

PULPADO HIDROALCOHÓLICO DE ALTO RENDIMIENTO DE BAGAZO DE CAÑA. II. COCCIONES

María Cristina Area*, Susana Aguilar*, Fernando Felissia* y Carlos Núñez*,

Programa de Investigación de Celulosa y Papel (FCEQYN), Universidad Nacional de Misiones, Argentina;

Luz Amparo Lozano y Jorge Alonso**,**

Centro de Investigación en Celulosa y Papel, Universidad Industrial de Santander

Recibido: 18/febrero/2005

Aprobado: 14/noviembre/2005

El presente trabajo se realizó con el objetivo de obtener pulpas hidroalcohólicas de bagazo de alto rendimiento bajo condiciones moderadas de elaboración, incluyendo la utilización de hidróxido de sodio en bajas cantidades (hasta 3 %). Esto posibilitaría la adaptación de fábricas existentes a la utilización de un proceso de mínimo impacto ambiental. El uso final propuesto para estas pulpas es la fabricación de cartones onda en mezclas con papel reciclado. Se realizaron experiencias en los laboratorios CICELPA, UIS, Colombia y PROCYP, UNAM, Argentina. Las selectividades y la velocidad de la reacción de deslignificación hidroalcohólica de bagazo en el rango de alto rendimiento aumentan con el agregado de álcalis, con el incremento de la temperatura y de la relación etanol-agua. El trabajo se encuadra en un proyecto orientado a lograr una tecnología ambientalmente compatible y económicamente competitiva de producción de cartones para corrugar, aprovechando los beneficios de la integración material y energética de los productos derivados de la caña de azúcar.

Palabras clave: Pulpado organosolv, pulpado con etanol, bagazo de caña de azúcar, cinética.

High yield sugar cane bagasse hydroalcoholic pulping. II. cooking

This work intends to obtain high yield bagasse pulps using moderate pulping conditions, including low sodium hydroxide charges (up to 3%). The adaptation of existing factories to the use of this minimum environmental impact process could be possible. The proposed final use for these pulps is corrugating board, mixed with recycled paper. Experiences were made in CICELPA, UIS, Colombia and PROCYP, UNaM, Argentina laboratories. Selectivity and reaction speeds of bagasse hydroalcoholic delignification in the high yield range increase with alkali charge, temperature and ethanol-water ratio. The global project aim is to manage an environmentally compatible and economically competitive technology of corrugating board production, taking profit of material and energy integration of sugar cane derived products.

Key words: Organosolv pulping, Ethanol pulping, Sugar cane bagasse, kinetics.

*Programa de Investigación de Celulosa y Papel; FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones. Tel/Fax:054-3752-422198; E-mail: procyp@fceqyn.unam.edu.ar

**Centro de Investigación en Celulosa y Papel, Universidad Industrial de Santander. E-mail: cicelpa@uis.edu.co

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha surgido un gran interés en la búsqueda de nuevas alternativas de mejora de los procesos existentes y generación de nuevos métodos de producción de pulpas celulósicas, que impliquen menor costo de producción, mayor rendimiento, igual o superior calidad de pulpa, menor contaminación, posibilidades de recuperación de subproductos (lignina y carbohidratos degradados) y menor capital inicial de inversión.^{2, 3, 4} Por esto es motivo de especial atención el interés internacional en el pulpado organosolv empleando etanol.

El proceso "Alcell", es un proceso discontinuo que utiliza etanol para extraer la lignina a temperaturas de 190 a 200 °C. Esto involucra presiones superiores a 20 kg/cm², por lo cual los digestores deben diseñarse especialmente para resistir esas condiciones extremas.^{5, 9}

Los alcoholes han sido usados como agentes deslignificantes desde hace más de cincuenta años. Su uso, no obstante, estaba restringido a los estudios de disolución, estructura y propiedades de la lignina, pero hoy día, estos agentes se están consolidando como aditivos que mejoran en forma significativa los procesos de obtención de pulpas celulósicas.⁸ La ventaja potencial del uso de etanol para obtener pulpa es su posibilidad de combinación con los procesos alcalinos, ya que se ha descubierto que, la adición de alcoholes y amins durante la producción de pulpas alcalinas, incrementa la selectividad de deslignificación de los procesos tradicionales a la soda y kraft.

El presente trabajo se realizó con el objetivo de obtener pulpas hidroalcohólicas de bagazo de alto rendimiento (aproximadamente 80 %) bajo condiciones moderadas de elaboración (presiones de proceso inferiores a 10 kg/cm²), incluyendo como alternativa la utilización de hidróxido de sodio en bajas cantidades. Esto posibilitaría la adaptación de fábricas existentes a la utilización de dicho proceso, de mínimo impacto ambiental. Se realizaron estudios en los laboratorios CICELPA de Colombia y PROCYP de Argentina.

Esta propuesta contribuiría a la mitigación de la contaminación ambiental en las industrias productoras de papel a partir de bagazo, sin necesidad de emplear grandes inversiones en los sistemas de tratamiento, con una tecnología que emplea un producto químico que puede ser obtenido en instalaciones cercanas a la propia industria papelerera y mediante una tecnología muy conocida en la región iberoamericana.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se verificó que la máxima temperatura permisible de los sistemas en estudio para no exceder los 9 kg/cm² de presión es de 150 °C (correspondientes a 8 kg/cm², aproximadamente). Con esto se podrían utilizar los digestores existentes en las fábricas, con modificaciones menores, siempre que los materiales de construcción soporten el sistema alcohólico, y el medio ácido. No obstante, se realizaron cocciones a 162 °C (Colombia) contemplando la posibilidad de tener un digestor que pueda trabajar a presiones de 11 kg/cm².

Se utilizó bagazo provisto por la Planta Industrial Ledesma S. A. Jujuy, Argentina y por la empresa Propal de Colombia. La caracterización del material se presenta en un trabajo anterior.¹

Argentina

Las experiencias se realizaron en un micro-reactor de 200 mL de capacidad, calentado eléctricamente. La temperatura se midió por medio de una termo-resistencia, y la presión mediante un manómetro de Bourdón. Se realizó un calentamiento muy lento, midiéndose las presiones correspondientes en la curva ascendente y descendente.

Las mezclas con las cuales se realizó el trabajo (en todos los casos se trabajó con etanol azeotrópico) fueron:

- Etanol:agua: 50:50 (% en volumen)
- Etanol:agua: 50:50 (% en volumen) + 3 % de NaOH sobre bagazo seco

El diseño contempló la obtención de pulpas con una mezcla 50:50 etanol:agua a 150 °C en cocciones sin NaOH y con 3 % de NaOH. Se realizaron cinco cocciones (0 % NaOH) con el objetivo de definir el tiempo necesario para obtener un rendimiento del 80 %. Como se encontró que los resultados del pulpado a 30 minutos eran irrelevantes, se decidió eliminar ese punto de las cocciones con 3 % de soda. El tiempo para alcanzar la temperatura máxima fue de 25 min. El pH inicial en las cocciones con 0 % NaOH se ajustó a 7, y con 3 % de NaOH fue de 11,9.

Para cargar los microdigestores se le practicó al material un desfibrado suave, con el objetivo de homogeneizarlo, reduciendo el tamaño de los trozos más grandes. Se cargó la cantidad equivalente a 12 gramos de bagazo seco al aire, compactándolo mecánicamente. Luego de cumplido el período de cocción, se enfrió el digestor bajo chorro de agua. Se escurrió el licor residual y se midió el pH final.

El lavado del bagazo se realizó con etanol azeotrópico durante 2,5 horas en un equipo de extracción Soxhlet. Una vez quitado el alcohol del equipo de extracción, se lavó el material con agua caliente en el mismo equipo, agregando el líquido desde la parte superior.

El rendimiento de las cocciones se obtuvo por dos métodos: por diferencia de peso, secando el material en su totalidad en estufa a 105 °C y por cuantificación de sólidos en los licores residuales y líquidos de lavado, secando la totalidad de los líquidos para obtener el contenido de sólidos extraídos del material. No se encontraron diferencias significativas entre ambos métodos.

El grado de deslignificación se determinó midiendo el contenido de lignina residual en pulpas (método Klason, insoluble y soluble). Se molió todo el material hasta que una fracción mayor al 80 % pasó por un tamiz de 40 mesh, realizando el análisis sobre esa fracción.

Para el análisis de los resultados se utilizaron técnicas estadísticas adecuadas, y un software específico.

Colombia

Para las cocciones, se utilizó un digestor marca MK de 6 litros de capacidad y sistema de recirculación, con controles de temperatura y presión. La cantidad de muestra tratada fue de 460 g (seco 100 %); el volumen del licor de 4,6 litros, y el tiempo de elevación de temperatura de 45 min.

Se realizaron 6 experiencias a 162 °C, utilizando relaciones etanol-agua de 52 y 62 % y una carga alcalina de 2,5 % (sbs). Para un hidromódulo de 1:10, cumplido el tiempo variable a máxima temperatura, se enfrió el digestor externamente con agua fría para evitar evaporación y se sacaron los licores para su evaluación. Se realizaron 2 lavados sucesivos de 15 minutos con mezcla etanol-agua 50:50 y un último lavado con agua por 15 min (todo a temperatura ambiente) y se guardaron los licores para posteriores determinaciones químicas.

Se evaluó el rendimiento sobre una muestra representativa de la pulpa obtenida y se comparó con el rendimiento proveniente de la determinación de los sólidos extraídos en el licor de cocción y líquidos de lavado. Ambos dieron resultados similares. Para la determinación del grado de deslignificación, se desfibró el material y sobre el mismo se determinó lignina Klason insoluble y soluble, por espectro ultravioleta a 210 nm.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

El diseño y la codificación se presentan en la tabla 1.

Los resultados de pH final, rendimiento de las cocciones y lignina Klason de las pulpas se muestran en la tabla 2.

En la primera hora de cocción se neutralizó la totalidad del hidróxido de sodio, posiblemente por reacción con los extractivos saponificables y desacetilación de las hemicelulosas. La evolución de los rendimientos en función del

Tabla 1. Diseño de cocciones y codificación

Argentina						
Temperatura	150 °C					
Relación etanol: H ₂ O	50:50					
tiempo a Tmax (t)	30	60	90	120	150	
Codificación	150-30-50-0	150-60-50-0	150-90-50-0	150-120-50-0	150-150-50-0	
Codificación	-	150-60-50-3	150-90-50-3	150-120-50-3	150-150-50-3	
Colombia						
Temperatura	162 °C					
Relación etanol: H ₂ O	52:48			62:38		
tiempo a Tmax (t)	90	120	150	90	120	150
Codificación	162-90-52-2,5	162-120-52-2,5	162-150-52-2,5	162-90-62-2,5	162-120-62-2,5	162-150-62-2,5

Codificación: Temperatura (°C)- tiempo a T max. (min.)- % etanol (V/V) - % NaOH (sbs)

Tabla 2. Resultados de las cocciones hidroalcohólicas de bagazo

Cocción	pH final	Rendimiento sobre pulpa	Lignina Insoluble**	Lignina Soluble**	Lignina Total ***	Lignina ****	Deslignificación
		(%)	(% sps)	(% sps)	(% sps)	(% sbso)	(%)
150-30-50-0	-	88,14	18,75	1,48	20,23	17,83	19,2
150-60-50-0	-	85,18	17,92	1,48	19,40	16,52	25,1
150-90-50-0	4,9	84,35	18,27	1,45	19,72	16,63	24,6
150-120-50-0	4,9	80,90	17,78	1,34	19,12	15,47	29,9
150-150-50-0	4,9	81,94	17,61	1,28	18,89	15,48	29,8
150-60-50-3	6,5	86,21	17,47	1,37	18,84	16,24	26,4
150-90-50-3	6,5	83,23	17,05	1,26	18,31	15,24	30,9
150-120-50-3	6,3	82,83	15,47	1,25	16,72	13,85	37,2
150-150-50-3*	6,2	80,91	15,11	1,22	16,33	13,21	40,1
150-150-50-2,5	6,2	82,95	16,92	1,28	18,20	15,10	31,6
150-150-0-3	5,6	85,66	21,95	1,29	23,24	19,91	9,8
162-90-52-2,5	6,0	86,05	1,52	16,94	18,46	15,88	35,2
162-120-52-2,5	6,0	82,80	1,48	15,80	17,28	14,31	41,6
162-150-52-2,5	6,0	81,03	1,44	16,87	18,31	14,84	39,4
162-90-62-2,5	6,1	83,56	1,48	15,63	17,11	14,30	41,7
162-120-62-2,5	6,1	81,64	1,56	15,19	16,75	13,67	44,2
162-150-62-2,5	6,0	82,44	1,64	13,39	15,03	12,39	49,4

Codificación: Temperatura (°C)- tiempo a T max. (min.)- % etanol (V/V) - % NaOH (sbs)

* Promedio de dos cocciones (coeficientes de variación de los parámetros medidos, menores al 5 %).

** TAPPI st T222 “Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp”; TAPPI UM250 “Acid-soluble Lignin in Wood and Pulp”

*** Lignina total (insoluble + soluble) calculado sobre pulpa seca (% sps)

**** Cálculo de Lignina x Rendimiento para obtener el valor sobre bagazo inicial seco (% sbso)

tiempo, en cocciones hidroalcohólicas de bagazo, se presenta en la figura 1. Se observa que las curvas no presentan diferencias significativas.

En las curvas de rendimiento en función del tiempo pueden identificarse dos pendientes, una de pérdida rápida de material, y otra mucho más

lenta, podemos observar que la pendiente de la recta a tiempos altos presenta una tendencia levemente descendente, por lo que podría suponerse que a mayor tiempo proseguirá la pérdida de material pero con una lentitud extrema. La evolución de la extracción de lignina en función del tiempo para las condiciones en estudio, se presenta en la figura 2.

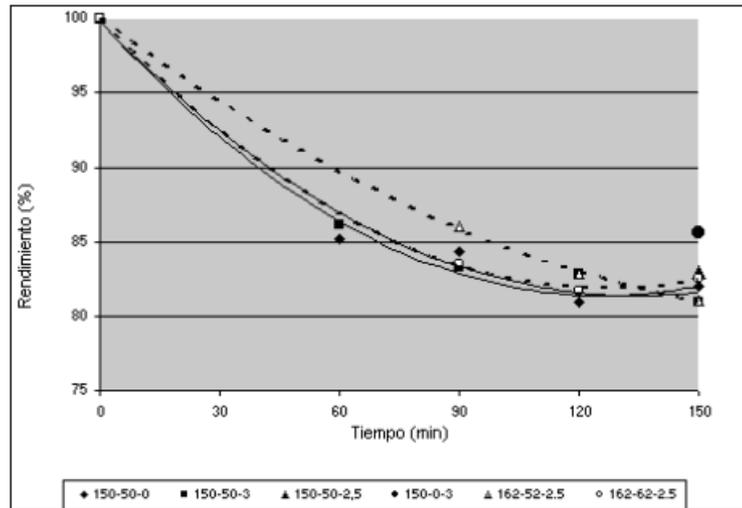


Figura 1. Evolución del rendimiento en función del tiempo.

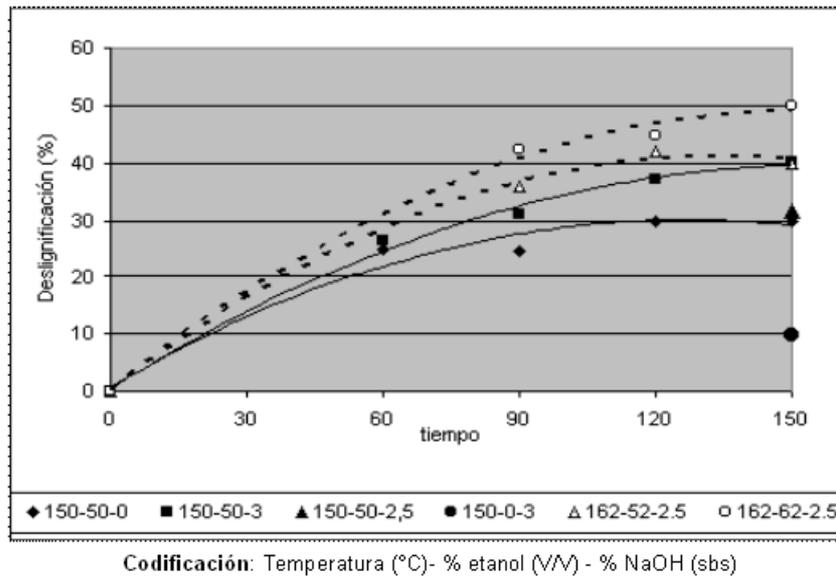


Figura 2. Evolución de la extracción de lignina en función del tiempo.

Según se observa, la cocción realizada sin etanol produce una deslignificación del orden del 10 %, muy inferior a las demás condiciones estudiadas. A 150 °C las curvas de deslignificación para 0 % y 3 % de NaOH son bien diferentes (líneas llenas). En las condiciones planteadas, aproximadamente un 15 % de la lignina puede extraerse en 30 minutos en ambos casos.

Cuando no se agrega soda, en 120 minutos la extracción de lignina es de un 30 %, y a partir de allí es nula. Con 3 % de NaOH en 150 minutos

se extrae aproximadamente un 40 % de la lignina originalmente presente en el bagazo, y aparentemente la remoción continuaría a mayores tiempos. Es evidente que la soda extrajo componentes que permitieron abrir la estructura del complejo lignina-carbohidratos, haciendo más accesible el licor y, como consecuencia, la deslignificación.

Analizando las curvas a 162 °C y una carga alcalina de 2,5 % (líneas punteadas), el aumento de la relación etanol-agua de 52 a 62 % aumenta

los porcentajes de deslignificación, siendo el máximo obtenido a 150 minutos del 50 %.

La selectividad del proceso es una medida importante para verificar el comportamiento del siste-

ma en pulpas semiquímicas.⁶ La determinación de selectividad, calculada en relación con la extracción de lignina y otros materiales (polisacáridos y extractivos), se presenta en la tabla 3 y figura 3.

Tabla 3. Determinación de la selectividad de las cocciones hidroalcohólicas de bagazo

Código	Pérdida material	Extracción lignina	Extracción otros	Selectividad
	(% sbso)*	(% sbso)**	(% sbso)***	
Argentina				
150-60-50-0	12,79	5,54	7,25	0,76
150-90-50-0	13,40	5,43	7,97	0,68
150-120-50-0	16,15	6,59	9,56	0,69
150-150-50-0	17,53	6,58	10,95	0,60
150-60-50-3	13,79	5,82	7,97	0,73
150-90-50-3	16,77	6,82	9,95	0,69
150-120-50-3	17,17	8,21	8,96	0,92
150-150-50-3	19,09	8,85	10,24	0,86
Colombia				
162-90-52-2,5	13,95	8,86	5,09	1,74
162-120-52-2,5	17,20	10,43	6,77	1,54

* 100 % menos el rendimiento.

** Considerando lignina inicial: 22,06 % sbso (Argentina) y 24,50 % sbso (Colombia)

*** Pérdida de material menos lignina extraída

**** Lignina extraída / extracción otros compuestos

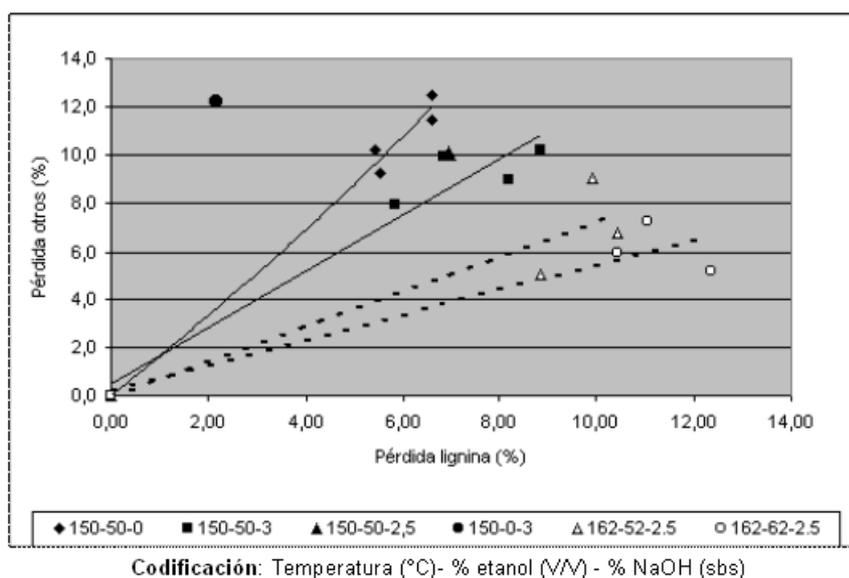


Figura 3. Curva de selectividad de cocciones hidroalcohólicas de bagazo

El análisis de las curvas de selectividad muestra que el proceso sin NaOH es el menos selectivo. Las selectividades, en general,

aumentan con el agregado de álcalis, y con el incremento de la temperatura y de la relación etanol-agua.

Cinética de las reacciones de deslignificación

$$-dL/dt = k'_0 L \tag{2}$$

Se ensayó una cinética de primer orden con respecto a la lignina residual, y se calcularon las constantes de velocidad de reacción para las distintas condiciones de cocción.

Integrando la ecuación (2) se obtiene la ecuación siguiente:

$$\ln L = -k'_0 t + \ln L_0 \tag{3}$$

Se asume que la velocidad de deslignificación es proporcional al producto de la lignina no removida y a la concentración de reactivos químicos en el licor para una temperatura dada, entonces, la velocidad de reacción se puede representar con la ecuación siguiente:

Donde L_0 es el contenido inicial de lignina en el bagazo. De acuerdo a esta ecuación, graficando el logaritmo natural de la lignina remanente en la pulpa en función del tiempo de cocción, se obtendría una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad de deslignificación, válida para las condiciones de cocción aplicadas.

$$-dL/dt = k_0 [OH^-] [Etanol] L \tag{1}$$

La figura 4 muestra el ln de la lignina residual en función del tiempo.

Donde:

- dL/dt = velocidad de deslignificación
- k_0 = constante de la velocidad de deslignificación
- [OH⁻] = concentración de NaOH en el licor
- [Etanol] = concentración de etanol en el licor
- L = contenido de lignina de la pulpa (% sbso)

Se observa que para cada condición estudiada la pendiente es única, denotando que el proceso se encuentra en el rango quimi-mecánico (rendimientos del 80 %). Esto es diferente en los procesos químicos, donde se diferencian dos pendientes, correspondientes a la fase bulk y final.

Para condiciones constantes de pulpado, temperatura y composición del licor, la ecuación (1) toma la forma:

Las constantes de velocidad de reacción se presentan en la tabla 4.

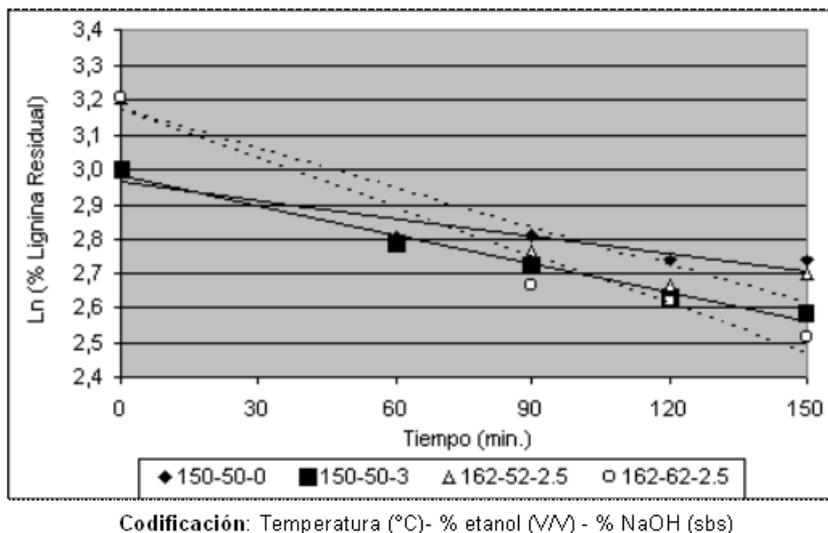


Figura 4. Logaritmo de lignina residual en función del tiempo

Tabla 4. Constantes de velocidad de reacción de deslignificación hidroalcohólica de bagazo

Condición	k_0' (min ⁻¹)	R ²
150-50-0	0,17x10 ⁻²	0,87
150-50-3	0,29x10 ⁻²	0,99
162-52-2,5	0,37x10 ⁻²	0,91
162-62-2,5	0,47x10 ⁻²	0,96
175-50-0 (10)	0,41x10 ⁻²	0,99

k_0' : constante de velocidad de deslignificación

Se observa que además de aumentar con la temperatura, la velocidad de la reacción de la deslignificación hidroalcohólica de bagazo (en este rango) aumenta con las cargas de etanol y de soda.

A los 150 °C, con el agregado de 3 % de NaOH al licor de cocción, la velocidad de reacción aumenta un 65 %. A los 162 °C y 2,5 % de NaOH, se obtiene un valor de velocidad de reacción 10 % inferior que a 175 °C sin el agregado de NaOH. Además, a los 162 °C e igual carga alcalina, aumentando la relación etanol-agua a 62 %, la velocidad de reacción se incrementa en un 21 %.

CONCLUSIONES

- Las selectividades y la velocidad de la reacción de la deslignificación hidroalcohólica de bagazo de alto rendimiento aumentan con el agregado de álcalis, con el aumento de la temperatura y de la relación etanol-agua.
- En las condiciones de estudio se alcanzan rendimientos del 81 % entre 120 y 150 minutos.
- Se logra una deslignificación del 30 % a 150 °C y 120 minutos en un sistema etanol-agua sin soda. La incorporación de un 3 % de álcalis incrementa este valor al 40 %.
- A 162 °C y una carga alcalina de 2,5 %, el aumento de la relación etanol-agua de 52 a 62 % aumenta los porcentajes de deslignificación.
- En esas condiciones, la velocidad de reacción se incrementa en un 21 %.
- La máxima extracción de lignina (50 % de la inicial), se produjo en las condiciones: 162 °C, 2,5 % de NaOH, relación etanol-agua de 62 % y 150 minutos.
- A 150 °C, con el agregado de 3 % de NaOH al licor de cocción, la velocidad de reacción aumenta un 65 %.

BIBLIOGRAFÍA

- Area, M.C.; S. Aguilar; F. Felissia; C. Nuñez; L. A. Lozano y J. Alonso: "Pulpado hidroalcohólico de alto rendimiento de bagazo de caña. I. Materia prima" Enviado para publicar a la revista *Centro Azúcar*, Cuba, 2005.
- Green, J. and Sanyer, N.: "Alkaline pulping in aqueous alcohol and amines", *Tappi Journal*, 65(5): 133, 1982.
- Kleinert, T. N.: "Organosolv pulping and recovery process", U.S. Pat. 3.585, 104, 1971.
- _____ : "Organosolv pulping with aqueous alcohol", *Tappi Journal*, 57 (8): 99-102, 1974.
- Kendall, P. and J. Lora: "The alcell process. A proven alternative to kraft pulping", *Tappi Journal*, 74(3): 113-117, 1991.
- Núñez, C. E. y J. Ferreyra: Pulpado Hidroalcohólico de Bagazo: Cinética, Desligni-

- ficación y Retención de Polisacáridos”, Proceedings del 27° Congreso Técnico sobre Celulosa y Papel, ATIPCA, pp. 189-204, Buenos Aires, 1991.
7. Sjöstrom, Eero: *Wood Chemistry- Fundamentals and Applications*, 2° Ed., Academic Press, Ch.7, pp.114-164, 1993.
 8. Vargas, J. A.: “Evaluación de las propiedades físicas de celulosa de eucalipto obtenida con el proceso kraft-etanol”, 21 Congreso Anual de Celulosa y Papel de ABCP, Sao Paulo, Brasil, 21-25 noviembre, 1988.
 9. Yonghao, N. and A. R. P. Van Heiningen: “Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water”, *Tappi Journal*, 79(3): 239-243, 1996.