

Pulpa semiquímica al sulfito neutro (NS) a partir de *E. globulus*.

¹Miguel Angel Pereira Soto, ²Rudolf Patt y ³Othar Kordsachia.

¹Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de ingeniería Química, Universidad de Concepción, Casilla 160C, correo 3 Concepción.

²Institute for Wood Chemistry, department of biology, University of Hamburg.

³Federal Research Institute. Department for Wood Technology, Hamburg Germany.

Palabras Claves: Pulpaje semiquímico (NSSC), Eucalipto globulus, alto rendimiento.

Resumen

El presente trabajo tuvo como principal objetivo obtener pulpa de alto rendimiento y de grado papelerero mediante un proceso semiquímico utilizando sulfito de sodio (Na_2SO_3) como agente deslignificante. Se obtuvieron pulpas con rendimientos variables entre 70 y 90 % y se verificó que las propiedades físico-mecánicas de las pulpas aumentan considerablemente a medida que el rendimiento baja. Al mismo tiempo, el consumo energético de desfibración, así como también el de refinación disminuyeron notablemente. Las pulpas resultaron fácilmente refinables y no fue necesario alcanzar altos grados de refinación para obtener propiedades físico-mecánicas comparables con una pulpa química. El buen desarrollo de propiedades físico-mecánicas se debe, probablemente, a la alta proporción de hemicelulosas que presenta la pulpa y a la selectividad del proceso para remover lignina desde la lámina media, lo que favorece la obtención de fibras íntegras y con un menor esfuerzo mecánico de desfibración.

Introducción

El uso de pulpas semiquímicas de alta calidad en papeles para embalaje y empaque, papeles absorbentes e higiénicos y, principalmente en papeles para impresión y escritura (Area, M. y col., 2001; Xu, E., 2009), sumado a la flexibilidad para operar a pequeñas escalas ha devuelto el interés en estos procesos para la obtención de pulpa papelerera. La utilización de maderas latifoliadas (como los eucaliptos), debido fundamentalmente a su bajo contenido de lignina, ha sido una de las variantes más estudiadas durante el último tiempo (Xu, E., 2009). Sin embargo, el uso de maderas duras presenta algunas desventajas, como por ejemplo; el alto deterioro de las fibras durante la etapa mecánica del proceso. Lo que obliga a optimizar la etapa química del proceso, de manera de promover una etapa mecánica

menos intensiva, que permita la obtención de fibras más integra y con un menor consumo energético (Ingruber O. 1985; Area, M. y col. 2004; Xu, E. 2009).

Tradicionalmente, el pulpaje Semicuímico al sulfito neutro (NSSC), ocupa entre sus reactivos una fuente alcalina (Na_2CO_3 o NaOH) que actúa como tampón para procurar que el pH final de la solución de cocción no descienda a valores inferiores a 7,0. Dado el alto contenido de grupos acetilos de las xilanas en las maderas de latifoliadas, el control del pH es particularmente importante (Evtuguin, D et al, 2007; Zanutti, M y col., 1998; 2005).

Area y col. (Area, M y col., 2002), determinaron que la utilización de Ca_2CO_3 durante el pulpado NSSC de eucaliptos tiene un pequeño efecto positivo sobre las propiedades fisicomecánicas de la pulpa y un efecto negativo sobre la blancura final de la misma. Al contrario, concluyen en su trabajo que el aumento en la fracción de la Na_2SO_3 de sodio posee un efecto positivo sobre ambas propiedades. El Na_2SO_3 es un álcali débil que en solución presenta un pH de 9,7 y, dado sus características, puede ser usado como agente regulador de pH.

Este trabajo se centró en la premisa de que tanto el proceso NSSC, como las propiedades de la pulpa resultante, pueden ser mejorado al prescindir de la utilización de Ca_2CO_3 y, en su lugar, puede aumentarse el empleo de Na_2SO_3 . Por otra parte, al operar en condiciones más neutrales y ligeramente ácidas, las reacciones de sulfonación deberían verse favorecidas. En una primera etapa se estableció una relación entre la carga de reactivos y el desempeño pulpable en términos de rendimiento, consumo de reactivos y grado de sulfonación de la pulpa y, en una segunda, se estudio el efecto del rendimiento pulpable y la carga de reactivos sobre las propiedades fisicomecánicas de la pulpa y su blanqueabilidad. Como materia prima se eligió E. globulus, por su bajo contenido de lignina y su amplia disponibilidad en Chile.

Materiales y Métodos.

La etapa Química del proceso se realizó en un digestor de laboratorio del tipo MK-System de 7L. Las cocciones se realizaron con 1 kg de madera base seca, razón licor/madera (L/M) igual a 4, temperatura máxima de cocción de 170°C y tiempo de calentamiento de 90 min. La carga de Na_2SO_3 varió entre 5,9% y 35,4%. Antes de la cocción las astillas fueron tratadas con vapor a 1 bar durante 30 minutos.

La etapa mecánica del proceso se realizó en un refinador de 12" de diámetro de la firma Sprout-Bauer. La desfibración se realizó haciendo pasar 3 veces el material a través del refinador de manera secuencial, con abertura entre platos de 2,0, 0,75 y 0,25 mm respectivamente. La consistencia de desfibración varió desde 4% en la primera pasada hasta 2% en la última. El Blanqueo de la pulpa se realizó en una secuencia QPFAS. La etapa de quelación (Q) se realizó con un carga de 0,1% de DTPA a 60°C y 60 minutos. La etapa de peróxido (P), se llevó a cabo variando la carga de reactivo, tiempo y temperatura de reacción. La etapa final reductora se realizó con una carga de 0,5% de ácido formamidinsulfínico (FAS).

RESULTADOS

Rendimiento y blanqueabilidad

El efecto combinado entre el tiempo de reacción a 170°C y la carga de Na_2SO_3 puede verse en la figura N°1. Llama la atención que el rendimiento pulpable aumentó con el aumento de la carga de reactivos. Teóricamente una mayor carga de reactivos significa condiciones de pulpaje más extremas, lo que produciría una deslignificación más intensa y pérdida en el rendimiento. La extraña correlación entre el rendimiento y la carga de reactivos, en este caso, se explica por la drástica caída del pH de la solución durante la cocción. La solución de sulfito de sodio tiene un pH inicial cercano a 9,7, el cual desciende al entrar en contacto con la madera debido, principalmente, a las reacciones de deacetilación de xilanas y la neutralización de ácidos orgánicos presentes en la madera. La pérdida de grupos acetilos en madera de latifoliadas es de gran importancia, y puede llegar a significar hasta un 5% de pérdida en el rendimiento. La caída del pH debido a una insuficiente carga de sulfito (u otro agente buffer) genera condiciones apropiadas para que se inicien reacciones de hidrólisis de carbohidratos, lo cual genera una pérdida adicional de rendimiento, dañando de paso la selectividad del proceso. Rydholm (1965) señala que una caída en el valor del pH bajo 6 provoca una aceleración de éste proceso de hidrólisis, el cual se ve catalizado a altas temperaturas. Se estimó que para obtener un pH final sobre 6 es necesario una carga mínima de Na_2SO_3 de 16,5% base madera seca (bms), valor que coincide con el aumento en la velocidad de pérdida de rendimiento (ver fig 6. curva de 60 min).

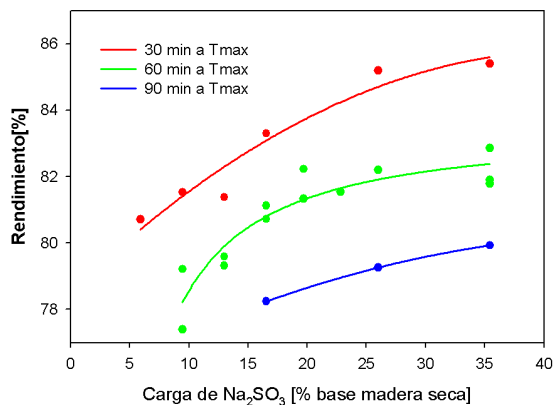


Fig. 1. Rendimiento Pulpable v/s carga de sulfito de sodio. Tiempo de calentamiento 90 min. Temperatura Máxima (Tmax) 170°C.

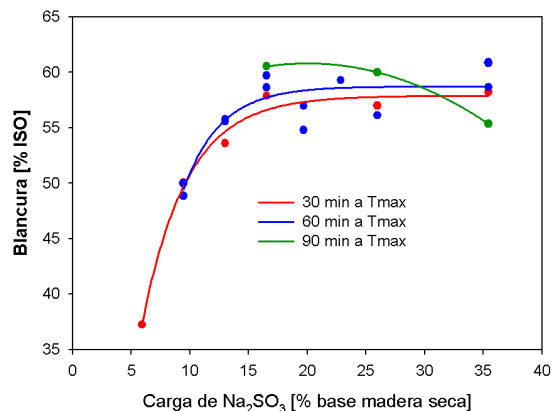


Fig. 2. Blancura v/s carga de sulfito de sodio. Tiempo de calentamiento 90 min. Temperatura Máxima (Tmax) 170°C.

Otro efecto negativo que evidenció la disminución de la carga de Na₂SO₃ es la blancura de la pulpa post refinado (ver figura 2). Ésta disminuye drásticamente si la carga de Na₂SO₃ baja de 15% (bms). Estos experimentos confirman los obtenidos por Area y col. (REF) donde indican que el Na₂SO₃ tiene un efecto positivo sobre la blancura de la pulpa, no así el Ca₂CO₃. Se observa en la fig 2, que un aumento en la carga de sulfito más allá de 20%, no aporta mayor aumento en la blancura. La blancura de la pulpa después de la etapa química es, para la obtención de pulpa semiquímica blanqueada, determinante.

Grado de sulfonación y consumo de reactivos

Dado la mayor complejidad en la recuperación de reactivos de los procesos al sulfito, la optimización de la carga de reactivo en el pulpado NCCS se torna un factor crítico. La figura N°3 muestra en función del rendimiento el consumo de reactivos. Se puede destacar que a mayor carga de reactivo, mayor es el consumo específico de sulfito. Esto se explica, en parte, al mayor grado de sulfonación de la pulpa (fig N°4). Importante es destacar que para rendimientos superiores a 84% (tiempos cortos de reacción) el consumo de sulfito es, en el rango de carga entre 16,5 y 35,5%, similar, lo que indicaría que la velocidad de reacción del sulfito con la madera es, en el inicio del proceso, poco dependiente de la concentración y se puede inferir que, a medida que el rendimiento baja (sobre los 30 min de cocción), la velocidad de reacción es más dependiente de la concentración.

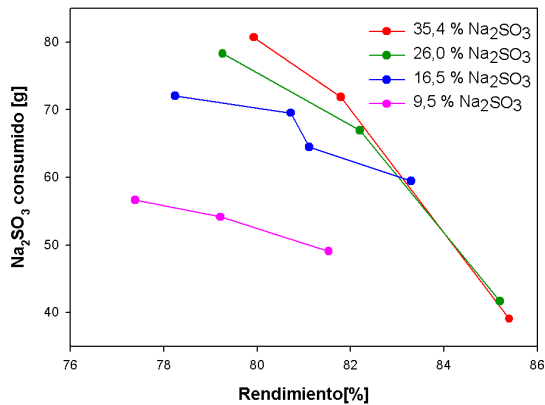


Fig. 3. Sulfito consumido en función del rendimiento pulpable. Tiempo de calentamiento 90 min. Temperatura Máxima (Tmax) 170°C.

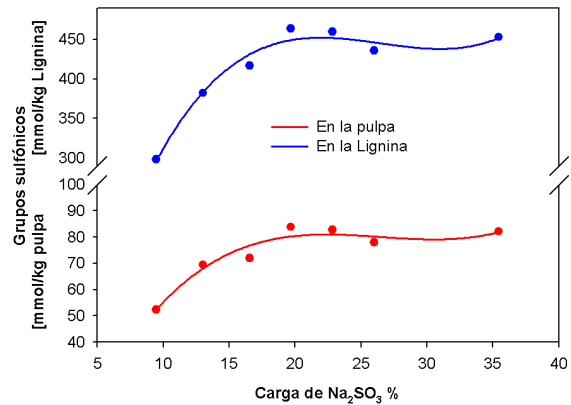


Fig. 4. Grado de sulfonación de la pulpa. v/s carga de sulfito de sodio. Tiempo de calentamiento 90 min. Tiempo a Tmax 60 min. Temperatura Máxima (Tmax) 170°C.

El grado de sulfonación de la pulpa (Fig N° 4) se relaciona a menudo con las propiedades fisicomecánicas de ésta y con la facilidad para la desfibración de las astillas (Heitner y Hattula, 1988). Aquí se observa, que un aumento en la carga de sulfito, más allá de 20% bms no tiene mayor efecto sobre el grado de sulfonación. Al realizar un balance de materia para el Na₂SO₃ se obtiene que, a un determinado rendimiento (ej. 82%), el Na₂SO₃ consumido (ej. 65g) es mucho mayor que el reflejado en la pulpa como grado de sulfonación (12,5g). La explicación de dicho fenómeno encuentra dos posibilidades no excluyentes; El grado de sulfonación de la lignina disuelta es al menos 4 veces mayor que el de la lignina remanente y/o el consumo de sulfito, mediante reacciones secundarias, como por ejemplo oxidación de grupos terminales de carbohidratos, es muy alta (Sixta, 2006; Rydholm, 1965).

Consumo de energía y propiedades fisicomecánicas.

El consumo de energía, así como el rendimiento del proceso, se encuentran directamente relacionados con las propiedades fisicomecánicas de las pulpas semiquímicas. En los procesos al sulfito juega también un rol importante el grado de sulfonación. En la figura 5 se observa el grado de refino alcanzado para pulpas de igual rendimiento, pero obtenidas con cargas de reactivo variable. Se concluye que las pulpas producidas con mayor carga de sulfito son más fácilmente refinables, puesto que requieren de un menor tiempo de refino (menor energía) para alcanzar un determinado grado de refinación. Esto debido al mayor grado de sulfonación

(Heitner y Hattula, 1988) y la mejoría de selectividad del proceso con mayores dosificaciones de sulfito (Pereira, M., 2008).

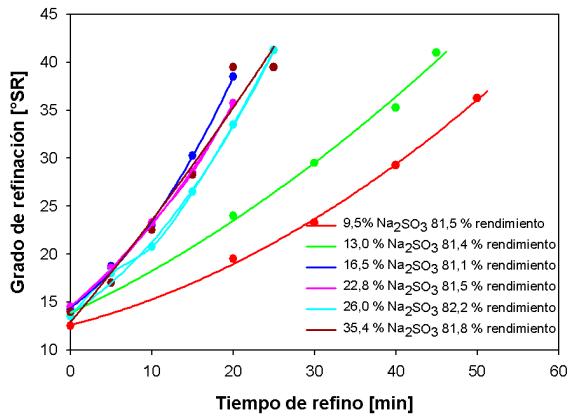


Fig. 5. Grado de refinación v/s tiempo de refinación. Rendimiento 81%. Diferentes cargas de sulfito.

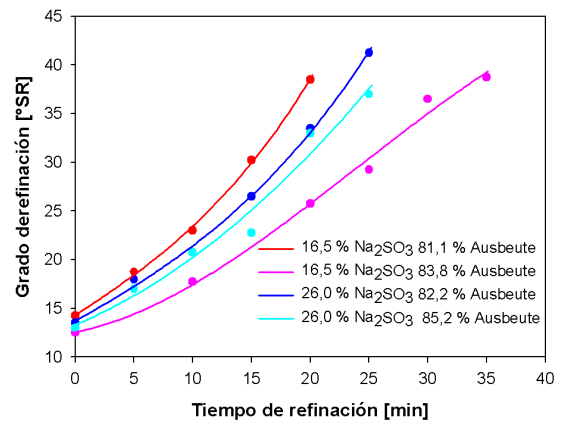
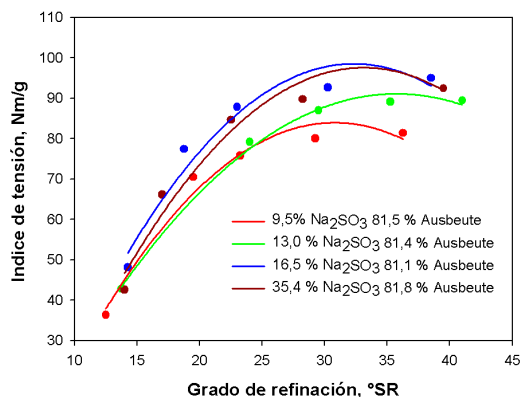


Fig. 6. Grado de refinación v/s tiempo de refinación. Rendimiento. Diferentes cargas de sulfito y rendimiento. Tiempo de cocción variable 30 y 60 min

En la figura 6 se muestra la dependencia entre el grado de refinación y el tiempo de refinado para pulpas con diferente rendimiento (alcanzado con diferentes tiempos de cocción), pero obtenidas con la misma carga de reactivo. Es claro ver que, para alcanzar un mismo grado de refinación, independiente de la carga de reactivo, las pulpas de mayor rendimiento, debido a su menor grado de deslignificación, requieren un tiempo de refino más largo que aquellas de menor rendimiento. Esta diferencia, en todo caso, se ve disminuida cuando la carga inicial de sulfito aumenta (carga 26% bms). Existen aquí dos posibles explicaciones; a mayor carga de sulfito



de la carga de Na₂SO₃ y la energía refinación sobre el índice de las pulpas puede ser observado en

la selectividad del procesos aumenta, por tanto, el aumento de rendimiento se debe a una mayor fracción de hemicelulosas y, por otra parte, la pasta con mayor carga de sulfito alcanza un mayor grado de sulfonación, lo que le confiere mayor hidrofiliidad. Ambos efectos favorecen al refinado de la pasta.

Fig. 7. Índice de tensión v/s grado de refinación. Rendimiento 81%. Diferentes cargas de sulfito.

El efecto de tensión de la figura

Nº 7. El rendimiento pulpable es para todas las muestra cercano a 81%. Es importante notar que la mayoría de las pulpas, incluso aquellas de menor carga, presenta valores en su índice de tensión superiores a aquellas observadas en otros estudios (Area, et al. 2004) (comparadas al mismo nivel de rendimiento). Se observa además, que el índice de tensión aumenta significativamente cuando la carga de sulfito de sodio aplicada en el pulpaje es superior a 13,0%. Es importante notar también que el desarrollo de las propiedades físico-mecánicas de las pulpas con altas cargas de sulfito se logra con una menor energía consumida (menos tiempo de refinado, fig N°6) y, a diferencia de lo normalmente visto para pulpa de alto rendimiento, los valores máximos de éstas son alcanzados a bajo grado de refinación (cerca de 30°SR, en vez de 45 o más °SR).

Blanqueo de las pulpas.

Para ver el efecto de la carga de peróxido sobre el blanqueo de la pulpa se escogió una pulpa con 82% de rendimiento una blancura inicial de 61,5%. La blancura de la pulpa después del tratamiento con DTPA aumentó a 65,1% ISO. Esto debido a la remoción de metales que en combinación con estructuras cromofóricas intensifican el color.

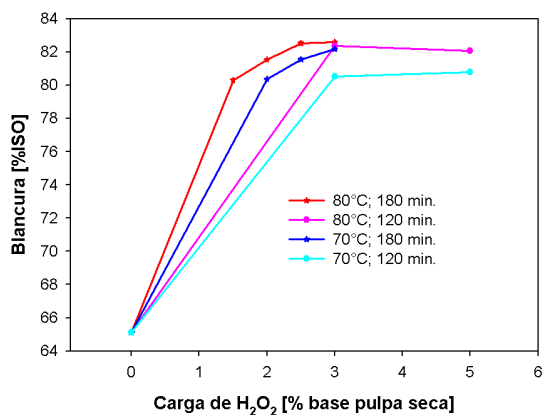


Fig. 8. Blancura v/s Carga de peróxido de hidrogeno. Pula 82% Rendimiento. Quelación 01,% DTPA.

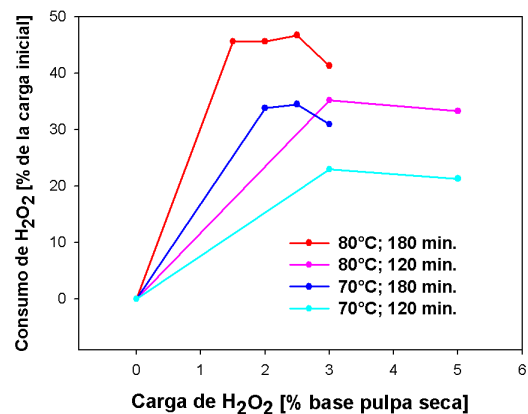


Fig. 9. Consumo de peróxido de hidrogeno durante el blanqueo de pulpa semiquímica.

En la Fig. 8 se observa el efecto de la carga de H₂O₂, temperatura y el tiempo sobre la blancura de la pulpa obtenida. Se destaca que, con cargas de H₂O₂ inferiores a 3% bps, se alcanzaron fácilmente valores en blancura superiores a 80%. La mayor facilidad de blanqueamiento de la pulpa semiquímica de *E. globulus*, con respecto a

otras especies de eucaliptos, ha sido anteriormente observada por Area y col. (Area y col. 2004; 2002). Sin embargo en estos estudios tanto la carga como el consumo de reactivos fue significativamente mayor. El aumento de la temperatura y el tiempo, en el rango estudiado, tienen un efecto positivo sobre la blancura. Los mejores resultados se obtienen a 80°C y 180 min de reacción. Otro aspecto importante de destacar es el bajo consumo de peróxido, el cual se sitúa en todos los casos por debajo del 50% (fig 9).

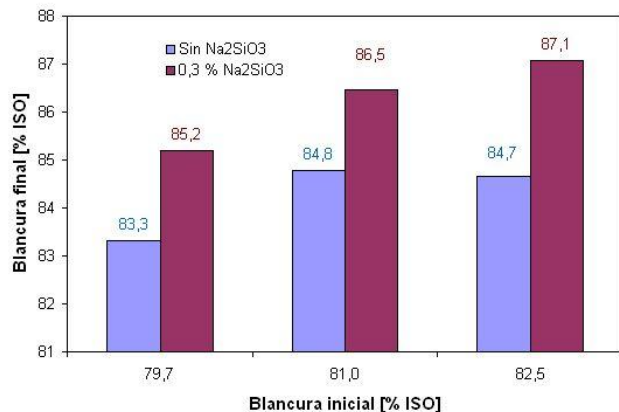


Fig. N° 10. Etapa reductora con FAS de pulpa quimicomecánica preblanqueada con H₂O₂. Carga FAS: 0,5% bps; T: 99°C; pH:10,5.

Las pulpas blanqueadas con H₂O₂ fueron finalmente sometidas a un blanqueo reductor con FAS. Los resultados se observan en la Fig. 10. El aumento de blancura, dependiendo de la blancura obtenida en la etapa de peróxido, oscila entre los 5 y 6 puntos para los casos usando Na₂SiO₃, lo cual

es significativo dado el alto grado de blancura que la pulpa presentaba. Esta facilidad del blanqueo es atribuida en

parte a la menor concentración de lignina residual en la superficie de las fibras (Pereira, 2008) y, a la alta blancura inicial de las pulpas obtenidas mediante el pulpaje.

Conclusiones

El reemplazo de Ca₂CO₃ como fuente alcalina tradicional por una mayor carga de sulfito de sodio tuvo un positivo impacto sobre la demanda de energía de refinación, desarrollo de propiedades fisicomecánicas y blanqueabilidad de la pulpa semiquímica al sulfito neutro.

Se estimó que para mantener el pH de cocción en niveles adecuados (sobre 6,0) en la cocción, es necesario adicionar una carga mínima de 16% (bms) de Na₂SO₃.

La carga mínima para no producir efectos negativos sobre la blancura de la pulpa es de 13% bms.

Es posible obtener pulpas con rendimiento superior a 80%, blancura final sobre 80% ISO e índice de tensión sobre 90Nm/g para pulpas con un grado de refinación no mayor a 30°SR. Lo que significa un gran ahorro energético.

Tanto la carga como el consumo de peróxido de hidrógeno en el blanqueo son muy bajo, 3% bps y menor al 50% respectivamente.

Bibliografía

- Area, M.C., Felissia F., Venica A., Valade J.; 2001. NSSC process optimization: Pulping, pulps and spent liquors. Tappi Journal. 84(4), 65.
- Area, M., Felissia, F., J., C., Nuñez, C. y Venica A. V.; 2004; Estudio comparativo de especies de eucalyptus y su respuesta al pulpado NSSC; in: III congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel. Cordoba, España.
- Area, M., Felissia, F., J., C., Clermont, J. E. und Venica A.; 2002; Optimización de la carga de Na₂SO₃ y Na₂CO₃ en el proceso NSSC de Eucalyptus Viminalis; in: II congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel. Campinas, Brasil.
- Evtuguin, D. and Neto, P.; 2007. Recent advances in eucalyptus wood chemistry: Structural features through the prism of technological response. In: 3th International Colloquium on eucalyptus pulp. Belo Horizonte, Brasil.
- Börås, L. und Gatenholm, P.; 1999; Surface Properties of Mechanical Pulps Prepared under Various Sulfonation Conditions and Preheating Time; Holzforschung; 53(4): 429–434.
- Heitner, C. und Hattula, T.; 1988; Ultra High yield Pulping VI. The Effect of Sulfonation On The Development Of Fiber Properties; J. Pulp Pap. Sci.; 14(1): J6–J11.
- Ingruber, O. V. 1985. Pulp and Paper Manufacture: Vol. 4: Sulfite science and technology. The Joint Texbook Committee of the Paper Industry (TAPPI/CPPIA). cap. VIII.
- Pereira, M. 2009. Herstellung von Halb- und Vollzellstoffen aus *Eucalyptus globulus* Labill. Und *Eucalyptus nitens* Meiden aus Chile mit alkalischen Sulfitlösungen. Dissertation, Universidad de Hamburgo, Alemania.
- Xu, E. 2009. Chemical Mechanical Pulping Of Eucalyptus - Latest Development & Comparison. In: 4th International colloquium on Eucalyptus pulp. Concepción, Chile.
- Zanuttini, M., Citroni, M., Martinez, M. J. und Marzocchi, V.; 1998; Chemimechanical pulping of poplar wood. Alkaline wood pretreatment at low temperature; Holzforschung; 52(4): 405–409.

- Zanuttini, M., Marzocchi, V., Mocchiutti, P. und Inalbon, M.;2005; Deacetylation consequences in pulping processes; Holz als Roh- und Werkstoff; 63(2): 149–153.