

## **OBTENCIÓN DE PASTAS CELULÓSICAS DE SARMIENTOS DE VID**

Proyecto desarrollado en el IVICAM y en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Córdoba.

Duración 2002-2005

Tesis Doctoral de Victoria Angulo Sánchez  
Córdoba, septiembre de 2005.  
Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias  
Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.

Directores: Esteban García Romero y Luís Jiménez Alcaide

De manera general, la fabricación de papel implica la obtención de pasta celulósica y la 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.

En la obtención de pastas celulósicas se pueden considerar dos procesos: el primero de cocción o pasteado de las materias primas para conseguir una pasta celulósica cruda, y el segundo, de blanqueo de la pasta anterior para obtener el adecuado grado de blancura. En el primer proceso se producen grandes cantidades de lejías de cocción de alto poder contaminante, principalmente si se utilizan reactivos que contienen azufre, como ocurre cuando se emplean los procesos al sulfito y kraft; y en el segundo proceso, las lejías residuales de blanqueo también son muy contaminantes, sobre todo si se utilizan agentes de blanqueo con cloro.

En cuanto al proceso de pasteado, desde hace tiempo se conoce la posibilidad de conseguir pastas celulósicas mediante la utilización de disolventes orgánicos libres de azufre (procesos organosolv), pero hasta hace poco no se han puesto a punto, en plantas piloto, estos procesos; esta nueva situación se debe a la escasez de alternativas a los procesos convencionales y a las nuevas realidades económicas y, principalmente, medioambientales.

Los procesos organosolv se han aplicado, con distinto éxito, a todo tipo de maderas, y más puntualmente a vegetales no madereros. El principal inconveniente de estos procesos es que la mayor parte de ellos han de operar a elevadas presiones, con los problemas que ello conlleva referentes a los materiales de construcción de los equipos y a los costes de operación elevados.

En el blanqueo de las pastas se están implantando, desde hace no mucho tiempo, procesos constituidos por secuencias de blanqueo libres de cloro elemental (ECF) y totalmente libres de cloro (TCF), utilizando etapas en las que se emplean oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno, principalmente (5-8). Los estudios de este tipo de blanqueos todavía no están completados, principalmente en el caso de pastas distintas a

las de maderas clásicas (coníferas y frondosas), como pueden ser los vegetales no madereros y los residuos agrícolas, como es el caso de los sarmientos de la vid.

Por otra parte, una etapa de previa con enzimas facilita la eliminación de la lignina en las etapas posteriores de blanqueo con reactivos químicos o elimina lignina por sí misma, según se utilicen enzimas hemicelulasas o ligninasas.

Aproximadamente, un 92-95% 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 de las “no madereras”. 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, muy abundantes en España y particularmente en Andalucía y Castilla-La Mancha. Cabe señalar aquí que, sólo en Castilla-La Mancha, la cantidad de uno de los residuos agrícolas más importantes, los sarmientos de vid, asciende a un millón de toneladas/año, cuya transformación en pasta, con un rendimiento del 50%, equivaldría a un 30% de las pastas producidas en España.

Por otra parte, la capacidad de producción actual de pastas no cubre las necesidades del consumo, que están creciendo mucho en países en vías de desarrollo, y aún en países desarrollados (2-3% anual en USA), por lo que se han de construir nuevas plantas, pero utilizando procesos que impliquen inversiones pequeñas, bajos costes de producción, alta calidad de productos y conservación adecuada del medio ambiente, así como un buen aprovechamiento de las materias primas (operando de forma que se obtengan altos rendimientos) y recurriendo a materias primas alternativas; todo ello se consigue con la aplicación de procesos de pasteado que utilizan disolventes orgánicos en la cocción de materias primas no madereras como los sarmientos de vid, muy abundante en numerosas regiones españolas, y procesos de blanqueo de las pastas resultantes que emplean agentes blanqueantes que no contengan cloro.

En esta Memoria se presentan los resultados de los estudios correspondientes a la obtención de pastas de sarmientos de la vid utilizando etilenglicol u etanolamina (disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición), así como al proceso más antiguo de pasteado, como es el que utiliza sosa cáustica, que ha recobrado interés por poder aplicarse en pequeñas plantas industriales y no hacer partícipe a los compuestos de azufre. Por otra parte, también se presenta el estudio del blanqueo de pasta a la sosa de sarmientos de vid, utilizando una enzima xilanasas y peróxido de hidrógeno.

## **CONCLUSIONES.**

### **Caracterización de la madera de sarmiento.**

Los resultados obtenidos en la caracterización de diferentes variedades de sarmientos de vid (Airén, Cabernet Sauvignon, Cencibel y Macabeo) producidos en dos sistemas de cultivo (vaso y espaldera), indican que pueden observarse algunas pequeñas diferencias entre las parejas variedad-sistema de cultivo, aunque éstas son pequeñas y, en general, se pueden concluir que la composición de los sarmientos de vid es bastante homogénea

tanto desde el punto de vista de las diferentes variedades como de los sistemas de cultivo estudiados.

Los sarmientos de vid tienen un contenido de holocelulosa (67,14%) similar al del pino y superior al de las podas de olivo, pero inferior a los de eucalipto y diversos materiales alternativos (paja de trigo, tallos de girasol, tallos de alfonso de ligia, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar, esparto, fibra de lino y carrizo). El contenido de  $\alpha$ -celulosa (41,14%) es menor que los del resto de las materias primas consideradas.

El contenido de lignina de los sarmientos de vid (20,27%) es del orden de los encontrados para otras materias primas consideradas, mayor que los de los tallos de girasol y la fibra de lino e inferior a los de paja de arroz y el pino.

Las solubilidades en agua fría y caliente y en sosa al 1% y el contenido de extraíbles con etanol-benceno (12,83%, 16,09%, 39,21% y 4,87% respectivamente) son intermedios con respecto al resto de las materias primas alternativas consideradas, aunque para todos ellos son superiores a los del pino y el eucalipto.

La cantidad de cenizas de los sarmientos de vid (3,49%) es similar a la de materiales considerados, menor a las de la paja de trigo y arroz y tallos de pero algo superior a las del pino, eucalipto y madera de olivo.

La longitud de las fibras de los sarmientos de vid (O, 79 mm) es del mismo orden las encontradas para los residuos agrícolas considerados antes, así como la del eucalipto; siendo para todos ellos bastante inferiores que la correspondiente al pino.

### **Operación de prelavado.**

Con la finalidad de eliminar ciertas sustancias que aportarían impurezas a las pastas y que podrían dificultar la eliminación de la lignina durante los procesos de pasteado y blanqueo, se procede aun lavado con agua caliente de los sarmientos de vid.

Considerando un diseño factorial de experimentos de composición central se estudia la influencia de la temperatura (100-180 °C), tiempo durante el que se mantiene la temperatura (0-30 minutos) y relación "líquido/sólido" durante el lavado (4:1-6:1), sobre el rendimiento de sólidos de la fracción sólida, y los sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos no volátiles, pH y demanda química de oxígeno (OQO) de la fracción líquida. Al considerar globalmente todas las variables dependientes consideradas se deduce que es conveniente operar bajo unas condiciones de compromiso (temperatura de 180 °G, tiempo de 15 minutos y una relación "líquido/sólido" de 6: 1 ), de manera que el rendimiento y el pH no desciende mucho (30,12% y 22,50%, respectivamente), así como la merma en la eliminación de los constituyentes indeseables (5,31 %, 11,21%, 6,04% y 20,30% respectivamente, para los sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos no volátiles y demanda química de oxígeno).

### **Pasteado con sosa.**

Utilizando un diseño factorial de experimentos de composición central, se estudia la influencia de las variables de operación (temperatura (140-180 °C), tiempo de cocción

(30-90 minutos), concentración de sosa (5-15%), concentración de antraquinona (0-0,1%) y relación “líquido/sólido” (4:1-8:1) en el pasteado de sarmientos de vid con sosa, sobre el rendimiento, índice kappa, viscosidad y grado de refinado de las pastas, y sobre la longitud de ruptura, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura de las hojas de papel obtenidas de ellas, encontrándose que conviene operar a la temperatura de 170°C, concentraciones de sosa y antraquinona del 15% y 0,1% respectivamente, un tiempo de 60 minutos y una relación “líquido/sólido” de 6:1, pues las propiedades de resistencia de las hojas de papel no se desvían demasiado (entre 2,45% y 18,88%) de sus valores óptimos y en cambio ahorran energía para el calentamiento y capital inmovilizado para las instalaciones al operar a temperatura, tiempo y relación “líquido/sólido” más bajas que las máximas empleadas.

### **Pasteado con etilenglicol.**

Se estudia la temperatura (155-185°C), tiempo (30-90 minutos) y concentración de reactivo (50-70%) en el pasteado de sarmientos de vid con etilenglicol, sobre las características de las pastas y de las hojas de papel resultantes.

Aplicando un programa de regresión múltiple a los resultados de un diseño factorial de experimentos se obtienen modelos polinómicos de segundo grado, de cuyo análisis se llega a la conclusión de que es conveniente operar a la temperatura de 170°C, un tiempo de 60 minutos y una concentración de etilenglicol del 70%, pues las propiedades de resistencia de las pastas no se desvían demasiado (entre 8,26 y 15,98%) de sus valores óptimos, y en cambio se ahorra energía para el calentamiento y capital inmovilizado para las instalaciones, al operar a valores de temperatura y tiempo más bajos que los máximos considerados en este trabajo.

### **Pasteado con etanolamina.**

Se estudia la influencia de temperatura, (155-185 °C), tiempo (30-90 minutos) concentración de reactivo (50-70%) en el pasteado de sarmientos de vid con etanolamina, sobre el rendimiento, índice kappa, viscosidad y grado de refinado de pastas y sobre la longitud de ruptura, alargamiento, índice de estallido, índice desgarro y blancura de las hojas de papel.

Mediante la aplicación de un programa de regresión múltiple a los resultados de un diseño factorial de experimentos se obtienen modelos polinómicos de segundo grado, de cuyo análisis se llega a la conclusión de que es conveniente operar a la temperatura de 181 °C, un tiempo de 60 minutos y una concentración de etanolamina del 60 %, pues las propiedades de resistencia de las hojas de papel no se desvían demasiado (entre 2,07% y 15,42 %) de sus valores óptimos (viscosidad de 867,6 mUg, longitud de ruptura de 4318-m-; -alargamiento del 2,35%, índice de estallido del 2;89-kN/g, índice de desgarro de 1 ,89 mNm<sup>2</sup>/g y blancura del 35, 74%), y en cambio se ahorra energía para el calentamiento y capital inmovilizado para las instalaciones, al operar a valores de temperatura y tiempo más bajos que los máximos considerados en este trabajo.

Como en el caso del etilenglicol, mediante la aplicando del programa MA TLAB 6.5 (ANFIS Edit) se estiman los parámetros de la ecuación de un modelo neuroborroso, que utiliza funciones de pertenencia lineales y gaussianas, deduciéndose que este modelo es avalado por los altos valores de los coeficientes de regresión ( $R^2$ ) obtenidos, de manera

que la ecuación predice muy bien los valores de las propiedades de las pastas y de las hojas de papel en función de las condiciones de operación ensayadas, con un número de parámetros del mismo orden que para un modelo polinomial de segundo grado. El modelo permite además evaluar la incidencia de cada variable de operación sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.

### **Blanqueo.**

Utilizando un diseño factorial de experimentos de composición central se estudia la influencia de la concentración de enzima (0,5-1,0%), la temperatura (50-90°C), el tiempo (30-150 minutos), la concentración de peróxido (2-10%) y la consistencia de la pasta (5-15%) en la etapa con peróxido de hidrógeno, en el blanqueo con la secuencia XP, sobre el rendimiento, índice de kappa, viscosidad y grado de refinado de las pastas blanqueadas y sobre la longitud de ruptura, alargamiento, índice de estallido, índice de desgarro y blancura de las hojas de papel obtenidas.

De los análisis de los modelos polinómicos encontrados se deduce que debe operarse con una concentración de peróxido del 10%, una consistencia de la pasta de 15%, una concentración de enzima del 0,5%, una temperatura de 82,5°C y un tiempo de 105 minutos, pues las desviaciones de la blancura, respecto al valor máximo (49,94%), son pequeños (1,22%), al igual que las desviaciones de las propiedades físicas de las hojas de papel resultantes.

Se ha de señalar, a la vista de los pobres resultados obtenidos en el blanqueo de la pasta de sarmientos de vid a la sosa, que no es fácil de blanquear con la secuencia XP, siendo la utilización de enzima irrelevante, posiblemente porque el lavado previo con agua caliente de los sarmientos de vid ya se eliminaron gran parte de las hemicelulosas sobre las que actuaría la enzima.

Se recomienda el estudio de blanqueo con otros agentes como dióxido de cloro en secuencias ECF (libres de cloro elemental) o el oxígeno y el ozono en secuencias TCF (totalmente libres de cloro).

### **Conclusión final**

Teniendo en cuenta los bajos rendimientos de pasta (28, 34 y 49% para los procesos “a la sosa”, “a la etanolamina” y “al etilengliclo”, respectivamente), altos valores del índice de kappa de las pastas crudas y bajas blancuras de las mismas, la aplicabilidad de procesos de pasteado a los sarmientos de vid ha de estar conducida hacia la obtención de pastas que no han de blanquearse. De los dos procesos más recomendables, el que utiliza etanolamina aprovecha mejor la materia prima que el proceso a la sosa aunque la pasta es algo más oscura, pero también proporciona hojas de papel con las mejoras características, si bien requiere una mayor temperatura de cocción.

