

RECUPERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE FANGO INDUSTRIAL DE PAPEL USANDO LÍQUIDOS IÓNICOS

Katarzyna Glińska, Muhammad Solehin Bin Ismail, Jordi Goma-Camps¹, Pau Valencia¹, Jaume Giralt,
Esther Torrens, Frank Stüber, Azael Fabregat, Magdalena Olkiewicz and Christophe Bengoa

Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans 26,
43007 Tarragona, España

¹ Goma-Camps, s.a.u., C/Cardenal Gomà, 29, 43450 La Riba, España

Esquema

1. Introducción
2. Objetivos
3. Parte experimental
4. Resultados
5. Conclusiones

Introducción

Industria de pulpa y papel

Industria intensiva en agua que genera grandes volúmenes de efluentes

- La industria del papel es una de las más usuarias del agua, tiene la tercera posición.
- La típica fábrica de papel genera entre 1,5-60 m³ de efluente por cada tonelada de papel¹.
- Se produce un total de 40 a 50 kg de lodo seco por cada tonelada de papel. Los residuos sólidos producidos son lodos biológicos y lodos primarios².



Foto 1. Maquina de papel de Gomà – Camps S.A.U., La Riba, Spain.

¹ Adhikari et al., Environmental Monitoring and Assessment 187 (2015) 1 – 13.

² Jaria et al., Journal of Environmental Management 188 (2017) 203 – 211.

Introducción

Industria de pulpa y papel

Industria intensiva en agua que genera grandes volúmenes de efluentes

- La industria del papel es una de las más usuarias del agua, tiene la tercera posición.
 - La típica fábrica de papel genera entre 1,5-60 m³ de efluente por cada tonelada de papel¹.
 - Se produce un total de 40 a 50 kg de lodo seco por cada tonelada de papel. Los residuos sólidos producidos son lodos biológicos y lodos primarios².
- 
- El manejo de los residuos es una preocupación importante para la industria de pulpa y papel
 - Las soluciones adoptadas generalmente son la incineración para la recuperación de energía, la aplicación en la tierra para mejorar la fertilidad del suelo en áreas agrícolas y forestales o la producción de etanol²
 - Otra posibilidad es recuperación de celulosa de estos residuos

Foto 1. Maquina de papel de Gomà – Camps S.A.U., La Riba, Spain.

¹ Adhikari et al., Environmental Monitoring and Assessment 187 (2015) 1 – 13.

² Jaria et al., Journal of Environmental Management 188 (2017) 203 – 211.

Introducción

Procesos convencionales utilizados para la fabricación de celulosa y la disolución de lignocelulosa:

Introducción

Procesos convencionales utilizados para la fabricación de celulosa y la disolución de lignocelulosa:

El proceso Kraft

Proceso industrial para la conversión de madera en pasta de madera que consiste en fibras de celulosa casi puras

Tratamiento de astillas de madera con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, conocido como licor

(+) Ventajas

Proceso barato

(-) Desventajas

Productos químicos alcalinos – corrosión de metales

La lignina obtenida contiene azufre

Introducción

Procesos convencionales utilizados para la fabricación de celulosa y la disolución de lignocelulosa:

El proceso Kraft

Proceso industrial para la conversión de madera en pasta de madera que consiste en fibras de celulosa casi puras

Tratamiento de astillas de madera con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, conocido como licor

(+) Ventajas

Proceso barato

(-) Desventajas

Productos químicos alcalinos – corrosión de metales

La lignina obtenida contiene azufre

Proceso de Organosolv

Estudios de pulpa con disolventes orgánicos como la acetona, metanol, etanol, butanol, ácido fórmico, ácido acético

(+) Ventajas

Se obtiene lignina libre de azufre

(-) Desventajas

Alto coste

Emisiones peligrosas e inflamables de disolventes orgánicos

Introducción

Procesos convencionales utilizados para la fabricación de celulosa y la disolución de lignocelulosa:

Proceso de Viscosa

Se utiliza para fabricar fibras regeneradas

Proceso involucra la producción de xantato de celulosa

El xantato de celulosa se disuelve en NaOH acuoso y la celulosa se regenera con ácido sulfúrico

(+) Ventajas

Alta cantidad de celulosa puede ser disuelta

(-) Desventajas

Solo el 70 – 75% de los químicos peligrosos necesarios para la disolución pueden ser reciclados

Introducción

Procesos convencionales utilizados para la fabricación de celulosa y la disolución de lignocelulosa:

Proceso de Viscosa

Se utiliza para fabricar fibras regeneradas

Proceso involucra la producción de xantato de celulosa

El xantato de celulosa se disuelve en NaOH acuoso y la celulosa se regenera con ácido sulfúrico

(+) Ventajas

Alta cantidad de celulosa puede ser disuelta

(-) Desventajas

Solo el 70 – 75% de los químicos peligrosos necesarios para la disolución pueden ser reciclados

Proceso de Lyocell (NMMO)

El N-metilmorfolina-N-óxido sin agua se utiliza como disolvente para la disolución de celulosa

La celulosa disuelta se puede recuperar mediante por adición de agua a solución celulosa-NMMO

Las formadas fibras de Lyocell son conocidas por sus excelentes propiedades mecánicas

(+) Ventajas

Proceso de disolución mas ventajoso que el proceso de viscosa

NMMO es biodegradable y se puede lavar con agua

(-) Desventajas

Subproductos no deseados

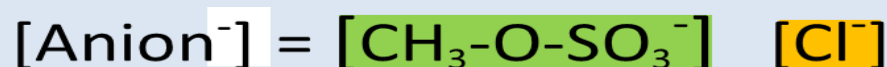
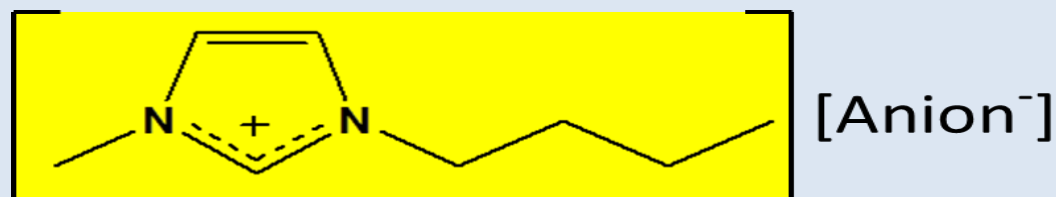
Introducción

Líquidos iónicos $\Rightarrow$ solventes verdes alternativos



¿Qué son los líquidos iónicos?³

- Son sales compuestas por un catión orgánico grande y un anión (orgánico o inorgánico)
- Están en estado líquido por debajo de 100 °C
- No son volátiles, excepto en bajas presiones y altas temperaturas (sin emisión de COV)
- Tienen una excelente estabilidad química y térmica
- Son sustancias no inflamables



³ Plechkova et al., Chem. Soc. Rev. 37 (1) (2008) 123 – 150.

Introducción

Líquidos iónicos $\Rightarrow$ solventes verdes alternativos



Líquidos iónicos en extracción de biomasa^{4,5}

- Muy buena alternativa a los clásicos solventes orgánicos que son volátiles y nocivos
- Posibilidad de recuperar todos los componentes orgánicos valiosos de la biomasa
- Capacidad de extraer lípidos de la biomasa húmeda
- Disolución de celulosa con líquidos iónicos no implica utilización de altas temperaturas y pH
- Sin destruir la lignina y la hemicelulosa

⁴ Teixeira, Green Chem.14 (2012) 419–427.

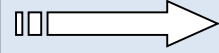
⁵ Fujita et al., Enzym. Microb. Technol. 52 (2013) 199–202.

Objetivos

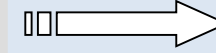
- ☐ **Caracterización de fango de papel deshidratado y rehidratado mediante procedimientos convencionales.**
- ☐ **La recuperación de celulosa de fango industrial de papel con líquidos iónicos baratos y comercialmente disponibles.**
- ☐ **Evaluación el efecto de la relación masa de fango sobre el volumen de líquido iónico.**
- ☐ **Caracterización de celulosa recuperada.**

Parte experimental

1^{er} paso
Caracterización de fango de papel



2^{do} paso
Reacción con LIs y extracción de
lípidos



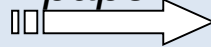
3^{er} paso
Recuperación de celulosa

Fango de papel deshidratado



- Sólidos totales (TS)
- Sólidos volátiles (VS)
- Contenido de cenizas

*Rehidratación del fango de
papel*



5% de TS de fango de papel



- TS⁷
- VS⁷
- Contenido de cenizas⁷
- Lípidos⁷
- Proteínas⁸
- Carbohidratos⁹

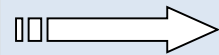
⁷ Rice et al., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012).

⁸ Lowry et al., Journal of Biological Chemistry 193 (1951) 265 – 275.

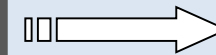
⁹ Dubois et al., Analytical Chemistry 28 (1956) 350 – 356.

Parte experimental

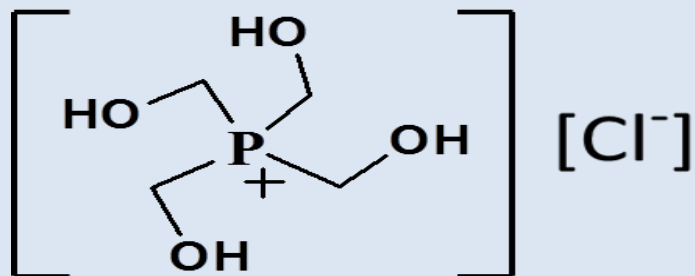
1^{er} paso
Caracterización de fango de papel



2^{do} paso
Reacción con LIs y extracción de lípidos

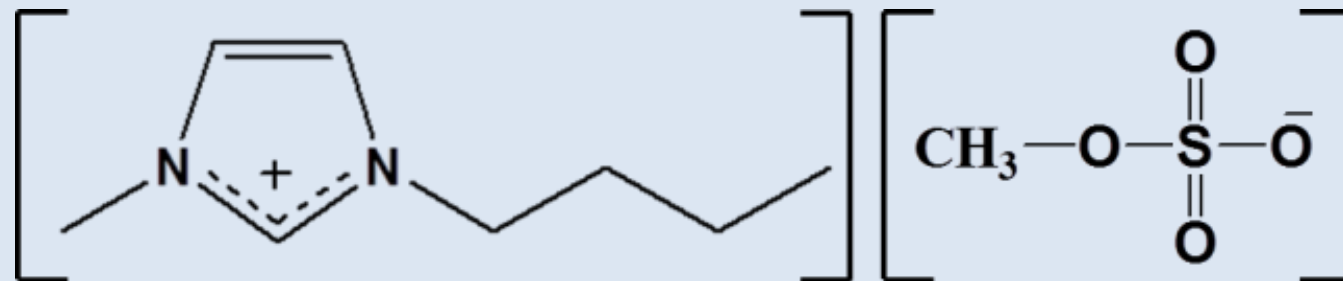


3^{er} paso
Recuperación de celulosa



$[P(CH_2OH)_4]Cl$

Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride



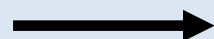
$[C_4mim][MeSO_4]$

1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulphate

5% fango de papel

1 g, TS

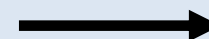
2, 5, 10 ml de los LIs



100°C, 24h

Adición de metanol para
precipitar la celulosa
disuelta

Hexano

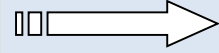


Lípidos

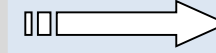
Centrifugación – 10 min,
3500 rpm

Parte experimental

1^{er} paso
Caracterización de fango de papel

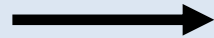


2^{do} paso
Reacción con LIs y extracción de lípidos



3^{er} paso
Recuperación de celulosa

Fase líquida + solido precipitado



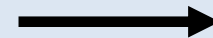
Sólido precipitado

*Centrifugación – 10 min,
6000 rpm*



Solución de metanol, LI y agua del fango

Lavado con metanol



Sólido precipitado libre de LI

*Centrifugación – 10 min,
6000 rpm*



Evaporación de metanol

- Cenizas
- Proteínas
- Carbohidratos

Solución de LI y agua del fango



- TS
- VS
- Cenizas
- Proteínas
- Carbohidratos
- Cuantificación de azúcares
- FTIR
- ESEM

Resultados

Caracterización de fango de papel

Tabla 1. Caracterización de fango deshidratado y rehidratado mediante procedimientos convencionales.

Composición	Fango de papel deshidratado	Fango de papel rehidratado
TS (%)	46.9 ± 1.1	4.7 ± 0.1
Humedad (%)	53.1	95.3
Cenizas (% w/w _{TS})	49.5 ± 0.2	50.5 ± 1.1
VS (% w/w _{TS})	50.6	49.5
Lípidos (% w/w _{TS})	N.R.	1.2 ± 0.3
Proteínas (% w/w _{TS})	N.R.	5.0 ± 0.6
Carbohidratos (% w/w _{TS})	N.R.	42.3 ± 0.7
Total	-	99.0

Resultados

Rendimiento de carbohidratos

Tabla 2. Caracterización de fango de papel antes y después de la extracción con el tetrakis a 100 °C durante 24 h.

COMPOSICIÓN	FANGO INICIAL	RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 2ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 5ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 10ml		
		Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido
Lípidos	1,2	1,1	-	-	1,2	-	-	1,0	-	-
Proteínas	5,0	-	1,2	4,0	-	2,1	3,1	-	1,9	3,3
Carbohidratos	42,3	-	3,1	45,4	-	2,8	43,7	-	2,8	48,3
Cenizas	50,5	-	35,4	15,1	-	36,9	13,6	-	34,6	15,9
Total	99,0	1,1	39,7	64,5	1,2	41,8	60,4	1,0	39,3	67,5
		105,3			103,4			107,8		

Resultados

Rendimiento de carbohidratos

Tabla 2. Caracterización de fango de papel antes y después de la extracción con el tetrakis a 100 °C durante 24 h.

COMPOSICIÓN	FANGO INICIAL	RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 2ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 5ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 10ml		
		Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido
Lípidos	1,2	1,1	-	-	1,2	-	-	1,0	-	-
Proteínas	5,0	-	1,2	4,0	-	2,1	3,1	-	1,9	3,3
Carbohidratos	42,3	-	3,1	45,4	-	2,8	43,7	-	2,8	48,3
Cenizas	50,5	-	35,4	15,1	-	36,9	13,6	-	34,6	15,9
Total	99,0	1,1	39,7	64,5	1,2	41,8	60,4	1,0	39,3	67,5
		105,3			103,4			107,8		

- El tetrakis es capaz de recuperar celulosa de fango de papel
- La relación fango:LI tiene solo poca influencia en la recuperación

Resultados

Rendimiento de cenizas y proteínas en solido

Tabla 2. Caracterización de fango de papel antes y después de la extracción con el tetrakis a 100 °C durante 24 h.

COMPOSICIÓN	FANGO INICIAL	RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 2ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 5ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 10ml		
		Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido
Lípidos	1,2	1,1	-	-	1,2	-	-	1,0	-	-
Proteínas	5,0	-	1,2	4,0	-	2,1	3,1	-	1,9	3,3
Carbohidratos	42,3	-	3,1	45,4	-	2,8	43,7	-	2,8	48,3
Cenizas	50,5	-	35,4	15,1	-	36,9	13,6	-	34,6	15,9
Total	99,0	1,1	39,7	64,5	1,2	41,8	60,4	1,0	39,3	67,5
		105,3			103,4			107,8		

- El tetrakis elimina una gran cantidad de cenizas de solido
- El tetrakis deja la mayoría de proteínas en precipítate

Resultados

Rendimiento de carbohidratos

Tabla 3. Caracterización de fango de papel antes y después de la extracción con el imidazolium a 100 °C durante 24 h.

COMPOSICIÓN	FANGO INICIAL	RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 2ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 5ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 10ml		
		Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido
Lípidos	1,2	1,3	-	-	1,3	-	-	1,2	-	-
Proteínas	5,0	-	3,8	1,4	-	3,7	1,8	-	3,4	1,6
Carbohidratos	42,3	-	1,2	47,2	-	1,9	44,7	-	1,2	44,9
Cenizas	50,5	-	11,3	39,2	-	13,8	36,7	-	9,3	41,2
Total	99,0	1,3	16,3	87,8	1,3	19,4	83,2	1,2	13,9	87,7
		105,4			103,9			102,8		

- El imidazolium también es capaz de recuperar celulosa de fango de papel
- La relación fango: LI tiene solo poca influencia en la recuperación

Resultados

Rendimiento de proteínas y cenizas

Tabla 3. Caracterización de fango de papel antes y después de la extracción con el imidazolium a 100 °C durante 24 h.

COMPOSICIÓN	FANGO INICIAL	RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 2ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 5ml			RELACIÓN FANGO: LI 1g TS: 10ml		
		Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido	Hexano	Fase LI	Solido
Lípidos	1,2	1,3	-	-	1,3	-	-	1,2	-	-
Proteínas	5,0	-	3,8	1,4	-	3,7	1,8	-	3,4	1,6
Carbohidratos	42,3	-	1,2	47,2	-	1,9	44,7	-	1,2	44,9
Cenizas	50,5	-	11,3	39,2	-	13,8	36,7	-	9,3	41,2
Total	99,0	1,3	16,3	87,8	1,3	19,4	83,2	1,2	13,9	87,7
		105,4			103,9			102,8		

- El imidazolium deja una gran cantidad de cenizas de solido
- La mayoría de proteínas se queda en fase LI

Resultados

Rendimiento de carbohidratos y celulosa

Tabla 4. Carbohidratos y celulosa en solidos calculada por HPLC después de una fuerte hidrólisis.

Líquido iónico	tetrakis		imidazolium	
Relación fango: LI	Carbohidratos en solido (%)	Celulosa en solido (%)	Carbohidratos en solido (%)	Celulosa en solido (%)
1 g: 2 mL	66.1	53.7	49.2	38.5
1 g: 5 mL	60.7	49.4	45.9	35.9
1 g: 10 mL	64.7	52.8	49.5	38.8

Resultados

Análisis de precipitado

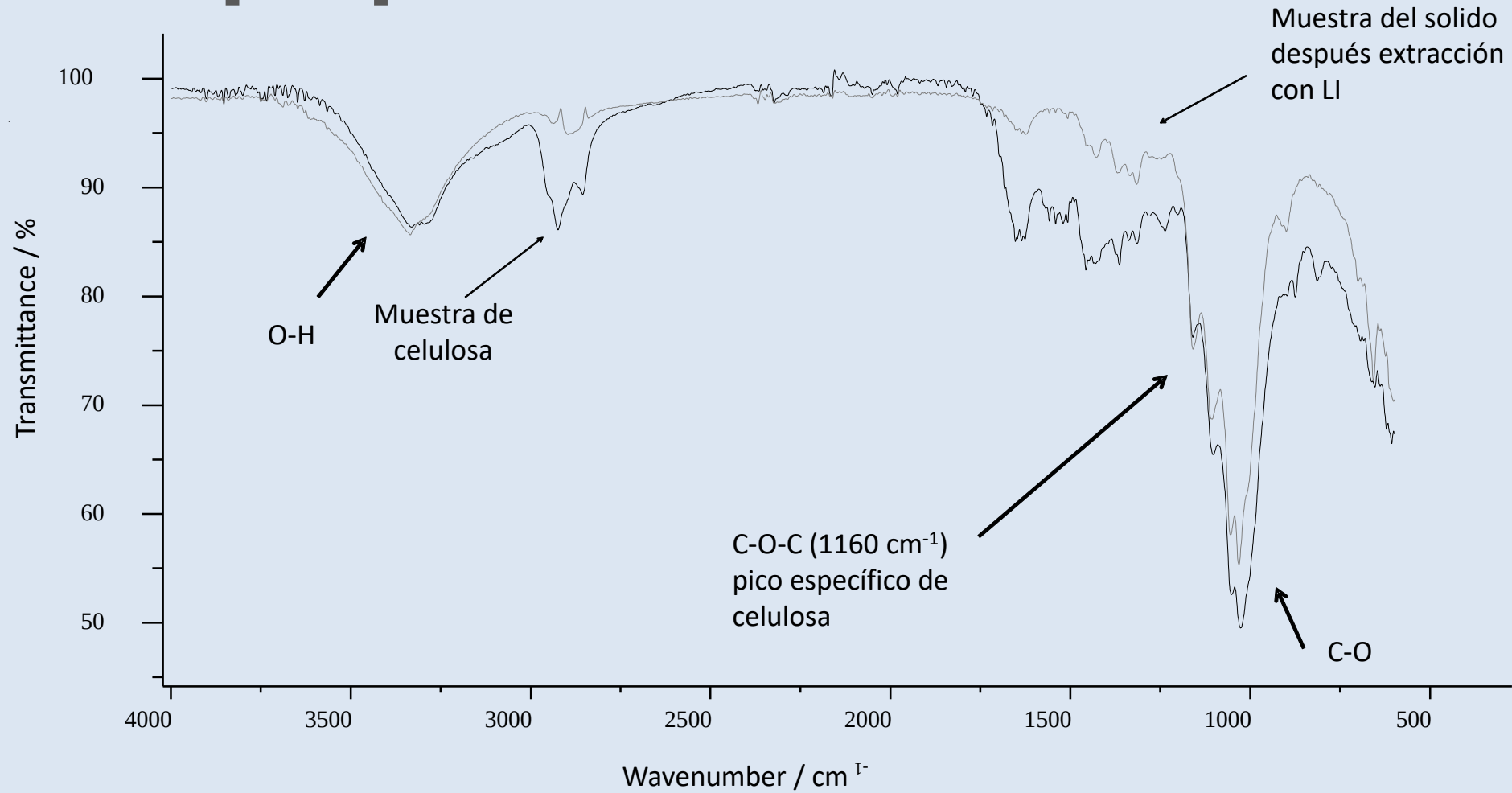
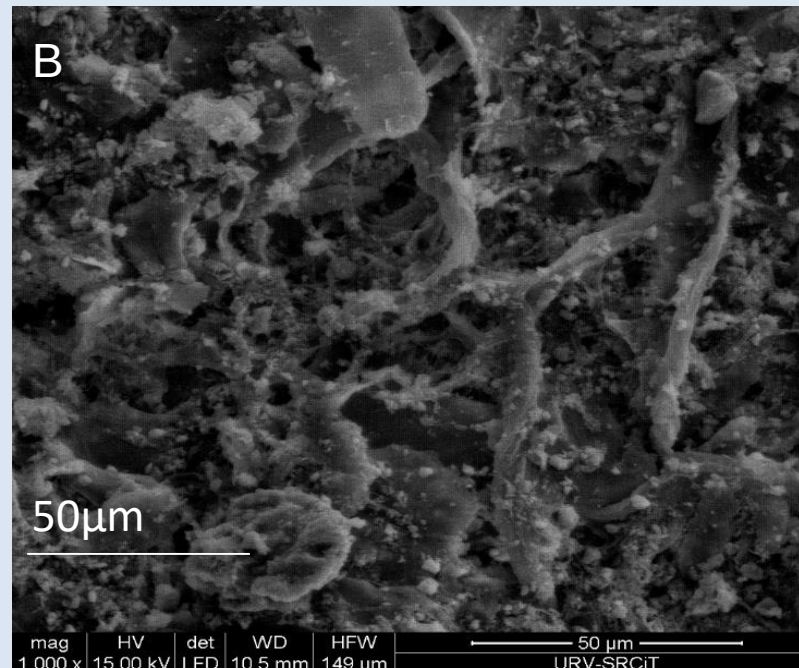
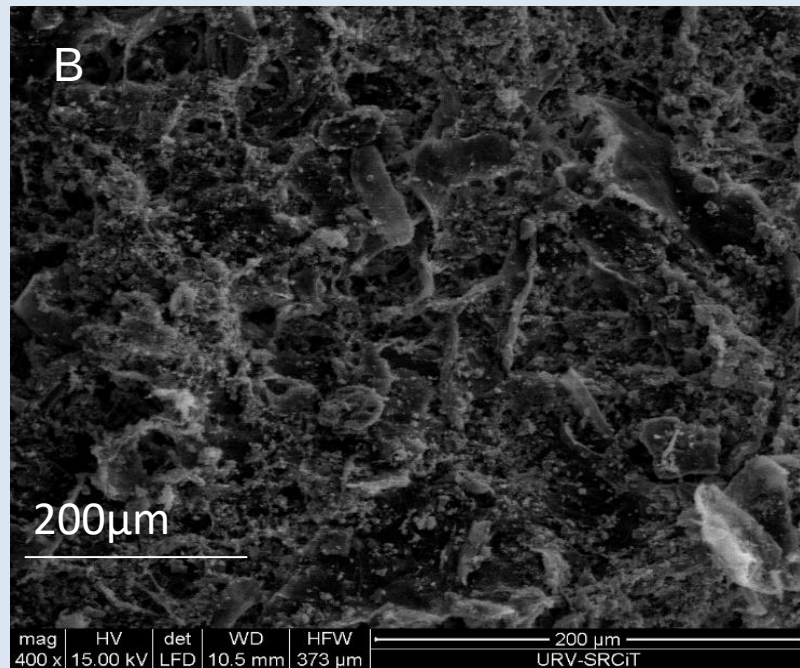
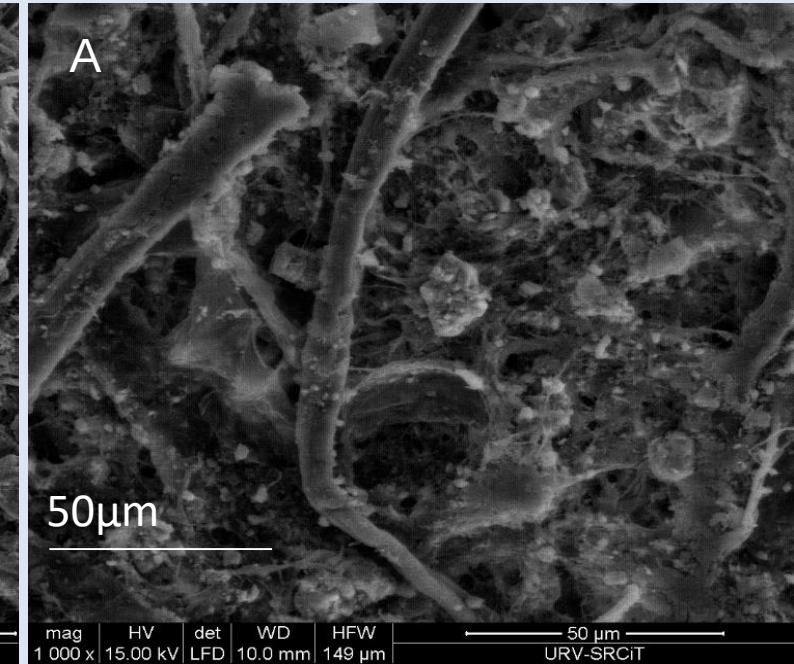
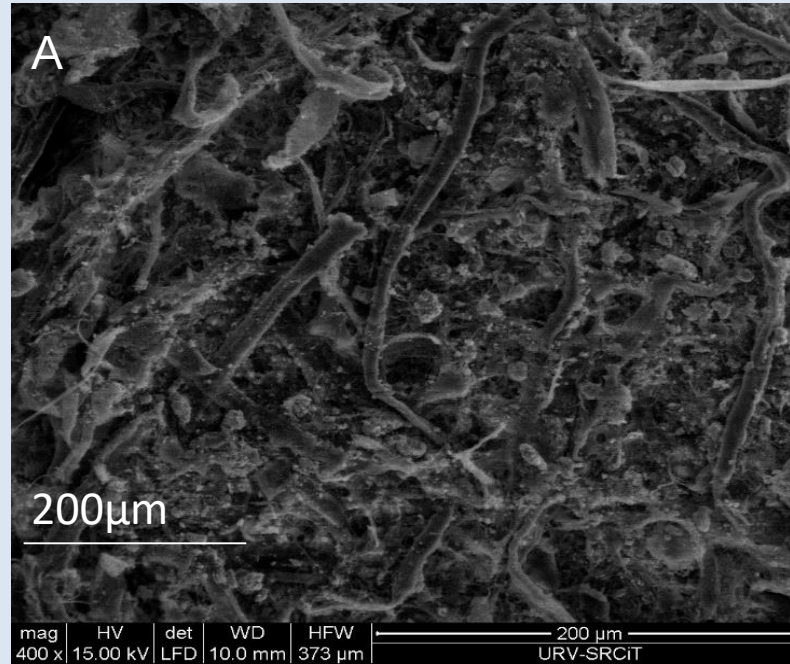


Figura 1. Espectros FTIR de muestra de celulosa y de solido después de extracción con el tetrakis a 100°C durante 24 h.

Resultados

Análisis de precipitado

Figura 2. Imágenes de ESEM de sólidos obtenidos después de extracción con el tetrakis (A) y con el imidazolium (B). En la izquierda imágenes en la magnitud 400 y en la derecha en 1000.



Conclusiones

- Ambos líquidos iónicos , tetrakis (hydroxymethyl)phosphonium chloride y 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulphate, permitan grandes recuperaciones de celulosa de fango de papel.
- El tetrakis elimina la mayoría de las cenizas del solido mientras el imidazolium deja el solido más sucio.
- El imidazolium deja solo una pequeña cantidad de proteínas en solido.
- Relación fango:líquido iónico tiene solo una baja influencia en la recuperación de celulosa.
- El proceso de recuperación debe optimizarse mediante el diseño de nuevos líquidos iónicos que permitan una mayor selectividad hacia la celulosa.

Agradecimiento

- Grupo Gomà – Camps, S.A.U. (La Riba, provincia de Tarragona, Spain)





¡Gracias por su atención!

Contact: +34 977559618

katarzyna.glinska@urv.cat

christophe.bengoia@urv.cat

