

COMUNICACION PREVIA

ESTUDIO DE DISOLUCION DE PULPA MECANICA EN LA MEZCLA DIMETILACETAMIDA/CLORURO DE LITIO (DMAc/LiCl)

SAPAG-HAGAR, J., TAPIA, C., VALENZUELA, F. MAEDA, M., COROMINA, M.

Laboratorio de Operaciones Unitarias. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago 1.

RESUMEN

Se estudiaron dos procedimientos para la disolución de la pulpa mecánica (PM). Un método en caliente que permitió disolver la pulpa en un 63,5% y un método en frío o de intercambio de solvente que sólo permitió disolver un 10,1%.

SUMMARY

Two procedures for the dissolution of the mechanical pulp were studied. A first one working at high temperature in which around 63.5% of the pulp was dissolved, and a second working at low temperature or by solvent interchange, in which only 10.1% of the pulp was dissolved.

INTRODUCCION

Uno de los factores que limita el uso de la celulosa en varias áreas de aplicación es su insolubilidad en la mayoría de los solventes de uso corriente. Todos los métodos conocidos para disolver celulosa pueden resumirse en cuatro categorías principales: celulosa como base, celulosa como ácido, complejos de celulosa y derivados de celulosa. En el intento de explicar por qué ciertos solventes disuelven la celulosa, algunos autores han enfatizado que el parámetro de solubilidad (δ) del solvente debe ser el mismo que el de la celulosa. Sin embargo, varios solventes que tienen el parámetro de solubilidad adecuado no son capaces de disolver la celulosa. Esto indica que hay otros factores que influyen en la solubilidad, como el calor de fusión en los polímeros cristalinos y la capacidad formadora de puentes de hidrógeno¹.

Usualmente los sistemas solventes usados para la celulosa son de más de un componente, puesto que sólo unos pocos solventes son capaces de romper los puentes de hidrógeno, formar aductos y solvatar estos aductos².

Uno de los sistemas solventes más nuevos para la celulosa es el propuesto por Mc Cormick³. Se trata de la mezcla solvente DMAc/LiCl. De acuerdo a este autor, la mezcla es capaz de disolver tanto la celulosa como la lignina, lo cual indicaría que este solvente sería adecuado para disolver la pulpa mecánica. Toda la información disponible con respecto al uso de este sistema solvente se refiere a la disolución de la celulosa, encontrándose que son convenientes tanto el método en caliente³ como en frío o de intercambio de solventes⁴. El primero permite obtener soluciones de celulosa entre 1-3% con concentraciones de cloruro de litio entre 3-8% en DMAc, recomendándose preparar soluciones al 1%, ya que a concentraciones mayores aumenta mucho la viscosidad del medio, lo que dificultaría la posterior reacción de eterificación. En cambio, el método en frío permite obtener soluciones aún más concentradas de celulosa alcanzando hasta un 15%. Este último método tiene la ventaja de no aplicar calor con lo cual disminuye el riesgo de degradación del polímero, pero presenta la desventaja que es un proceso largo y poco apropiado para su aplicación a una escala mayor.

El objetivo que nos planteamos en este trabajo fue establecer el método más adecuado de disolución de la PM para, en una etapa posterior, usar esta solución para preparar metilcelulosa en medio homogéneo usando como agente eterificante dimetilsulfato.

PARTE EXPERIMENTAL

La PM se seca en estufa a 105°C hasta peso constante. La PM seca se somete a molienda en un molino de martillos (DIAF A/S) provisto de malla de acero inoxidable con abertura de 1 mm de diámetro. Posteriormente, el producto se vuelve a moler en un molino de bolas por un período de 8 horas. Luego, la PM se clasifica en una batería de tamices 60-80-100-120 (Test Sieve, A.S.T.M) dispuestos en un vibrador mecánico (ERWEKA tipo VT) por 10 minutos. La PM seca y molida presentó un tamaño promedio de partícula de 148 μ . La PM analizada por el método de fibra ácido detergente presentó la siguiente composición: lignocelulosa: 69,2%; lignina: 10,9%; celulosa: 53,2%; cenizas insolubles: 5,1%.

Disolución de la pulpa mecánica en la mezcla DMAc/LiCl

En caliente

Se suspende 1,000 g de PM en 100 mL de una solución al 10% de LiCl en DMAc. Se calienta con agitación hasta 150°C en 1,5 horas. Esta temperatura se mantiene por 1 hora. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente, luego se realizan 3 ciclos de calentamiento/enfriamiento (100°C/50°C) y finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo la agitación. La solución resultante se separa de la PM no disuelta por decantación centrífuga (centrífuga MINOR MSE UK) a 3200 rpm por 10 minutos. El residuo obtenido se lava con 3 porciones de 20 mL de agua destilada a ebullición. Se seca al vacío (estufa Fisher Isotemp modelo 281) a 10,1 kPa y 65°C por 7 horas. Posteriormente se determina su peso. El porcentaje de PM disuelta se determinó por diferencia.

En frío

Se humectan 0,500 g de PM con 5 mL de agua destilada a temperatura ambiente por toda la noche. Luego se filtra a través de fibra de vidrio (Whatman GM). Sobre la PM hinchada se agregan 4 mL de metanol y se mantiene por 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, el metanol se elimina por filtración. Se repite este tratamiento con metanol 4 veces. Luego, se agregan 4 mL de DMAc y se repite 5 veces el mismo procedimiento que el realizado con metanol. Posteriormente a la PM se le evapora el solvente bajo una corriente de nitrógeno hasta obtener un producto que pesa el doble de su peso inicial.

La PM tratada se agrega a una solución de LiCl al 10% en DMAc, con agitación y a temperatura ambiente. Se separa la PM no disuelta por decantación centrífuga (3200 rpm, 10 minutos). Este residuo se lava con 3 porciones de 20 mL de agua destilada a ebullición y se seca al vacío, a 10,1 kPa y 65°C por 7 horas. Posteriormente se determina su peso. El porcentaje de PM disuelta se determinó por diferencia.

RESULTADOS Y DISCUSION

Dado el carácter heterogéneo que presenta la PM (celulosa, hemicelulosa, lignina) es difícil establecer cuáles son los factores que determinan la solubilidad en la mezcla solvente. En el proceso de disolución influyen factores físicos, físico-químicos y químicos. Entre los factores físicos involucrados se cuentan la temperatura de disolución y la superficie específica del soluto expuesta al solvente. Al disminuir el tamaño de partícula o al aumentar la temperatura se favorece el proceso de disolución. Desde el punto de vista termodinámico se encuentra que los principales factores involucrados son fuerzas cristalinas, complejación y mezclado. La ecuación global es:

$$\Delta G_{\text{solución}} = \Delta G_{\text{fusión}} + \Delta G_{\text{reacción}} + \Delta G_{\text{mezcla}}$$

La celulosa, debido a su alta cristalinidad y fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares, es insoluble en la mayoría de los solventes. Por ello deben efectuarse cambios químicos (tratamiento con álcali) o físicos (molienda) sobre la molécula para disminuir estas fuerzas intermoleculares. El mecanismo de disolución de la celulosa propuesto por Mc Cromick⁴⁾ y Turbak⁵⁾ involucra la formación de un complejo entre los oxígenos alcohólicos de la celulosa, el litio, el grupo carbonilo y el nitrógeno de la DMAc formando un macrocatión $\text{Li}^+(\text{DMAc})$. De esta manera el cloruro queda libre para actuar como una base con los hidrógenos de los grupos hidroxilos de la celulosa, rompiendo así los enlaces de hidrógeno entre las cadenas moleculares del polímero.

Método en caliente

Con fines comparativos se prepararon soluciones de celulosa blanqueada de fibra corta y Avicel (celulosa microcristalina), ambas al 1% en solución de LiCl al 5% en DMAc, mediante

calentamiento con agitación hasta 150°C en 1,5 h. Esta temperatura se mantuvo por 30 minutos y posteriormente la solución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Mediante este procedimiento se logró disolver completamente tanto el Avicel como la celulosa blanqueada de fibra corta.

En cambio, al preparar suspensiones de PM al 1% en solución de LiCl al 5% en DMAc, se logró disolver menos del 20% de la PM. Esto se debería, probablemente, a las fuertes interacciones celulosa-hemicelulosa-lignina que dificultan el proceso de disolución. En estudios realizados por Mc Cormick⁴, se observó que existe una tendencia al aumento de la solubilidad de la celulosa a medida que se aumenta la concentración de LiCl del medio solvente. Para mejorar la solubilidad de la PM, se utilizó la concentración máxima de LiCl en DMAc (10%). Usando soluciones más concentradas en LiCl (10% en DMAc) no se logró aumentar significativamente la cantidad de PM disuelta. Como los resultados obtenidos fueron poco satisfactorios, y como la literatura indica que la aplicación de ciclos calentamiento/enfriamiento favorecen la disolución³, se llevaron a cabo ensayos sin ciclos y con ciclos. Estos ciclos consisten en llevar la mezcla de pulpa mecánica y medio solvente, que está a temperatura ambiente, hasta 100°C y luego enfriar hasta 50°C y de aquí llevar nuevamente a 100°C, enfriar a 50°C y así sucesivamente.

En base a los resultados obtenidos (Tabla I) se concluye que existe una tendencia al aumento de la solubilidad de la pulpa mecánica al aumentar el número de ciclos. Esta tendencia se mantiene hasta el tercer ciclo. La finalidad de aplicar calor es proporcionar energía al sistema con el objeto de romper las uniones entre celulosa-celulosa, celulosa-hemicelulosa-lignina y lignina-lignina, y formar nuevos enlaces con el solvente.

TABLA I. Influencia del número de ciclos de calentamiento/enfriamiento en la disolución de la pulpa mecánica.

Número de Ciclos (#)	Pulpa mecánica *disuelta (%)
0	27,8
1	39,6
2	46,2
3	55,8
4	55,9

* % de PM disuelta en 100 mL de solución = $(1,00 \text{ g de PM} - \text{g de PM no disuelta}) \times 100$

Posteriormente, se realizaron una serie de experiencias destinadas a establecer la posible influencia que sobre la disolución de la PM, tiene el tiempo que se mantiene a la temperatura de 150°C. Para esto se ensayaron tiempos de 10-20-40-60 y 90 minutos. En la Tabla II, se registran los resultados obtenidos. Se observa que la disolución óptima se logra en 60 minutos.

TABLA II. Influencia del tiempo a 150°C en el proceso de disolución de la pulpa mecánica.

Tiempo a 150°C (minutos)	Pulpa mecánica *disuelta (%)
10	45,2
20	44,9
40	50,9
60	63,5
90	60,8

*Estos resultados consideran la aplicación de 3 ciclos calentamiento/enfriamiento.

Método en frío (Intercambio de solvente)

El intercambio de solvente se realiza con el fin de obtener una celulosa más reactiva hacia el sistema solvente. La humectación de la PM con agua se realiza con el fin de reemplazar los enlaces de hidrógeno entre los hidroxilos de las cadenas de celulosa por enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. La reacción de disolución en LiCl/DMAc se realiza en un medio anhidro. Es por ello que el agua es retirada con metanol y éste, posteriormente, se intercambia con DMAc (solvente que participa en la reacción de disolución). Algunas de las moléculas de DMAc quedan incluidas en la estructura de la celulosa, separando las cadenas moleculares del polímero. Cuando el solvente es retirado, evaporándolo mediante corriente de nitrógeno, la DMAc incluida impide la formación de enlaces de