, al ir variando cada una de las variables independientes y manteniendo las restantes en sus valores óptimos. Así, los valores de las variaciones máximas calculados para el rendimiento, número Kappa, viscosidad, contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarró y blancura, se presentan en la tabla III-5-7. Igualmente en esta tabla se presentan los porcentajes de desviación máximos de las variables dependientes, respecto a sus valores óptimos, debidos a las máximas variaciones calculadas antes para las variables dependientes.

De la observación de la tabla III-5-6 puede deducirse que si se desean unos altos valores de los contenidos de holocelulosa y de α -celulosa, número Kappa y blancura y un bajo contenido de lignina (características de las pastas para disolver o utilizadas en fines diferentes a los papeleros), se ha de operar durante el pasteado bajo condiciones enérgicas, es decir con elevados valores de las tres variables de operación consideradas (temperatura, tiempo y concentración de sosa).

Por otra parte, también de la observación de los resultados de la tabla III-5-6 se deduce que si se desean obtener unas buenas propiedades de resistencia de las hojas papel (índices de tracción y estallido) y una alta viscosidad de las pastas, se ha de operar con bajos valores para la temperatura y el tiempo de operación durante el pasteado.

De la conjunción de las tablas III-5-6 y III-5-7 pueden proponerse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se ahorre energía, reactivos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, tiempo y concentración de sosa menores que los máximos considerados, logrando además un mejor aprovechamiento de la materia prima que cuando se opera bajo condiciones enérgicas. En la tabla III-5-8 se especifican tres posibles conjuntos de valores de las variables de operación que cumplen los requisitos antes indicados.

Utilizando las ecuaciones polinómicas encontradas se pueden simular los valores de las variables dependientes o respuesta del proceso de pasteado “a la sosa-antraquinona”, y pueden encontrarse otras combinaciones de los valores de las variables de operación, distintas a las de la tabla III-5-8, que cumplan los requisitos de conseguir aceptablemente buenos valores para las características de las pastas y de las hojas de papel, al mismo tiempo que se aproveche lo mejor posible la materia prima y se ahorren energía, reactivos químicos y tamaño de la instalación productora.

Tabla III-5-1.- Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en la cocción de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona.

Experimento	T, °C	t, minutos	S, %	X _T	X _t	X _s
1	170	40	10	0	0	0
2	185	60	15	1	1	1
3	155	60	15	-1	1	1
4	185	60	5	1	1	-1
5	155	60	5	-1	1	-1
6	185	20	15	1	-1	1
7	155	20	15	-1	-1	1
8	185	20	5	1	-1	-1
9	155	20	5	-1	-1	-1
10	170	60	10	0	1	0
11	170	20	10	0	-1	0
12	170	40	15	0	0	1
13	170	40	5	0	0	-1
14	185	40	10	1	0	0
15	155	40	10	-1	0	0

X_T, X_t y X_s = Valores normalizados de temperatura (T), tiempo (t) y concentración de sosa (S), respectivamente.

Tabla III-5-2.- Valores experimentales de las características de las pastas en el pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona.

Exp.	RE, %	NK	VI, mL/g	HO, %	α C, %	LI, %
1	48,3	18,3	715	88,7	72,8	5,38
2	37,1	11,5	455	91,2	78,4	1,37
3	39,7	12,6	699	90,3	76,1	4,47
4	41,5	14,2	714	90,6	77,6	7,72
5	54,9	23,5	704	85,3	68,7	8,38
6	42,6	12,5	530	90,9	77,9	1,54
7	55,9	22,9	794	86,6	69,9	3,32
8	51,8	22,6	790	86,8	70,7	8,44
9	57,8	24,9	711	85,0	65,6	9,31
10	47,4	14,1	740	89,4	74,7	2,61
11	47,5	18,0	816	88,7	72,8	6,83
12	42,3	13,0	711	89,9	75,6	2,29
13	48,6	22,5	657	87,3	72,4	8,28
14	44,6	15,9	758	90,2	75,7	3,41
15	49,9	18,5	845	87,2	71,6	4,37

RE= Rendimiento, NK= Número Kappa, VI= Viscosidad, HO= Holocelulosa, α C= α -celulosa, LI= Lignina

Tabla III-5-3.- Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel de pastas de *Hesperaloe funifera* obtenidas con sosa-antraquinona.

Exp.	IT, Nm/g	AL, %	IE, kN/g	ID, mNm ² /g	BL, %
1	73,00	3,32	6,30	5,45	62,6
2	52,34	2,89	4,75	3,65	65,41
3	74,31	3,52	6,72	6,01	64,97
4	43,08	3,57	3,95	7,87	63,88
5	78,84	3,43	6,88	3,44	60,49
6	51,93	2,90	4,82	3,38	64,20
7	92,83	3,38	8,11	5,37	59,42
8	61,70	3,81	5,61	7,17	60,64
9	73,59	2,84	6,13	2,11	54,76
10	68,02	3,58	6,42	4,59	60,87
11	74,79	3,15	6,49	5,31	62,89
12	62,91	3,27	5,11	4,14	61,43
13	72,94	3,21	6,24	5,27	63,88
14	61,18	3,49	5,78	4,37	63,79
15	83,33	3,28	7,48	5,92	61,09

IT= Índice de Tracción, AL= Alargamiento, IE= Índice de Estallido, ID= Índice de Desgarro, BL= Blancura

Tabla III-5-4.- Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel correspondientes, con las variables de operación durante la cocción de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona.

Ecuación	R-múltiple	R ²	R-ajustada	p <	t >
Rendimiento (Ec. III-5-1)	0,90	0,81	0,76	0,0034	3,72
N. Kappa (Ec. III-5-2)	0,91	0,83	0,79	0,0035	3,70
Viscosidad (Ec. III-5-3)	0,94	0,87	0,80	0,0468	2,30
Holocelulosa (Ec. III-5-4)	0,93	0,86	0,82	0,0077	3,25
α-celulosa (Ec. III-5-5)	0,94	0,89	0,86	0,0015	5,21
Lignina (Ec. III-5-6)	0,95	0,90	0,86	0,1719	1,47
I. Tracción (Ec. III-5-7)	0,92	0,85	0,81	0,1006	1,79
Alargamiento (Ec. III-5-8)	0,91	0,83	0,76	0,0659	2,06
I. Estallido (Ec. III-5-9)	0,86	0,74	0,70	0,0671	2,01
I. Desgarro (Ec. III-5-10)	0,91	0,83	0,78	0,1658	1,48
Blancura (Ec. III-5-11)	0,78	0,61	0,50	0,0770	1,95

Tabla III-5-5.- Valores de F de Snedecor de los términos de las ecuaciones III-5-1 a III-5-11, para las características de las pastas y de las hojas de papel de pastas “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera*.

Ecuación	Término	F
Rendimiento (Ec. III-5-1)	X_T	18,64
	X_t	13,85
	X_S	15,48
Número Kappa (Ec. III-5-2)	X_T	14,47
	X_t	13,69
	X_S	27,14
Viscosidad (Ec. III-5-3)	X_T	12,54
	X_t	5,30
	X_E	7,33
	X_S^2	15,77
Holocelulosa (Ec. III-5-4)	$X_T X_S$	21,81
	X_T	31,94
	X_t	10,57
α -celulosa (Ec. III-5-5)	X_S	26,36
	X_T	41,53
	X_t	17,69
Lignina (Ec. III-5-6)	X_S	26,81
	X_T	4,92
	X_t	2,17
	X_S^2	76,89
Índice de Tracción (Ec. III-5-7)	X_S^2	3,09
	X_T	53,83
	X_t	4,47
Alargamiento (Ec. III-5-8)	X_S^2	3,21
	X_t	4,36
	X_S	4,26
Índice de Estallido (Ec. III-5-9)	$X_T X_t$	6,32
	$X_T X_S$	32,43
	X_T	30,05
Índice de Desgarro (Ec. III-5-10)	X_S^2	4,05
	X_T	2,59
	X_S	2,20
Blancura (Ec. III-5-11)	$X_T X_S$	48,15
	X_T	8,10
	X_t	5,15
	X_E	3,890

X_T , X_t y X_S son la temperatura, el tiempo y la concentración de sosa, respectivamente.

Tabla III-5-6.- Valores de las variables de operación en el pastado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas y las hojas de papel.

Variable dependiente	Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*)	Valores de las variables independientes para conseguir valores óptimos para las variables dependientes		
		X _T	X _t	X _s
Rendimiento, %	58,59	-1	-1	-1
	36,07*	+1	+1	+1
Número Kappa	9,08*	+1	+1	+1
Viscosidad, mL/g	862	-1	-1	+0,18
Holocelulosa, %	92,34	+1	+1	+1
α-celulosa, %	80,36	+1	+1	+1
Lignina, %	1,37	+1	+1	+1
Índice de Tracción, Nm/g	89,14	-1	-1	0
Alargamiento, %	3,71	+1	-1	-1
		-1	+1	+1
Índice de Estallido, kN/g	7,53	-1	-	0
Índice de Desgarro, mNm ² /g	7,36	+1	-	-1
Blancura, %	66,29	+1	+1	+1

Tabla III-5-7.- Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al variar una variable de operación, mantenido las restantes en sus valores óptimos. (Entre paréntesis los porcentajes de estas variaciones sobre los valores óptimos de las variables dependientes).

Ecuación	Variación de las variables dependientes con las variables		
	Temperatura, °C	Tiempo, min	Concentración de sosa, %
Rendimiento, % (EC. III-5-1)	8,12 (13,86%)	7,00 (11,95%)	7,40 (12,63%)
Número Kappa (EC. III-5-2)	5,14 (56,61%)	5,00 (55,07%)	7,04 (77,53%)
Viscosidad, mL/g (Ec. III-5-3)	128 (14,93%)	166 (19,93%)	137 (15,89%)
Holocelulosa, % (Ec. III-5-4)	3,06 (3,31%)	1,76 (1,91%)	2,78 (3,01%)
α -celulosa, % (Ec. III-5-5)	5,70 (7,09%)	3,73 (4,63%)	4,58 (5,70%)
Lignina, % (Ec. III-5-6)	1,48 (108,03%)	0,98 (71,53%)	5,83 (424,82%)
Índice de Tracción, Nm/g (Ec. III-5-7)	26,52 (29,75%)	7,64 (8,57%)	6,00 (6,73%)
Alargamiento, % (Ec. III-5-8)	0,80 (21,56%)	0,06 (1,62%)	0,74 (19,95%)
Índice de Estallido, kN/g (Ec. III-5-9)	2,08 (27,62%)	-	0,66 (8,76%)
Índice de Desgarro, mNm ² /g (Ec. III-5-10)	4,18 (56,79%)	-	4,12 (55,98%)
Blancura, % (Ec. III-5-11)	3,44 (5,19%)	2,74 (4,13%)	2,36 (3,56%)

Tabla III-5-8.- Valores de las variables dependientes relacionadas con las pastas y las hojas de papel obtenidas en el pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, y sus desviaciones respecto a sus valores óptimos, al operar bajo las condiciones que se especifican.

Variable dependiente	Valor óptimo de la variable dependiente	Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo (entre paréntesis)		
		Caso a $X_T = +0,5$ $X_t = -1$ $X_s = 0$	Caso b $X_T = +0,5$ $X_t = -1$ $X_s = -0,5$	Caso c $X_T = +0,5$ $X_t = -1$ $X_s = -1$
Rendimiento, %	58,59	48,80 (16,71)	50,65 (13,55)	52,50 (10,39)
Viscosidad, mL/g	862	783 (9,22)	796 (7,63)	761 (11,72)
Holocelulosa, %	92,34	88,43 (4,24)	87,73 (4,99)	87,04 (5,75)
α -celulosa, %	80,36	72,93 (9,25)	71,78 (10,68)	70,64 (12,10)
Índice de Tracción, Nm/g	89,14	69,25 (22,31)	67,85 (23,89)	63,64 (28,61)
Alargamiento, %	3,71	3,28 (11,59)	3,40 (8,49)	3,51 (5,39)
Índice de Estallido, kN/g	7,53	5,97 (20,72)	5,81 (22,91)	5,31 (29,48)
Índice de Desgarro, mNm ² /g	7,53	5,12 (30,43)	5,72 (22,32)	6,32 (14,20)
Blancura, %	66,29	61,51 (7,21)	60,92 (8,10)	60,33 (8,99)

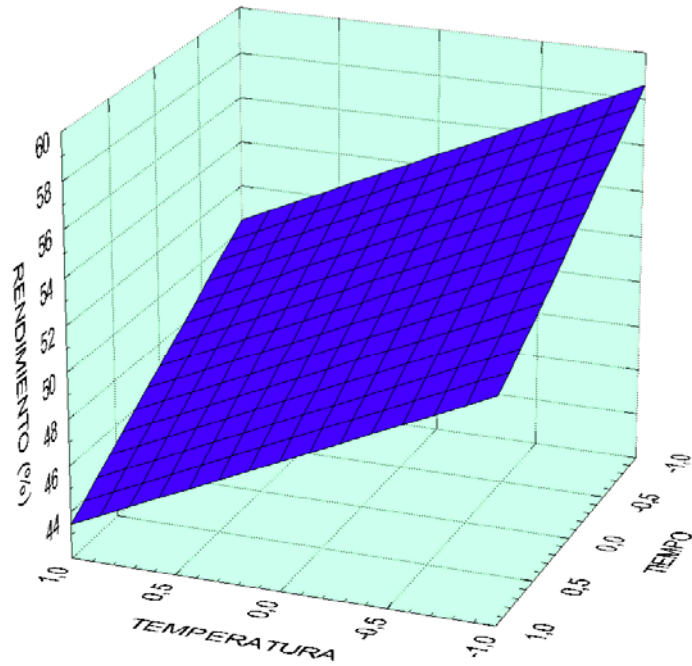


Figura III-5-1.- Variación del rendimiento en el pastado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, con el tiempo y la temperatura, para una concentración de sosa baja.

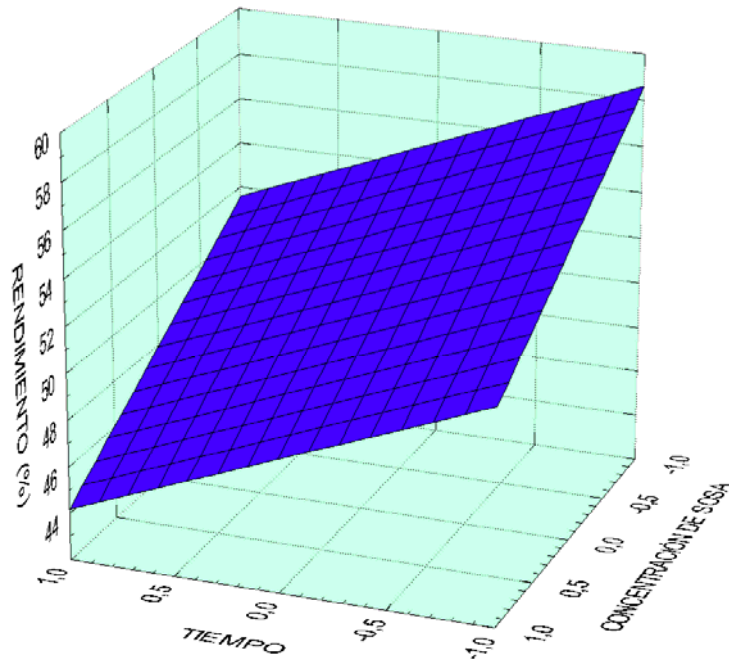


Figura III-5-2.- Variación del rendimiento en el pastado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, con el tiempo y la concentración de sosa, para una temperatura baja.

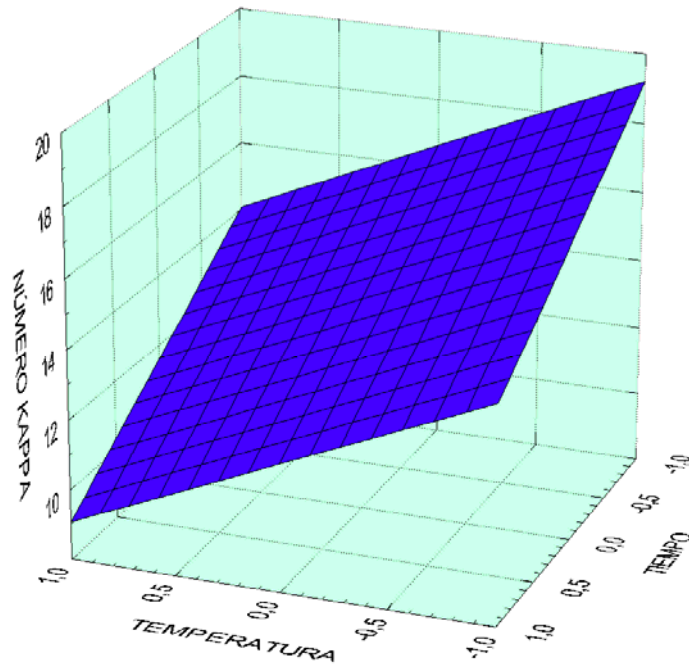


Figura III-5-3.- Variación del número Kappa de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con la temperatura y el tiempo, para una concentración de sosa alta.

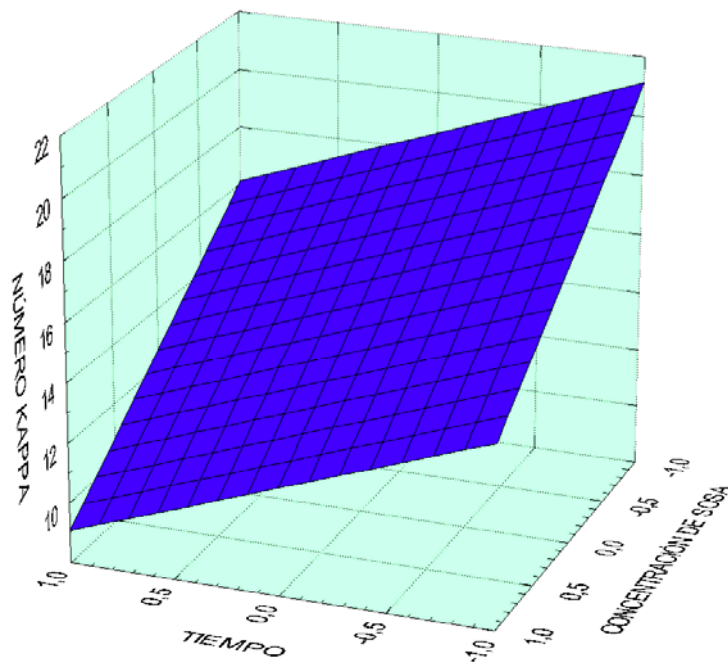


Figura III-5-4.- Variación del número Kappa de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la concentración de sosa, para una temperatura alta.

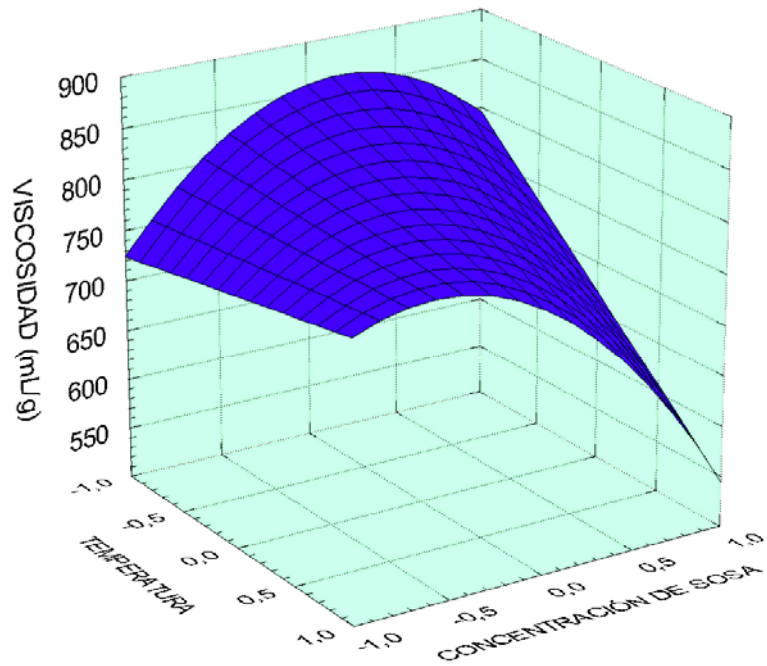


Figura III-5-5.- Variación de la viscosidad de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con la temperatura y la concentración de sosa, para un tiempo corto.

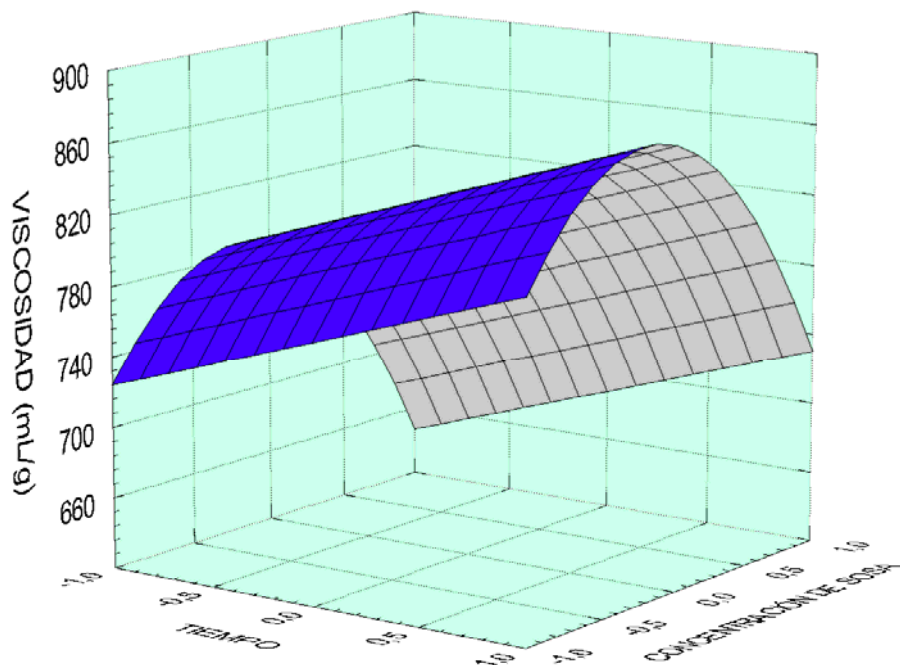


Figura III-5-6.- Variación de la viscosidad de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la concentración de sosa, para temperatura elevada.

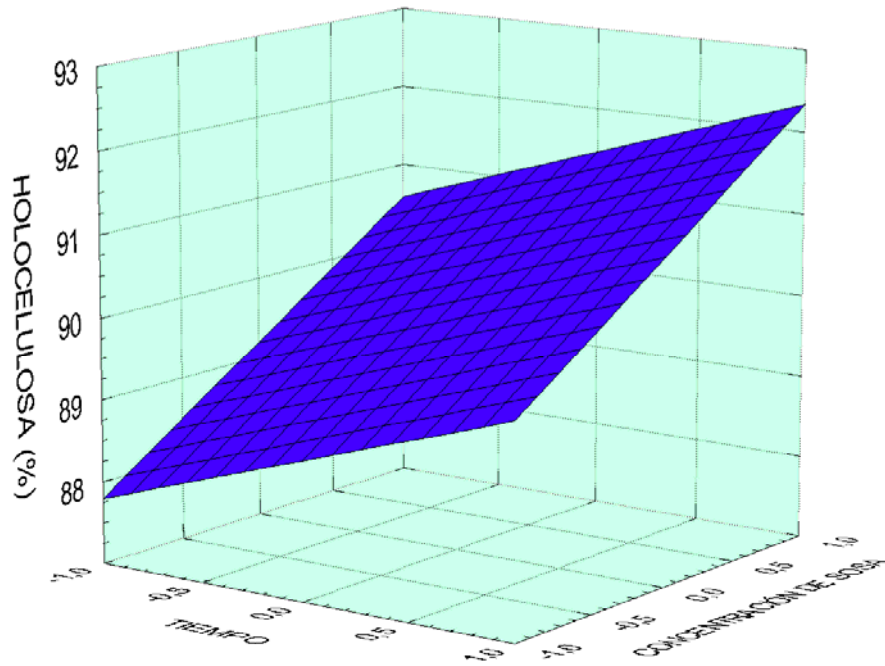


Figura III-5-7.- Variación del contenido de holocelulosa de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la concentración de sosa, para temperatura elevada.

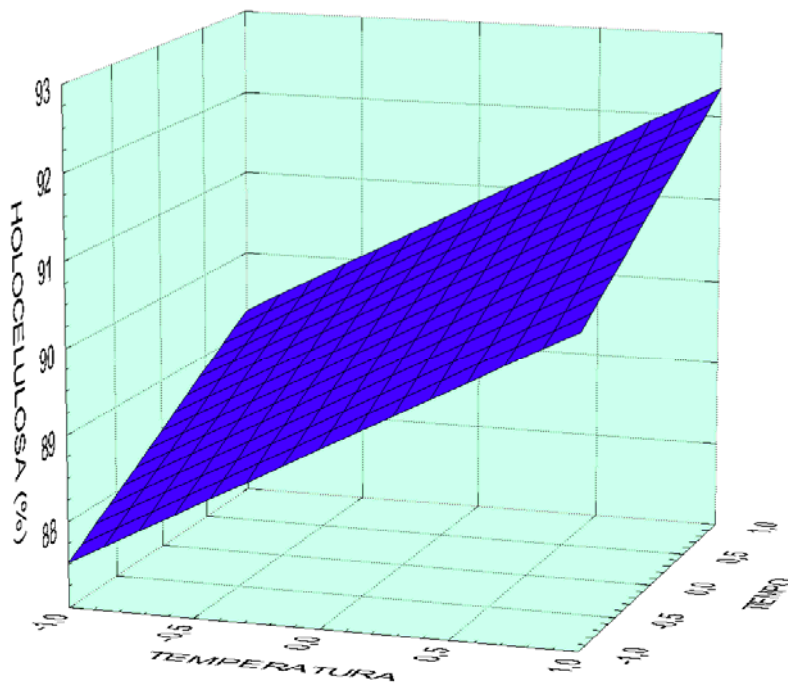


Figura III-5-8.- Variación del contenido de holocelulosa de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la temperatura, para concentración de sosa elevada.

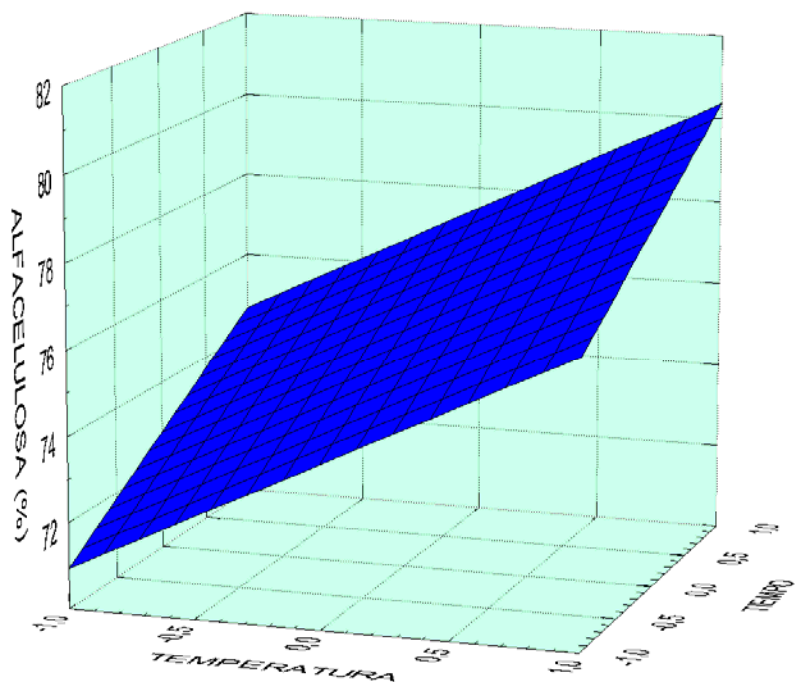


Figura III-5-9.- Variación del contenido de α -celulosa de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con la temperatura y el tiempo, para concentración de sosa elevada.

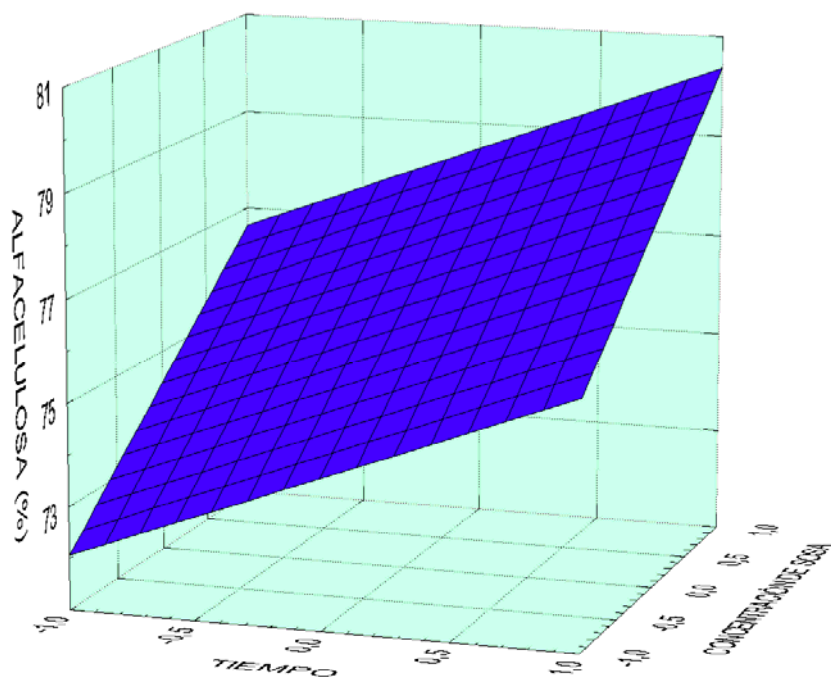


Figura III-5-10.- Variación del contenido de α -celulosa de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la concentración de sosa, para temperatura elevada.

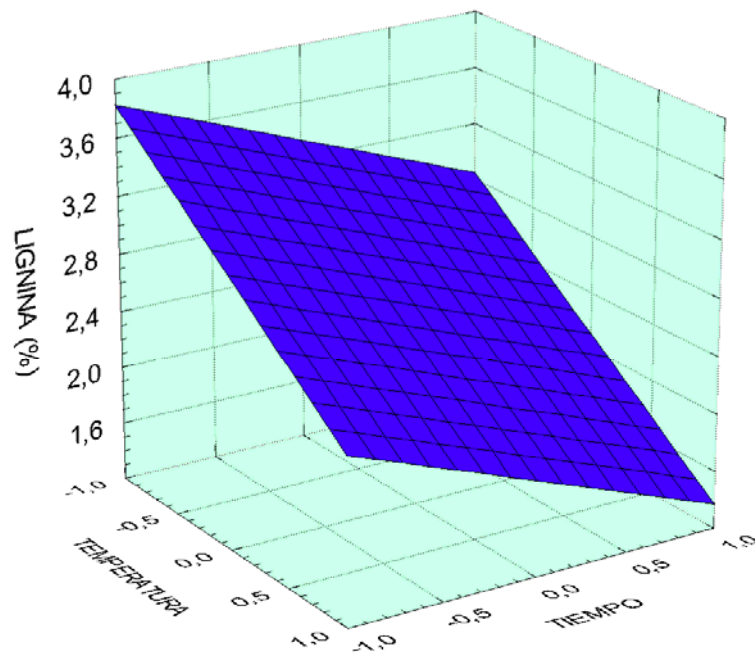


Figura III-5-11.- Variación del contenido de lignina de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con la temperatura y el tiempo, para concentración de sosa elevada.

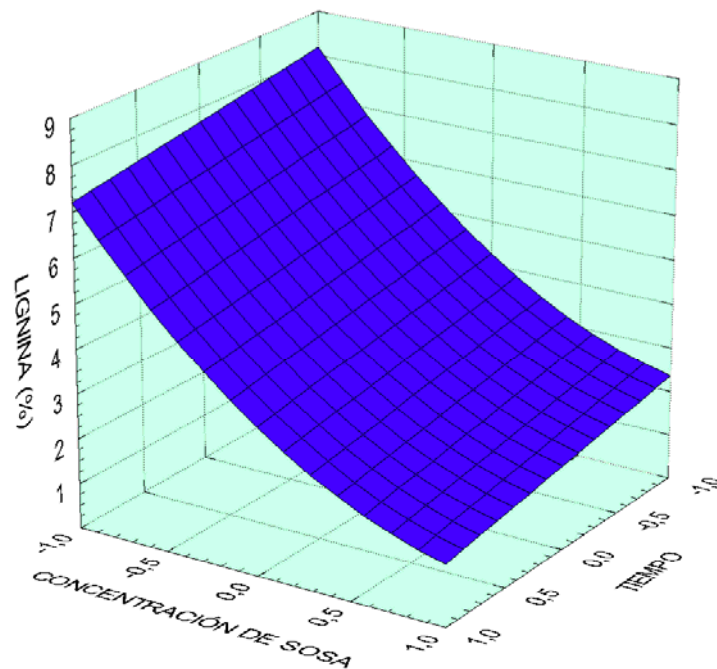


Figura III-5-12.- Variación del contenido de lignina de la pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la concentración de sosa, para temperatura elevada.

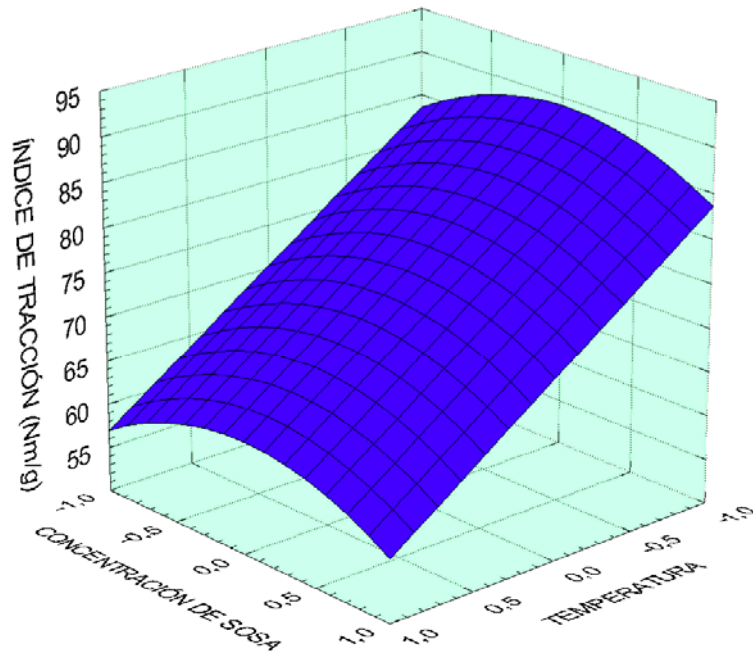


Figura III-5-13.- Variación del índice de tracción de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperatoe funifera* con la temperatura y la concentración de sosa, para tiempo corto.

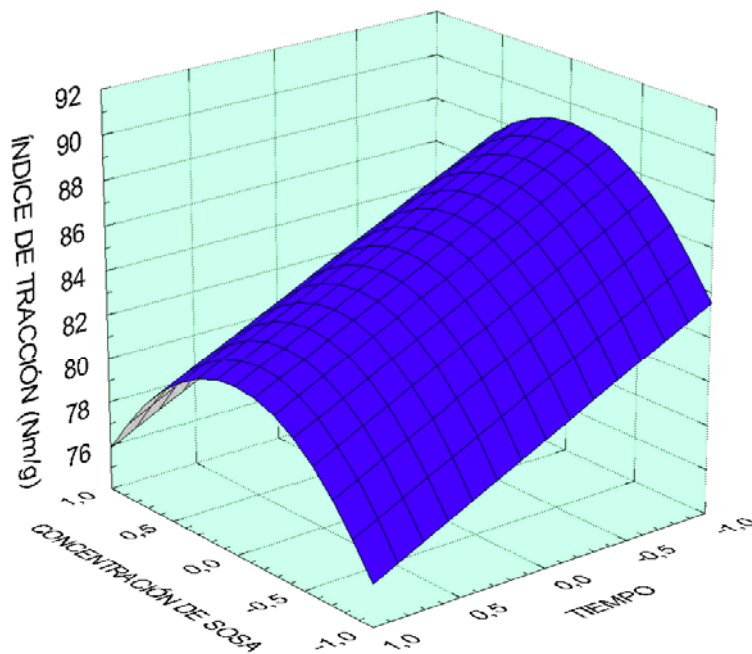


Figura III-5-14.- Variación del índice de tracción de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperatoe funifera* con la concentración de sosa y el tiempo, para temperatura baja.

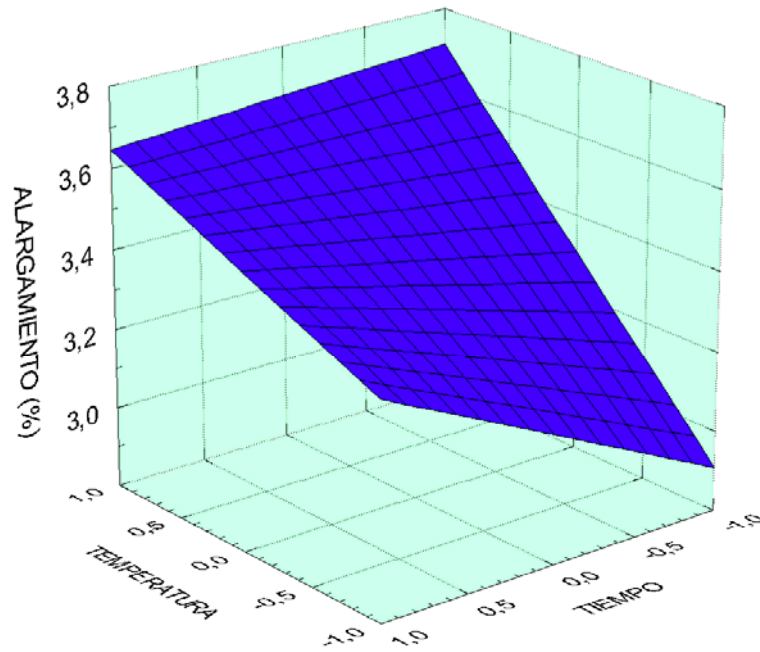


Figura III-5-15.- Variación del alargamiento de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con la temperatura y el tiempo, para concentración de sosa baja.

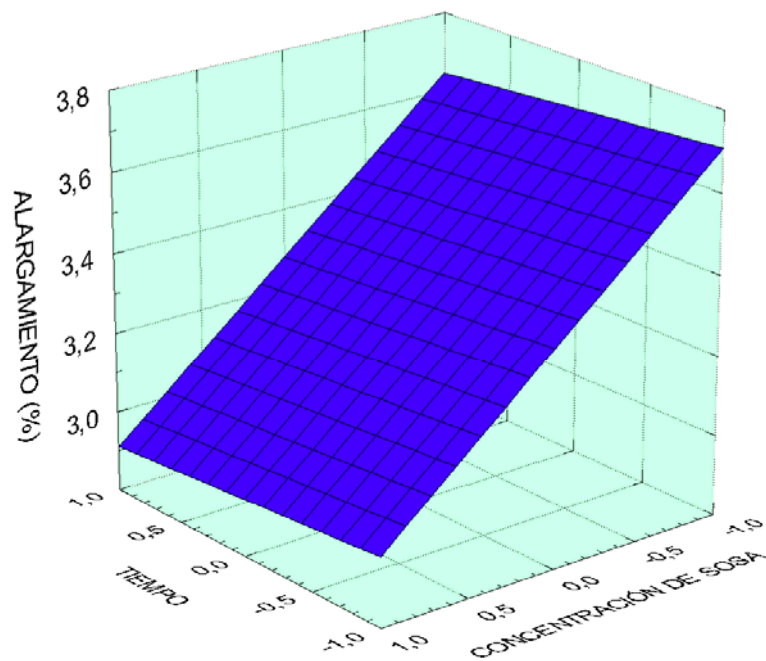


Figura III-5-16.- Variación del alargamiento de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la concentración de sosa, para temperatura elevada.

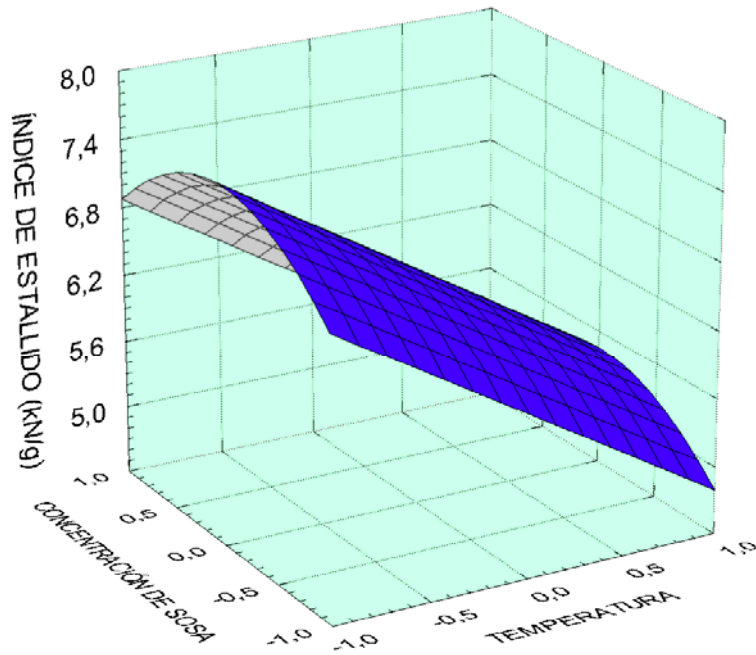


Figura III-5-17.- Variación del índice de estallido de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperatoe funifera* con la temperatura y la concentración de sosa, para cualquier valor de tiempo.

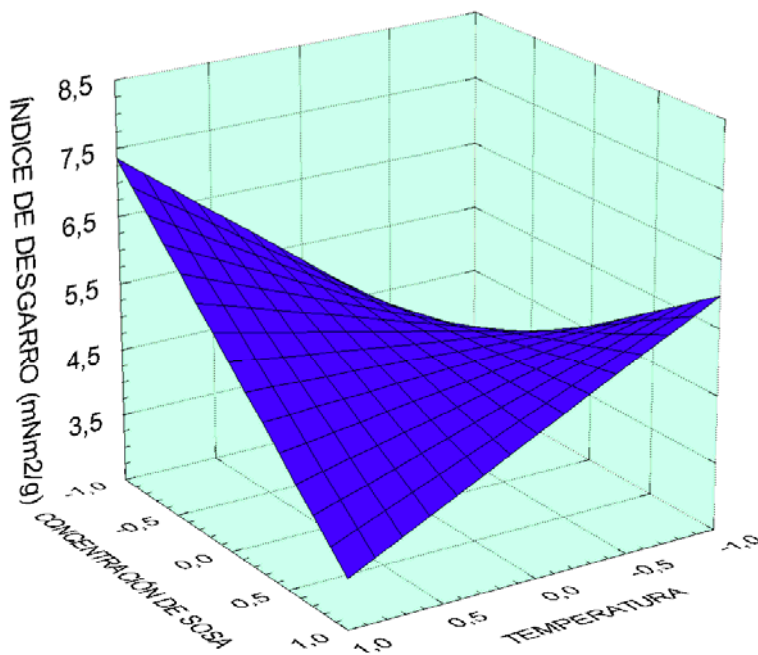


Figura III-5-18.- Variación del índice de desgarro de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperatoe funifera* con la temperatura y concentración de sosa, para cualquier tiempo.

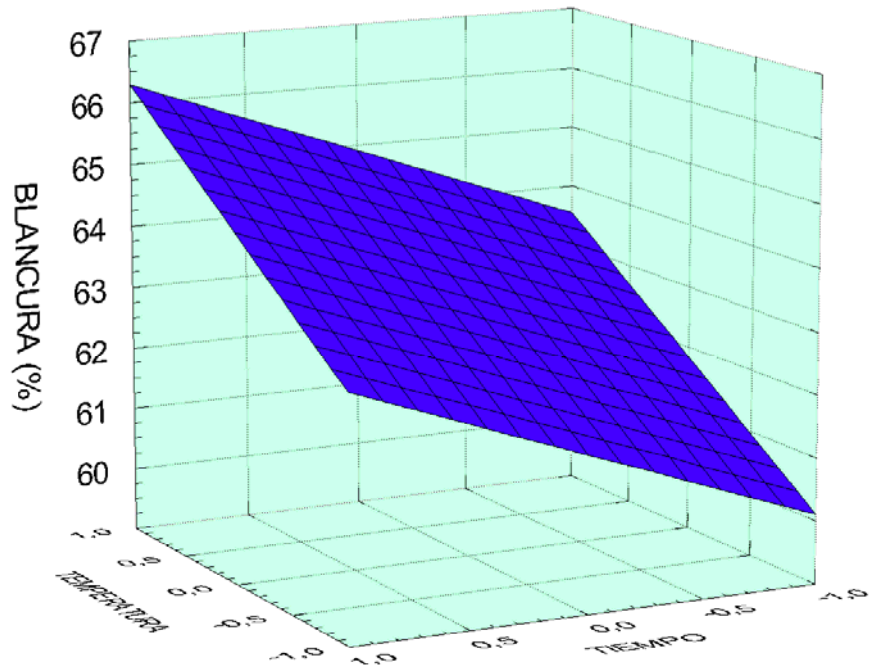


Figura III-5-19.- Variación de la blancura de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con la temperatura y el tiempo, para concentración de sosa elevada.

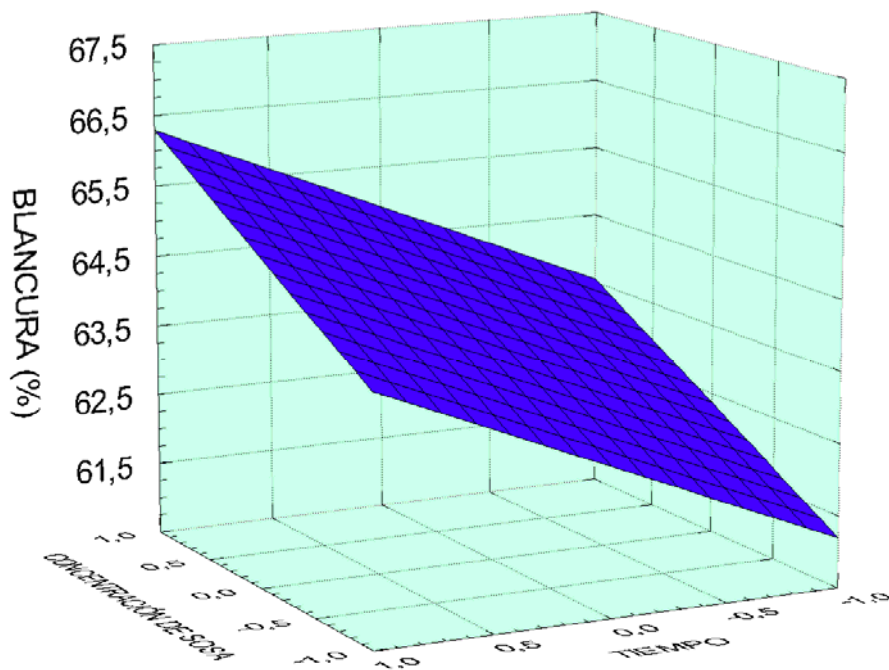


Figura III-5-20.- Variación de la blancura de las hojas de papel de pasta “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera* con el tiempo y la concentración de sosa, para temperatura elevada

III.5.1.2. MODELOS NEUROBORROS

Como se detalló en el capítulo II (Parte Experimental), la modelización borrosa es una poderosa herramienta para describir el comportamiento no lineal de sistemas complejos.

También se expuso antes, que otra poderosa herramienta para modelar estos sistemas complejos son las redes neuronales, que han sido aplicadas en la evaluación de sistemas biológicos de carácter industrial.

En este trabajo se va aplicar la modelización neuroborrosa para predecir el comportamiento del pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, proporcionando los valores de las características de las pastas obtenidas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina) y de las propiedades físicas de las hojas de papel correspondientes (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura), en función de las variables de operación en el proceso de pasteado (temperatura, tiempo y concentración de sosa), en los intervalos considerados para los valores de las variables de operación estudiadas.

Se utilizan los datos experimentales de las tablas III-5-1 a III-5-3, aplicando la herramienta informática ANFIS Edit del programa MATLAB 6.5 para la estimación de los parámetros o valores constantes de la ecuación del modelo neuroborroso siguiente, para el caso de utilizar funciones de pertenencia lineales (con dos niveles: alto y bajo) para las tres variables de operación consideradas:

$$Y_c = \frac{a_1 R_1 + a_2 R_2 + \dots + a_7 R_7 + a_8 R_8}{R_1 + R_2 + \dots + R_7 + R_8}$$

Si se utiliza para una de las variables independientes una función de pertenencia gaussiana (con tres niveles: bajo, medio y alto) y para las otras dos variables funciones de pertenencia lineales (con dos niveles: bajo y alto), la ecuación anterior tendría doce términos en el numerador y otros tantos en el denominador:

$$Y_c = \frac{a_1 R_1 + a_2 R_2 + \dots + a_{11} R_{11} + a_{12} R_{12}}{R_1 + R_2 + \dots + R_{11} + R_{12}}$$

En la tabla III-5-9 se presentan los valores obtenidos para los parámetros (a_i) de las ecuaciones del modelo neuroborroso en el caso de utilizar funciones de pertenencia gaussianas (con tres niveles: bajo, medio y alto) para la concentración de sosa, y funciones

de pertenencia lineales (con dos niveles: bajo y alto) para las otras dos variables, para los casos del rendimiento, viscosidad, número Kappa y contenidos de holocelulosa y lignina de las pastas.

En la tabla III-5-10 se presentan los valores de los parámetros (a_i) de las ecuaciones del modelo neuroborroso en el caso de utilizar funciones de pertenencia gaussianas para la concentración de sosa, y funciones de pertenencia lineales para las otras dos variables, para los casos las propiedades de las hojas de papel (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido e índice de desgarro).

En la tabla III-5-11 se presentan los valores de los parámetros (a_i) de las ecuaciones del modelo neuroborroso en el caso de utilizar funciones de pertenencia gaussianas para la temperatura, y funciones de pertenencia lineales para las otras dos variables, para los casos del contenido de α -celulosa de las pastas y de la blancura de las hojas de papel.

En las tablas III-5-12 y III-5-13 se presentan los valores estimados de las variables dependientes mediante los modelos neuroborrosos considerados. Como se observa en dichas tablas, los valores estimados se desvían en menos del 5, 8, 12, 2, 4, 16, 9, 11, 15, 18 y 3%, respectivamente para el rendimiento, viscosidad, número Kappa, holocelulosa, α -celulosa, lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura, por lo que dichos modelos son adecuados para el pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona.

Al comparar estos errores con los obtenidos en las simulaciones mediante los modelos polinómicos, se comprueba que los primeros son más bajos, principalmente para las estimaciones de las propiedades físicas de las hojas de papel.

Para la validación de los modelos neuroborrosos se han realizado tres experimentos de pasteado, cuyos valores de las variables de operación empleados y de las características de las pastas y de las hojas de papel correspondientes, se presentan en la tabla III-5-14.

En dicha tabla también se presentan los valores calculados de las variables dependientes mediante los modelos neuroborrosos aplicados, así como los errores cometidos en las predicciones de las variables respuesta por los mencionados modelos. Como se observa, los valores predichos por los modelos se desvían muy poco de los experimentales, lo que confirma la bondad del modelo neuroborroso utilizado.

De todo lo expuesto se puede deducir lo siguiente:

- La validez de los modelos propuestos está avalada por los altos valores de los coeficientes de regresión (R^2) obtenidos, de manera que las ecuaciones predicen con bastante exactitud los valores de las propiedades en función de las condiciones de operación ensayadas.
- El número de parámetros de los modelos neuroborrosos es mayor que para los modelos polinomiales de segundo grado, aunque es posible aplicar unos y otros a partir de los quince ensayos del diseño experimental usado tradicionalmente para tres variables de operación o independientes.
- Un modelo neuroborroso permite una interpretación física de las constantes (parámetros) ya que representan el valor promedio de la propiedad (variable dependiente) en las condiciones definidas por la regla neuroborrosa. Por ejemplo, al operar con valores bajos para la temperatura, tiempo y concentración de sosa, el valor promedio del rendimiento es de 57,59% (regla 1 de la tabla III-5-9), coincidente con el valor del parámetro de la ecuación. Esto supone una ventaja respecto del modelo polinómico correspondiente.
- Los modelos neuroborrosos permiten evaluar la incidencia de cada variable de operación sobre las propiedades.

Para la ilustración de esta última conclusión, se puede considerar el caso del rendimiento. Los valores de los parámetros que proporciona el modelo para estimar el rendimiento son los que se presentan en la tabla III-5-9.

Los valores máximos del rendimiento se obtienen para valores bajos de la temperatura, tiempo y concentración de sosa; mientras que los valores mínimos del rendimiento se alcanzan para valores altos de las tres variables independientes consideradas.

Si se consideran las reglas 1 y 3 (tabla III-5-9) se advierte que cuando las variables de operación tienen valores bajos (regla 1), un aumento de la concentración de sosa (regla 3) provoca una leve bajada en el rendimiento (de 57,59 a 55,88 %). De igual manera, al comparar las reglas 1 y 4 se observa que para temperaturas y concentraciones bajas, un aumento del tiempo de pastado provoca una disminución promedio en el rendimiento de 57,59 a 54,45%. Finalmente, si la variable que aumenta es la temperatura, de las reglas 1 y 7

se comprueba que el rendimiento desciende de 57,59% a 51,43%. Todo lo indicado confirma que la variable más influyente es la temperatura y la menos influyente la concentración de sosa.

En general, es posible realizar combinaciones entre dos reglas que presenten los mismos niveles para dos variables y diferente para la tercera. En cada caso es posible obtener información de la influencia de esta última variable sobre cada una de las propiedades consideradas.

En las figuras III-5-21 a III-5-31 se representan los valores estimados para las variables dependientes en función de dos variables de operación, manteniendo la otra variable con sus valores máximo y mínimo.

Tabla III-5-9.- Valores de los parámetros constantes del modelo neuroborroso aplicado al pastado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, para los casos de las características de las pastas, en los que la variable utilizada con tres niveles (bajo, medio y alto) es la concentración de sosa.

Regla	Variables			Valor de a_i para la variable				
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración sosa, %	Rendimiento	Viscosidad	Número Kappa	Contenido Holocelulosa	Contenido Lignina
1	Baja 155	Corto 20	Baja 5	57,59	677	25,3	84,73	9,60
2	Baja 155	Corto 20	Media 10	48,32	866	19,5	86,92	6,97
3	Baja 155	Corto 20	Alta 15	55,88	807	22,6	86,38	2,98
4	Baja 155	Largo 60	Baja 5	54,45	675	24,0	85,02	8,92
5	Baja 155	Largo 60	Media 10	49,26	790	15,7	87,44	2,49
6	Baja 155	Largo 60	Alta 15	38,64	711	11,9	90,28	4,54
7	Alta 185	Corto 20	Baja 5	51,43	767	23,0	86,46	8,70
8	Alta 185	Corto 20	Media 10	44,86	783	17,3	89,91	6,09
9	Alta 185	Corto 20	Alta 15	41,97	531	11,7	90,77	1,12
10	Alta 185	Largo 60	Baja 5	40,42	692	14,3	90,47	8,24
11	Alta 185	Largo 60	Media 10	46,01	703	13,6	90,44	1,53
12	Alta 185	Largo 60	Alta 15	36,05	456	9,8	91,05	1,30
R^2				0,97	0,92	0,96	0,99	0,98

$$Y_c = \left(\sum_{i=1}^{12} a_i R_i / \sum_{i=1}^{12} R_i \right)$$

$$R_i = T_k t_k C_k$$

k para la variable con tres niveles = 1 (bajo), 2 (medio) y 3 (alto)
k para las variables con dos niveles = 1 (bajo) y 2 (alto)

Tabla III-5-10.- Valores de los parámetros constantes del modelo neuroborroso aplicado al pastado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, para los casos de las características de las hojas de papel, en los que la variable utilizada con tres niveles (bajo, medio y alto) es la concentración de sosa.

Regla	Variables			Valor de a_i para la variable			
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración sosa, %	Índice de tracción	Alargamiento	Índice de estallido	Índice de desgarro
1	Baja 155	Corto 20	Baja 5	75,1	2,77	6,21	1,42
2	Baja 155	Corto 20	Media 10	84,6	2,99	7,35	6,85
3	Baja 155	Corto 20	Alta 15	91,7	3,40	8,03	4,72
4	Baja 155	Largo 60	Baja 5	81,1	3,37	7,01	3,33
5	Baja 155	Largo 60	Media 10	79,4	3,49	7,48	5,96
6	Baja 155	Largo 60	Alta 15	72,3	3,53	6,55	5,92
7	Alta 185	Corto 20	Baja 5	63,8	3,78	5,76	7,35
8	Alta 185	Corto 20	Media 10	64,6	3,26	5,85	4,66
9	Alta 185	Corto 20	Alta 15	49,4	2,88	4,63	3,21
10	Alta 185	Largo 60	Baja 5	39,5	3,50	3,70	8,14
11	Alta 185	Largo 60	Media 10	57,8	3,69	5,81	3,66
12	Alta 185	Largo 60	Alta 15	34,2	2,85	3,53	3,56
R^2				0,96	0,85	0,91	0,97

$$Y_c = \left(\sum_{i=1}^{12} a_i R_i / \sum_{i=1}^{12} R_i \right)$$

$$R_i = T_k t_k C_k$$

k para la variable con tres niveles = 1 (bajo), 2 (medio) y 3 (alto)
 k para las variables con dos niveles = 1 (bajo) y 2 (alto)

Tabla III-5-11.- Valores de los parámetros constantes del modelo neuroborroso aplicado al pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, para el contenido de α -celulosa de las pastas y la bancura de las hojas de papel, en los que la variable utilizada con tres niveles (bajo, medio y alto) es la temperatura.

Regla	Variables			Valor de a_i para la variable	
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración de sosa, %	Contenido α -celulosa	Blancura
1	Baja 155	Corto 20	Baja 5	65,39	54,2
2	Baja 155	Corto 20	Alta 15	69,76	59,3
3	Baja 155	Largo 60	Baja 5	68,57	60,4
4	Baja 155	Largo 60	Alta 15	76,26	65,4
5	Alta 185	Corto 20	Baja 5	70,40	60,2
6	Alta 185	Corto 20	Alta 15	77,86	64,2
7	Alta 185	Largo 60	Baja 5	77,63	63,8
8	Alta 185	Largo 60	Alta 15	78,30	65,7
9	Media 170	Corto 20	Baja 5	71,22	65,2
10	Media 170	Corto 20	Alta 15	74,30	62,0
11	Media 170	Largo 60	Baja 5	72,92	62,5
12	Media 170	Largo 60	Alta 15	75,79	59,1
R^2				0,99	0,92

$$Y_c = \left(\sum_1^{12} a_i R_i / \sum_1^{12} R_i \right)$$

$$R_i = T_k t_k C_k$$

k para la variable con tres niveles = 1 (bajo), 2 (medio) y 3 (alto)
k para las variables con dos niveles = 1 (bajo) y 2 (alto)

Tabla III-5-12.- Valores estimados para las características de las pastas de *Hesperaloe funifera* “a la sosa-antraquinona” mediante los modelos neuroborrosos encontrados.

Exp.	Holocelulosa, %	α -celulosa, %	Lignina, %	Rend., %	Vis., mL/g	Número Kappa
1	87.0 (0,5)	71,9 (3,8)	4,43 (16,12)	48,3 (2,3)	715 (6,1)	20,5 (12,0)
2	87,4 (0,2)	78,4 (1,1)	1,32 (3,96)	39,1 (5,4)	455 (5,9)	13,0 (12,9)
3	90.9 (0.4)	76.4 (1.1)	4.42 (1.12)	39.7 (1.2)	699 (2.1)	12.6 (3.9)
4	89.5 (0.1)	79.2 (1.0)	7.84 (1.57)	41.5 (1.8)	714 (2.5)	14.2 (0.4)
5	90.0 (0.3)	73.6 (1.1)	8.54 (1.95)	54.9 (1.4)	704 (2.6)	23.5 (0.3)
6	87.5 (0.2)	70,7 (1,2)	1,42 (7,92)	42,6 (1,1)	530 (2,9)	12,5 (3,6)
7	90,6 (0,4)	69,5 (1,2)	3,22 (3,19)	55,9 (0,8)	794 (1,9)	22,9 (2,2)
8	90,7 (0,1)	73,2 (1,1)	8,54 (1,26)	51,8 (1,5)	790 (2,3)	22,6 (0,2)
9	89,9 (0,3)	73,6 (1,1)	9,44 (1,38)	57,8 (1,3)	711 (2,6)	24,9 (0,2)
10	87,9 (1,2)	77,1 (1,4)	2,43 (7,07)	47,4 (0,7)	740 (2,8)	14,1 (4,3)
11	86,1 (1,4)	66,6 (1,6)	6,43 (5,98)	47,5 (0,7)	816 (2,5)	18,0 (3,3)
12	84,8 (0,6)	72,3 (1,1)	2,59 (13,13)	42,3 (2,5)	711 (7,1)	13,0 (9,1)
13	89,2 (0,8)	71,5 (1,1)	8,59 (3,84)	48,6 (4,4)	657 (8,3)	22,5 (5,1)
14	88,7 (0,1)	75,4 (3,2)	3,93 (15,11)	44,6 (1,2)	758 (0,4)	15,9 (3,3)
15	90,4 (1,9)	73,3 (3,2)	4,93 (12,72)	48,6 (1,1)	845 (0,4)	18,5 (2,8)

Tabla III-5-13.- Valores estimados para las propiedades de las hojas de papel de pastas de *Hesperaloe funifera* “a la sosa-antraquinona” mediante los modelos neuroborrosos encontrados.

Exp.	Índice de tracción, Nm/g	Alargamiento, %	Índice de estallido, kPam ² /g	Índice de desgarro, mNm ² /g	Blancura, % ISO
1	77,4 (6,0)	2,93 (11,73)	6,60 (4,70)	5,94 (8,93)	64,14 (2,46)
2	50,9 (2,8)	2,91 (0,67)	4,68 (1,48)	3,16 (13,51)	63,48 (2,96)
3	73,5 (1,0)	3,53 (0,08)	6,55 (2,63)	5,93 (1,44)	65,03 (0,09)
4	45,0 (4,5)	3,51 (1,65)	3,39 (14,18)	7,89 (0,34)	63,76 (0,19)
5	80,8 (2,5)	3,37 (1,70)	7,01 (1,87)	3,47 (0,92)	60,55 (0,10)
6	51,2 (1,5)	2,91 (0,13)	4,64 (3,68)	3,29 (2,61)	64,07 (0,20)
7	92,1 (0,8)	3,38 (0,10)	7,93 (2,18)	4,84 (9,85)	59,48 (0,10)
8	63,7 (3,2)	3,75 (1,54)	5,73 (2,30)	7,20 (0,39)	60,51 (0,21)
9	75,5 (2,7)	2,78 (2,04)	6,25 (2,10)	1,72 (18,53)	54,82 (0,11)
10	67,4 (1,0)	3,56 (0,58)	6,45 (0,52)	4,86 (6,01)	61,14 (0,45)
11	74,1 (0,9)	3,13 (0,64)	6,55 (0,92)	5,59 (5,15)	63,17 (0,44)
12	67,1 (6,7)	3,18 (2,98)	5,92 (15,86)	4,41 (6,36)	60,93 (0,82)
13	66,3 (9,2)	3,35 (4,61)	5,60 (10,36)	5,07 (3,81)	63,38 (0,78)
14	59,7 (2,5)	3,45 (1,04)	5,64 (2,42)	4,31 (1,38)	63,41 (0,60)
15	81,8 (1,8)	3,24 (1,09)	7,37 (1,50)	6,14 (3,84)	59,97 (1,83)

Tabla III-5-14.- Experimentos utilizados en la validación de los modelos neuroborrosos para el pasteado de *Hesperaloe funifera*.

Variable dependiente	Experimento 16: T = 160 °C T = 30 minutos S = 8 %		Experimento 17: T = 175 °C T = 40 minutos S = 12%		Experimento 18: T = 180 °C T = 25 minutos S = 14%	
	Valor experimental	Valor estimado y desviación (%)	Valor experimental	Valor estimado y desviación (%)	Valor experimental	Valor estimado y desviación (%)
RE, %	49,9	50,7 (1,6)	44,5	44,8 (0,7)	42,2	43,7 (3,3)
VI, mL/g	773	781 (1,0)	681	704 (3,2)	591	604 (2,0)
NK	19,2	20,4 (6,1)	14,6	15,0 (2,9)	13,6	13,7 (0,8)
HO, %	88,9	89,4 (0,5)	86,1	86,5 (0,4)	86,0	86,8 (1,0)
α C, %	71,6	71,9 (0,3)	72,1	72,8 (0,9)	70,4	70,9 (0,8)
LI, %	5,28	6,99(8,31)	1,37	3,39 (9,44)	4,47	2,15(7,42)
IT,Nm/g	77,1	77,6 (0,6)	60,8	63,4 (4,2)	53,7	56,5 (5,0)
AL, %	3,01	3,11(3,44)	3,41	3,28 (4,05)	3,21	3,01(6,38)
IE, kN/g	6,64	6,80(2,36)	5,59	5,90 (5,22)	4,96	5,20 (4,69)
ID, mNm ² /g	5,46	5,02(8,65)	4,01	4,60(12,72)	3,21	3,74(14,13)
BL, %	59,6	59,1 (1,0)	62,8	62,3 (0,9)	63,2	63,4 (0,4)

RE = Rendimiento; VI = Viscosidad; NK = Número Kappa; HO = Holocelulosa; α C = α -celulosa; LI = Lignina; IT = Índice de Tracción; AL = Alargamiento; IE = Índice de Estallido; ID = Índice de Desgarro; BL = Blancura

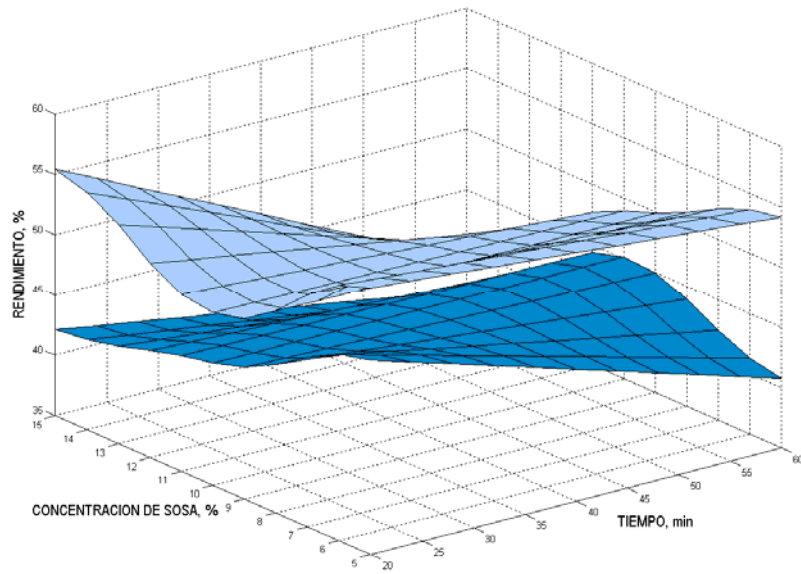


Figura III-5-21.- Rendimiento en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

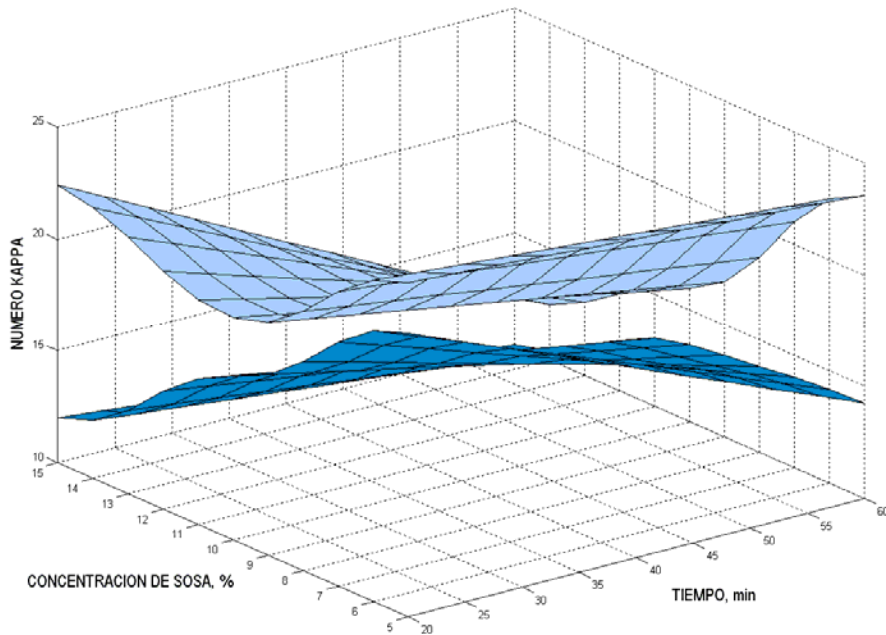


Figura III-5-22.- Número Kappa en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

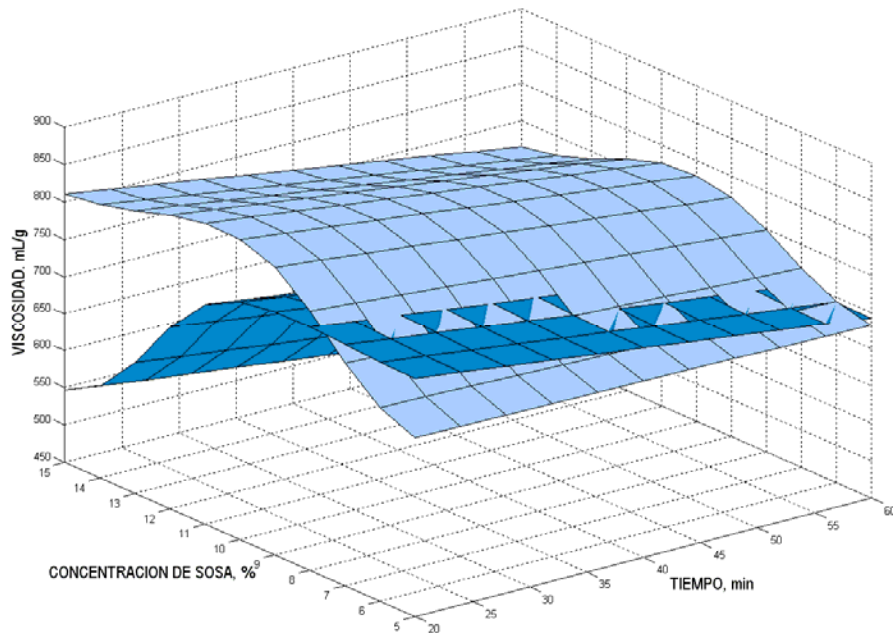


Figura III-5-23.- Viscosidad en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

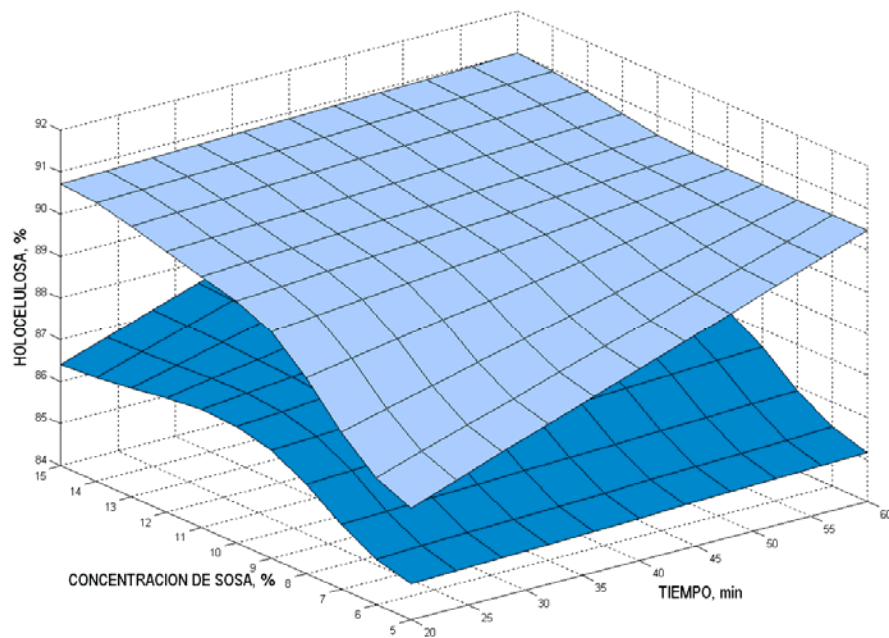


Figura III-5-24.- Contenido de holocelulosa en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

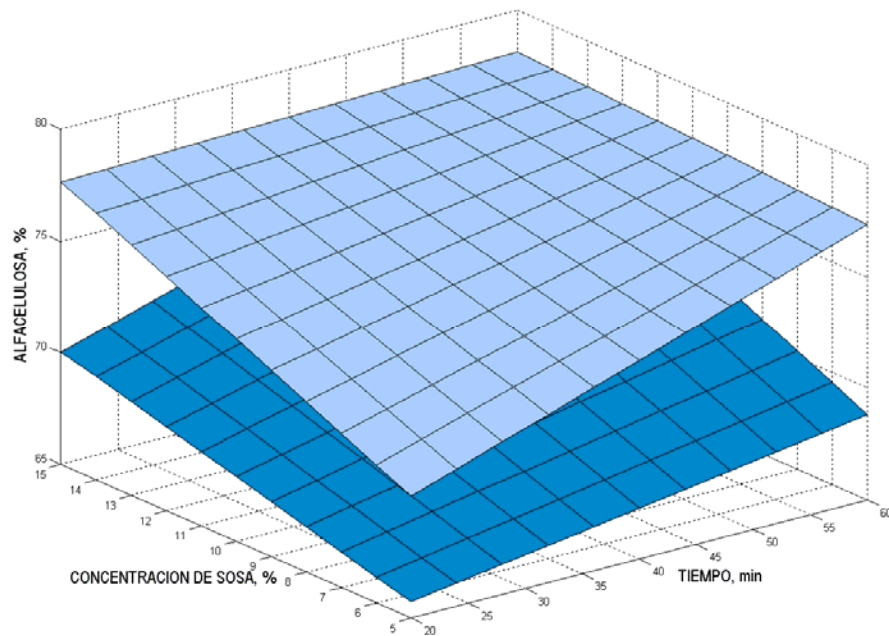


Figura III-5-25.- Contenido de α -celulosa en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

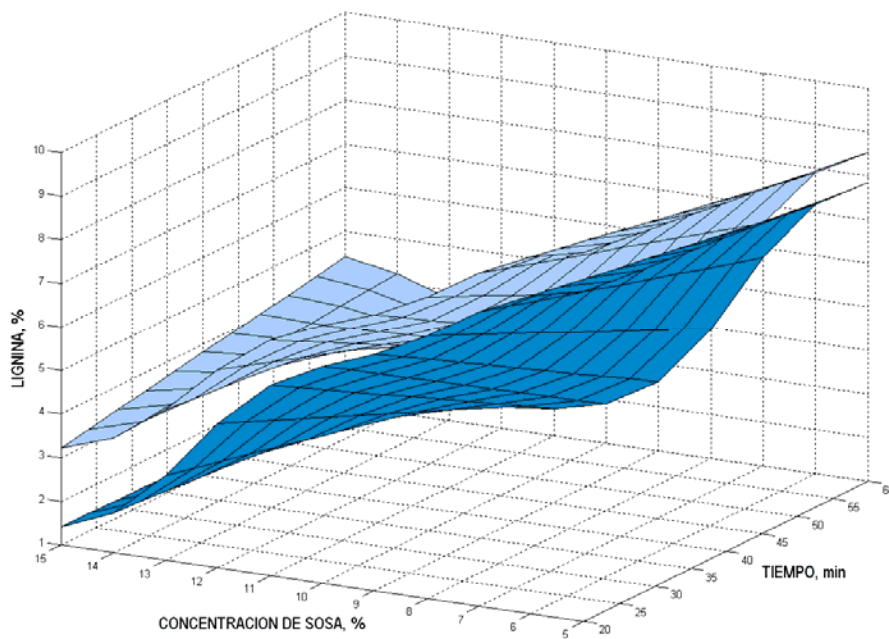


Figura III-5-26.- Contenido de lignina en función del tiempo y de la concentración de sosa, valores bajo y alto de la temperatura.

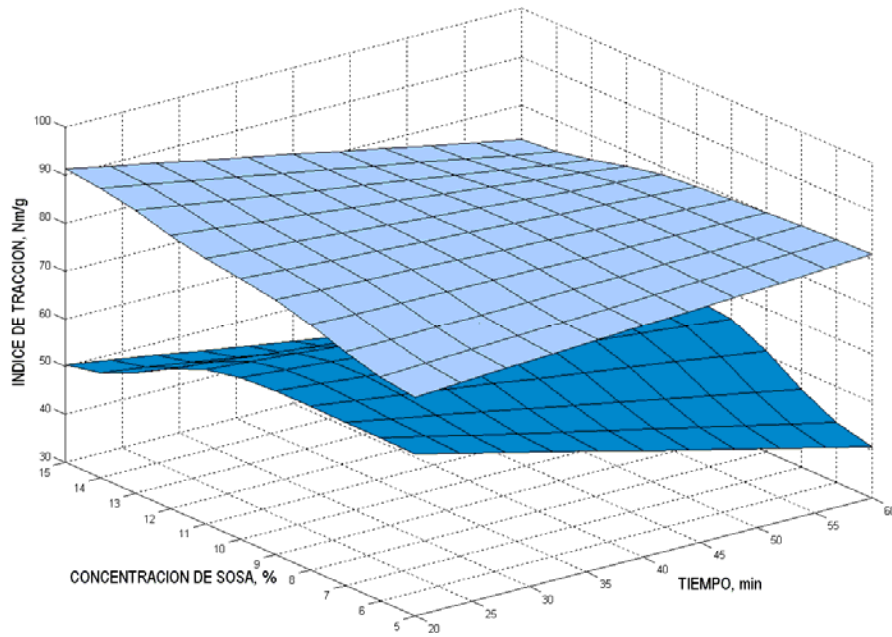


Figura III-5-27.- Índice de tracción en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

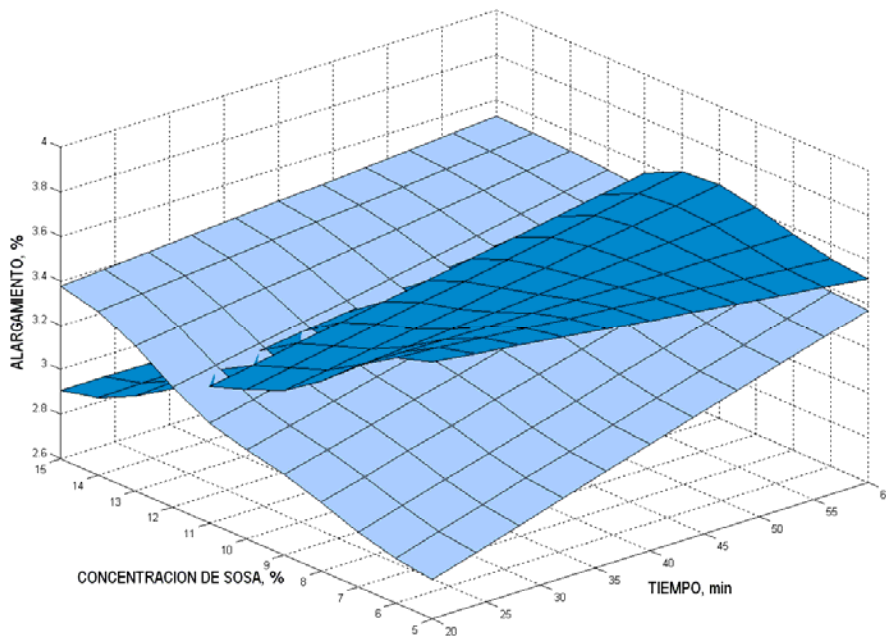


Figura III-5-28.- Alargamiento en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

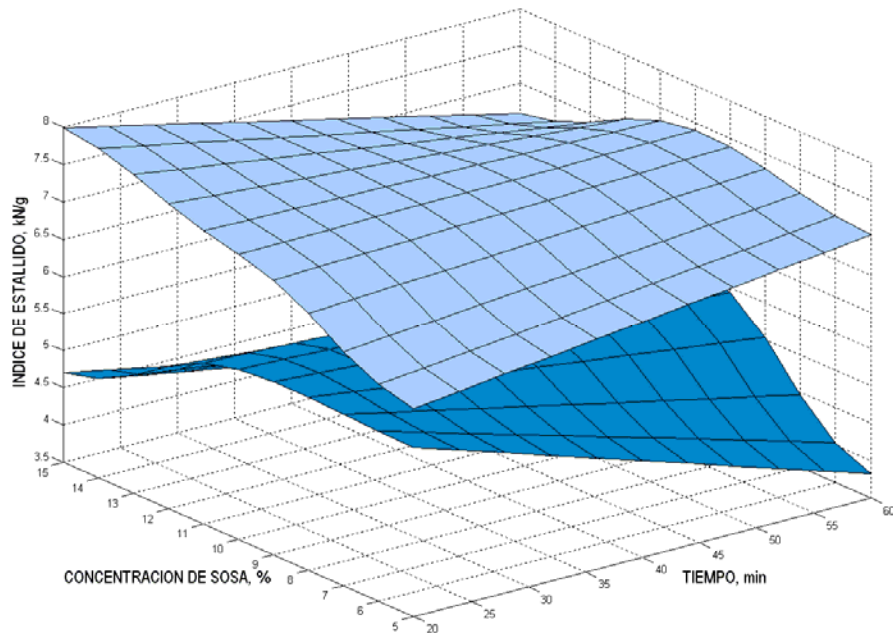


Figura III-5-29.- Índice de estallido función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

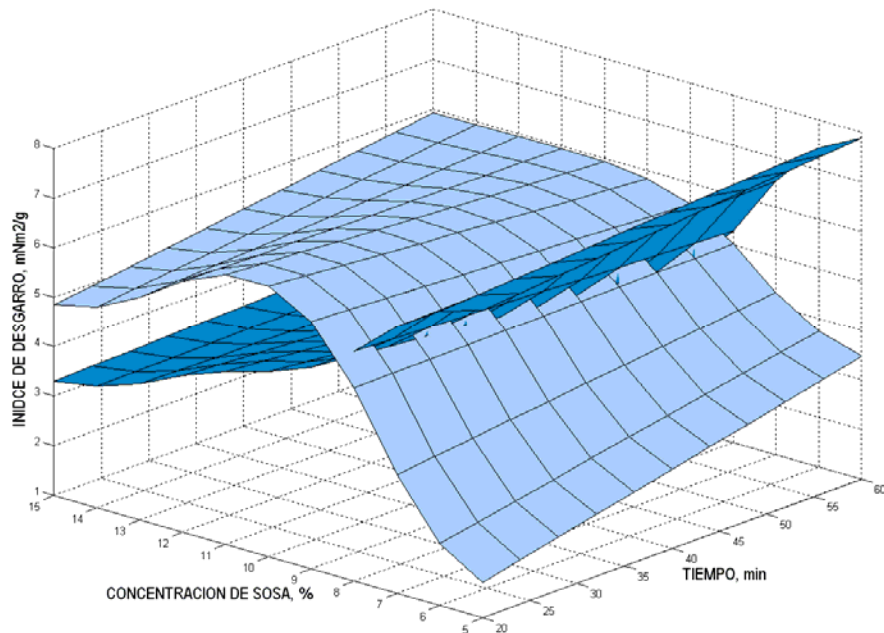


Figura III-5-30.- Índice de desgarro en función del tiempo y de la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

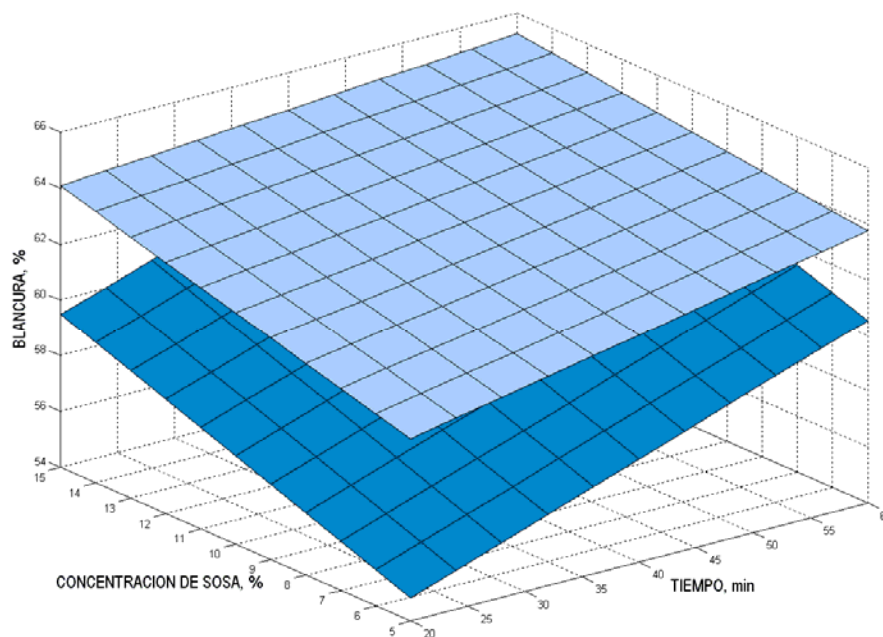


Figura III-5-31.- Blancura en función del tiempo y la concentración de sosa, para valores bajo y alto de la temperatura.

III-5.2. CONCLUSIONES

En el pasteado “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera*, los modelos polinómicos de segundo orden ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los buenos valores de R-múltiple, R^2 , R^2 -ajustada, p, t de Student y F de Snedecor encontrados.

Los valores estimados mediante las ecuaciones polinómicas encontradas reproducen los resultados experimentales del rendimiento de la pasta, número Kappa, viscosidad, contenido de holocelulosa y contenido de α -celulosa de las pastas, e índice de tracción, alargamiento, índice de estallido y blancura de las hojas de papel, con errores menores del 11, 20, 10, 2, 3, 14, 6, 20 y 6%, respectivamente. Para el caso del contenido de ligninas los errores son menores del 20% sólo en el 73% de los casos, y para el caso del índice de desgarro son menores del 20% en el 80% de los casos.

De los modelos polinómicos encontrados puede deducirse que si se desean unos altos valores de los contenidos de holocelulosa y de α -celulosa, número Kappa y blancura y un bajo contenido de lignina (características de las pastas para disolver o utilizadas en fines diferentes a los papeleros), se ha de operar durante el pasteado bajo condiciones enérgicas, es decir con elevados valores de las tres variables de operación consideradas (temperatura, tiempo y concentración de sosa).

Si lo que se desean obtener son unas buenas propiedades de resistencia de las hojas papel (índices de tracción y estallido) y una alta viscosidad de las pastas, se ha de operar con bajos valores para la temperatura y el tiempo de operación durante el pasteado.

Utilizando las ecuaciones polinómicas encontradas se pueden simular los valores de las variables dependientes o respuesta del proceso de pasteado “a la sosa-antraquinona”, y pueden encontrarse diversas combinaciones de los valores de las variables de operación que cumplan los requisitos de conseguir aceptablemente buenos valores para las características de las pastas y de las hojas de papel, al mismo tiempo que se aproveche lo mejor posible la materia prima y se ahorren energía, reactivos químicos y tamaño de la instalación productora.

En el pasteado “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera*, los modelos neuroborrosos ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los elevados valores R^2 encontrados.

Los valores estimados de las variables dependientes mediante los modelos neuroborrosos considerados se desvían en menos del 5, 8, 12, 2, 4, 16, 9, 11, 15, 18 y 3%, respectivamente de los resultados experimentales para el rendimiento, viscosidad, número Kappa, holocelulosa, α -celulosa, lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura, por lo que dichos modelos son adecuados para el pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona.

Al comparar estos errores con los obtenidos en las simulaciones mediante los modelos polinómicos, se comprueba que los primeros son más bajos, principalmente para las estimaciones de las propiedades físicas de las hojas de papel.

III-5.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Fairbank, M., Detrick, R. (2000). *Hesperaloe funifera* - a reinforcement fiber for mechanical paper grades. 2000 Tappi Journal Peer Reviewed Paper.
2. Jiménez, L., Sánchez, I. and López, F. (1991). Wheat straw pulping. Influence of variables on wheat straw pulping. A.T.I.P., 45, 07, 267-269.
3. Jiménez, L., López, F., Martínez, C. and Ferrer, J.L. (1992). Influence of the working conditions in the soda cooking of sorghum stalks on the features of the pulps, paper sheets and residual lyes obtained. A.T.I.P., 46, 6, 174-176.
4. Jiménez, L., Martínez, C. and López, F. (1997). Influence of the soda cooking conditions on the features of the pulp and paper sheets obtained from sorghum stalks. A.T.I.P., 51, 6, 231-236.
5. Jiménez, L., Pérez, I., de la Torre, M.J. and García, J.C. (1999). The effect of processing variables on the soda pulping of olive tree wood. Bioresource Technology, 69, 95-102.
6. Pérez, I., López, F., Ariza, J. and Jiménez, L. (2001). Characterization of paper sheets from olive tree wood pulp obtained by soda pulping. TAPPI Journal, 84, 1, 94.
7. López, F., Nacimiento, JA, Díaz, M.J., Eugenio, M.E., Pérez, I., Rodríguez, A., and Jiménez, L. (2003). Influence of process variables in the soda-antraquinone pulping of sunflower stalks on the properties of the resulting paper. Afinidad, 60, 487-494.
8. López, F., Eugenio, M.E., Díaz, M.E., Nacimiento, JA, Gacia, M.M. and Jiménez, L. (2005). Soda pulping of sunflower stalks. Influence of process variables on the resulting pulp. Journal Industrial and Engineering Chemistry, 3, 387-394.
9. Jiménez, L. Ramos, E., De la Torre, M.J. and Ferrer, J.L. (2005). Optimization of pulping conditions of abaca. An alternative raw material for producing cellulose pulp. Bioresource Technology, 96, 977-983.
10. Jiménez, L., Angulo, V., Ramos, E., De la Torre, M.J. y Pérez, A. (2006). Simulación del pastado de sarmientos de vid con sosa utilizando un diseño factorial de experimentos. Afinidad, 63, 522, 106-115.
11. López, F., Alaejos, J., Rodríguez, A., Jiménez, L. (2008). Pulping of holm oak wood. Influence of the operating conditions. Bioresource Technology, 99, 819-823.
12. More, A., Toraldo, A. (1983). Algorithms for bound constrained quadratic programming problems. Numerische Mathematik, 55, 377-400.

III-6. PASTEADO CON DIETANOLAMINA

III-6.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

No existen precedentes del pasteado de *Hesperaloe funifera* con disolventes orgánicos. La utilización de etanol y otros disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición como el metanol y los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, se ha estudiado para multitud de materias primas, tanto convencionales (maderas de frondosas y coníferas), como alternativas (residuos agrícolas y vegetales alternativos), considerando en algunos estudios un diseño factorial de experimentos (1-4).

Para evitar la utilización de disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición, que implican operar a elevadas presiones durante el pasteado, con los problemas asociados con una instalación robusta, cara y un coste elevado de operación, se están utilizando otros disolventes de elevado punto de ebullición, capaces de pastear a presiones similares a las utilizadas en los procesos clásicos de cocción, como son el Kraft y “a la sosa”, pudiéndose utilizar las instalaciones de estos procesos convencionales (1, 5).

Basándose en algunas experiencias que utilizan etanolaminas para el pasteado de podas de olivo (6-9), sarmientos de vid (10), residuos de la industria del aceite de palma (11) y paja de arroz (12, 13), y tras unos experimentos previos de tanteo con *Hesperaloe funifera* usando dietanolamina, se procede al estudio del pasteado con este disolvente, considerando tres variables en la operación de pasteado (temperatura, tiempo y concentración de dietanolamina), con tres valores diferentes para cada una de ellas, estudiando su influencia sobre las características de las pastas obtenidas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina) y de las hojas de papel correspondientes (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarrado y blancura). En todos los experimentos se utilizó una relación “líquido/sólido” de 8:1.

En las tablas III-6-1 a III-6-3 se presentan los valores de las variables de operación considerados para los quince experimentos que requiere el diseño factorial de experimentos utilizado, y los de las variables que caracterizan a las pastas celulósicas y a las hojas de papel obtenidas de ellas; estos últimos difieren en menos del 5-10% de sus valores medios, obtenidos de 3-10 determinaciones distintas, realizadas en otras tantas medidas en cada caso.

En lo que sigue se tratan los datos experimentales de las tablas III-6-1 a III-6-3, ajustándolos a modelos polinómicos y neuroborrosos.

III-6.1.1.- MODELOS POLINÓMICOS

Operando como en el caso del pasteado con sosa-antraquinona (apartado III-5), para el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina se encuentran las ecuaciones siguientes:

$$RE = 51,46 - 1,84 X_T - 0,68 X_t - 1,69 X_D + 1,00 X_t^2 + 0,98 X_T X_D \quad (\text{Ec. III-6-1})$$

$$NK = 21,58 - 0,81 X_T - 0,53 X_t - 0,69 X_D + 0,21 X_T X_D \quad (\text{Ec. III-6-2})$$

$$VI = 736 - 33 X_T - 20 X_t - 24 X_D + 11 X_T X_D + 11 X_t X_D \quad (\text{Ec. III-6-3})$$

$$HO = 90,69 + 0,84 X_T + 0,43 X_t + 0,74 X_D + 0,20 X_t X_D \quad (\text{Ec. III-6-4})$$

$$\alpha C = 72,30 + 4,47 X_T + 2,25 X_t + 3,65 X_D - 1,87 X_T X_D - 3,73 X_D^2 \quad (\text{Ec. III-6-5})$$

$$LI = 9,13 - 0,39 X_T - 0,22 X_t - 0,22 X_D \quad (\text{Ec. III-6-6})$$

$$IT = 69,99 - 9,86 X_T - 7,24 X_t - 7,43 X_T^2 + 2,79 X_T X_D + 6,30 X_t^2 \quad (\text{Ec. III-6-7})$$

$$AL = 3,24 + 0,48 X_T + 0,12 X_t - 0,07 X_D + 0,34 X_t^2 \quad (\text{Ec. III-6-8})$$

$$IE = 6,01 - 0,71 X_T - 0,54 X_t - 0,47 X_T^2 + 0,17 X_T X_D + 0,53 X_t^2 \quad (\text{Ec. III-6-9})$$

$$ID = 4,35 + 1,51 X_T + 1,47 X_T^2 - 1,24 X_D^2 \quad (\text{Ec. III-6-10})$$

$$BL = 59,45 + 1,53 X_T + 0,96 X_t + 1,16 X_D \quad (\text{Ec. III-6-11})$$

donde RE representa el rendimiento, NK el número Kappa, VI la viscosidad, HO el contenido de holocelulosa, αC el contenido de α -celulosa y LI el contenido de lignina de las pastas obtenidas, IT el índice de tracción, AL el alargamiento, IE el índice de estallido, ID el índice de desgarramiento y BL la blancura de las hojas de papel correspondientes, y X_T , X_t y X_D los valores normalizados de la temperatura, el tiempo, la concentración de dietanolamina,

respectivamente.

En las tablas III-6-4 y III-6-5 se presentan los estadísticos relacionados con las ecuaciones anteriores, cuyos valores indican el buen ajuste de los datos experimentales al modelo ensayado para el cálculo de las variables respuesta consideradas.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel, con errores menores del 3, 3, 4, 1, 9, 4, 8, 8, 8, 18 y 3%, respectivamente, para el rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina de las pastas, e índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura de las hojas de papel correspondientes. Estas reproducciones son muy buenas para todas las variables respuesta consideradas, exceptuando el caso del índice de desgarro que en algún experimento la reproducción alcanza errores de casi el 18%.

Procediendo como en el apartado del pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, se determinan los valores óptimos de las variables dependientes y los correspondientes valores requeridos para las variables de operación para el caso del pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina (tabla III-6-6).

De la tabla anterior se deduce que para conseguir elevados valores de los contenidos de holocelulosa y α -celulosa de las pastas y de la blancura de las hojas de papel, así como valores bajos para el contenido de lignina y el número Kappa de las pastas, se ha de operar bajo las condiciones más severas, dentro de los rangos de las variables de operación estudiados. Sin embargo, al operar bajo suaves condiciones se incrementa el rendimiento de pasta (con el consiguiente mejor aprovechamiento de la materia prima), así como las propiedades de resistencia de las hojas de papel (índices de tracción y de estallido).

En la tabla III-6-7 se presentan los valores de las variaciones máximas del rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina de las pastas, e índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura de las hojas de papel correspondientes, operando como se especifica en el apartado III-5. También se presentan en esta tabla los porcentajes de desviación máximos de las variables dependientes, respecto a sus valores óptimos, debidas a las máximas variaciones calculadas antes para las variables dependientes.

De la conjunción de las tablas III-6-6 y III-6-7 pueden proponerse varias alternativas para

los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se ahorre energía, reactivos químicos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, concentración de dietanolamina y tiempo de proceso menores que los máximos considerados. En la tabla III-6-8 se presentan los resultados simulados para varios supuestos, así como sus desviaciones porcentuales respecto a sus valores óptimos, que se encuentran en la tabla III-6-6.

Como se observa en la tabla III-6-8, parece ser conveniente operar bajo las condiciones de los casos B o E, pues los valores del número K y de los contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina de las pastas, y de las propiedades de las hojas de papel (índices de tracción y estallido y blancura), se desvían relativamente poco de sus valores óptimos. Además, al operar bajo las condiciones señaladas se aprovecha más la materia prima al obtener mayor rendimiento de pasta, y se ahorra energía necesaria para el calentamiento al operar a menor temperatura que la máxima considerada; capital inmovilizado para las instalaciones al ser el tiempo de pasteado menor que el máximo estudiado; así como costes de operación al utilizar menos concentración de dietanolamina que la máxima ensayada. Para discernir entre las condiciones B y E ha de realizarse un estudio económico que tenga en cuenta los ahorros del inmovilizado, energía y reactivos y la calidad de las pastas y de las hojas de papel correspondientes, así como el aprovechamiento de las materias primas.

Tabla III-6-1.- Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos empleado en la cocción de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina.

Experimento	T, °C	T, minutos	D, %	X _T	X _t	X _D
1	170	60	65	0	0	0
2	185	90	80	1	1	1
3	155	90	80	-1	1	1
4	185	90	50	1	1	-1
5	155	90	50	-1	1	-1
6	185	30	80	1	-1	1
7	155	30	80	-1	-1	1
8	185	30	50	1	-1	-1
9	155	30	50	-1	-1	-1
10	170	90	65	0	1	0
11	170	30	65	0	-1	0
12	170	60	80	0	0	1
13	170	60	50	0	0	-1
14	185	60	65	1	0	0
15	155	60	65	-1	0	0

X_T, X_t y X_D = Valores normalizados de temperatura (T), tiempo (t) y concentración de dietanolamina (D), respectivamente.

Tabla III-6-2.- Valores experimentales de las características de las pastas en el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina.

Exp.	RE, %	NK	VI, mL/g	HO, %	α C, %	LI, %
1	51,2	21,45	729	90,7	73,0	9,13
2	49,4	20,29	686	93,0	75,5	8,40
3	50,6	20,54	715	91,4	74,1	8,78
4	50,1	20,39	691	91,5	74,8	8,49
5	57,6	23,13	781	88,8	56,6	9,84
6	49,8	20,29	688	91,6	75,0	8,64
7	53,1	22,55	765	90,0	63,0	9,81
8	52,9	22,21	752	90,3	66,3	9,42
9	57,7	23,68	860	88,7	56,2	9,87
10	51,2	21,19	726	90,8	73,1	9,12
11	52,2	22,11	731	90,6	71,2	9,13
12	50,8	20,92	723	91,1	73,5	8,98
13	52,3	22,12	733	90,4	70,7	9,16
14	50,7	20,76	721	91,3	73,6	8,81
15	52,3	22,12	744	90,4	70,6	9,35

RE= Rendimiento, NK= Número Kappa, VI= Viscosidad, HO= Holocelulosa, α C= α -celulosa, LI= Lignina

Tabla III-6-3.- Valores experimentales de las propiedades de las hojas de papel de pastas de *Hesperaloe funifera* obtenidas con dietanolamina.

Experimento	IT, Nm/g	AL, %	IE, kN/g	ID, mNm ² /g	BL, %
1	75,7	3,07	6,04	3,69	59,7
2	53,4	4,09	4,94	5,74	62,3
3	68,1	3,01	5,88	2,71	61,0
4	48,8	4,39	4,84	6,29	61,8
5	77,1	3,27	6,43	3,07	56,2
6	69,4	3,85	6,04	5,87	62,0
7	82,7	2,90	6,99	2,83	56,8
8	65,1	3,88	5,92	6,73	57,6
9	87,1	3,16	7,59	2,92	56,1
10	68,1	3,71	6,01	4,83	60,3
11	83,7	3,47	6,99	4,08	59,4
12	69,8	3,23	6,46	3,54	60,3
13	65,7	3,08	5,63	3,14	59,0
14	52,0	3,89	4,51	7,05	60,5
15	72,3	2,92	6,48	5,05	58,8

IT= Índice de Tracción, AL= Alargamiento, IE= Índice de Estallido, ID= Índice de Desgarro, BL= Blancura

Tabla III-6-4.- Valores de parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes consideradas para las pastas y para las hojas de papel correspondientes, con las variables de operación durante la cocción de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina.

Ecuación	R-múltiple	R²	R-ajustada	p <	t >
Rendimiento (Ec. III-6-1)	0,94	0,89	0,83	0,1085	1,78
N. Kappa (Ec. III-6-2)	0,95	0,90	0,86	0,1641	1,50
Viscosidad (Ec. III-6-3)	0,92	0,85	0,76	0,1699	1,49
Holocelulosa (Ec. III-6-4)	0,95	0,91	0,87	0,1864	1,42
α-celulosa (Ec. III-6-5)	0,89	0,80	0,69	0,1725	1,48
Lignina (Ec. III-6-6)	0,90	0,81	0,76	0,0130	2,96
I. Tracción (Ec. III-6-7)	0,98	0,96	0,94	0,0167	2,93
Alargamiento (Ec. III-6-8)	0,97	0,93	0,91	0,1567	1,53
I. Estallido (Ec. III-6-9)	0,97	0,93	0,90	0,1070	1,79
I. Desgarro (Ec. III-6-10)	0,96	0,93	0,91	0,0010	4,46
Blancura (Ec. III-6-11)	0,89	0,80	0,74	0,0129	2,96

Tabla III-6-5.- Valores de F de Snedecor de los términos de las ecuaciones III-6-1 a III-6-6, para las carast.de las pastas “a la dietanolamina” de *Hesperaloe funifera*.

Ecuación	Término	F
Rendimiento (Ec. III-6-1)	X_T	32,24
	X_t	4,40
	X_D	27,20
	$X_T X_D$	7,24
	X_t^2	3,17
Número Kappa (Ec. III-6-2)	X_T	40,76
	X_t	17,54
	X_D	30,07
	$X_T X_D$	2,26
Viscosidad (Ec. III-6-3)	X_T	24,27
	X_t	8,85
	X_D	12,91
	$X_T X_D$	2,39
	$X_t X_D$	2,23
Holocelulosa (Ec. III-6-4)	X_T	47,02
	X_t	12,12
	X_D	36,13
	$X_t X_D$	2,01
α -celulosa (Ec. III-6-5)	X_T	15,61
	X_t	3,95
	X_D	10,40
	X_T^2	3,61
	$X_t X_D$	2,20
Lignina (Ec. III-6-6)	X_T	28,13
	X_t	9,33
	X_D	8,75

Tabla III-6-5.- (CONTINUACIÓN) Valores de F de Snedecor de los términos de las ecuaciones III-6-7 a III-6-11, para las propiedades de las hojas de papel de las pastas “a la dietanolamina” de *Hesperaloe funifera*.

Ecuación	Término	F
Índice de Tracción (Ec. III-6-7)	X_T	134,01
	X_t	72,27
	X_T^2	21,34
	X_t^2	15,33
	$X_T X_D$	8,60
Alargamiento (Ec. III-6-8)	X_T	112,13
	X_t	7,01
	X_D	2,35
	X_t^2	17,91
Índice de Estallido (Ec. III-6-9)	X_T	69,26
	X_t	40,28
	X_T^2	8,66
	X_t^2	10,72
	$X_T X_D$	3,21
Índice de Desgarro (Ec. III-6-10)	X_T	105,46
	X_T^2	27,83
	X_D^2	19,92
Blancura (Ec. III-6-11)	X_T	22,21
	X_t	8,77
	X_D	12,75
X_T , X_t y X_D son la temperatura, el tiempo y la concentración de dietanolamina, respectivamente.		

Tabla III-6-6.- Valores de las variables de operación en el pastado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas y las hojas de papel.

Variable dependiente	Valor óptimo de la variable dependiente (máximo o mínimo*)	Valores de las variables independientes para conseguir valores óptimos para las variables dependientes		
		X _T	X _t	X _D
Rendimiento, %	57,7	-1	-1	-1
Número Kappa	19,76*	+1	+1	+1
Viscosidad, mL/g	835	-1	-1	-1
Holocelulosa, %	92,9	+1	+1	+1
α -celulosa, %	79,2	+1	+1	+0,24
Lignina, %	8,30*	+1	+1	+1
Índice de Tracción, Nm/g	88,9	-0,85	-1	-1
Alargamiento, %	4,25	+1	+1	+1
Índice de Estallido, kN/g	7,48	-0,92	-1	-1
Índice de Desgarro, mNm ² /g	7,33	+1	-	0
Blancura, %	63,1	+1	+1	+1

Tabla III-6-7.- Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al variar una variable de operación, mantenido las restantes en sus valores óptimos. (Entre paréntesis los porcentajes de estas variaciones sobre los valores óptimos de las variables dependientes).

Ecuación	Variación de las variables dependientes con las variables		
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración dietanolamina, %
Rendimiento, % (EC. III-6-1)	5,64 (9,78)	1,79 (3,11)	5,34 (9,26)
Número Kappa (EC. III-6-2)	1,20 (6,07)	1,06 (5,36)	0,96 (4,86)
Viscosidad, mL/g (Ec. III-6-3)	22 (3)	128 (15)	92 (11)
Holocelulosa, % (Ec. III-6-4)	1,68 (1,81)	1,26 (1,36)	1,88 (2,02)
α -celulosa, % (Ec. III-6-5)	8,04 (10,14)	4,50 (5,68)	5,70 (7,20)
Lignina, % (Ec. III-6-6)	0,78 (9,40)	0,44 (5,30)	0,44 (5,30)
Índice de Tracción, Nm/g (Ec. III-6-7)	22,78 (25,63)	15,61 (17,56)	4,74 (5,33)
Alargamiento, % (Ec. III-6-8)	0,96 (22,59)	0,47 (11,06)	0,14 (3,29)
Índice de Estallido, kN/g (Ec. III-6-9)	1,76 (23,53)	1,20 (16,10)	0,31 (4,14)
Índice de Desgarro, mNm ² /g (Ec. III-6-10)	3,37 (45,94)	-	1,24 (20,36)
Blancura, % (Ec. III-6-11)	3,06 (4,85)	1,92 (3,04)	2,32 (3,68)

Tabla III-6-8.- Valores de las variables dependientes relacionadas con las pastas y las hojas de papel obtenidas en el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, y sus desviaciones respecto a sus valores óptimos.

Variable dependiente	Valor óptimo de la variable dependiente	Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo (entre paréntesis)					
		Caso A:	Caso B:	Caso C:	Caso D:	Caso E:	Caso F:
		$X_T = +1$ $X_t = +1$ $X_D = +1$	$X_T = -0,5$ $X_t = -0,5$ $X_D = -0,5$	$X_T = -0,75$ $X_t = -0,5$ $X_D = -0,5$	$X_T = -0,5$ $X_t = -0,75$ $X_D = -0,75$	$X_T = -0,75$ $X_t = -0,75$ $X_D = -0,75$	$X_T = -1$ $X_t = -1$ $X_D = -1$
RE, %	57,7	49,2 (14,61)	54,0 (6,23)	54,6 (5,22)	55,1 (4,44)	55,7 (3,33)	57,7 (0)
NK	19,76	19,76 (0)	22,65 (14,63)	22,88 (15,69)	22,98 (16,30)	23,22 (17,51)	23,82 (20,55)
VI, mL/g	835	681 (18)	780 (7)	781 (6)	804 (4)	806 (3)	835 (0)
HO, %	92,9	92,9 (0)	89,7 (3,41)	89,5 (3,63)	89,5 (3,65)	89,3 (3,88)	88,9 (4,33)
αC , %	79,2	77,1 (2,74)	65,7 (17,06)	64,4 (18,77)	62,8 (20,69)	61,4 (22,55)	56,3 (28,92)
LI, %	8,30	8,30 (0)	9,99 (15,00)	9,64 (16,17)	9,66 (16,33)	9,75 (17,50)	9,96 (20,00)
IT, Nm/g	88,9	54,6 (38,65)	79,0 (11,20)	79,5 (10,64)	83,1 (6,55)	83,8 (5,81)	88,8 (0,18)
AL, %	4,25	4,11 (3,29)	3,06 (28,00)	2,94 (30,82)	3,15 (25,79)	3,03 (28,62)	3,05 (28,24)
IE, kN/g	7,48	4,98 (33,42)	6,69 (10,56)	6,74 (9,91)	7,01 (6,26)	7,07 (5,46)	7,48 (0)
ID, mNm ² /g	7,33	6,09 (16,92)	3,65 (50,17)	3,73 (49,05)	3,27 (55,46)	3,35 (54,34)	3,07 (58,12)
BL, %	63,1	63,1 (0)	57,6 (8,68)	57,2 (9,28)	57,1 (9,52)	56,7 (10,12)	55,8 (11,57)

RE= Rendimiento, NK= Número Kappa, VI= Viscosidad, HO= Holocelulosa, αC = α -celulosa, LI= Lignina, IT= Índice de Tracción, AL= Alargamiento, IE= Índice de Estallido, ID= Índice de Desgarro, BL= Blancura, X_T = Temperatura, X_t = tiempo, X_D = Concentración de dietanolamina

III-6.1.2.- MODELOS NEUROBORROSOS

Como en el caso del pasteado con sosa-antraquinona, se aplican modelos neuroborrosos para predecir el comportamiento del pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, con el fin de obtener los valores de las características de las pastas obtenidas (rendimiento, número kappa, viscosidad y los contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina) y de las propiedades físicas de las hojas de papel correspondientes (índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura), en función de las variables de operación en el proceso de pasteado (temperatura, tiempo y concentración de dietanolamina), en los intervalos considerados para los valores de las variables de operación estudiadas.

Procediendo como en el apartado III-5-2, utilizando los datos experimentales de las tablas III-6-1 a III-6-3 y aplicando la herramienta informática ANFIS Edit del programa MATLAB 6.5 se calculan los parámetros o valores constantes de los modelos neuroborrosos para las diferentes variables respuesta.

Los valores obtenidos para los parámetros o valores constantes (a_i) de las ecuaciones del modelo neuroborroso para el caso de utilizar funciones de pertenencia lineales (con dos niveles) para la temperatura y para la concentración de dietanolamina, y funciones de pertenencia gaussianas con tres niveles (bajo, medio y alto) para el tiempo de pasteado, se muestran en la tabla III-6-9, para características de las pastas (rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa y α -celulosa) y de las hojas de papel resultantes (alargamiento e índice de estallido).

En la tabla III-6-10 se presentan los valores obtenidos para los parámetros (a_i) de las ecuaciones del modelo neuroborroso en el caso de utilizar funciones de pertenencia gaussianas (con tres niveles: bajo, medio y alto) para la temperatura de operación, y funciones de pertenencia lineales (con dos niveles: bajo y alto) para las otras dos variables independientes, para los casos de los índices de tracción y de desgarro de las hojas de papel.

Finalmente, en la tabla III-6-11 se presentan los valores obtenidos para los parámetros (a_i) de las ecuaciones del modelo neuroborroso en el caso de utilizar funciones de pertenencia gaussianas (con tres niveles: bajo, medio y alto) para la concentración de dietanolamina y funciones de pertenencia lineales (con dos niveles: bajo y alto) para las otras dos variables de operación, para los casos del contenido de lignina de las pastas y la blancura de las hojas de papel.

Los valores de las variables dependientes estimados por los modelos neuroborrosos considerados se desvían en menos del 2, 2, 4, 1, 7, 6, 10, 11, 9, 20 y 1%, respectivamente para el rendimiento, número Kappa, viscosidad, contenido de holocelulosa, contenido de α -celulosa, contenido de lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura, por lo que dichos modelos son adecuado para el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina. Tan sólo se ha de destacar que para el caso del índice de desgarro de las hojas los errores pueden llegar hasta el 20%.

Al comparar estos errores con los obtenidos en las simulaciones mediante los modelos polinómicos, se comprueba que los aquí expuestos son del mismo orden. Ello confirma que ambos modelos son igualmente adecuados, exceptuando en ambos el caso del índice des desgarro de las hojas de papel, cuyos errores en algún caso se acercan al 20%.

Para la validación de los modelos neuroborrosos se han realizado tres experimentos de pasteado, cuyos valores de las variables de operación empleados y de las características de las pastas y de las hojas de papel correspondientes, se presentan en la tabla III-6-14.

En dicha tabla también se presentan los valores calculados de las variables dependientes mediante los modelos neuroborrosos encontrados, así como los errores cometidos en las predicciones de las variables dependientes por los mencionados modelos. Como se observa, los valores predichos por los modelos se desvían muy poco de los experimentales, lo que confirma la bondad del modelo neuroborroso utilizado.

De todo lo expuesto se pueden deducir idénticas conclusiones a las encontradas en el apartado anterior III-5.2, para el caso del pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona, referentes al pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, respecto a:

- La validez del modelo propuesto.
- Que los modelos neuroborrosos reproducen igual o en algunos casos mejor las variables respuestas que los modelos polinómicos de segundo grado.
- La interpretación física de las constantes, que representan el valor promedio de las variables dependientes en las condiciones definidas por la regla neuroborrosa.
- Que el modelo permite evaluar la incidencia de cada variable de operación sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.

Tabla III-6-9.- Valores de los parámetros constantes del modelo neuroborroso aplicado al pastado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, para los casos de características de pastas y de hojas de papel, en los que la variable utilizada con tres niveles (bajo, medio y alto) es el tiempo de pastado.

Regla	Variables independientes			Valor de a _i para las variables dependientes						
	Temperatura, °C	Tiempo, min	Sosa, %	Rendimiento	Viscosidad	Número Kappa	Holoce-lulosa	α-celu-losa	Alarga-miento	Índice de estallido
1	Baja 155	Corto 30	Baja 50	57,5	858	23,5	88,9	56,8	3,93	7,89
2	Baja 155	Corto 30	Alta 80	52,7	758	22,4	90,3	63,8	3,11	7,20
3	Baja 155	Medio 60	Baja 50	52,5	738	22,5	90,3	70,7	2,81	6,50
4	Baja 155	Medio 60	Alta 80	51,0	731	21,3	90,9	73,3	3,01	7,42
5	Baja 155	Largo 90	Baja 50	57,4	783	23,0	88,8	56,5	3,51	6,68
6	Baja 155	Largo 90	Alta 80	50,2	714	20,3	91,5	75,0	3,22	6,04
7	Alta 185	Corto 30	Baja 50	52,5	745	22,0	90,5	67,4	4,10	6,25
8	Alta 185	Corto 30	Alta 80	49,3	677	20,1	91,9	76,5	4,05	6,31
9	Alta 185	Medio 60	Baja 50	51,0	719	21,1	91,2	73,2	3,78	4,39
10	Alta 185	Media 60	Alta 80	50,0	718	20,1	91,7	74,8	3,98	5,41
11	Alta 185	Largo 90	Baja 50	49,7	688	20,1	91,6	75,8	4,64	5,12
12	Alta 185	Largo 90	Alta 80	49,0	884	20,1	93,3	76,4	4,31	5,17
R ²				0,98	0,96	0,99	0,98	0,94	0,97	0,93

$$Y_c = \left(\sum_1^{12} a_i R_i / \sum_1^{12} R_i \right)$$

$$R_i = T_k t_k C_k$$

k para la variable con tres niveles = 1 (bajo), 2 (medio) y 3 (alto)
 k para las variables con dos niveles = 1 (bajo) y 2 (alto)

Tabla III-6-10.- Valores de los parámetros constantes del modelo neuroborroso aplicado al pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, para los casos del índice de tracción y del índice de desgarrado de las hojas de papel, en los que la variable utilizada con tres niveles (bajo, medio y alto) es la temperatura de pasteado.

Regla	Variables independientes			Valor de ai para las variables dependientes	
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración de sosa, %	Índice de tracción	Índice de desgarrado
1	Baja 155	Corto 30	Baja 50	86,5	3,24
2	Baja 155	Corto 30	Alta 80	81,5	3,11
3	Baja 155	Largo 90	Baja 50	76,9	3,37
4	Baja 155	Largo 90	Alta 80	66,9	2,88
5	Alta 185	Corto 30	Baja 50	62,8	7,10
6	Alta 185	Corto 30	Alta 80	67,1	6,01
7	Alta 185	Largo 90	Baja 50	46,6	6,48
8	Alta 185	Largo 90	Alta 80	51,2	5,81
9	Media 170	Corto 30	Baja 50	78,8	2,79
10	Media 170	Corto 30	Alta 80	83,7	3,37
11	Media 170	Largo 90	Baja 50	63,1	3,78
12	Media 170	Largo 90	Alta 80	67,8	4,36
R ²				0,91	0,83

$$Y_c = \left(\sum_{i=1}^{12} a_i R_i / \sum_{i=1}^{12} R_i \right)$$

$$R_i = T_k t_k C_k$$

k para la variable con tres niveles = 1 (bajo), 2 (medio) y 3 (alto)
k para las variables con dos niveles = 1 (bajo) y 2 (alto)

Tabla III-6-11.- Valores de los parámetros constantes del modelo neuroborroso aplicado al pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, para el contenido de lignina de las pastas y la blancura de las hojas de papel, en el que la variable utilizada con tres niveles (bajo, medio y alto) es la concentración de dietanolamina.

Regla	Variables independientes			Valor de ai para las variables dependientes	
	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración de sosa, %	Contenido de lignina	Blancura
1	Baja 155	Corto 30	Baja 50	9,65	56,4
2	Baja 155	Corto 30	Alta 80	9,66	56,9
3	Baja 155	Largo 90	Baja 50	9,62	56,5
4	Baja 155	Largo 90	Alta 80	8,57	61,3
5	Alta 185	Corto 30	Baja 50	9,21	57,9
6	Alta 185	Corto 30	Alta 80	8,46	63,1
7	Alta 185	Largo 90	Baja 50	8,22	62,3
8	Alta 185	Largo 90	Alta 80	8,20	62,6
9	Baja 155	Corto 30	Media 65	8,12	59,0
10	Baja 155	Largo 90	Media 65	9,19	59,7
11	Alta 185	Corto 30	Media 65	8,63	60,4
12	Alta 185	Largo 90	Media 65	8,68	61,1
R ²				0,98	0,88

$$Y_c = \left(\sum_{i=1}^{12} a_i R_i / \sum_{i=1}^{12} R_i \right)$$

$$R_i = T_k t_k C_k$$

k para la variable con tres niveles = 1 (bajo), 2 (medio) y 3 (alto)
 k para las variables con dos niveles = 1 (bajo) y 2 (alto)

Tabla III-6-12.- Valores estimados para las características de las pastas de *Hesperaloe funifera* “a dietanolamina” mediante los modelos neuroborrosos encontrados. Entre paréntesis los errores (en %) respecto a los valores experimentales.

Experimento	Holocelulosa, %	α -celulosa, %	Lignina, %	Rendimiento, %	Viscosidad, %	Número Kappa
1	91,0 (0,30)	72,5 (0,70)	9,02 (2,35)	51,2 (0,08)	728 (0,21)	21,3 (0,87)
2	93,2 (0,16)	76,3 (1,01)	8,55 (2,56)	49,0 (0,77)	686 (0,06)	20,1 (0,95)
3	91,5 (0,16)	74,9 (1,03)	8,17 (2,68)	50,2 (0,75)	715 (0,06)	20,3 (0,93)
4	91,6 (0,16)	75,6 (1,03)	9,61 (2,07)	49,7 (0,74)	690 (0,06)	20,2 (0,94)
5	88,9 (0,17)	57,3 (1,33)	9,67 (2,05)	57,1 (0,82)	780 (0,06)	22,9 (0,86)
6	91,9 (0,34)	76,4 (1,87)	8,90 (2,47)	49,3 (0,92)	679 (1,28)	20,1 (1,09)
7	90,3 (0,34)	64,4 (2,21)	8,75 (2,50)	52,6 (0,92)	756 (1,16)	22,3 (1,00)
8	90,6 (0,34)	67,7 (2,10)	8,29 (2,38)	52,4 (0,93)	743 (1,18)	22,0 (1,00)
9	89,0 (0,34)	57,6 (2,47)	9,22 (2,15)	57,2 (0,94)	851 (1,02)	23,5 (0,93)
10	91,3 (0,58)	71,0 (2,81)	9,36 (4,90)	51,5 (0,63)	718 (1,09)	20,9 (1,40)
11	90,5 (0,11)	66,5 (6,50)	8,68 (5,26)	52,9 (1,30)	757 (3,53)	22,0 (0,68)
12	91,4 (0,28)	73,9 (0,56)	8,59 (0,54)	50,5 (0,60)	723 (0,02)	20,7 (1,17)
13	90,7 (0,29)	71,1 (0,57)	9,19 (1,67)	52,0 (0,60)	733 (0,02)	21,9 (1,20)
14	91,5 (0,19)	74,0 (0,47)	9,02 (1,23)	50,4 (0,51)	716 (0,59)	20,6 (0,80)
15	90,5 (0,20)	71,0 (0,48)	9,02 (1,22)	52,0 (0,50)	740 (0,57)	21,9 (0,84)

Tabla III-6-13.- Valores estimados para las propiedades de las hojas de papel de pastas de *Hesperaloe funifera* “a la dietanolamina” mediante los modelos neuroborrosos encontrados. Entre paréntesis los errores (en %).

Experi- mento	Índice de tracción, Nm/g	Alarga- miento, %	Índice de estallido, kPam ² /g	Índice de desgarro, mNm ² /g	Blancura, % ISO
1	72,4 (4,01)	3,43 (11,65)	5,91 (2,11)	3,68 (0,41)	60,0 (0,45)
2	51,5 (3,64)	4,33 (5,92)	5,17 (4,60)	5,81 (1,22)	62,5 (0,31)
3	68,3 (0,31)	3,25 (7,88)	6,19 (5,42)	3,03 (11,80)	61,2 (0,32)
4	47,5 (2,64)	4,59 (4,55)	5,08 (4,93)	6,32 (0,55)	62,3 (0,74)
5	76,0 (1,40)	3,47 (6,11)	6,67 (3,67)	3,39 (10,64)	56,6 (0,80)
6	67,5 (2,73)	4,05 (5,26)	6,24 (3,27)	5,99 (2,07)	62,2 (0,32)
7	82,3 (0,55)	3,14 (8,01)	7,30 (4,35)	3,14 (10,84)	57,0 (0,34)
8	63,8 (1,97)	4,08 (5,02)	6,14 (3,75)	6,84 (1,73)	58,1 (0,79)
9	86,0 (1,24)	3,36 (6,43)	7,81 (2,86)	3,21 (9,83)	56,6 (0,80)
10	64,6 (5,07)	3,91 (5,43)	5,78 (3,87)	4,10 (15,09)	60,4 (0,22)
11	80,2 (4,16)	3,66 (5,33)	6,87 (1,69)	3,25 (20,32)	59,5 (0,22)
12	74,2 (6,31)	3,49 (8,14)	6,27 (3,01)	3,87 (9,27)	60,7 (0,67)
13	70,6 (7,60)	3,36 (9,29)	5,56 (1,26)	3,48 (10,82)	58,4 (1,08)
14	56,6 (10,64)	3,91 (0,58)	4,92 (9,13)	6,24 (11,41)	60,8 (0,55)
15	78,2 (8,17)	2,94 (0,82)	6,90 (6,48)	3,19 (36,71)	59,1 (0,57)

Tabla III-6-14.- Experimentos utilizados en la validación de los modelos neuroborrosos para el pastado de *Hesperaloe funifera*.

Variable dependiente	Experimento 16: T = 162,5 °C t = 45 minutos E = 61 %		Experimento 17: T = 173 °C t = 67 minutos E = 70%		Experimento 18: T = 181 °C T = 83 minutos E = 78%	
	Valor experimental	Valor estimado y desviación (%)	Valor experimental	Valor estimado y desviación (%)	Valor experimental	Valor estimado y desviación (%)
RE, %	52,9	53,1 (0,39)	51,1	50,8 (0,64)	48,9	49,4 (1,00)
VI, mL/g	762	764 (0,14)	719	721 (0,31)	680	694 (2,12)
NK	21,8	22,2 (1,64)	20,7	20,9 (1,02)	20,3	20,2 (0,80)
HO, %	90,5	90,8 (0,40)	90,3	90,2 (0,17)	90,8	90,9 (0,17)
α C, %	67,6	67,2 (0,56)	73,0	73,4 (0,57)	76,2	75,7 (0,64)
LI, %	9,38	9,11 (2,87)	8,69	8,78 (1,04)	8,52	8,34 (2,06)
IT, Nm/g	77,8	79,2 (1,83)	68,6	69,3 (1,08)	51,1	55,7 (8,92)
AL, %	3,21	3,30 (3,03)	3,51	3,60 (2,59)	3,95	4,15 (5,11)
IE, kN/g	6,91	6,79 (1,68)	6,01	5,77 (3,94)	5,62	5,33 (5,25)
ID, mNm ² /g	3,53	3,21 (8,81)	4,45	4,12 (7,50)	6,31	5,58 (11,61)
BL, %	58,5	59,0 (0,73)	61,1	60,5 (0,91)	61,5	62,1 (1,04)

RE = Rendimiento; VI = Viscosidad; NK = Número Kappa; HO = Holocelulosa; α C = α -celulosa; LI = Lignina; IT = Índice de Tracción; AL = Alargamiento; IE = Índice de Estallido; ID = Índice de Desgarro; BL = Blancura

III-6.2. CONCLUSIONES

En el pastado “a la dietanolamina” de *Hesperaloe funifera*, los modelos polinómicos de segundo orden ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los buenos valores de R-múltiple, R^2 , R^2 -ajustada, p, t de Student y F de Snedecor encontrados.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales con errores menores del 3, 3, 4, 1, 9, 4, 8, 8, 8, 18 y 3%, respectivamente, para el rendimiento, número Kappa, viscosidad y contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina de las pastas, e índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura de las hojas de papel correspondientes. Estas reproducciones son muy buenas para todas las variables respuesta consideradas, exceptuando el caso del índice de desgarro.

Del análisis de los modelos polinómicos se deduce que para conseguir elevados valores de los contenidos de holocelulosa y α -celulosa de las pastas y de la blancura de las hojas de papel, así como valores bajos para el contenido de lignina y el número Kappa de las pastas, se ha de operar bajo las condiciones más severas, dentro de los rangos de las variables de operación estudiados. Sin embargo, al operar bajo suaves condiciones se incrementa el rendimiento de pasta (con el consiguiente mejor aprovechamiento de la materia prima), así como las propiedades de resistencia de las hojas de papel (índices de tracción y de estallido).

Con los modelos polinómicos pueden simularse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se ahorre energía, reactivos químicos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, concentración de dietanolamina y tiempo de proceso menores que los máximos considerados; al mismo tiempo se debe de considerar el máximo aprovechamiento de la materia prima.

Para discernir entre varias alternativas de operación se ha de realizar un estudio económico que tenga en cuenta los ahorros del inmovilizado, energía y reactivos y la calidad de las pastas y de las hojas de papel correspondientes, así como el aprovechamiento de las materias primas.

En el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, los modelos neuroborrosos ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los elevados valores R^2 encontrados.

Los valores de las variables dependientes estimados por los modelos neuroborrosos considerados se desvían en menos del 2, 2, 4, 1, 7, 6, 10, 11, 9, 20 y 1%, respectivamente para el rendimiento, número Kappa, viscosidad, contenido de holocelulosa, contenido de α -celulosa, contenido de lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura, por lo que dichos modelos son adecuado para el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina.

Al comparar estos errores con los obtenidos en las simulaciones mediante los modelos polinómicos, se comprueba que los aquí expuestos son del mismo orden. Ello confirma que ambos modelos son igualmente adecuados, exceptuando en ambos el caso del índice des desgarro de las hojas de papel, cuyos errores en algún caso se acercan al 20%.

III-6.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Jiménez, L. (2005). Pastas celulósicas de materias primas alternativas a las convencionales. Editorial Gráficas Sol. Sevilla.
2. Jiménez, L., Maestre, F., Pérez, I. (1997). Disolventes orgánicos para la obtención de pastas de celulosa. Revisión bibliográfica. *Afinidad*, 44(467), 45-50.
3. López, F., Alfaro, A., Jiménez, L., Rodríguez, A. (2006). Los alcoholes como disolventes orgánicos para la obtención de pastas celulósicas. *Afinidad*, 63(523), 174-182.
4. Jiménez, L., Rodríguez, A. (2008). Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad*, 65, 535, 188-196.
5. Muurinen, E. (2000). Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping. PhD Thesis. Department of Process Engineering. University of Oulu.
6. Jiménez, L., Villar, J.C., Rodríguez, A., Jiménez, R.M. y Calero, A. (2002). Influencia de las variables del proceso de pasteado de podas de olivo con etanolamina y sosa, sobre la composición de las pastas. *Afinidad*, 59, 500, 399-408
7. Ferrer, J.L., Rodríguez, A., Jiménez, R.M., Calero, A.M. y Jiménez, L. (2002). Study of the soda-ethanolamine pulping of olive trimmings. IX Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Noviembre, Barcelona.

8. Jiménez, L., Rodríguez, A., Pérez, I., Ferrer, J.L., Calero, A.M. y Jiménez, R.M. (2003). Use of ethanolamine-soda-water mixtures for making olive wood trimmings pulp. IV European Congress of Chemical Engineering. Septiembre, Granada.
9. Jiménez, L., Rodríguez, A., Derrano, L., Moral, A. (2008). Organosolv ethanolamine pulping of olive wood. Influence of the process variables on the strength properties. *Biochemical Engineering Journal*, 38, 230-235.
10. Jiménez, L., Angulo, V., Caparrós, S. y Ariza, J. (2007). Comparison of polynomial and neural fuzzy models as applied to the ethanolamine pulping of vine shoots. *Bioresource Technology*, 98, 3440-3448.
11. Jiménez, L., Serrano, L., Rodríguez, A., Ferrer, A. (2009). TCF bleaching of soda-anthraquinone and diethanolamina pulp from oil palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, 100, 1478-1481.
12. Rodríguez, A., Moral, A., Sánchez, R., Jiménez, L. (2009). Use of diethanolamine to obtain cellulose pulps from solid fraction of hydrothermal treatment of rice straw. *Afinidad*, 66, 539, 20-26.
13. Rodríguez, A., Moral, A., Serrano, L., Jiménez, L. (2009). Diethanolamine pulp from solid residue of the hydrothermal treatment of rice straw. 15th International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry. Junio, Oslo (Noruega).

III-7. APROVECHAMIENTO DE COMPONENTES DE LAS LEJÍAS RESIDUALES

La búsqueda de procesos de producción de pastas de papel más respetuosos con el medio ambiente debe incluir, además de la utilización de materias primas alternativas a la madera y el empleo de métodos de pasteado menos contaminantes, el aprovechamiento de las otras fracciones de las materias primas distintas a la celulosa.

Como consecuencia de todo ello, se pueden mejorar el rendimiento y el aprovechamiento de las materias primas, la economía del proceso global, y al mismo tiempo preservar el medio ambiente, con la consiguiente repercusión ecológica favorable.

Por otra parte, el uso de los materiales lignocelulósicos originales (materias primas) para la producción de energía y productos químicos contribuye al desarrollo sostenible, la reducción del consumo de combustibles de origen fósil y de las emisiones de gases causantes del efecto invernadero, además de ofrecer una seguridad del suministro de energía.

En los últimos años existe una gran preocupación por el aprovechamiento total de las materias primas y no sólo de algunas de sus fracciones, como es el caso de la utilización sólo de la fracción celulósica para la producción de pasta de papel, no aprovechando adecuadamente la hemicelulosa y la lignina, que se queman. Se pretende el aprovechamiento integral de materiales lignocelulósicos (la denominada biorefinería, que constituye hoy día un interesante campo de I+D+I, mediante la separación de sus componentes (lignina, hemicelulosa y celulosa) para la obtención diversos productos (1-11).

Mediante pretratamientos de hidrólisis de los polisacáridos de las materias primas, con agua a elevada temperatura (12-17), se obtiene una fracción líquida que contiene oligómeros, que se usan como aditivos alimentarios o sustrato para azúcares, tras los procesos de hidrólisis y fermentación (18, 19). El inconveniente de este fraccionamiento es que da lugar a una fracción sólida afectada estructuralmente, lo que puede limitar su uso posterior para la producción de pastas de calidad; aunque un adecuado tratamiento hidrotérmico puede conseguir una fracción sólida que puede usarse para obtener pasta de papel, cuya resistencia puede mejorarse con un pertinente refinado (13-15).

Otra línea de actuación de la biorefinería es la separación de lignina de las lejías residuales del pasteado. Si en el pasteado se utilizan disolventes orgánicos la lignina separada tiene un

valor muy superior al de su uso como combustible que se le da en el proceso Kraft. La lignina puede usarse en la síntesis de resinas fenol-formaldehído, poliuretanos, acrilatos, epóxidos y composites (20-22). Particularmente interesante puede ser la obtención de gases de síntesis o de combustión mediante procesos de pirólisis (23-25) y gasificación (26-29).

Por tanto, como colofón al aprovechamiento de las materias primas mediante la utilización procesos hidrotérmicos (para separar parte de las hemicelulosas que se transforman en oligómeros y monómeros con diversas aplicaciones) y procesos de pasteado de la fracción sólida de dichos tratamientos hidrotérmicos (para la obtención de pastas celulósicas para papel u otras aplicaciones químicas), las leñas residuales del pasteado han de someterse a una separación y recuperación del disolvente (que se ha de reciclar en el proceso de pasteado) y de otras fracciones de las que pueden separarse, principalmente lignina y otros productos que le acompañan.

La lignina, con una estructura aromática única, es una de las materias primas naturales más abundantes en la tierra. Se estima que la industria papelera produce anualmente alrededor de 70 millones de toneladas de lignina (30). De acuerdo con los datos proporcionados por el “International Lignin Institute” (31), así como por otros autores (32), actualmente sólo se comercializa el 1,5% de dicha producción de lignina, algo más de 1 millón de toneladas anuales. Casi la totalidad de esta lignina comercializada está constituida por lignosulfonatos, y dispone de un mercado asentado para su utilización en los diversos usos tales como plastificantes y agentes de dispersión. Las ligninas Kraft se utilizan extensamente en las calderas de recuperación de productos de las propias plantas paperas, y únicamente se comercializan 100.000 toneladas al año. Por último, apenas unos cientos de toneladas de ligninas procedentes del proceso “a la sosa-antraquinona” llegan al mercado cada año, aunque se espera que esta cantidad ascienda rápidamente hasta unas 10.000 toneladas debido a que cada vez un mayor número de pequeñas plantas paperas, que utilizan residuos agrícolas y especies no madereras para la obtención de celulosa, están introduciendo procesos de recuperación de lignina como única forma de cumplir las especificaciones medioambientales de tratamiento de efluentes.

Además, estos 70 millones de toneladas que maneja la industria papelera representan sólo una pequeña fracción de la lignina producida por la naturaleza cada año, calculada en $2 \cdot 10^{10}$ t/año (33). Un volumen tan grande de materia prima renovable, unido al creciente interés que está despertando su explotación desde un punto de vista más global, está dando lugar a nuevas oportunidades comerciales como son la producción de bioetanol a partir de celulosa, o las modernas biorefinerías, actualmente en avanzado estado de desarrollo, en las que se

contempla un aprovechamiento total de la materia lignocelulósica (34, 35). Estos procesos industriales utilizan como materias primas las fuentes lignocelulósicas en las que la lignina es una fracción muy importante que no puede ser transformada en azúcares, por lo que su revalorización industrial a través de la diversificación de campos de aplicación puede ser una de las claves del éxito de dichas producciones (34, 36).

Las ligninas sin azufre se producen en diversos procesos. La mayoría de ellos todavía no están implementados industrialmente. Se espera que la producción de estos tipos de ligninas crezca rápidamente durante los próximos años debido al crecimiento previsto de la producción de combustibles a base de los carbohidratos lignocelulósicos. Según la directiva europea del biocombustible, éstos deben sustituir un 5,75% de los combustibles fósiles antes de 2010. Si sólo se sustituyera el 5% de los combustibles fósiles por biocombustibles obtenidos de materiales lignocelulósicos, la cantidad de lignina producida para obtener energía o productos de elevado valor añadido sería cercana al millón de toneladas anualmente.

La elevada heterogeneidad de la lignina no sólo afecta a su estructura sino también a su alta distribución de pesos moleculares, que pueden oscilar para una misma muestra entre 10^3 y 10^5 Da. Por ello, el fraccionamiento es una de las vías de obtención de ligninas reactivas. La preparación de lignina con una distribución de pesos moleculares definida se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos: precipitación diferencial, ultrafiltración y extracción selectiva con disolventes.

El fraccionamiento de las ligninas por precipitación diferencial consiste en extraer diferentes muestras de lignina conforme se va rebajando el pH de la disolución de manera gradual. Es el método más empleado (37, 38) debido a que la simple adición de un ácido fuerte es suficiente, frente a los elevados costes de los otros dos métodos. Sin embargo presenta un inconveniente derivado de la formación de coloides durante la precipitación, lo que puede complicar mucho el proceso de filtración, y a que la lignina está muy impurificada por otros componentes que precipitan conjuntamente con ella.

La técnica de la ultra y nanofiltración es uno de los métodos que se está investigando hoy día (39-41), con la doble intención de por un lado reducir la carga orgánica contenida en la solución de digestión, para su posterior reincorporación al proceso de pasteado sin la pérdida de reactivos inorgánicos, y por otro la obtención de valiosos recursos orgánicos para su empleo en el desarrollo de materiales de alto valor añadido. Mediante membranas cerámicas capaces de filtrar la lejía hasta la separación de sustancias menores a 1kDa se

consigue la obtención de fracciones de lignina de baja masa molar (1000 g/mol máximo). Tras adecuados procesos de purificación estas ligninas presentan alto contenido en hidroxilos fenólicos (y/o grupos ácidos), alta reactividad y bajas temperaturas de procesado y manipulación.

La lignina se puede despolimerizar por una reacción de degradación por oxidación para obtener estructuras fenólicas de bajo peso mediante la utilización de enzimas (como los peroxidases de la lignina o la ligninas) o de catalizadores biomiméticos (42, 43).

Pero como la separación de la lignina con una adecuada pureza no es fácil ni económico, lo que se propone es acidificar las lejías residuales de pasteado para conseguir una fracción sólida rica en lignina y un líquido residual del que se separará el disolvente orgánico para su reciclado al proceso de pasteado.

Como en la fracción sólida separada no es fácil purificar la lignina se propone su transformación en gases de síntesis o de combustión sometiéndola a los tratamientos de pirolisis o gasificación, respectivamente.

III-7.1. SEPARACIÓN DE FRACCIONES SÓLIDAS MEDIANTE ACIFIFICACIÓN DE LAS LEJÍAS RESIDUALES

Las lejías resultantes de los procesos “a la sosa-antraquinona” (P1) y “a la dietanolamina” (P10) (los más adecuados para el pasteado de *Hesperaloe funifera*) se acidifican con ácido sulfúrico para la separación de fracciones sólidas, ricas en lignina. En la tabla III-7-1 se presentan los resultados conseguidos en la separación mencionada a distintos pH.

En el proceso “a la sosa-antraquinona”, partiendo de 500 g de *Hesperaloe funifera* se obtiene pasta con un rendimiento del 48,3%; teniendo en cuenta los contenidos de lignina de la materia prima (7,3%) y de la pasta (3,07%), se deduce que se separan en la lejía 29,09 g de lignina; esta cantidad dista de los 15,27 g (suma de las tres fracciones sólidas separadas), por lo que, teniendo en cuenta además que en las fracciones sólidas también se encuentran otros componentes como hemicelulosas y cenizas, se deduce que sólo una parte de la lignina de las lejías se recupera por acidificación. Para el pasteado “a la dietanolamina” ocurre lo mismo: se separan en la lejía 18,15 g de lignina (pasta con un rendimiento 55,1% y 6,66% de lignina), mientras que las fracciones sólidas tras la acidificación sólo suponen 12,66 g.

Tabla III-7-1. Fracciones sólidas separadas por acidificación de las lejías, y porcentajes de gases totales producidos en la pirolisis y gasificación de dichas fracciones sólidas.

Tipo de lejía	pH requerido para la separación de muestra sólida	Sólidos separados (en g) y porcentaje sobre todas las fracciones	Gases totales producidos, % sobre muestra de sólidos separados	
			Pirolisis	Gasificación
Proceso “a la sosa-antraquinona”	pH = 2	0,23 (1,5%)	-	-
	pH = 4 (muestra A)	1,14 (7,5%)	82,6	98,0
	pH = 6 (muestra B)	13,90 (91,0%)	91,0	96,1
Proceso “a la dietanolamina”	pH = 2 (muestra C)	1,81 (14,3%)	74,1	99,6
	pH = 4 (muestra D)	8,01 (63,3%)	75,1	97,3
	pH = 6 (muestra E)	2,84 (22,4%)	77,9	87,5

Como se observa en la tabla III-7-1, para la lejía del proceso “a la sosa-antraquinona”, la mayor fracción sólida se separa a un pH = 6 (un 91,0%), por lo que es posible que no interese separar otras fracciones sólidas a pH inferiores, dada su poca cantidad y la elevada acidez del efluente líquido resultante, que requerirá un gasto excesivo para su neutralización. En el caso de la lejía procedente del pasteado con dietanolamina, la mayor fracción sólida separada se produce para un pH = 4 (63,3%), siendo la cantidad separada a pH = 2 sólo del 14,3%; dada la baja acidez requerida para ello, es posible que no interese operar por debajo de un pH = 4, por los gastos derivados de la neutralización del efluente resultante.

III-7.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LAS FRACCIONES SÓLIDAS

Las muestras sólidas separadas se someten a descomposición térmica en atmósfera inerte (He) y en atmósfera oxidante (He:O₂ = 9:1) proporcionando las curvas de pérdida de peso de las figuras III-7-1 y III-7-2.

En la figura III-7-1 se observa que aproximadamente hasta 700 °C las curvas de pérdida de peso en ausencia de oxígeno correspondientes a los sólidos separados de las lejías del proceso “a la sosa-antraquinona” están por encima de las correspondientes a las lejías del proceso “a la dietanolamina”, mientras que por encima de 700 °C ocurre lo contrario, lo que indica que las fracciones sólidas separadas de las lejías del proceso “a la sosa-antraquinona” proporcionan menor cantidad de residuos carbonosos y cenizas durante la pirolisis, y, por tanto, mayores cantidades de gases volatilizados (tabla III-7-1 -cuarta columna-).

En la figura III-7-2 se observa que las curvas de pérdida de peso durante la gasificación descienden hasta los 800-850 °C, proporcionando menor cantidad de gases emitidos las fracciones sólidas que se separaron a pH menos ácidos (tabla III-7-1 -última columna-).

Las distintas muestras sólidas consideradas (A, B, C, D y E, de la tabla III-7-1 -segunda columna-) se han sometido a procesos de pirolisis y gasificación en un reactor tubular horizontal, recogiendo los gases emitidos, que se han analizado mediante GC/FID y GC/TCD, obteniéndose los resultados de la tabla III-7-2.

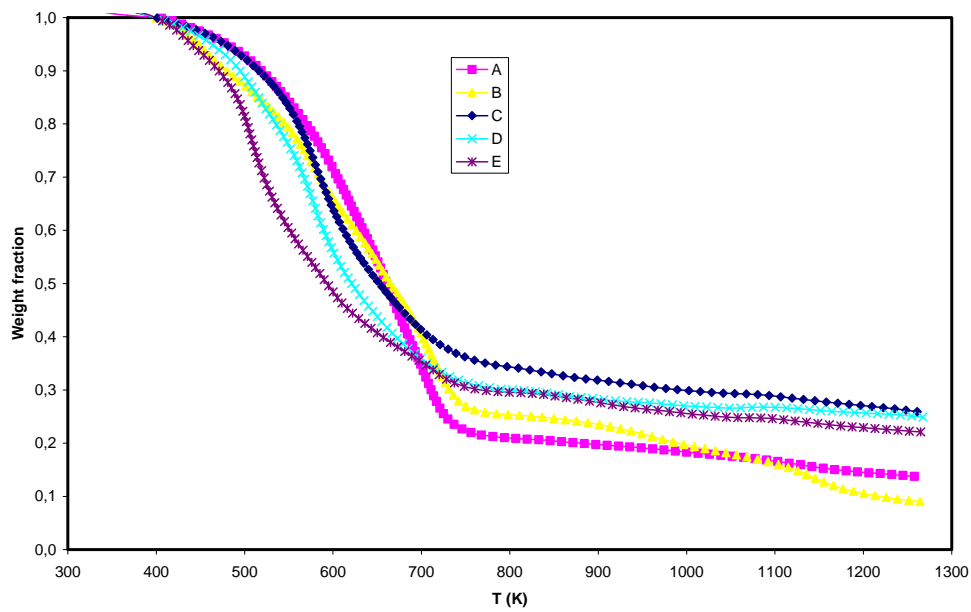


Figura III-7-1. Pérdida de peso de *Hesperaloe funifera* en ausencia de oxígeno.

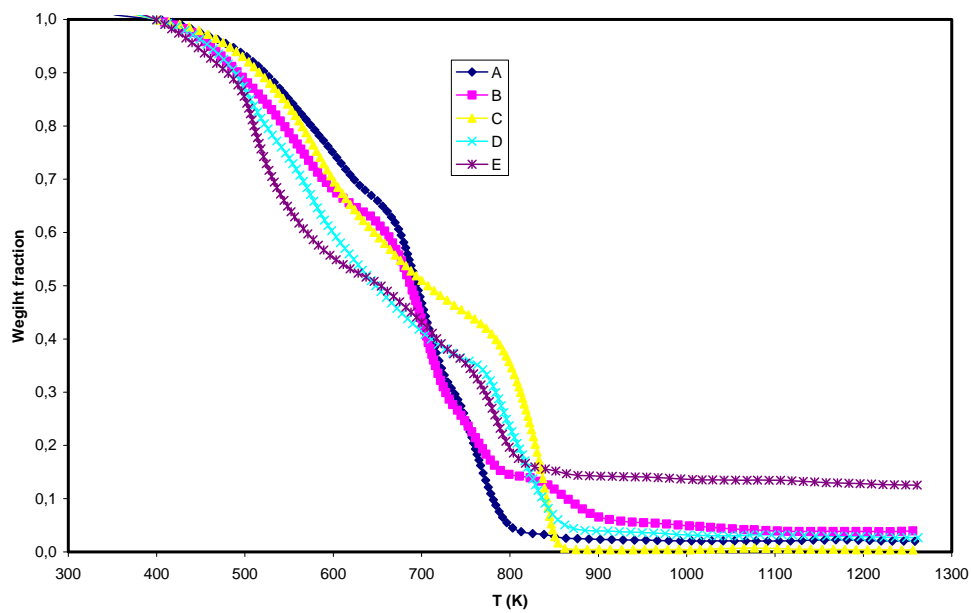


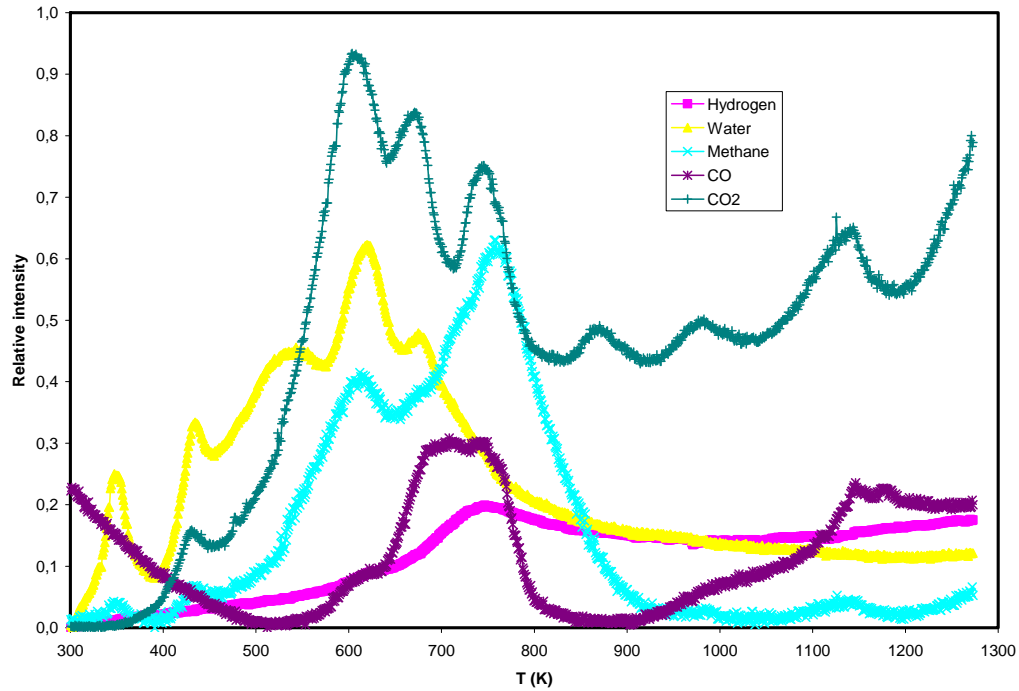
Figura III-7-2. Pérdida de peso de *Hesperaloe funifera* en atmósfera oxidante.

Tabla III-7-2. Composición de los gases emitidos en los procesos de pirolisis y gasificación de los sólidos estudiados.

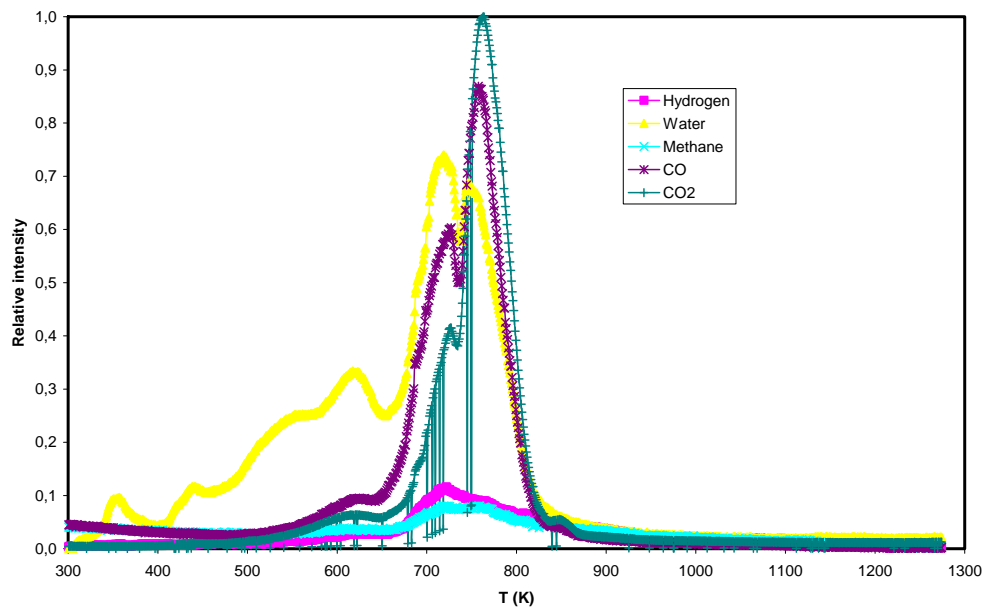
Proceso	Muestra	Composición, g de componente/100 g de muestra			
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Pirolisis	Muestra A	1,54	16,30	19,00	1,81
	Muestra B	1,13	31,70	22,40	1,86
	Muestra C	0,97	13,60	16,80	3,70
	Muestra D	0,74	10,50	12,80	2,37
	Muestra E	0,64	13,00	14,80	1,55
	Muestra (D + E)	0,71	11,16	13,33	2,16
Gasificación	Muestra A	0,17	32,40	67,20	17,66
	Muestra B	0,18	24,50	52,90	17,76
	Muestra C	0,15	53,40	51,60	16,01
	Muestra D	0,26	23,00	48,60	23,26
	Muestra E	4,92	20,40	38,40	14,01
	Muestra (D + E)	1,48	22,32	45,94	20,84

Los perfiles de las concentraciones de los gases producidos en la pirolisis y en la gasificación para las distintas muestras ensayadas se presentan en las figuras III-7-3 a III-7-7.

De la comparación de las gráficas de las figuras III-7-3 y III-7-4, así como de los datos correspondientes de la tabla III-7-2, se deduce que la pirolisis de la fracción sólida de la lejía del pasteado “a la sosa-antraquinona” separada a pH = 6 produce menos hidrógeno y más monóxido de carbono, con respecto a la separada a pH = 4.

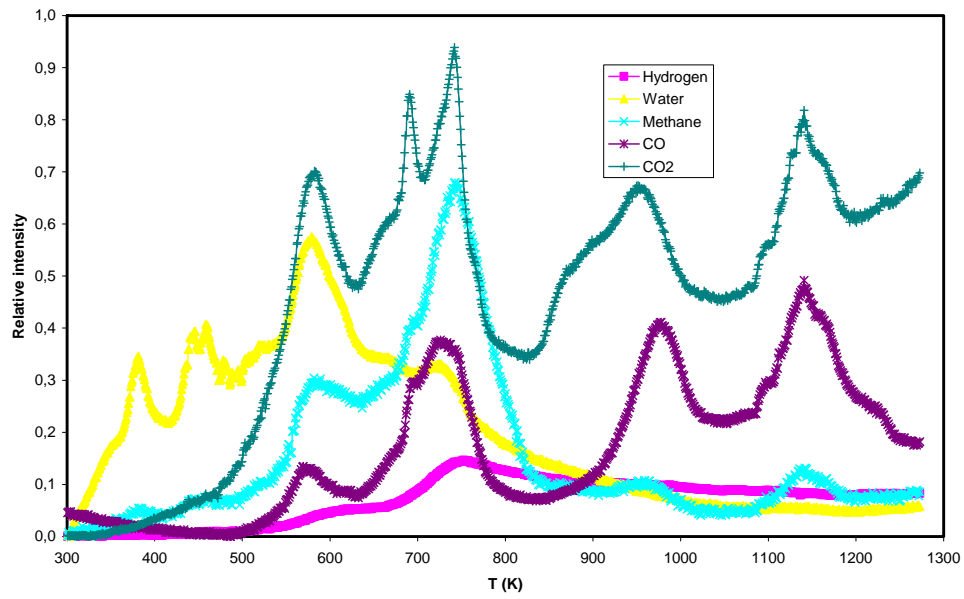


Gas de pirólisis

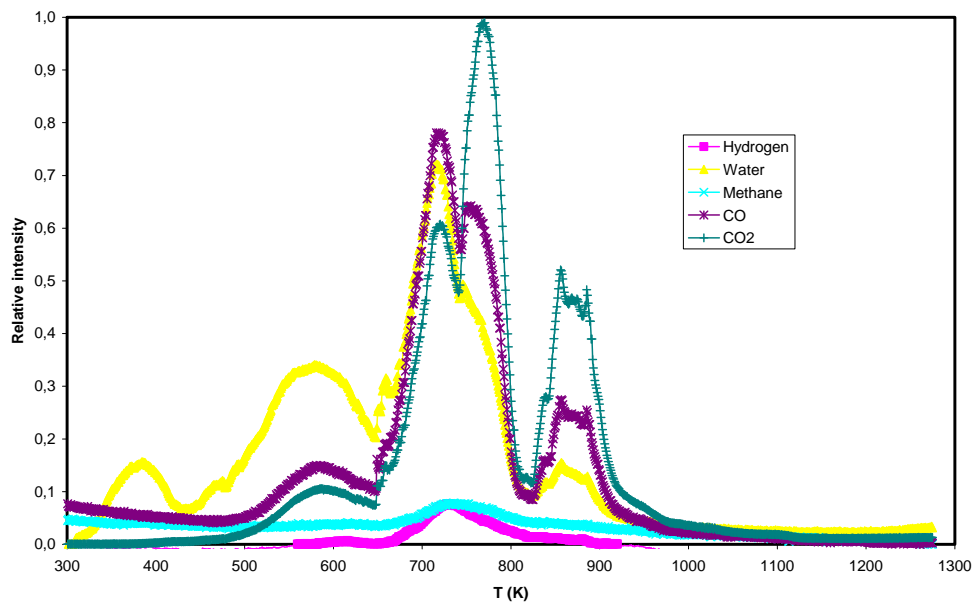


Gas de gasificación

Figura III-7-3. Perfiles de concentración de gases en la pirólisis y gasificación de sólidos separados a $\text{pH} = 4$ (muestra A) de la leña procedente del pasteado “a la sosa-antraquinona” de *H. funifera*

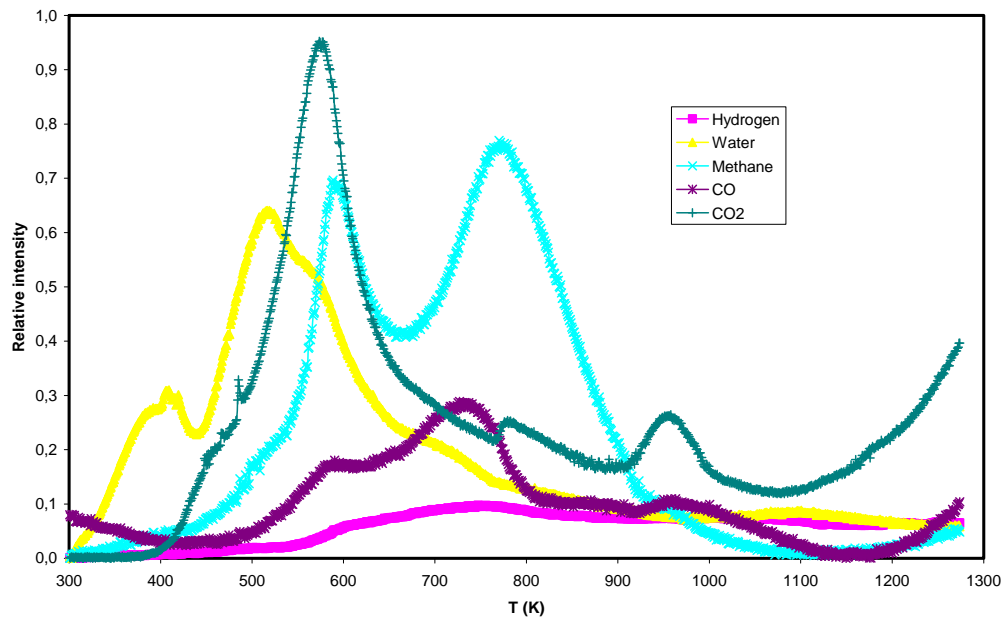


Gas de pirolisis

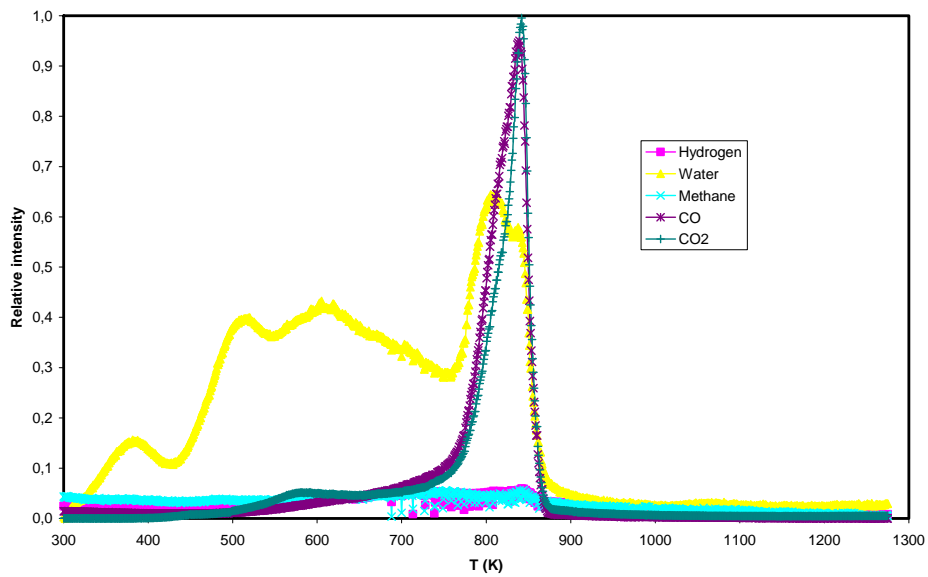


Gas de gasificación

Figura III-7-4. Perfiles de concentración de gases en la pirolisis y gasificación de sólidos separados a pH = 6 (muestra B) de la leña procedente del pasteado “a la sosa-antraquinona” de *H. funifera*

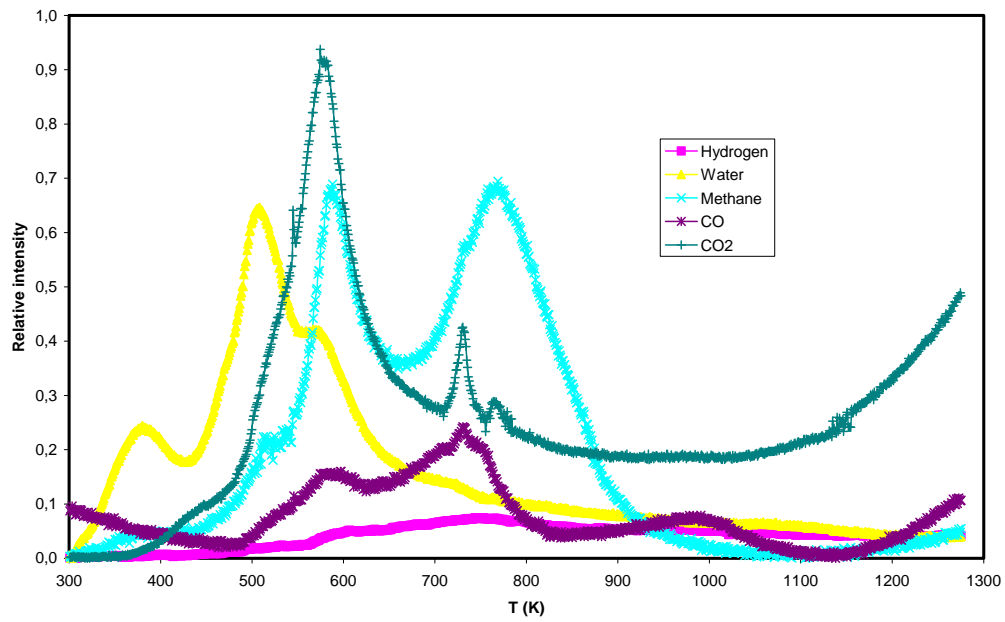


Gas de pirólisis

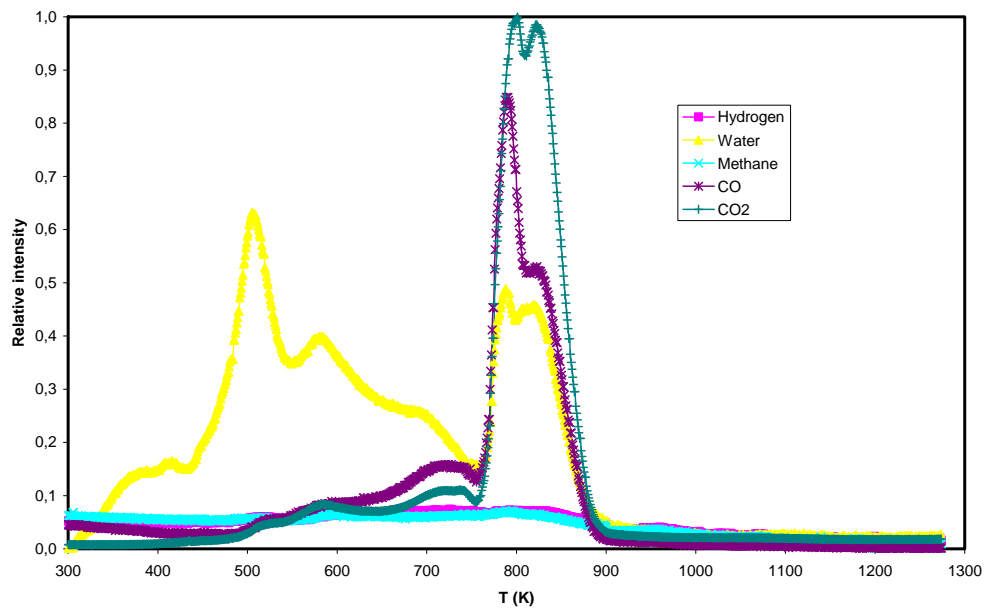


Gas de gasificación

Figura III-7-5. Perfiles de concentración de gases en la pirólisis y gasificación de sólidos separados a $\text{pH} = 2$ (muestra C) de la lejía procedente del pasteado “a la dietanolamina” de *H. funifera*

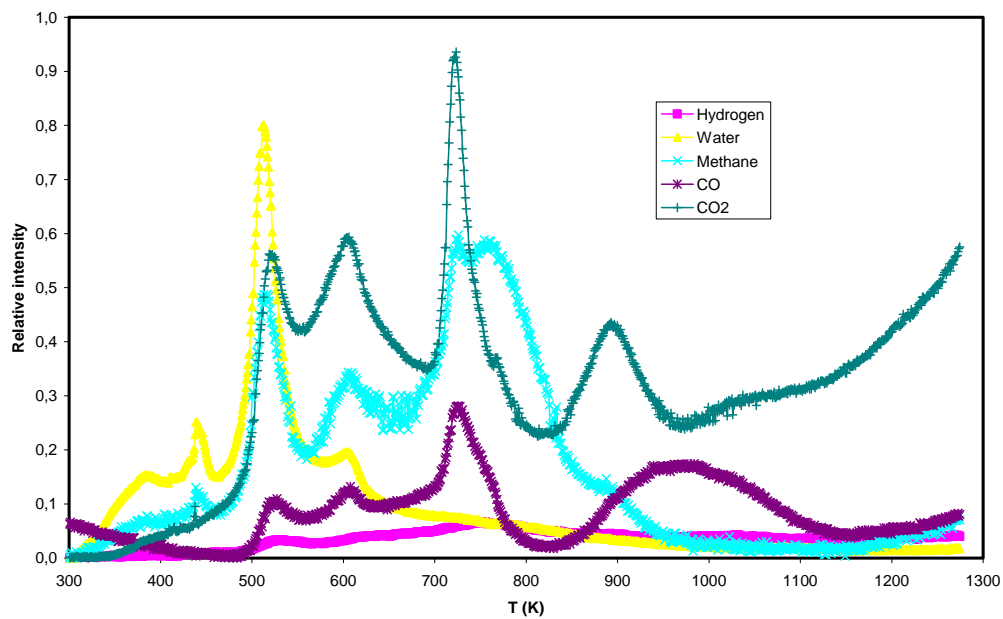


Gas de pirólisis

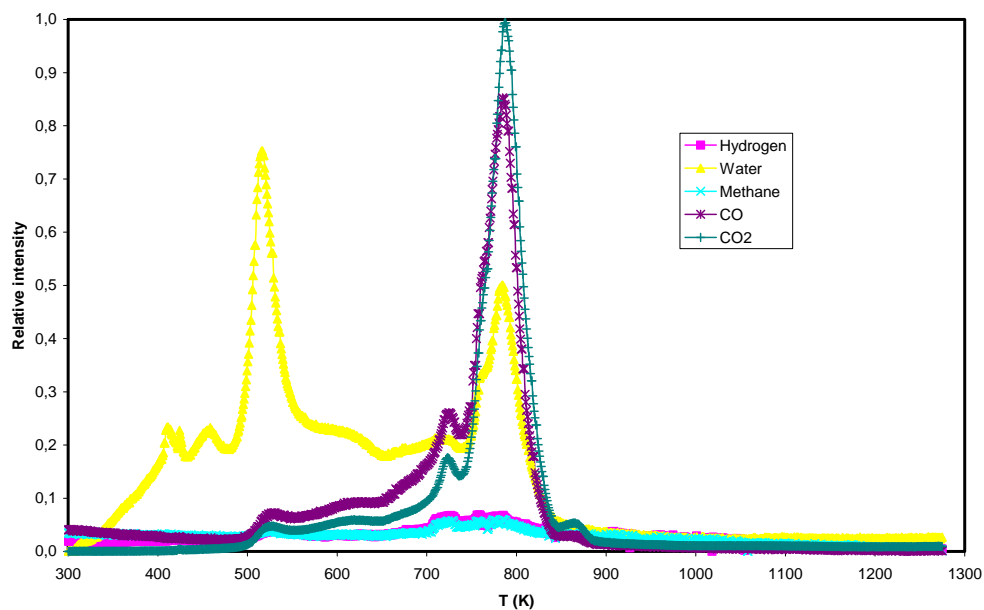


Gas de gasificación

Figura III-7-6. Perfiles de concentración de gases en la pirólisis y gasificación de sólidos separados a pH = 4 (muestra D) de la leña procedente del pasteado “a la dietanolamina” de *H. funifera*



Gas de pirolisis



Gas de gasificación

Figura III-7-7. Perfiles de concentración de gases en la pirolisis y gasificación de sólidos separados a $\text{pH} = 6$ (muestra E) de la lejía procedente del pasteado “a la dietanolamina” de *H. funifera*

Por otra parte, se deduce que en la gasificación de los sólidos de las lejías del pasteado “a la sosa-antraquinona” separados a $\text{pH} = 6$, con respecto a los separados a $\text{pH} = 4$, la cantidad de hidrógeno emitida es algo mayor y la de monóxido de carbono menor.

Si se comparan los contenidos de los gases emitido en la gasificación de los sólidos de las lejías del pasteado “a la sosa-antraquinona” separados a $\text{pH} = 6$, respecto a los emitidos en la pirolisis de la misma fracción sólida, se deduce que la cantidad de hidrógeno y monóxido de carbono son menores, mientras que las de metano y anhídrido carbónico son superiores.

Por otra parte, de las gráficas de las figuras III-7-3 y III-7-4 se deduce que no conviene operar a temperaturas superiores a 800-900 °C, pues en ese intervalo se producen las mayores cantidades de hidrógeno, monóxido de carbono y metano, tanto en la pirolisis como en la gasificación.

De la comparación de las gráficas de las figuras III-7-5 a III-7-7, así como de los datos correspondientes de la tabla III-7-2 se deduce lo siguiente sobre la pirolisis de la fracción sólida separada (a $\text{pH} = 6$) de la lejía del pasteado “a la dietanolamina”, con respecto a las separadas a $\text{pH} = 4$ y $\text{pH} = 2$: las cantidades de hidrógeno y metano emitidas son menores, y las cantidades de monóxido de carbono y anhídrido carbónico son menores que las separadas a $\text{pH} = 2$ y mayores que la separada a $\text{pH} = 4$

En cuanto a la gasificación de los sólidos separados a $\text{pH} = 6$, de la lejía del pasteado “a la dietanolamina”, se deduce lo que sigue con respecto a los separados a $\text{pH} = 2$ y $\text{pH} = 4$: la cantidad de hidrógeno emitida es mayor y las cantidades de metano, monóxido de carbono y anhídrido carbónico son menores

Si se comparan los contenidos de los gases emitido en la gasificación de los sólidos separados a $\text{pH} = 4$ de la lejía del pasteado “a la dietanolamina”, respecto a la pirolisis de los mismos sólidos se deduce que la cantidad de hidrógeno es un menor, y las de monóxido de carbono, metano y anhídrido carbónico mayores.

Por otra parte, de las gráficas de las figuras III-7-5 a III-7-7 se deduce que no conviene operar a temperaturas superiores a 750-850 °C, pues en ese intervalo se producen las mayores cantidades de hidrógeno, monóxido de carbono y metano, tanto en la pirolisis como en la gasificación.

Se observa en la tabla III-7-2 que en la pirolisis de los sólidos procedentes de las lejías del proceso “a la sosa-antraquinona”, se producen mayores contenidos de hidrógeno, monóxido de carbono y anhídrido carbónico que en la pirolisis de los correspondientes

sólidos procedentes de la lejía de proceso “a la dietanolamina”, en cambio el contenido de metano es mayor para las muestras sólidas separadas a pH bajos (4 y 2) de la lejía del proceso “a la dietanolamina”.

En la gasificación, los contenidos de hidrógeno son muy bajos para todas las muestras, salvo para la procedentes de la lejía del proceso “a la dietanolamina” separada a mayor pH. Los contenidos de monóxido de carbono son mayores para las muestras separadas a menores pH (muestras A y C). Otro tanto ocurre con los contenidos de anhídrido carbónico. Finalmente el contenido de metano es mayor para la muestra sólida procedente de la lejía del proceso “a la dietanolamina” separada a pH intermedio.

Considerando la posibilidad de obtener gas de síntesis ($H_2 + CO$), mediante el proceso de pirolisis, puede observarse que los sólidos separados de la lejía del proceso “a la sosa-antraquinona” separados a un pH = 6, proporcionan la mayor cantidad de gas de síntesis. Por otra parte, la mayor proporción de gases combustibles ($H_2 + CO + CH_4$) se consigue al gasificar la muestra C (sólidos separados de las lejías del pasteado con dietanolamina).

Considerando la fracción sólida acumulada (D + E), al acidificar la lejía directamente a pH = 4, la composición de los gases emitidos en los procesos de pirolisis y gasificación sería la que se presenta en la tabla III-7-2. En la pirolisis, al comparar las muestras B y (D + E), se observa, que las cantidades de gases de síntesis y gases combustibles emitidos de la muestra B son mayores; la diferencia entre ambas cantidades se incrementa si se tiene en cuenta que la cantidad de muestra B obtenida (13.90 g) es mayor que la obtenida la muestra (D + E) (10.85 g), ambas para una misma cantidad de materia prima pasteada (500 g). Por otra parte, en la gasificación, las cantidades de gases de síntesis y gases combustibles emitidos no son muy diferentes para las muestras B y (D + E), pero si se tiene en cuenta que la cantidad de B separada es mayor, se comprende que ésta será más adecuada para la producción de gases, al tiempo de aportar la ventaja de que la separación de la muestra B exige menor cantidad de ácido.

III-7.3. CONCLUSIONES

Para la lejía del proceso “a la sosa-antraquinona”, la mayor fracción sólida se separa a un pH = 6 (un 91,0%), por lo que es posible que no interese separar otras fracciones sólidas a pH inferiores, dada su poca cantidad y la elevada acidez del efluente líquido resultante, que requerirá un gasto excesivo para su neutralización. En el caso de la lejía procedente del pasteado con dietanolamina, la mayor fracción sólida separada se produce para un pH = 4

(63,3%), siendo la cantidad separada a pH = 2 sólo del 14,3%; dada la baja acidez requerida para ello, es posible que no interese operar por debajo de un pH = 4, por los gastos derivados de la neutralización del efluente resultante.

Al comparar las cantidades de gases de síntesis ($H_2 + CO$) y gases combustibles ($H_2 + CO + CH_4$) emitidas al someter muestras sólidas separadas mediante acidificación de las lejías procedentes de los procesos de pasteado “a la sosa-antraquinona” y “a la dietanolamina”, se comprueba que los mejores resultados se consiguen para la fracción sólida separada a un pH = 6 de la lejía del proceso “a la sosa-antraquinona”, lo que representa un aprovechamiento adecuado de fracciones ricas en lignina.

Mediante acidificación a pH = 6 de la lejía procedente del pasteado “a la sosa-antraquinona” de 500 g de *Hesperaloe funifera* se separan 13,90 g de sólidos ricos en lignina, que mediante pirolisis proporcionan los siguientes gases (% en peso): 1.13% de H_2 , 31.70% de CO y 1.86% de CH_4 . La misma muestra sometida a gasificación produce 0.18% de H_2 , 24.50% de CO y 17.76% de CH_4 .

III-7.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Claassen P., Van Lier, J.B., Contreras, A., Van Niel, E., Sijtsma, L., Stams, A., de Vriess, S.S., Weusthuis, R.A. (1999). Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Applied Microbiology and Biotechnology* 52,741-755.
2. Lynd, L.R., Wyman, C.E. Gerngross, T.U. (1999). Biocommodity engineering. *Biotechnology Progress* 15,777-793.
3. Kamm, B., Kamm, M. (2004). Biorefinery – Systems, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 18 (1) 1–6.
4. Wingerson, R., Lehrburger, E., Lehrburger, C. (2004). An emerging biorefining: lignocellulosic biomass processing using reactive fractionation technology. *World Renewable Energy Congress VIII*. Denver, CO, EEUU.
5. Pan, X., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Zhizhuang, X., Zhang, X., Saddler, J. (2005). Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnology and Bioengineering*, 90 (4), 473-481.
6. Arato, C., Pye, E. K., Gjennestad, G. (2005). The lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121-124, 871-882.
7. Towers, M., Browne, T., Kerekes, R., Paris, J. Tran, H. (2007). Biorefinery opportunities for the Canadian pulp and paper industry. *Pulp and Paper Canada*, 108, 6, 26-29.
8. Kelley, S.S. (2007). Lignocellulosic biorefineries: reality, hype, or something in between?. *ACS Symposium Series*, 954, 31-47.

9. Covey, G., Grist, S. (2008). What is the role for biorefineries?. Appita Annual Conference and Exhibition, 62th, 1-18.
10. Delmas, M. (2008). Vegetal, refining and agrichemistry. Chemical Engineering and Technology, 31, 5, 792-797.
11. Kadam, K., Chin, C.Y., Brown, L.W. (2008). Flexible biorefinery for producing fermentation sugars, lignin and pulp from corn stover. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 35, 5, 331-341.
12. Garrote, G., Cruz, J.M., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2003). Valorisation of waste fractions from autohydrolysis of selected lignocellulosic materials. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78: 392-398.
13. Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Díaz, M.J. (2007). Optimizing cellulosic paper obtained from *Arundo donax* under hydrothermal treatment. Journal of Industrial Engineering Chemistry, 13, 3, 465-473.
14. Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Nacimiento, J.A., Garrote, G., Jiménez, L. (2008). Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. Bioresource Technology, 99, 5, 1368-1372.
15. Caparrós, S., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F., Jiménez, L. (2008). New perspectives for *Paulownia fortunei* L. Valorisation of the autohydrolysis and pulping processes. Bioresource Technology, 99, 4, 741-749.
16. Alfaro, A., Rivera, A., Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C., López, F. (2009). Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. Bioresource Technology, 100, 1, 440-445.
17. Yáñez, R., Garrote, G., Díez, M.J. (2009). Valorisation of leguminous specie, *Sebatia grandiflora*, by means of hydrothermal fractionation. Bioresource Technology, 100, 24, 6514-6523.
18. Boussarsar, H., Rogé, B., Mathlouthi, M. (2009). Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. Bioresource Technology, 100, 24, 6537-6542.
19. Dogaris, I., Karapati, S., Mamma, D., Kalogeris, E., Kekos, D. (2009). Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production. Bioresource Technology, 100, 24, 6543-6549.
20. Sun, R.C., Tomkinson, J. (2001). In: Fraccional separation and physico-chemical analysis of lignins from black liquor of oil palm trunk fibre pulping. Separation and Purification Technology, 24: 529-539.
21. González, A.M., Tejado, A., Blanco, M., Mondragón, I., Labidi, J. (2009). Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin, and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. Chemical Engineering Journal, 148, 1, 106-114.
22. García, A., Toledano, A., Serrano, L., Egués, I., González, M., Marín, F., Labidi, J. (2009). Characterization of lignins obtained by selective precipitation. Separation and Purification Technology, 68, 2, 193-198.
23. Baumlin, S., Broust, F., Bazer-Bachi, F., Bourdeaux, T., Herbinet, O., Touite-Ndiaye, F., Ferrer, M., Ledé, J. (2006). Production of hydrogen by lignins fase pyrolysis. Internacional Journal of Hydrogen Energy, 31, 15, 2179-2192.

24. Mani, T., Muruga, P., Mahinpey, N. (2009). Determination of distributed activation energy model kinetic parameters using simulated annealing optimization method for nonisothermal pyrolysis of lignin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 3, 1464-1467.
25. Murugan, O., Mahinpey, N., Johnson, K., Wilson, M. (2008). Kinetics of pyrolysis of lignin using thermogravimetric and differential scanning calorimetry methods. *Energy and Fuel*, 22, 4, 2720-2724.
26. Osada, M., Hiyoshi, N., Sato, O., Arai, K., Shirai, M. (2007). Reaction pathway for catalytic gasification of lignin in presence of sulfur in supercritical water. *Energy and Fuel*, 21, 4, 1854-1858.
27. Furusawa, T., Sato, T., Sugito, H., Miura, Y., Ishiyama, Y., Sato, M., Itoh, N., Suzuki, N. (2007). Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 6, 699-704.
28. Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Osada, M., Shirai, M. (2008). Lignin gasification over supported ruthenium trivalent salts in supercritical water. *Energy and Fuel*, 22, 3, 1485-1492.
29. Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Osada, M., Shirai, M. (2009). Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water. *Catalysts Today*, 146, 1-2, 192-195.
30. Yamamoto, H., Amaike, M., Saitoh, H., Sano, Y. (2000). "Gel formation of lignin and biodegradation of the lignin gels by microorganisms", *Materials Science and Engineering: C7* (2), p. 143-147.
31. ILI (2005). <http://www.ili-lignin.com>
32. Lora, J.H., Glasser, W.G. (2002). "Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to non-renewable materials", *J. Polym. Environ.* 10, n° 1-2, 39-48.
33. Sandermann, H., Scheel, D., Van der Trenck, T. (1983). "Metabolism of environmental chemicals by plants - copolymerization into lignin", *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37*(Proc. Cellul. Conf., 9th, 1982, Part 1), p. 407-420.
34. Tortosa, J.F., Rubio, M., Soler, A. (1992). "El fraccionamiento como estrategia en el beneficio de la biomasa lignocelulósica", *Ingeniería Química*, Octubre, p. 195-201.
35. Johnson, D.K., Bozell, J., Holladay, J.E., White, J.F. (2005). "Use of lignin in the biorefinery", *Proceedings of the International Lignin Institute 7th Forum*, Barcelona, p. 31-34.
36. Myerly, R.C., Nicholson, M.D., Katzen, R., Taylor, J.M. (1981). "The forest refinery", *Chemtech*, 11(3), p. 186-192.
37. Wada, S., Iwamida, T., Iizima, R., Yabe, K. (1962). "The bonds between thiolignin and synthetic rubber. VII. Fractional precipitation of thiolignin from kraft pulping waste liquor with the variation of pH and reinforcement of SBR with each fraction", *Chem. High Polym. Jpn.* 19, p. 699-703.
38. Villar, J.C., Caperos, A., García-Ochoa, F. (1996). "Precipitation of kraft black liquors by alcohol-calcium solutions", *Sep. Sci. Technol.* 31, p. 1721-1739.

39. Dafinov, Anton; Font, Josep; Garcia-Valls, Ricard. (2005). Processing of black liquors by UF/NF ceramic membranes. *Desalination*, 173(1), 83-90.
40. Keyoumu, Ayiguli; Sjodahl, Ragnar; Henriksson, Gunnar; Ek, Monica; Gellerstedt, Goran; Lindstrom, Mikael E. (2004). Continuous nano - and ultra- filtration of kraft pulping black liquor with ceramic filters. A method for lowering the load on the recovery boiler while generating valuable side-products. *Industrial Crops and Products*, 20(2), 143-150.
41. De, Sirshendu; Bhattacharya, Prashant K. (1996). Recovery of water and inorganic chemicals from kraft black liquor using membrane separation processes. *Tappi Journal*, 79(1), 103-11.
42. Crestini, C., Saladino, R., Tagliatesta, P., Boschi, T. (1999). Biomimetic Degradation of Lignin and Lignin Model Compounds by Synthetic Anionic and Cationic Water Soluble Manganese and Iron Porphyrins. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 7, 1897-1905.
43. Bentivenga, G., Bonini, C., D'Auria, M., De Bona, A. (2003). Degradation of steam-exploded lignin from beech by Fenton's reagent. *Biomass and Bioenergy*, 24, 233 – 238.

Conclusiones generales

IV. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se han realizado revisiones bibliográficas referentes a los tratamientos hidrotérmicos o de autohidrólisis y los procesos de pasteado que utilizan sosa y disolventes orgánicos, así como a la utilización del *Hesperaloe funifera* para producción de pastas de papel.

Por otra parte, de los resultados experimentales obtenidos y de su tratamiento, se pueden extraer las siguientes conclusiones originales:

PRIMERA: Caracterización de la materia prima

Al comparar los resultados experimentales de la composición química (7,3% de lignina, 40,9% de α -celulosa, 76,5% de holocelulosa, 35,6% de hemicelulosa, 4,0% de extraíbles con etanol-benceno, 13,5% de solubles en agua caliente, 29,5% de solubles en sosa al 1% y 5,9% de cenizas) y de la magnitud de las fibras (4,19 mm) de *Hesperaloe funifera* con los de otras materias primas no madereras, puede afirmarse que la materia prima estudiada constituye una fuente viable y alternativa de celulosa para la obtención de pastas celulósicas y papel.

Desde el punto de vista analítico se ha podido comprobar la utilidad de la termogravimetría en el establecimiento de la composición de muestras de *Hesperaloe funifera*. La optimización de las ecuaciones cinéticas de la combustión permite el cálculo del peso de los componentes que se afectan en las etapas de volatilización y de oxidación; mediante la suma de ambas cantidades puede determinarse el porcentaje en peso de cada componente en las muestras originales. Los resultados obtenidos son similares a los conseguidos por medio de otras técnicas analíticas (análisis químico tradicional y HPLC).

Como resumen puede concluirse que, desde el punto de vista de su caracterización físico-química, el uso del *Hesperaloe funifera* como materia prima alternativa para la obtención de papel resulta interesante, ya que por un lado este vegetal tiene unos requerimientos de riego muy bajos con una eficiencia en el uso de agua muy alta, lo que hace que se pueda considerar como una alternativa de cultivo en zonas de climas áridos o con escasez de recursos hídricos, y por otra parte tiene unos valores para los principales componentes y para la magnitud de sus fibras lo suficientemente buenos si se comparan con los de otras materias primas madereras y no madereras.

SEGUNDA: Tratamiento hidrotérmico

De los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las fracciones líquidas y sólidas de los tratamientos hidrotérmicos realizados en ausencia de catalizador se deduce lo siguiente:

- 1) Los contenidos de glucosa y xilosa de la fracción líquida resultante aumentan al incrementar la temperatura y al disminuir la relación líquido/sólido, no influyendo de manera clara el tiempo. Por tanto, para los intervalos de valores empleados para las variables de operación (150-190 °C, 0-20 minutos después de alcanzar la temperatura de operación y una relación líquido/sólido que varía entre 6-10) se deduce que conviene operar a temperatura elevada y valores bajos para el tiempo y la relación líquido/sólido, con el consiguiente ahorro de inmovilizado necesario para la instalación industrial.
- 2) El rendimiento de la fracción sólida resultante aumenta al disminuir la temperatura y el hidromódulo. Por otra parte, el contenido de lignina aumenta con la temperatura, mientras que el tiempo y la relación líquido/sólido no tienen una influencia clara. Por tanto, para los intervalos de los valores de las condiciones de operación considerados, interesa operar bajo condiciones suaves para un mejor aprovechamiento de materias primas (consiguiendo elevados rendimientos), y a temperatura elevada y tiempo y hidromódulo bajos si se desea obtener un contenido de lignina más elevado.

De igual modo, de los resultados experimentales obtenidos para los tratamientos hidrotérmicos realizados en presencia de catalizador ácido, se deduce lo siguiente:

- 1) Los contenidos de azúcares (glucosa y xilosa) aumentan al incrementar la temperatura, no influyendo claramente ni el tiempo ni la concentración de ácido.
- 2) Por otra parte, el rendimiento de sólidos aumenta al disminuir la temperatura, el tiempo y la concentración de catalizador. En cuanto al contenido de lignina se observa cómo aumenta al incrementar la temperatura y al disminuir los valores de las otras dos variables de operación.

Al comparar los resultados experimentales de los pasteados de la materia prima original y de las fracciones sólidas de los tratamientos hidrotérmicos, se deduce que si desean obtener pastas de papel no es conveniente someter el *Hesperaloe funifera* a un tratamiento hidrotérmico, pues las propiedades de las pastas y, sobre todo, del papel empeoran considerablemente, no obteniendo, por otra parte, unos contenidos sustanciales de

azúcares (5,92% de glucosa y 12,35% de xilosa) en las fracciones líquidas de los tratamientos hidrotérmicos.

TERCERA: Pasteados de la materia prima

De los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las pastas y de las hojas de papel conseguidas al tratar el *Hesperaloe funifera* con sosa, sosa-antraquinona, etilenglicol, dietilenglicol, etanolamina y dietanolamina, puede concluirse que las mejores pastas se obtienen si se opera con sosa-antraquinona a 155°C, durante 30 minutos y con una concentración de sosa del 10% y de antraquinona del 1%, obteniendo buenos valores para el rendimiento (48,3%), número Kappa (15,2), viscosidad (737 mL/g), índice de desgote (65,1 °SR), índice de tracción (83,6%), alargamiento (3,8%), índice de estallido (7,3 kN/g) e índice de desgarro (3,2 mNm²/g) .

En lo referente a las pastas obtenidas con los disolventes orgánicos considerados, los mejores resultados se presentan para el caso de usar dietanolamina.

CUARTA: Análisis termogravimétrico de las pastas

El modelo propuesto para la pirolisis de pastas (degradación térmica bajo atmósfera inerte) debe incluir la volatilización de hemicelulosa, celulosa y lignina, así como la volatilización de los residuos carbonosos, que permanecen en la termobalanza a alta temperatura.

En ciertos casos, como el de *Hesperaloe funifera*, un modelo de pirolisis más refinado para las pastas debe incluir los compuestos inorgánicos, que tiene en cuenta la pérdida de peso que ocurre entre los 600 y 700 °C. En este caso, el proceso de pasteado “a la sosa” no elimina los carbonatos contenidos en las muestras originales de la materia prima.

El uso de ecuaciones cinéticas autocatalíticas (ecuación de Prout-Tompkins) para el modelado permite obtener una serie de parámetros cinéticos, que describen adecuadamente la pirolisis de los componentes para varias velocidades de calentamiento. Las energías de activación para la fracciones hemicelulosa, celulosa, lignina, residuos carbonosos y compuestos inorgánicos para el caso la pasta de *Hesperaloe funifera* son de 90, 208, 61, 109 y 193 kJ/mol, respectivamente. Los órdenes de reacción de los diferentes componentes están comprendidos entre 0,86 y 4,91; y los de nucleación entre 0,01 y 0,81.

El modelo propuesto para la combustión de pastas asume una volatilización inicial de los componentes y la subsiguiente oxidación de los tres tipos de residuos carbonosos formados.

Como en el caso de la pirolisis, el uso de ecuaciones cinéticas autocatalíticas para el modelo de combustión permite encontrar una serie de parámetros cinéticos que describen la combustión de los diferentes componentes de las pastas. Para el caso de la pasta de *Hesperaloe funifera* las energías de activación de las fracciones hemicelulosa, celulosa, lignina y compuestos inorgánicos en la etapa volatilización son de 9, 200, 54 y 147 kJ/mol, respectivamente; y para las fracciones hemicelulosa, celulosa y lignina de la etapa de oxidación de 135, 139 y 147 kJ/mol, respectivamente. Los órdenes de reacción oscilan entre 0,56 y 1,22, y entre 0,15 y 1,17 para la etapas de volatilización y oxidación, respectivamente; y los de nucleación entre 0,90 y 1,12, y 0,13 y 0,57 para mismas etapas anteriores, respectivamente.

La composición de las pastas puede calcularse mediante la simulación de sus combustiones. Adicionando la cantidad de volátiles obtenida de la etapa de volatilización y de la de oxidación de los residuos carbonosos, se obtiene el peso inicial de cada componente en la muestra. Para el *Hesperaloe funifera* los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina son de 20,4; 61,2%; y 7,2%, respectivamente. Estos resultados coinciden aproximadamente con los obtenidos por otros métodos de análisis.

QUINTA: Pasteado con sosa-antraquinona

En el pasteado “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera*, los modelos polinómicos de segundo orden ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los buenos valores de R-múltiple, R^2 , R^2 -ajustada, p, t de Student y F de Snedecor encontrados.

Los valores estimados mediante las ecuaciones polinómicas encontradas reproducen los resultados experimentales del rendimiento de la pasta, número Kappa, viscosidad, holocelulosa, α -celulosa, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido y blancura, con errores menores del 11; 20; 10; 2; 3; 14; 6; 20; y 6%, respectivamente. Para el caso de la lignina los errores son menores del 20% sólo en el 73% de los casos, y para el caso del índice de desgarro son menores del 20% en el 80% de los casos.

De los modelos polinómicos encontrados puede deducirse que si se desean altos valores de los contenidos de holocelulosa y α -celulosa, número Kappa y blancura y bajo contenido de lignina (características de las pastas para disolver o utilizadas en fines diferentes a los papeleros), se ha de pastear con elevados valores de las variables de operación (185 °C; 60 minutos; y 15% de sosa).

Si lo que se desean obtener son unas buenas propiedades de resistencia de las hojas papel (índices de tracción y estallido) y una alta viscosidad de las pastas, se ha de operar con bajos valores para la temperatura (155 °C) y el tiempo de operación (20 minutos) durante el pasteado.

Utilizando las ecuaciones polinómicas encontradas se pueden simular los valores de las variables dependientes del proceso de pasteado “a la sosa-antraquinona”, y pueden encontrarse diversas combinaciones de los valores de las variables de operación que cumplan los requisitos de conseguir aceptablemente buenos valores para las características de las pastas y de las hojas de papel, al mismo tiempo que se aproveche lo mejor posible la materia prima y se ahorren energía, reactivos químicos y tamaño de la instalación productora.

En el pasteado “a la sosa-antraquinona” de *Hesperaloe funifera*, los modelos neuroborrosos ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los elevados valores R^2 encontrados.

Los valores estimados de las variables dependientes mediante los modelos neuroborrosos considerados se desvían en menos del 5; 8; 12; 2; 4; 16; 9; 11; 15; 18; y 3%, respectivamente de los resultados experimentales para el rendimiento, viscosidad, número Kappa, holocelulosa, α -celulosa, lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura, por lo que dichos modelos son adecuados para el pasteado de *Hesperaloe funifera* con sosa-antraquinona.

Al comparar estos errores con los obtenidos en las simulaciones mediante los modelos polinómicos, se comprueba que los primeros son más bajos, principalmente para las estimaciones de las propiedades físicas de las hojas de papel.

SEXTA: Pasteado con dietanolamina

En el pasteado “a la dietanolamina” de *Hesperaloe funifera*, los modelos polinómicos de segundo orden ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los buenos valores de R-múltiple, R^2 , R^2 -ajustada, p, t de Student y F de Snedecor encontrados.

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales con errores menores del 3; 3; 4; 1; 9; 4; 8; 8; 8; 18; y 3%, respectivamente, para el rendimiento, número Kappa, viscosidad, holocelulosa, α -celulosa, lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarró y blancura, respectivamente. Estas reproducciones son muy buenas, exceptuando el caso del índice de desgarró.

Del análisis de los modelos polinómicos se deduce que para conseguir elevados valores de los contenidos de holocelulosa y α -celulosa y de blancura, así como valores bajos para el contenido de lignina y el número Kappa, se ha de operar bajo las condiciones más severas (185 °C; 90 minutos; y 80% de dietanolamina), dentro del los rangos de las variables de operación estudiados. Sin embargo, al operar bajo suaves condiciones se incrementa el rendimiento de pasta (con el consiguiente mejor aprovechamiento de la materia prima), así como las propiedades de resistencia de lasa hojas de papel (índices de tracción y de estallido).

Con los modelos polinómicos pueden simularse varias alternativas para los valores de las variables de operación, de manera que se obtengan pastas y hojas de papel con características no muy alejadas de sus valores óptimos, y al mismo tiempo se ahorre energía, reactivos químicos y capital inmovilizado para las instalaciones industriales, al operar con valores de temperatura, concentración de dietanolamina y tiempo de proceso menores que los máximos considerados; al mismo tiempo se debe de considerar el máximo aprovechamiento de la materia prima. Para discernir entre varias alternativas de operación se ha de realizar un estudio económico que tenga en cuenta los ahorros del inmovilizado, energía y reactivos y la calidad de las pastas y de las hojas de papel correspondientes, así como el aprovechamiento de las materias primas.

En el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina, los modelos neuroborrosos ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta (características de las pastas y de las hojas de papel), como lo indican los elevados valores R^2 encontrados.

Los valores de las variables dependientes estimados por los modelos neuroborrosos considerados reproducen los resultados experimentales con errores menores del 2; 2; 4; 1; 7; 6; 10; 11; 9; 20; y 1%, respectivamente, para el rendimiento, índice Kappa, viscosidad, holocelulosa, α -celulosa, lignina, índice de tracción, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura, por lo que dichos modelos son adecuado para el pasteado de *Hesperaloe funifera* con dietanolamina.

Al comparar estos errores con los obtenidos en las simulaciones mediante los modelos polinómicos, se comprueba que los aquí expuestos son del mismo orden. Ello confirma que ambos modelos son igualmente adecuados, exceptuando en ambos el caso del índice des desgarro, cuyos errores en algún caso llegan al 20%.

SÉPTIMA: Aprovechamiento de la lignina

Para la lejía del proceso “a la sosa-antraquinona”, la mayor fracción sólida se separa a un pH = 6 (un 91,0%), por lo que es posible que no interese separar otras fracciones sólidas a pH inferiores, dada su poca cantidad y la elevada acidez del efluente líquido resultante, que requerirá un gasto excesivo para su neutralización. En el caso de la lejía procedente del pasteado con dietanolamina, la mayor fracción sólida separada se produce para un pH = 4 (63,3%), siendo la cantidad separada a pH = 2 sólo del 14,3%; dada la baja acidez requerida para ello, es posible que no interese operar por debajo de un pH = 4, por los gastos derivados de la neutralización del efluente resultante.

Al comparar las cantidades de gases de síntesis ($H_2 + CO$) y gases combustibles ($H_2 + CO + CH_4$) emitidas al someter a pirolisis y gasificación las muestras sólidas separadas mediante acidificación de las lejías procedentes de los procesos de pasteado “a la sosa-antraquinona” y “a la dietanolamina”, se comprueba que los mejores resultados se consiguen para la fracción sólida separada a un pH = 6 de la lejía del proceso “a la sosa-antraquinona”, lo que representa un aprovechamiento adecuado de fracciones ricas en lignina.

Mediante acidificación a pH =6 de la lejía procedente del pasteado “a la sosa-antraquinona” de 500 g de *Hesperaloe funifera* se separan 13,90 g de sólidos ricos en lignina, que mediante pirolisis proporcionan los siguientes gases (% en peso): 1,13% de H_2 , 31,70% de CO y 1,86% de CH_4 . La misma muestra sometida a gasificación produce 0,18% de H_2 , 24,50% de CO y 17,76% de CH_4 .

