

Recuperacion de lignosulfonatos de licores residuales NSSC

MFN -0703

N CHAMADA:

TITULO: Recuperacion de lignosulfonatos de licores residuales
NSSC

AUTOR(ES): CHIMIENZI, E.VENICA, A.VARELA, A.

EDICAO:

IDIOMA: espanhol

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 16

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 21-26.11.1983

IMPRESSAO: Sao Paulo, 1983, ABTCP

PAG/VOLUME: p.621-632, v.2

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 16, 1983, São Paulo, v.2,
p.621-632

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:

RECUPERACION DE LIGNOSULFONATOS DE LICORES RESIDUALES NSSC
DE EUCALYPTUS

Chimienti, E.; Venica, A. y Varela, A.
CICELPA - INTI, Buenos Aires, Argentina.



INTRODUCCION

El interés sostenido que se registra a escala mundial en la utilización de productos de lignina, ha llevado en el bienio 1979-1981 a un crecimiento del mercado superior al 15% anual, previéndose para el futuro un incremento mínimo del 9% anual.

La principal fuente de estos materiales utilizada hasta el presente, ha sido los licores residuales de cocción del proceso al sulfito ácido y en menor medida los licores negros de cocciones kraft. Este hecho presenta serias limitaciones en cuanto a las posibilidades de expansión futura del mercado; ya que por un lado el proceso al sulfito ácido se encuentra en franco retroceso; mientras que la disponibilidad de licores negros kraft se encuentra vinculada con el consumo de energía del proceso habiéndose alcanzado, hasta el momento, una utilización máxima del 10% del licor negro sin que el balance energético resulte afectado.

Como fuente alternativa para la obtención de lignosulfonatos proponemos los licores residuales de los procesos al sulfito neutro semiquímico; los cuales en el caso de nuestro país no son tratados para la recuperación de reactivos mediante el quemado en calderas de recuperación kraft. Es por ello que adicionalmente se plantea el tema de la disposición de los efluentes del proceso que presentan una alta carga contaminante.

Se planteó entonces la posibilidad de recuperar los lignosulfonatos provenientes de este tipo de cocciones con miras a lograr dos efectos simultáneos, por un lado la reducción del nivel de contaminación y por el otro obtener, a partir de dicho tratamiento, un producto de valor comercial.

Entre las tecnologías disponibles para el tratamiento de los licores residuales de cocción con el fin de recuperar los lignosulfonatos se seleccionó la ultrafiltración.

La aplicación de la ultrafiltración a la recuperación de lignosulfonatos provenientes de cocciones al sulfito neutro semiquímico resulta ventajosa desde dos puntos de vista, en primer lugar permite concentrar el licor residual y en segundo lugar se logra simultáneamente la eliminación de sales inorgánicas, ya que en la mayor parte de las aplicaciones de estos productos el alto contenido de sales inorgánicas (35-40% de cenizas) impide su utilización. Debe tenerse

Trabajo presentado al III Congreso Latino-Americano de Celulosa y Papel - celebrado en Sao Paulo - Brasil, del 21 al 26 de Noviembre de 1983.

en cuenta que los lignosulfonatos que se comercializan tienen un porcentaje máximo de cenizas del 18%, mientras que el porcentaje normal es del 12%.

El proceso de ultrafiltración utiliza membranas filtrantes poliméricas que retienen partículas de alto peso molecular (proteínas, sustancias poliméricas y coloides tales como pigmentos, arcillas y microorganismos). De esta forma es posible concentrar, purificar y fraccionar soluciones.

El proceso se basa en un fenómeno tipo tamiz en el cual la membrana se comporta como un tamiz molecular.

La semipermeabilidad de la membrana está limitada principalmente por la microestructura de la capa superficial siendo posible obtener membranas con diferentes características y elegir; de acuerdo a sus propiedades químicas y resistencia mecánica, la que se adecúe a procesos tecnológicos concretos.

Además el sistema tiene las ventajas de requerir bajas presiones, realizar el proceso sin ningún cambio de fase y utilizar un equipo relativamente simple.

Al trabajar sobre licores residuales de cocción al sulfito neutro semiquímico de madera de Eucalyptus se presentó un serio inconveniente, ya que en dichos licores existe un agregado coloidal de productos de degradación de los taninos que obstruye en forma irreversible las membranas de ultrafiltración (1).

Esto motivó que fuera necesario el diseño de un tratamiento, previo a la ultrafiltración, para eliminar dicho coloi-
de formado fundamentalmente por ácido elláxico.

Posteriormente se comprobó la tratabilidad por ultrafiltración utilizando membranas de diferente punto de corte.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS

Etapa I - Eliminación del ácido elláxico

Característica de los taninos

Los taninos presentes en el Eucalyptus estudiado pertenecen a la clase denominada taninos hidrolizables. Estos poseen una estructura de poliésteres que se hidrolizan con facilidad por acción de ácidos, bases o de enzimas, en un azúcar y ácidos fenolcarboxílicos.

De la naturaleza de estos últimos depende su subdivisión en galotaninos y ellagitaninos, según que los ácidos originados sean, respectivamente gálico o exahidroxidifénico (aislado normalmente como su dilactona estable, ácido elláxico).

En el medio de reacción de cualquier proceso de pulpado químico o semiquímico los taninos se hidrolizan, pero mientras que en el caso de los pulpados químicos se produce además la degradación de los ácidos carboxílicos polifenólicos, en los pulpados semiquímicos, los mismos no se alterarán.

El ácido elláxico es insoluble en agua, dando lugar en el licor residual a la formación de agregados moleculares de tamaño coloidal.

La molécula del ácido elláxico

El ácido elláxico es un ácido carboxílico dibásico, que presenta además 6 hidroxilos fenólicos, dos de ellos se encuentran formando lactonas con los carboxilos. Los restantes hidroxilos son fácilmente ionizables ya que los aniones se estabilizan mediante el sistema de dobles ligaduras conjugadas que permite la existencia de numerosas estructuras resonantes. Mediante este mismo mecanismo se produce la estabilización de dipolos moleculares los que van a tener influencia en la formación de partículas coloidales.

Su estructura planar debido a la hibridización sp^2 de todos sus carbonos junto a los oxígenos presentes hacen de él una molécula con una alta densidad de electrones \uparrow .

También la presencia de átomos de oxígeno que pueden interactuar mediante su par de electrones no compartidos con los cationes presentes en la solución, le otorga el carácter de complejante de los mismos.

En base a estas consideraciones estamos en condiciones de visualizar cual es el proceso de formación de las partículas coloidales en el licor residual; en primer lugar se forma un complejo entre un catión y una molécula de ácido elláxico.

La presencia del catión inducirá la formación de un dipolo sobre la molécula de ácido elláxico, el cual se estabiliza mediante las estructuras resonantes y actuando a partir de ese momento como núcleo de condensación coloidal. Por último los lignosulfonatos presentes en la solución actuarán como dispersantes estabilizando las partículas coloidales.

Métodos posibles para eliminar el coloide

El tratamiento que comúnmente se aplica a las suspensiones coloidales consiste en la adición de polielectrolitos con el fin de llevar el potencial zeta a cero para producir la floculación del coloide por la formación de partículas de mayor tamaño. Este método, si bien funciona correctamente para sistemas menos complejos, resulta inaplicable en nuestro caso debido a la alta concentración de lignosulfonatos presentes, que, como ya dijimos, actúan como estabilizantes del coloide.

Otra posibilidad es la de destrucción del coloide por degradación del ácido elláxico, lo cual puede efectuarse por oxidación o decarboxilación, en el primer caso se puede utilizar peróxido de hidrógeno o hipoclorito de sodio y en el segundo hidróxido de sodio 0,5 N a 130 °C durante 30 minutos. El inconveniente es que en ambos casos se destruyen también los lignosulfonatos, y para llegar a destruir el coloide en forma completa se necesita una carga de reactivo muy grande.

Método de adsorción selectiva

Cuando nos referimos a las características moleculares del ácido elláxico, hicimos notar su alta densidad de electrones \uparrow . Nuestro método de separación del mismo se basa en esta propiedad.

Debido a la presencia de estos electrones, cuando una molécula de ácido ellálgico presente en la solución se acerca a una superficie metálica, se induce sobre ésta cargas de igual magnitud y de signo contrario, llamadas cargas especulares inducidas, generándose una atracción electrostática que va a dar lugar a una adsorción del ácido ellálgico sobre dicha superficie.

Este mecanismo va a dar origen a una monocapa de adsorción, la que va a comenzar a actuar como núcleo de condensación, de manera análoga a lo que efectuaban las moléculas de ácido ellálgico complejadas con cationes, dando lugar a un efecto de pseudoadsorción en múltiples capas.

Macroscopicamente ambos efectos darán lugar a la adsorción del ácido ellálgico por la superficie metálica, pero existirá una marcada diferencia entre la primera y las restantes capas adsorbidas; ya que las exteriores serán lábiles y se podrán eliminar con relativa facilidad, mientras que la capa interna estará fuertemente adherida siendo sumamente difícil su eliminación.

Hemos hablado de los mecanismos de adsorción, y vemos que ambos son de tipo monomolecular, razón por la cual, al tiempo que se produce la adsorción del ácido ellálgico, debe garantizarse que el mismo no se encuentra en forma de agregados coloidales. Esta condición se produce a una temperatura por encima de la temperatura de coalescencia, donde la movilidad térmica molecular es mayor que las fuerzas de atracción molecular dipolo-dipolo. Experimentalmente se encontró que dicha temperatura está en el orden de los 80 a 90 °C.

Un último aspecto a resaltar en cuanto al fenómeno de adsorción es que en la medida que disminuye la temperatura, disminuye la movilidad térmica molecular favoreciendo el segundo de los mecanismos de adsorción, ya que la monocapa adsorbida trabaja como núcleo preferencial de condensación molecular, o sea que si dejamos enfriar al licor residual en contacto con la superficie metálica donde se produjo la monocapa de adsorción se favorecerá la adsorción en múltiples capas.

Estas consideraciones nos llevan al diseño de un dispositivo de adsorción que aplicado como primera etapa en el tratamiento del efluente debe cumplir los siguientes requisitos:

- *El licor residual debe ingresar al mismo a una temperatura superior a los 90 °C.
- *El dispositivo de adsorción debe contar con un relleno metálico de alta superficie específica y garantizarse un íntimo contacto entre el licor residual y la superficie metálica.
- *La temperatura de salida del dispositivo de adsorción debe ser lo mas baja posible para lograr una separación mas eficiente del ácido ellálgico.

En el laboratorio se utilizó una configuración de torre rellena refrigerada, en cuanto a los rellenos metálicos se utilizaron hierro, cobre, zinc, aluminio, bronce, observándose en todos los casos buenos resultados, lo que nos lleva

a concluir que si bien el fenómeno de adsorción es selectivo en cuanto al adsorbato, es inespecífico en cuanto al sustrato permitiendo la utilización de diferentes metales. También es bueno aclarar que resulta sumamente difícil medir las concentraciones y lo que queda retenido de ácido ellálgico debido a las características antes mencionadas del mismo, razón por la cual los resultados son semicuantitativos.

En las pruebas de laboratorio el dispositivo de adsorción fue colocado a la salida del digestor de manera tal de utilizar la presión dentro del mismo como fuerza impulsora para la circulación del líquido. Se utilizó la válvula de descarga del digestor para regular el caudal y variar de esa manera los tiempos de retención.

En las pruebas efectuadas se encontró una eficiente separación con tiempos de residencia del orden de los 5 minutos. No se observó, durante las mismas, ni saturación ni taponamiento del dispositivo de adsorción, pero como estos problemas pueden presentarse en su operación industrial, se ensayaron métodos de limpieza del mismo.

Los métodos empleados fueron:

*Oxidación del ácido ellálgico con peróxido de hidrógeno alcalino.

*Limpieza con agua a 90-100 °C

*Limpieza del relleno por ultrasonido

Los tres métodos resultaron eficientes, debiendo seleccionarse el sistema de limpieza con arreglo a las condiciones locales de la planta.

Etapa II - Ensayos de Ultrafiltración

Se utilizó licor residual de cocción de madera de Eucalyptus globulus, la misma se efectuó en un digestor batch bajo las siguientes condiciones:

Relación sólido/líquido	1/5
SO ₃ Na ₂ (% bms)	24
CO ₃ Na ₂ (% bms)	9
Temperatura máxima (°C)	170
Tiempo a temperatura (min)	30
Volumen de licor inicial (ml)	1500
Volumen de licor residual (ml)	1280

El licor residual fue descargado en caliente a través de una torre rellena con granallas de zinc y refrigerada con agua. El tiempo de retención en la misma fue de 5 minutos y la temperatura de salida al licor fue de 30 °C.

Las experiencias de ultrafiltración se efectuaron en un equipo de laboratorio marca Amicon modelo TCF 10. El mismo utiliza membranas de 90 mm de diámetro, el sistema de presurización es de tipo estático pudiendo trabajarse hasta un máximo de 3 atm.

La recirculación del licor es efectuada por una bomba peris-táltica. En este trabajo se utilizaron membranas de punto de corte 1.000 y 5.000.

La distribución de pesos moleculares se realizó por cromatografía de permeación por geles. Se utilizó una columna de 1.100 mm de longitud y 30 mm de diámetro rellena con Sephadex G 50.

Las concentraciones de lignina se determinaron por absorción en el ultravioleta utilizando un valor de coeficiente de extinción de $15,55 \text{ l (cm.g)}^{-1}$ a 274 nm de longitud de onda.

El licor residual recogido a la salida de la torre rellena refrigerada fue centrifugado para eliminar los sólidos suspendidos. El mismo fue ultrafiltrado utilizando membranas de punto de corte 1.000 y 5.000. Se concentró hasta un 25% del volumen inicial partiendo de diferentes diluciones del licor, cuyo análisis se indica en la Tabla I.

TABLA I	
Sólidos totales (g/l)	42,3
Cenizas (%)	50,6
Lignosulfonatos (%)	30,5
SO ₃ Na ₂ (%)	8,3
pH	7,5

En la tabla N° 2 y N° 3 se presentan los resultados de los análisis de los concentrados y permeados correspondientes a las ultrafiltraciones efectuadas con la membrana de punto de corte 5.000 y 1.000 respectivamente.

Concentración licor (%)	TABLA II									
	Sólidos totales			Cenizas		SO ₃ Na ₂		Lignosulfonatos		
	A	C	P	C	P	C	P	C	P	
	g/l	g/l	g/l	%	%	%	%	%	%	
100	42,3	63,6	31,7	39,0	59,5	9,9	8,5	46,2	17,9	
75	31,7	46,8	25,2	39,2	57,1	10,5	9,0	44,4	18,9	
50	21,1	29,3	16,5	40,0	58,4	10,0	9,3	42,7	20,0	
25	10,6	14,3	8,4	34,3	54,9	10,2	9,6	49,2	19,5	

TABLA III									
Concentración licor	Sólidos totales			Cenizas		SO ₃ Na ₂		Lignosul fonatos	
	A	C	P	C	P	C	P	C	P
%	g/l	g/l	g/l	%	%	%	%	%	%
100	42,3	82,9	19,9	39,4	60,5	11,7	10,6	43,3	8,6
50	21,2	49,1	11,7	41,5	61,3	8,9	8,5	43,6	8,5

En estos cuadros de valores observamos que la dilución del licor no influye en el grado de separación, ya que los porcentajes finales de los distintos componentes analizados son similares, a diferencia de lo observado en otros tipos de licores residuales (3).

La dilución provoca diferencias en el caudal de permeado, cuyo efecto se observa en el gráfico I llegando a duplicarse el caudal al diluir al 25%.

Después de cada batch se comprobó el caudal de permeación con agua, el que se mantuvo constante.

En cuanto al porcentaje de recuperación de lignosulfonatos con la membrana de punto de corte 5.000 no existen diferencias significativas, lo que no ocurre con la membrana de punto de corte 1.000 donde se logra una mejor recuperación si el licor es diluido. Esto se debería a que esta membrana construida en material no celulósico ve afectado su comportamiento, por la variación de la fuerza iónica del líquido a tratar, según lo especifica el catálogo del fabricante.

Al utilizar membranas de punto de corte menor se logra una mayor recuperación de lignosulfonatos (55% membrana 5.000 y 80% membrana 1.000), debido a que su menor tamaño de poro permite la mayor retención de compuestos de bajo peso molecular.

Con el fin de comprobar lo expresado precedentemente se realizó la curva de distribución de pesos moleculares del licor original y de los concentrados de 1.000 y 5.000 (Gráfico II, III y IV). En las curvas correspondientes a los licores concentrados observamos la aparición de un pequeño pico a altos pesos moleculares que no es observable en el licor original.

Se observa además la disminución en ambos casos del primer pico de los existentes a bajos pesos moleculares, lo que implica un comportamiento anómalo en la ultrafiltración de pesos moleculares del permeado correspondiente a la membrana de 5.000. Aquí se observa que el pico de mayor tamaño se corresponde con el que disminuyó en los gráficos anteriores.

CONCLUSIONES:

La verificación, en todos los casos, que al finalizar el batch de ultrafiltración se recuperaba el caudal inicial de permeación de la membrana, indica que los licores residuales de cocción al sulfito neutro semiquímico de madera de Eucalyptus, una vez eliminado el coloide formado por el ácido ellágico, son ultrafiltrables.

Debido a las limitaciones operativas inherentes al equipo de laboratorio usado, los niveles de desalinización obtenidos no resultan los pretendidos. Esto se puede atribuir a la baja presión que permite utilizar el equipo (3 atm), ya que en experiencias anteriores con módulos de ultrafiltración industriales operando a 7 atm se obtuvieron los niveles de desalinización deseados (1).

En cuanto al comportamiento anómalo observado en las curvas de distribución de pesos moleculares, el mismo debe ser estudiado en profundidad. Este fenómeno implica un rechazo selectivo por parte de la membrana que no se justifica por diferencias de pesos moleculares. Podría deberse a diferencias de tipo químico entre ambas fracciones lo que nos indicaría la existencia de diferentes mecanismos de degradación de la lignina durante la cocción.

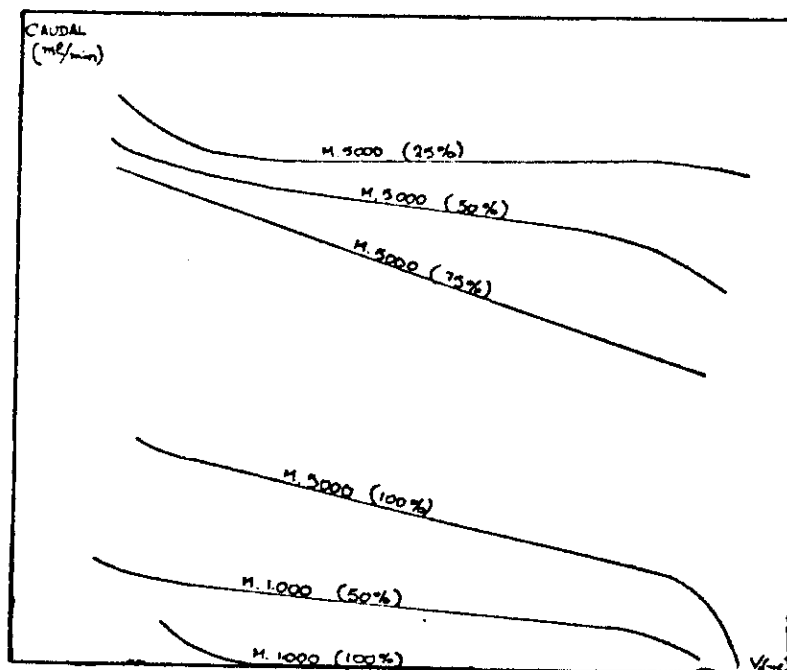


Grafico 1. Curva de caudal de permeado vs. ml de permeado para membranas de pto. de corte 5.000 y 1.000 a distintas diluciones.

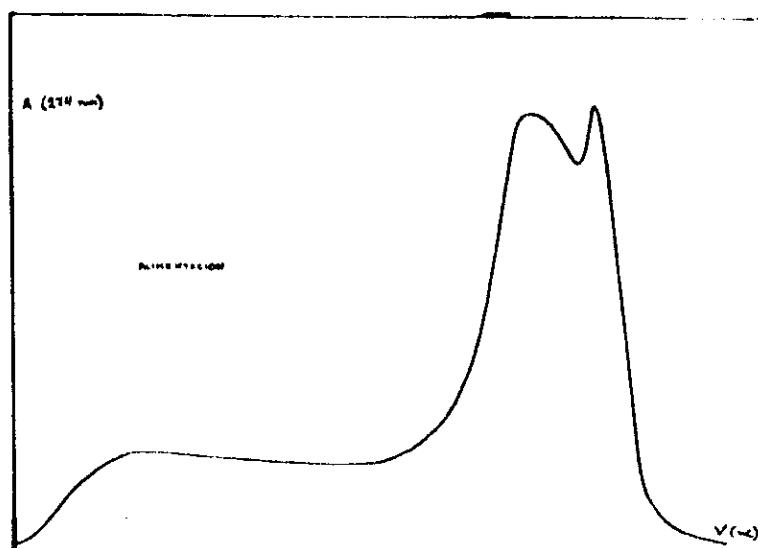


Grafico 2. Distribución de pesos moleculares del licor original.

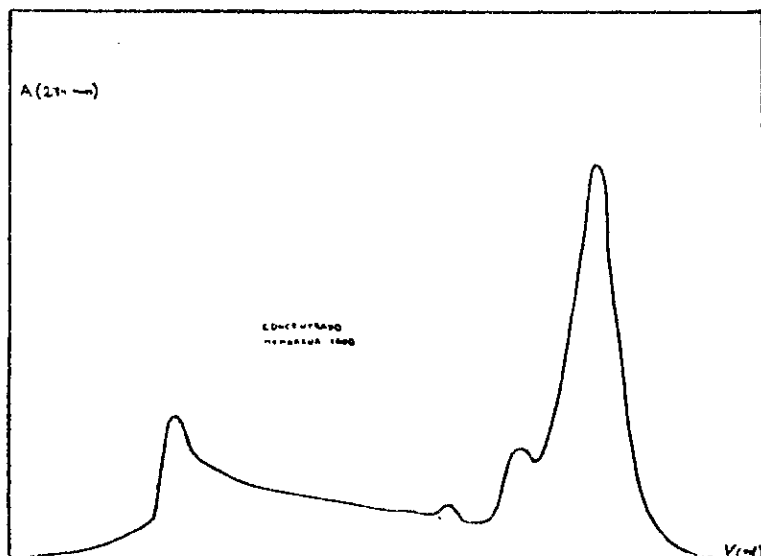


Grafico 3. Distribución de pesos moleculares del concentrado por membrana de pto. de corte 1.000.

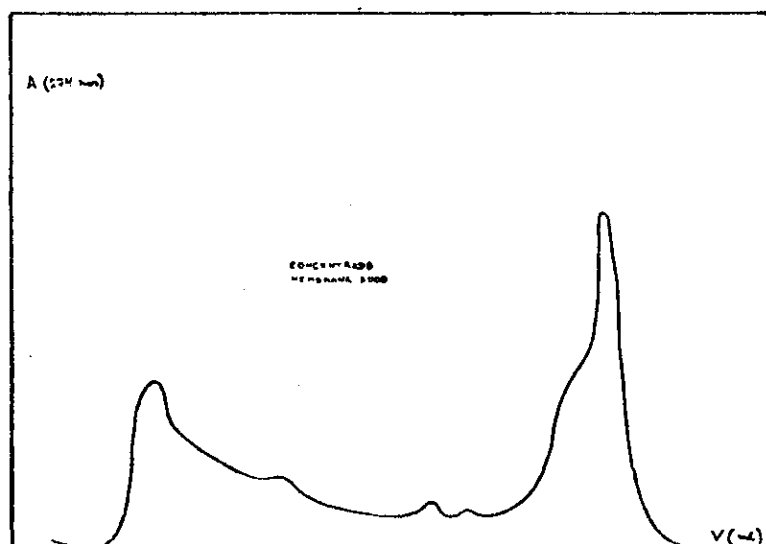


Grafico 4. Distribución de pesos moleculares del concentrado por membrana de pto. de corte 5.000.

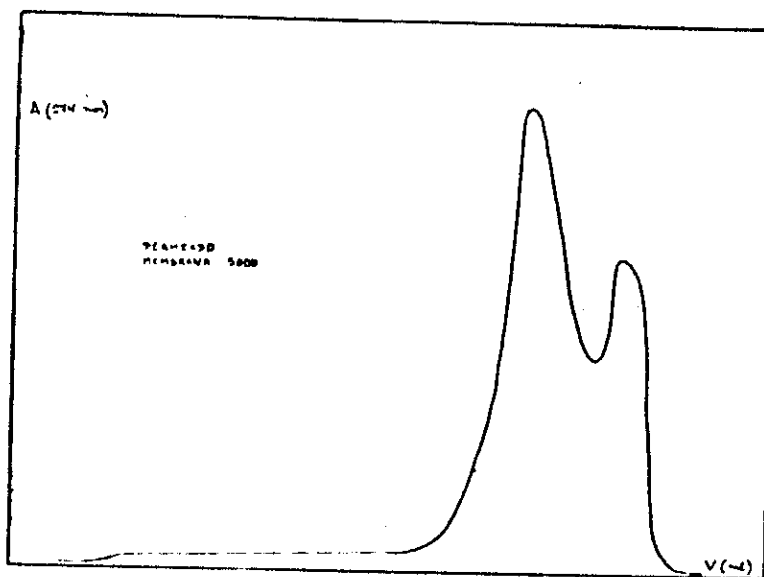


Grafico 5. Distribución de pesos moleculares del permeado por membrana de pto. de corte 5.000.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Estudio de licores residuales de cocciones semiquímicas al sulfito neutro.
E. Chimienti, A. Venica - CICELPA
- (2) Método para la eliminación del ácido ellágico de licores residuales de cocción al sulfito neutro semiquímico.
E. Chimienti, A. Venica - CICELPA.
- (3) Ultrafiltración of Pulp Waste Waters.
Michal Bodzek, Oskar Kominek and Eugenia Kowalska, Cellulose Chem. Technol., 14, 87-95 (1980)