Efectos de la adición de metanol sobre el pulpaje soda-antraquinona de eucalipto

Roberto Melo S., Patricia Müller G.
Laboratorio de Productos Forestales,
Facultad de Ingeniería,
Universidad de Concepción.
Casilla 53-C, Concepción-Chile

1. SUMARIO

El grave problema de contaminación ambiental que presentan los procesos que operan con azufre impulsan la investigación de nuevas técnicas de pulpaje que disminuyan o eliminen este problema.

En el presente trabajo se realizan pulpajes con soda-metanol-antraquinona de eucalipto. El objetivo es determinar, en una etapa preliminar, si es factible, desde el punto de vista técnico, utilizar este proceso de pulpaje para la obtención de pulpas de calidad papelera.

Mediante la formulación de modelos matemáticos lineales simples se obtienen curvas que relacionan las variables dependientes (rendimiento clasificado, Indice Kappa y viscosidad) con las independientes (temperatura máxima de pulpaje, concentración de metanol, concentración de soda y tiempo a temperatura máxima).

Del estudio se concluye que el proceso de pulpaje soda-metanol-antraquinona es técnicamente factible para la producción de pulpa de eucalipto y posterior fabricación de papel.

2. INTRODUCCION

El grave problema de contaminación ambiental que existe a nivel mundial impulsa la investigación de nuevas técnicas de pulpaje que disminuyan este problema pero que a su vez no afecten la rentabilidad.

Así, se ha estudiado la producción de pulpa con procesos que no contengan azufre. En el pulpaje a la soda, por ejemplo, se presenta el problema de la limitada deslignificación (1). Por esta razón se estudia la posibilidad de agregar algún compuesto que solucione este problema.

En los últimos años se ha trabajado mucho en pulpajes con solventes orgánicos, especialmente con alcoholes de bajo punto de ebullición, debido a su fácil recuperación. En nuestro país no se ha considerado esta alternativa que, comercialmente, pudiera resultar atractiva por sus condiciones de desarrollo previstas, tanto en el sector celulósico papelero como en el de la utilización de los depósitos de gas en el sur. El presente trabajo apunta en esa dirección utilizando metanol como solvente orgánico debido a su bajo precio, su formación a partir de la lignina y hemicelulosas durante la cocción alcalina y, principalmente, por la futura disponibilidad derivada de la nueva planta de metanol ubicada en la localidad de Cabo Negro en Magallanes.

Los solventes orgánicos actúan principalmente como solventes de la lignina degradada y como agentes reductores de la tensión superficial, lo que permite una más fácil penetración del licor en las astillas. Simultáneamente, el alcohol degrada la lignina durante el período a alta temperatura (1, 2, 3).

Por otra parte, últimamente se han estudiado bastante los pulpajes con antraquinona que actúa como catalizador y tiene la habilidad de aumentar la velocidad de deslignificación y además estabilizar las reacciones de degradación de carbohidratos.

Conjugando estas situaciones, el objetivo de este trabajo es determinar, en una etapa preliminar, si es factible desde el punto de vista técnico, utilizar el proceso soda-metanol-antraquinona en la obtención de pulpa y posterior fabricación de papel.

Recientemente los pulpajes con solventes orgánicos han llamado mucho la atención como una alternativa a los procesos de pulpaje convencionales con inclusión de azufre. Los alcoholes de bajo punto de ebullición son de especial interés debido a su fácil recuperación. Katzen et al. (4) diseñaron un proceso económicamente factible utilizando etanol, en el cual los problemas de extracción de lignina, recuperación del alcohol y separación de lignina y azúcares subproductos fueron solucionados exitosamente. Gomide (5) llegó a conclusiones similares concentrándose principalmente en eucalipto. Se encontró que estas pulpas tienen propiedades mecánicas similares a las pulpas con bisulfito, pero inferiores a las pulpas kraft. Renata Marton y Stephen Granzow (1) trabajaron con soda-etanol a temperatura elevada (160-170°C) demostrando que la deslignificación procede más rápidamente y es más selectiva comparada con soda sola.

Nakano et al. (citada por Nakano en (6)) efectuaron

cocciones con soda-metanol obteniendo los siguientes resultados:

— Deslignificación más rápida que con el pulpaje kraft.
— Rendimiento 4-5% mayor que con el pulpaje kraft.
— Comparado a igual contenido de lignina, no hay diferencia en la resistencia de la hoja excepto por el factor de rasgado.
— La más rápida deslignificación se debe a la prevención de condensación de los grupos activos bencil-alcohol en la molécula de lignina.
— La reacción de degradación de carbohidratos se deprime debido a la más lenta isomerización de los grupos terminales y/o aceleración en la formación del ácido metasacarínico.

Nakano et al. (6) muestran el efecto de la adición de diferentes concentraciones de metanol en la deslignificación de haya, concluyendo que al aumentar la concentración de metanol el grado de deslignificación aumenta, y la relación lignina/carbohidratos disueltos (que es una medida de la selectividad de deslignificación) aumenta hasta 40% y luego se estabiliza, lo que significa que aumenta el grado de deslignificación pero el rendimiento no se ve afectado. Luego estos autores recomiendan trabajar con un 40% de metanol.

También se demuestra que el pulpaje soda-metanol es más recomendable para haya que para abeto, ya que se puede alcanzar sobre 95% de la deslignificación en 30-60 minutos con alto rendimiento.

Estos mismos autores se refieren también a la recuperación del metanol, lo cual se efectúa mediante lavado de la pulpa y posterior evaporación del licor. Más de 99% del metanol usado es recuperado. Para que el proceso sea factible económicamente, se debe conseguir un aumento de al menos 5% de rendimiento. Esto debido a que el costo de evaporación es alto.

Green y Sanyer (7) demostraron que la selectividad de deslignificación aumenta al aumentar la concentración de componentes orgánicos y álcali, comparado con el pulpaje kraft.

Por otra parte, se demuestra en numerosos artículos que la antraquinona actúa principalmente promoviendo las reacciones de deslignificación y además como catalizador estabilizando la reacción de degradación de carbohidratos mediante oxidación de los grupos terminales. Además tiene la habilidad de aumentar la velocidad de deslignificación. La aceleración de la reacción de deslignificación se debe a la ruptura de los enlaces β-aril en las unidades fenólicas. De este modo se obtienen rendimientos bastante mayores para un cierto contenido de lignina.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Diseño del experimento.

El experimento se efectuó siguiendo la técnica del diseño factorial en dos niveles (2^n).

Las variables independientes seleccionadas fueron:

Variables	Límites
Concentración metanol	30-50 (% bms)
Concentración soda	18-22 (% bms)
Temperatura máxima	165-175 (°C)
Tiempo a temperatura máxima	150-210 (min)

Se mantuvieron las condiciones:

Relación lejía/madera	7/1
Humedad astillas	saturación
Tiempo hasta temperatura máx.	60 (min)
Concentración AQ	0,05 (% bms)

Las respuestas controladas de acuerdo a Norma Tappi fueron:

Rendimiento clasificado	
Rechazos (% bms)	
Indice Kappa	T 214 m-42
Viscosidad pulpa (Cp)	T 230 os-76
Resistencia tracción	T 404 ts-66
Resistencia rasgado	T 414 ts-64

La madera utilizada fue de eucalipto (**Eucalyptus globulus**) de 10 años, aproximadamente, en astillas de 1/4''-7/8''.

Las cocciones se efectuaron en un digestor M/K con calefacción indirecta y circulación forzada de lejía.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Como resultado de los ensayos se derivaron modelos lineales para las variables dependientes en función de las independientes, de la forma siguiente:

Rendimiento clasificado (% bms):

$$Y = 104{,}260 - 0{,}226\,A - 0{,}033\,B - 0{,}546\,C - 0{,}123\,D$$

Indice Kappa (-):

$$Y = 43{,}15 - 0{,}0984\,A - 0{,}03906\,B - 0{,}4123\,C - 0{,}0310\,D$$

Viscosidad (Cp):

$$Y = 436{,}28 - 2{,}185\,A + 0{,}1635\,B - 1{,}6300\,C - 0{,}0658\,C$$

en que:

A: Temperatura máxima (°C)
B: Concentración metanol (% bms)
C: Concentración soda (% bms)
D: Tiempo a temperatura máxima (min)

El modelo para rendimiento se ajusta bastante bien a los resultados experimentales, con una desviación máxima de 1,6%. Los modelos de I. Kappa y Viscosidad son más imprecisos indicando que su comportamiento no es lineal en los rangos estudiados de las variables.

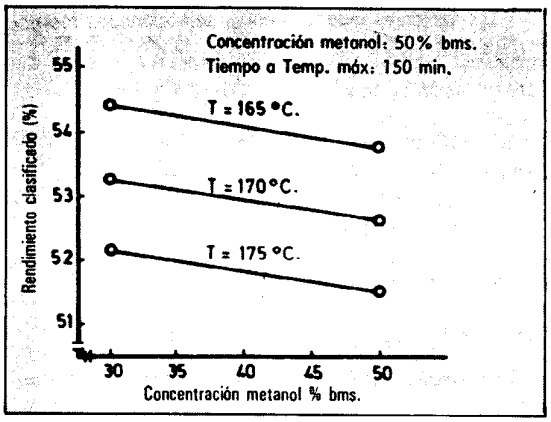

Figura 1: Influencia de la carga de metanol sobre el rendimiento clasificado a distintas temperaturas.

La Figura 1 muestra la influencia de la carga de metanol sobre el rendimiento clasificado a distintas temperaturas, manteniendo la concentración de soda y tiempo a temperatura máxima constante.

Se observa que el aumento en la concentración de metanol produce una leve disminución del rendimiento clasificado. En la figura se muestra que, para una misma concentración de metanol, el rendimiento disminuye con el aumento de la temperatura, lo que se explica por la mayor deslignificación y en parte también por la degradación de carbohidratos.

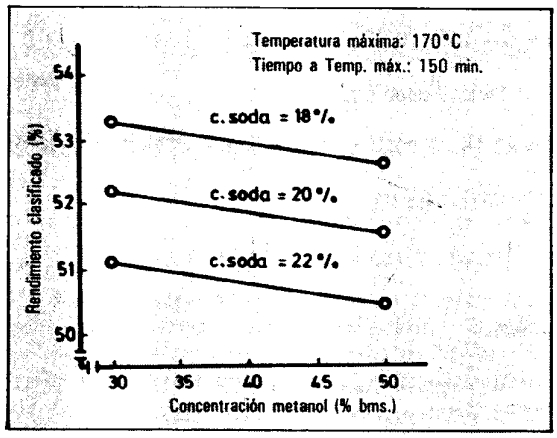

Figura 2: Influencia de la carga de metanol sobre el rendimiento clasificado a distintas concentraciones de soda.

La Figura 2 muestra la variación del rendimiento con la concentración de metanol a distintas concentraciones de soda, manteniendo las otras variables fijas.

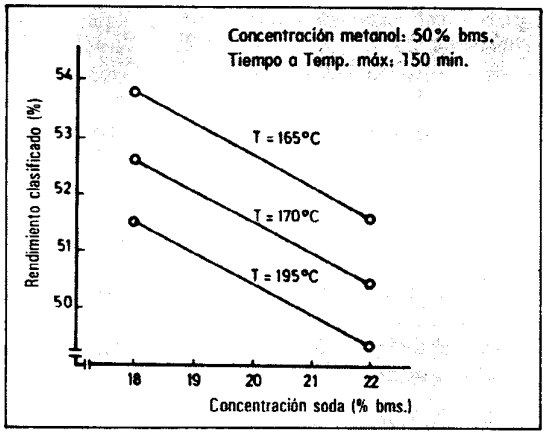

Figura 3: Influencia de la carga de soda sobre el rendimiento clasificado.

La Figura 3 muestra cómo varía el rendimiento clasificado con la carga de soda. Comparando las pendientes de estas curvas con las de las figuras anteriores (Figuras 1 y 2), se deduce que es ésta la variable que más afecta al rendimiento ya que la pendiente es mayor.

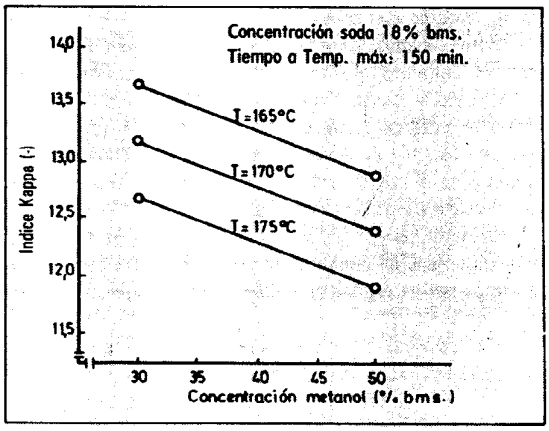

Figura 4: Influencia de la carta de metanol sobre el Indice Kappa a distintas temperaturas.

La Figura 4 muestra el efecto de la concentración de metanol sobre el Indice Kappa a diferentes temperaturas, manteniendo la concentración de la soda y el tiempo de pulpaje constantes.

Al aumentar la carga de metanol, el Indice Kappa disminuye, lo que corrobora el poder deslignificante del metanol. Para un incremento de 20% bms de la carga de metanol, el Indice Kappa disminuye en 0,8 puntos.

Otra figura que es interesante mostrar es la variación del Indice Kappa con la carga de soda a distintas temperaturas (concentración de metanol y el tiempo de pulpaje constantes. (Figura 5).

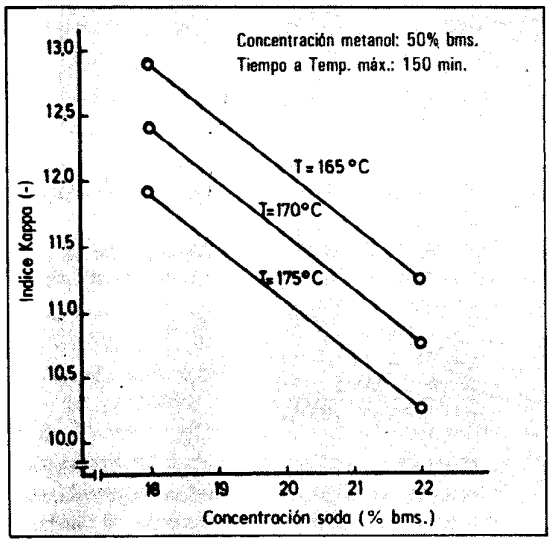

Figura 5: Influencia de la carga de soda sobre el Indice Kappa a distintas temperaturas.

Se observa que la soda afecta en mayor proporción al Indice Kappa que la variación en la concentración de metanol (comparando pendientes de Figuras 4 y 5), lo que confirma que la soda tiene un mayor poder deslignificante que el metanol en los márgenes experimentados.

La viscosidad de una solución de pulpa disminuye con el incremento en la carga de soda, tiempo y temperatura, y aumenta al agregar metanol en cantidades mayores. El aumento de las variables tiempo, temperatura y carga de soda produce una degradación de carbohidratos, no así el incremento en la carga de metanol que evita en parte esta degradación.

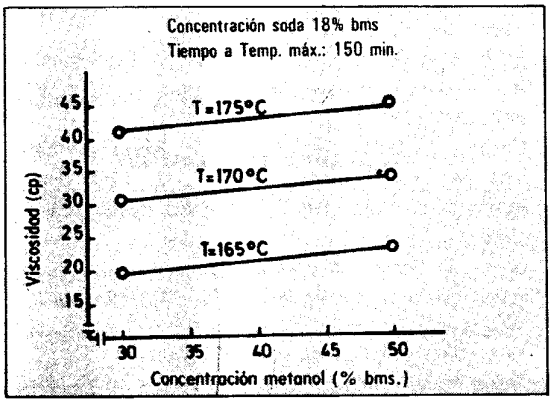

Figura 6: Influencia de la carga de metanol sobre la viscosidad de una solución de pulpa a distintas temperaturas.

La Figura 6 muestra el efecto de la carga de metanol frente a la viscosidad para distintas temperaturas.

En la Figura 7 se observa la variación de la viscosidad con la carga de soda.

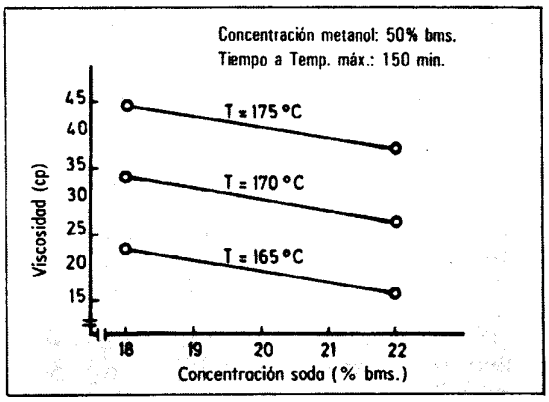

Figura 7: Influencia de la carga de soda sobre la viscosidad de una solución a distintas temperaturas.

Para una misma isoterma, al aumentar la carga de soda se produce una disminución en la viscosidad, es decir, provoca una degradación mayor en los carbohidratos.

Para efectos de una comparación entre una pulpa soda-metanol-antraquinona y soda-antraquinona de eucalipto se eligieron condiciones adecuadas en base a las respuestas obtenidas en los ensayos del modelo, teniendo en cuenta que los requisitos deseables para efectuar el pulpaje serían:

Máxima carga de metanol.
Mínima carga de soda.
Mínimo tiempo de pulpaje.

Se buscaron, simultáneamente, Indices Kappa y viscosidades aceptables, con rendimientos altos. De este modo las condiciones elegidas fueron:

Carga metanol	50% bms
Carga soda	18% bms
Temperatura	170 °C
Tiempo a temperatura máxima	150 min
Carga AQ	0,05%

Las mismas condiciones se aplicaron en la obtención de una pulpa soda-AQ.

Las pulpas se refinaron en PFI y se evaluaron en cuanto a respuesta de proceso y propiedades finales del producto, con los resultados que se muestran en la Tabla 1, agregando la comparación con una pulpa kraft tipo.

Tabla 1. Comparación pulpas eucalipto Soda-Metanol AQ; Soda-AQ; Kraft.

	Rendim. Clasif. (% bms)	Rechazo (% bms)	Indice Kappa (-)	Viscosidad (cp)	L.R. (40°SR) (km)	F.R. (40°SR) (-)
S-Met-AQ	53,4	0,2	11,6	34,6	10,00	104
S-AQ	50,2	4,9	20,2	42,5	9,70	109
K	53,1	—	13,7	—	10,90	110

El rendimiento clasificado aumenta en 3,2% bms al agregar metanol (50% bms); esto es debido a que el metanol actúa como solvente de la lignina degradada y como agente reductor de la tensión superficial, permitiendo así el paso del agente deslignificante (soda) al interior de las astillas (1, 2, 3).

En el pulpaje soda-antraquinona se observa el problema de la degradación de carbohidratos (bajo rendimiento) y limitada deslignificación (alto Indice Kappa); se obtiene un rendimiento clasificado de 50,2% para Indice Kappa 20,2 comparado con un pulpaje kraft en que el rendimiento es de 52,0% para el mismo Indice Kappa (8).

El Indice Kappa disminuye en 8,6 puntos al agregar metanol al pulpaje, desde 20,2 a 11,6, lo que muestra claramente que la deslignificación producida con metanol es mayor, provocada en parte por el poder deslignificante del metanol. También se aprecia la mayor selectividad, es decir, el contenido de lignina en la pulpa disminuye prácticamente a la mitad y a su vez el rendimiento es mayor, de donde se deduce que la degradación de carbohidratos es bastante menor.

La viscosidad tiene una disminución de 7,9 Cp, que no es un valor muy elevado considerando la gran disminución en el Indice Kappa y aumento en el rendimiento.

La longitud de ruptura es ligeramente mayor para la pulpa soda-metanol-antraquinona, esto es debido a que ésta contiene menos lignina y por lo tanto permite una mejor formación de la hoja.

El factor de rasgado es menor para la pulpa con metanol. Esto se puede explicar ya que esta pulpa tiene una mayor densidad de hoja.

El rendimiento clasificado es levemente inferior para la pulpa kraft; sin embargo, el Indice Kappa es18% mayor, de donde se deduce que en pulpaje kraft los carbohidratos han sido degradados en mayor proporción, lo que confirma que el metanol ayuda a evitar la degradación de carbohidratos en gran medida. Tanto la longitud de ruptura como el factor de rasgado son menores para el pulpaje soda-metanol-antraquinona.

5. CONCLUSIONES

— El proceso soda-metanol-antraquinona de eucalipto permite obtener pulpas de calidad papelera.

— La adición de metanol al pulpaje soda-antraquinona produce pulpa de:
  — mayor rendimiento clasificado.
  — menor Indice Kappa (mayor deslignificación).
  — menor viscosidad.
  Y las propiedades físico-mecánicas se ven afectadas de la siguiente manera:
  — mayor longitud de ruptura.
  — menor factor de rasgado.

— La carga de soda es la variable más significativa en el proceso de pulpaje soda-metanol-antraquinona, pero tanto la adición de metanol como el tiempo y temperatura de cocción son significativos.

— La presencia de metanol provoca una mayor selectividad de deslignificación.

BIBLIOGRAFIA

1. Marton, R.; Granzow, S.; "Ethanol-alkali pulping", Tappi, 65 (6), 103 (1982).
2. Chacón, G. "Influence of ethanol on the effectiveness of soda-anthraquinone pulping", 21, State University of New York College of Environmental Science and Forestry Syracuse, New York (1984).
3. Nayak, R.; Lin, Y.C.; April, G. "Kinetics of Aqueous ethylenediamine-ethanol-anthraquinone delignification process", Chem. Eng. Commun., **35**, 63 (1985).
4. Katzen, R.; Frederickson, R.E.; Brush, B.F. Pulp and Paper, 54 (8), 144 (1980).
5. Cochran, W.G. and Cox, G.M. "Diseños Experimentales", Centro Regional de Ayuda Técnica (A.I.D.), México, D.F. (1965).
6. Nakano, J.; Daima, H.; Hosoya, S.; Ishizu, A. "Studies on alkali-methanol cooking", 2, 72-7 (Eng.) Ekman-Days 1981, Int. Symp. Wood Pulping Chem. (1981).
7. Green, J.; Sanyer, N. "Alkaline pulping in aqueous alcohols and amines", Tappi 65 (5), 133 (1982).
8. Bustamante, L.; De Los Santos, J.A. "Aptitudes de diferentes especies del género eucalyptus como materia prima celulósica", 353, Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias, Madrid (1983).