

MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO PARA LA REMOCIÓN DE ÁCIDO HEXENURÓNICO PRESENTE EN PULPA KRAFT DE EUCALIPTO, UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO PEROXIMONOSULFÚRICO.

Petit-Breuilh ⁽¹⁾, X., Zaror⁽²⁾, C., Melo⁽²⁾, R.

⁽¹⁾ Universidad Católica de Temuco (xpetit@uct.cl)

⁽²⁾ Universidad de Concepción (czaror@udec.cl; rmelo@udec.cl)

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta un modelo cinético simplificado de las reacciones entre el ácido peroximonosulfúrico y el ácido hexenurónico (HexA), lignina y celulosa presentes en la pulpa kraft de eucalipto. El sistema reactivo consiste de tres reacciones en paralelo que compiten por el Ps, considerando la ocurrencia simultánea de hidrólisis ácida. El modelo cinético propuesto para la desaparición de HexA, lignina y celulosa es de segundo orden, y contempla dos reacciones en paralelo: la hidrólisis ácida y el ataque oxidativo del peroximonosulfúrico que se mantiene hasta que el perácido se consume completamente. Se determinó que la energía de activación para la reacción entre el HexA y el Ps (78KJ/mol) es prácticamente el doble de la energía de activación para la hidrólisis ácida del HexA (42 KJ/mol).

Las remociones de HexA mediante el uso de Ps fueron considerablemente más altas que las alcanzadas por la hidrólisis ácida y fuertemente dependientes de la temperatura de operación, sin embargo, la degradación de celulosa también se vio afectada por la concentración del perácido.

Los parámetros cinéticos obtenidos aquí fueron validados experimentalmente, comparando los resultados de simulación con resultados empíricos obtenidos para otras condiciones de operación, mostrando un ajuste aceptable para fines de diseño de procesos. Los efectos difusionales demostraron ser despreciables en este sistema reactivo.

INTRODUCCION

La introducción de secuencias de blanqueo basadas en dióxido de cloro (ECF) ha tenido como principal motivación reducir el impacto ambiental de los efluentes del proceso. Sin embargo, el mayor costo del dióxido de cloro (ClO₂), comparado con el cloro elemental (Cl₂), ha obligado a buscar opciones para reducir su consumo.

Al respecto, en años recientes se ha descubierto que el ácido hexenurónico (HexA), compuesto presente en la fibra y formado durante el pulpaje kraft, es responsable de un significativo consumo de reactivos de blanqueo, principalmente ClO₂ (Buchert y col., 1997; Rodríguez y col., 2002, Ragnar 2001, Chirat y Lachenal, 2002). Por lo tanto, la remoción del HexA, previo a la aplicación de ClO₂ ha sido identificada como una atractiva opción para reducir el consumo de este reactivo de blanqueo.

Los ácidos hexenurónicos (HexA) se forman durante el proceso kraft a partir de los ácidos metilglucurónicos que se encuentran distribuidos aleatoriamente a lo largo de las cadenas de xilano ubicado en la pared secundaria S₁, es decir en la superficie de la fibra de pulpas kraft. Los ácidos metilglucurónicos sufren una β-eliminación de un grupo metilo liberando metanol y generando ácido hexenurónico unido a la cadena de xilano, que también permanecen en la superficie de la fibra (Gellerstedt y Li., 1996). Los ácidos hexenurónicos contienen grupos funcionales enol-éter y ácidos carboxílicos insaturados que son inertes en condiciones levemente ácidas; sin embargo, estos mismos grupos sufren hidrólisis rápida en fuertes condiciones ácidas, generando aldehídos, cetonas y alcoholes. En general, los grupos HexA sufren ataques electrofílicos y nucleofílicos (Devenyns y Chauveheid, 1997).

Varios son los caminos que se han intentado con el objetivo de remover los grupos de ácidos hexenurónicos en la pulpa y así evitar que éstos consuman más dióxido de cloro del necesario en las etapas de blanqueo. Una opción es reducir su generación durante el pulpaje, por ejemplo, aumentando la

concentración de álcali (Björklund y col., 2004), o cambiando las demás condiciones de operación. Desgraciadamente, estas medidas afectan negativamente la calidad de la pulpa y el rendimiento del proceso.

Otro camino alternativo consiste en remover los ácidos hexenurónicos después del pulpaje y antes del blanqueo. Con este objetivo se han desarrollado los procesos de hidrólisis ácida en caliente (A_{HOT}) y blanqueo en caliente con dióxido de cloro (D_{HOT}) que, especialmente adaptados para la remoción de ácidos hexenurónicos, han contribuido al mejoramiento del blanqueo ECF de pulpas de latifoliadas (maderas duras). Sin embargo, el ácido sulfúrico utilizado en la hidrólisis ácida no es selectivo, pudiendo afectar la calidad de la celulosa.

La literatura informa que la hidrólisis ácida en caliente (90-120°C, pH 3-4, 2-5 horas) puede reducir alrededor de 40-60% de HexA en las mejores condiciones de operación (Rodríguez y col., 2002; Henricson, 1997; Vuorinen y col., 1999; Lapiere y col., 1997; Björklund y col., 2002).

Alternativamente, los perácidos han sido identificados como agentes deslignificadores y blanqueadores interesantes dada su capacidad para actuar tanto mediante acción electrofílica como nucleofílica. En particular, el ácido peracético ha sido utilizado a escala industrial para tales propósitos. Por otro lado, el ácido peroximonosulfúrico (H_2SO_5) tiene un $pK_{a1} < 0$ y un $pK_{a2} = 9.4$ (Spiro, 1979), por lo tanto, la principal especie en solución es el anión HSO_5^- , que posee un poder oxidante mayor al Cl_2 y al ClO_2 .

Además, la acidez del ion HSO_5^- es bastante más baja que el HSO_4^- , por lo que debería tener un efecto hidrolítico menor sobre la celulosa. Su naturaleza nucleofílica, sumada a su capacidad para actuar electrofílicamente, lo transforman en un excelente agente para remover lignina y HexA, y respecto al ácido peracético, el ácido peroximonosulfúrico es menos sensible a la descomposición por metales (Chang, 1995 citado por Brasileiro y col., 2001).

De acuerdo a trabajos presentados por estos mismos autores en relación al uso del ácido peroximonosulfúrico (Petit-Breuilh y col., 2003; Petit-Breuilh y col., 2004), la remoción de HexA aumenta linealmente con el aumento de la carga del ácido peroximonosulfúrico (Ps) entre 0.2% y 1.4%, para una temperatura de operación dada. Además, esta remoción aumenta exponencialmente con la temperatura entre 20 y 110°C. Las pulpas tratadas con Ps fueron blanqueadas con dióxido de cloro, en una secuencia Ps-D-Eo-D, cuyos resultados fueron pulpas con blancuras superiores a 90°ISO, sin presentar diferencias significativas en las propiedades mecánicas de las pulpas respecto a las obtenidas en una secuencia convencional (sin la etapa Ps). En estas condiciones se logró reducir hasta el 62% de uso de ClO_2 en pulpa de eucalipto, con una disminución proporcional de AOX y fenoles totales en el efluente de blanqueo.

Algunos autores sugieren que los mecanismos de reacción entre el ácido peracético (Pa), ácido peroximonofosfórico (Pf) y ácido peroximonosulfúrico (Ps), con estructuras aromáticas de la lignina son idénticos y siguen caminos de reacción similares, pero las cinéticas son significativamente diferentes y son dependientes del tipo y condiciones de reacción (Zhu y col., 2003, Kawamoto y col., 1995). Por tal razón, se supone que el ácido peroximonosulfúrico puede reaccionar con la lignina mediante hidroxilación electrofílica de estructuras aromáticas, desmetilación, formación de orto- y para-quinona, rompimiento de anillos aromáticos, remoción de parte de la cadena y epoxidación (Delagoutte, 1999; Jääskeläinen, 2000a; Brasileiro y col., 2002; Kawamoto y col., 1995; Zhu y col., 2003).

Bajo condiciones ácidas, los HexA sufren hidrólisis produciendo cerca de un 90% de ácido 2 furoico, y 10% de ácido 5-formil-2-furoico (Jiang y col., 2001). Estudios sobre el efecto del tiempo de reacción, bajo condiciones de pH, temperatura y consistencia constantes, muestran que la hidrólisis ácida de los HexA tiene dos etapas: una etapa inicial relativamente rápida seguida por un periodo en el cual los HexA son hidrolizados en forma lenta.

Los perácidos pueden reaccionar con grupos ácidos unidos principalmente a los xilanos y hemicelulosas, como HexA y ácidos urónicos (Heikkilä y col. 1998 citado por Brasileiro, 2001). Por lo tanto estas reacciones deben competir con las reacciones electrofílicas del Ps con la lignina. Bergnor (1998) plantea que el peroxymolibdato y el ácido peracético (Pa) oxidan dobles enlaces y blanquean vía una reacción de primer orden (con formación de epóxidos) cuando oxidan el HexA. El producto inicial formado

probablemente es muy inestable y se descompone posteriormente para remover los grupos HexA de la pulpa.

Además, las reacciones con Pa pueden envolver ataques electrofílicos del ácido hexenurónico promoviendo a su hidroxilación, seguidos de ataques nucleofílicos de los grupos carbonilos formados después de la hidrólisis de los compuestos hidroxilados.

Por su parte, el principal mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa conduce al rompimiento de enlaces glicosídicos. Mientras que la oxidación de carbohidratos genera aldehídos, cetonas y grupos carboxilos (Fengel y Wegener, 1984).

Desgraciadamente no se han reportado resultados acerca de la cinética de las reacciones entre el Ps y los principales componentes de la pulpa cruda, con vistas a determinar las condiciones de operación que favorecen una mayor selectividad de la acción del Ps hacia la remoción de HexA y de lignina. Dado el potencial de implementación industrial de la remoción de HexA mediante Ps, es importante contar con información experimental acerca de tales reacciones. En este contexto, el presente trabajo presenta un modelo cinético simplificado correspondiente a pulpa kraft de eucalipto, que para describir las reacciones entre el ácido peroximonosulfúrico y los componentes de la pulpa kraft; HexA, lignina y celulosa.

METODOLOGÍA

Preparación y caracterización de las pulpas

Se utilizó pulpa kraft de eucalipto deslignificada con oxígeno, de origen industrial, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 1. La pulpa fue lavada, peletizada y almacenada a 4°C.

Tabla 1 Caracterización de pulpas de eucalipto

Pulpa kraft deslignificada con oxígeno	
Viscosidad intrínseca (ml/g)	1075±50
Número kappa (lignina + HexA)	8.3±0.6
Lignina klason (%)	0.73±0.12
Lignina (como número kappa rectificado)	3.2±0.2
HexA (como número kappa rectificado)	5.1±0.2
HexA (mmol/kg pulpa)	56±2
mmol HexA /número kappa	11.0±0.1

Preparación de ácido peroximonosulfúrico (Ps)

El ácido peroximonosulfúrico se genera en una reacción entre el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno. Esta es una reacción de equilibrio y la solución resultante contiene ácido peroximonosulfúrico (Ps), peróxido de hidrógeno (P), ácido sulfúrico y agua. En este trabajo se utilizó una relación molar $H_2SO_4 : H_2O_2$ de 2:1, que permite obtener la mayor conversión a Ps. Debido a su carácter exotérmico, se utilizó hielo picado para mantener la temperatura de reacción bajo los 10°C, rango de temperatura óptimo para la generación de Ps.

Trabajo experimental

Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio de 1 litro, con agitación mecánica y control de temperatura. Inicialmente, la pulpa se introdujo en el reactor precalentado y se mantuvo por 5 minutos para alcanzar la temperatura deseada. Luego, se cargó la solución con Ps precalentada a la temperatura

correspondiente, dando inicio a la reacción. En forma periódica, se tomaron muestras a través de una boca con tapa esmerilada, ubicada en la parte superior del reactor. Las muestras tomadas fueron rápidamente enfriadas y filtradas al vacío. El líquido filtrado fue titulado para cuantificar el Ps residual, y la torta de pulpa fue lavada con abundante agua, filtrada y secada al aire para ser posteriormente analizada respecto al contenido de HexA, viscosidad intrínseca y lignina, medida como número kappa.

Los experimentos se realizaron a temperatura constante, para 70°C, 80°C y 90°C, con cargas iniciales de Ps de 0.22, 0.67 y 1.11 g/L, a pH 2-3. Este nivel de pH resulta más efectivo para la aplicación de Ps (Delagoutte, 1999; Amini y Webster, 1995; Francis y col., 1994).

Además, con el objetivo de estimar la reactividad de cada especie hacia los componentes de la pulpa, se hicieron pruebas experimentales con peróxido de hidrógeno y pulpa, y ácido sulfúrico con pulpa en concentraciones comparables a las que se encuentran en la solución de Ps. Con los experimentos de ácido sulfúrico se calcularon las constantes cinéticas aparentes de la hidrólisis ácida. Los resultados experimentales obtenidos a 0.67 g/L de concentración inicial de Ps se utilizaron para estimar las constantes cinéticas aparentes correspondientes a la degradación del HexA, lignina y celulosa; por su parte, los resultados de los experimentos con cargas iniciales de 0.22 g/L de Ps y 1.11 g/L de Ps se utilizaron para validar el modelo cinético simplificado presentado en este trabajo.

Los coeficientes estequiométricos aparentes se calcularon como la razón entre el consumo de Ps respecto al cambio de; mmol de HexA/kg de pulpa, lignina medida como unidades kappa, y viscosidad intrínseca en ml/g como una medida indirecta de la degradación de celulosa. Para esto se hizo reaccionar por separado; lignina klason y Ps, y celulosa con Ps. El coeficiente estequiométrico aparente de HexA se calculó restando al consumo total de Ps lo utilizado para degradar viscosidad y remover lignina.

Técnicas analíticas e instrumentales utilizadas

- **Determinación del ácido peroximonosulfúrico.** La concentración del perácido fue determinada por el método propuesto por Greenspan y McKellar (1948), utilizando una solución de sulfato cérico de 0.1 N y otra de tiosulfato de sodio de 0.1 N para la titulación del perácido. A su vez, la valoración de sulfato cérico se realizó con la titulación del tiosulfato de sodio anhidro.

- **Análisis de HexA.** El ácido hexenurónico presente tanto en pulpas de eucalipto, se determinó por la técnica espectrofotométrica propuesta por Chai y col., (2001). Se pesaron 0.05 g secos de pulpa que fueron agregados a un tubo de 20 ml que contenía 10 ml de una solución selectiva preparada con la mezcla de cloruro de mercurio (0.6%) y acetato de sodio (0.7%). Los tubos se taparon y se agitaron para dispersar la pulpa en la solución de hidrólisis, luego los tubos se colocaron en un baño termostático a 65°C por 30 minutos. Después de media hora, las muestras fueron retiradas del baño y enfriadas a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras fueron filtradas con un filtro de jeringa de 0.2µ y analizadas en el espectrofotómetro registrando las absorbancias a 260 y 290 nm. La solución HgCl₂-CH₃COONa fue usada como blanco.

El contenido de HexA en la pulpa fue calculado como:

$$C_{HexA} = 0.287 \left(\frac{A_{260} - 1.2A_{290} \cdot V}{w} \right)$$

Donde C_{HexA} es el contenido de ácido hexenurónico en la pulpa (mmol/kg pulpa), A_{260} y A_{290} son las absorbancias a 260 y 290 nm respectivamente, V es el volumen en ml de solución de hidrólisis, w es el peso seco (gramos) de la pulpa, 0.287 es el factor de calibración (Chai, 2001).

Análisis de lignina. La lignina de la pulpa kraft predesignificada con oxígeno se analizó como lignina Klason. La lignina residual después de los tratamientos con Ps fue medida como Índice Kappa mediante la reacción con permanganato de potasio (basado en el método Tappi 236) cuyo valor fue corregido restándole el aporte de unidades kappa correspondientes al ácido hexenurónico.

Las unidades de kappa que corresponden al ácido hexenurónico se calcularon con los mmoles de HexA en la pulpa divididos por los 11 mmoles de HexA que corresponden a una unidad de kappa, indicado en la tabla 1.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Consideraciones preliminares

Experimentos preliminares demuestran que el peróxido de hidrógeno no reacciona con el ácido hexenurónico y que reacciona en menor magnitud con la lignina y la celulosa en las condiciones aquí estudiadas. Por esta razón, el presente modelo cinético simplificado desprecia el efecto del peróxido de hidrógeno sobre el HexA, lignina y celulosa. De este modo, sólo se consideran las reacciones hidrolíticas debido a la acidez de la solución utilizada y también las reacciones electrofílicas y nucleofílicas con la lignina y el ácido hexenurónico. Como al ácido peroximonosulfúrico es un agente oxidante poderoso, también se plantean reacciones de oxidación con la celulosa.

Por otra parte, dado que se trata de un sistema heterogéneo líquido-sólido, es importante evaluar posibles efectos de transferencia de masa en la velocidad aparente del proceso. En este caso, se trabajó con pulpa de eucalipto molida con un molino de bolas y tamizada, separando dos fracciones cada una de 160 y 45 μm .

Experimentos preliminares realizados con ambas fracciones, sometidas a iguales condiciones de temperatura y cargas de Ps, demostraron que las velocidades de reacción no fueron afectadas significativamente por el tamaño de las partículas sólidas. Ello indicaría que no existen limitaciones de transferencia de masa, tanto a nivel de transferencia interfacial como por limitaciones difusionales intrapartícula. Esto se ve confirmado por los resultados mostrados más adelante en la figura 5, donde la dependencia de la velocidad de reacción y la temperatura se aproxima a un modelo tipo Arrhenius.

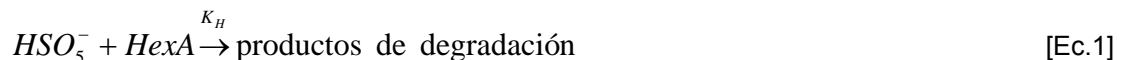
Al respecto, es importante tener en consideración que el xilano, y por ende los ácidos hexenurónicos, están en mayor concentración en la pared secundaria S_1 (Saka, 1991), es decir, se encuentran principalmente en la superficie de la pulpa kraft, por lo que la reacción entre el Ps y el HexA debe ser una reacción superficial. Después del pulpaje kraft desaparece la lámina media (M) y la mayor parte de la pared primaria (P), por lo que las paredes secundarias (S) quedan más expuestas al ataque de los agentes químicos. Además, Li K. demostró que durante el pulpaje kraft, la superficie de la fibra es enriquecida con lignina debido a la deposición de lignina disuelta en el licor agotado durante el pulpaje o el lavado, por lo tanto, las reacciones verificadas entre el Ps y lignina residual también son superficiales.

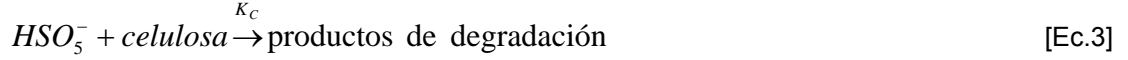
A continuación, se presenta el modelo cinético para las reacciones entre el peroximosulfúrico y los componentes de la pulpa kraft; HexA, lignina y celulosa.

Modelo cinético simplificado

Cuando la solución de Ps se encuentra en equilibrio (H_2SO_5 , H_2O_2 , y H_2SO_4) y es aplicada a la pulpa kraft deslignificada con oxígeno, el NaOH residual en la fibra neutraliza parcialmente la acidez, y el pH de la solución se encuentra en el rango entre 1.5-2.5. En estas condiciones el H_2SO_5 ($\text{pK}_a < 0$) se encuentra completamente disociado en HSO_5^- .

A continuación se plantea el modelo cinético de segundo orden, para el HexA, lignina y celulosa. El balance de masa en condiciones batch condujo a las siguientes ecuaciones las que corresponden al sistema reactivo de interés de este trabajo:





$$-\frac{d[\text{HexA}]}{dt} = k_H \cdot [HSO_5^-] \cdot [\text{HexA}] + k_{HH} \cdot [H^+] \cdot [\text{HexA}] \quad [\text{Ec.4}]$$

$$-\frac{d[\text{Lignina}]}{dt} = k_L [HSO_5^-] \cdot [\text{Lignina}] + k_{LH} \cdot [H^+] \cdot [\text{Lignina}] \quad [\text{Ec.5}]$$

$$-\frac{d[\text{Celulosa}]}{dt} = k_C [HSO_5^-] \cdot [\text{Celulosa}] + k_{CH} \cdot [H^+] \cdot [\text{Celulosa}] \quad [\text{Ec.6}]$$

$$-\frac{d[HSO_5^-]}{dt} = [HSO_5^-] \cdot \{a_H \cdot k_H \cdot [\text{HexA}] + a_L \cdot k_L \cdot [\text{Lignina}] + a_C \cdot k_C [\text{Celulosa}]\} \quad [\text{Ec.7}]$$

Las reacciones anteriores son paralelas y competitivas; por su parte, las ecuaciones (4) y (5) son reacciones deseables, mientras que la ecuación (6) es indeseable. Las constantes k_{HH} , k_{LH} y k_{CH} son las constantes de hidrólisis ácida aparente para el HexA, lignina y celulosa, respectivamente. Las constantes k_H , k_L y k_C son las constantes de velocidad aparente y los parámetros a_H , a_L y a_C corresponden a los coeficientes estequiométricos aparentes. Los subíndices H, L y C, corresponden al ácido hexenurónico, lignina y celulosa, respectivamente.

Dividiendo la ecuación (4) por la concentración de ácido hexenurónico, se obtiene la siguiente linealidad :

$$-\frac{\frac{d[\text{HexA}]}{dt}}{[\text{HexA}]} = k_H \cdot [HSO_5^-] - k_{HH} \cdot [H^+] \quad [\text{Ec.8}]$$

donde k_H corresponde a la pendiente y $k_{HH} \cdot [H^+]$ es el intercepto.

La derivada de concentración de HexA respecto al tiempo, fue obtenida a partir de los datos experimentales de concentración de HexA versus tiempo, mediante ajuste polinomial. La ecuación resultante se derivó con respecto al tiempo y se calculó el valor de la velocidad instantánea de remoción de HexA para cada punto experimental obtenido. Luego, dichos valores se dividieron por la concentración de HexA y se graficaron en función de la concentración de Ps residual. De esta manera, la pendiente de la recta corresponde a la constante cinética aparente k_H y el intercepto corresponde a la constante de hidrólisis ácida multiplicada por la concentración de protones.

De manera análoga se calcularon las constantes cinéticas aparentes para la lignina y para la celulosa, k_L , k_{LH} , k_C y k_{CH} .

$$-\frac{\frac{d[\text{Lignina}]}{dt}}{[\text{Lignina}]} = k_L [HSO_5^-] + k_{LH} \cdot [H^+] \quad [\text{Ec.9}]$$

$$-\frac{d[Cellulosa]}{[Cellulosa]} = k_c [HSO_5^-] + k_{CH} \cdot [H^+] \quad [Ec.10]$$

La tabla 2 muestra los valores de las constantes de velocidad aparente y los coeficientes estequiométricos aparentes del modelo cinético, para 80°C y evaluados a una carga inicial de 0,67 g de Ps/L. Las Figuras 1-4 comparan los resultados experimentales y de simulación, para cargas iniciales de Ps de 0,22 y 1,11g/L. Las ecuaciones (4)-(7) fueron resueltas mediante MATLAB, utilizando las constantes mostradas en las tablas 2 y 3.

Tabla 2 Factores estequiométricos calculados a 80°C

Parámetro	unidad	valor
a_H	$\frac{\text{mol de Ps/L}}{\text{mmol de HexA/kg pulpa}}$	0.0001
a_L	$\frac{\text{mol de Ps/L}}{\text{unidades kappa/kg pulpa}}$	0.001
a_c	$\frac{\text{mol de Ps/L}}{\text{ml/g } (\eta)}$	0.000015

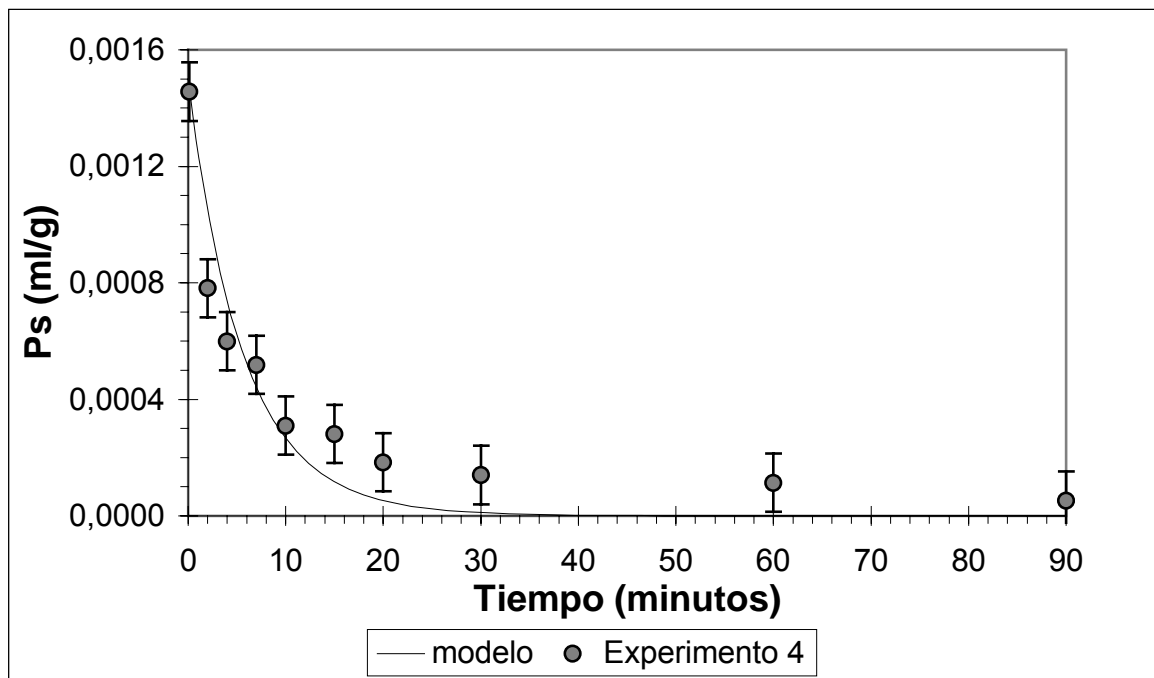


Figura 1. Validación del modelo a 80°C y carga inicial de 0.22 g/L de Ps.

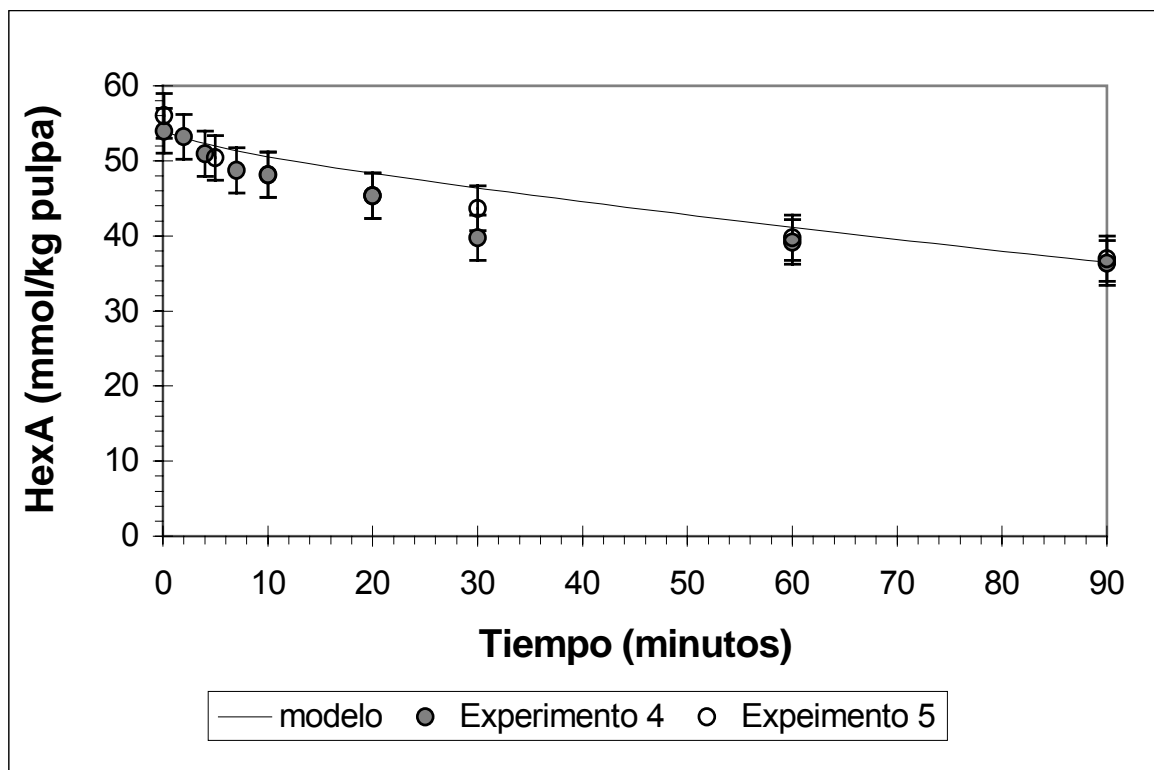


Figura 2. Validación del modelo a 80°C y carga inicial de 0.22 g/L de Ps.

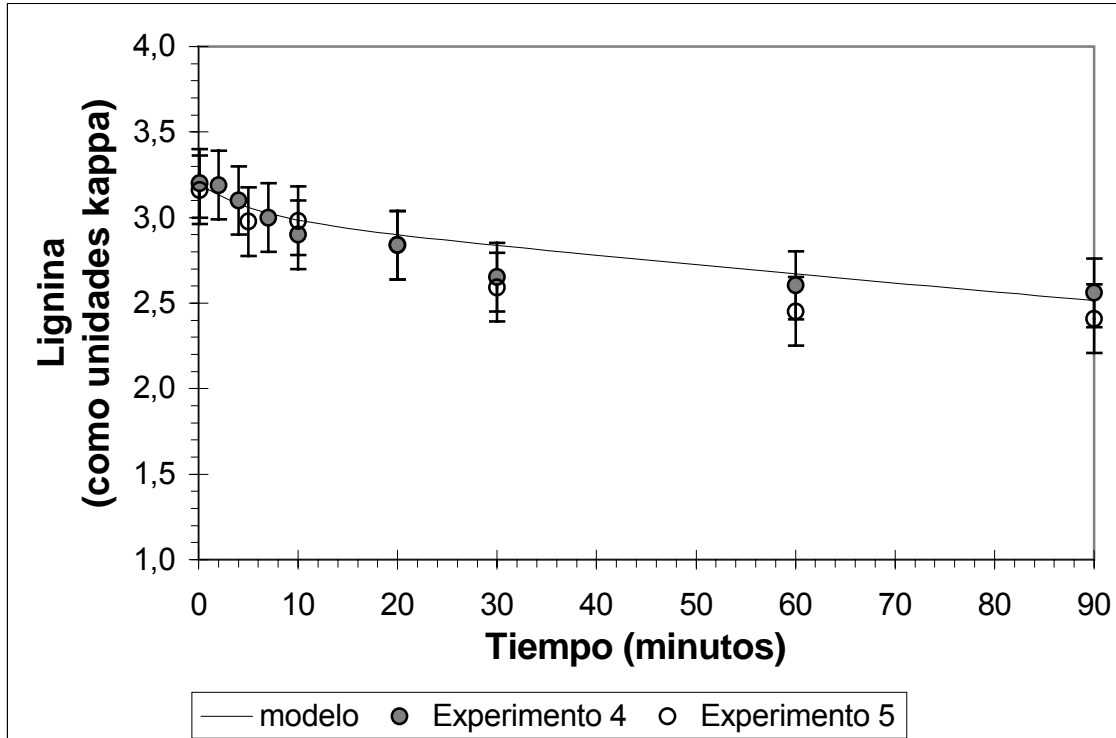


Figura 3. Validación del modelo a 80°C y carga inicial de 0.22 g/L de Ps,

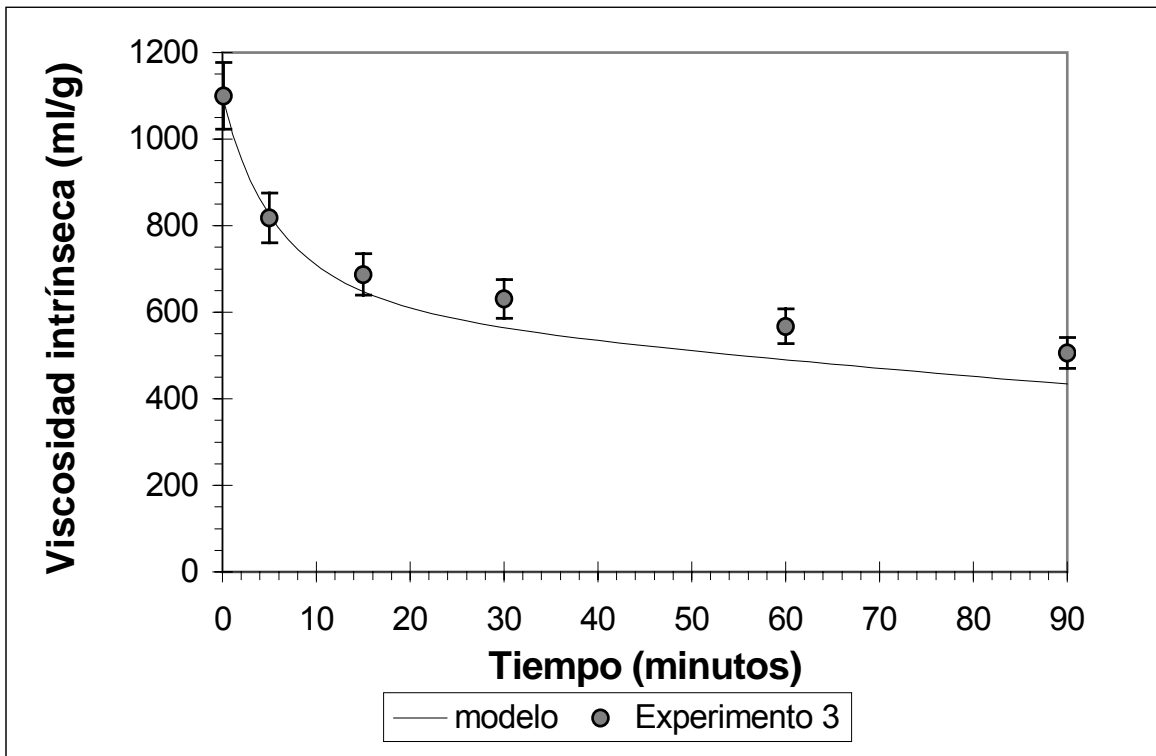


Figura 4. Validación del modelo a 80°C y carga inicial de 1.11 g/L de Ps.

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de remoción de HexA mediante Ps

La figura 5 ilustra los resultados del tratamiento con una carga inicial de 0,6% de Ps, para temperaturas en el rango 70-90°C a pH 2-3. Se observa claramente que la velocidad de degradación de HexA se encuentra fuertemente influenciada por la temperatura del proceso. Así, después de 2 horas de tratamiento se logró remover casi 70% del ácido hexenurónico trabajando a temperatura constante de 90°C, mientras que sólo se removió el 25% de ácido hexenurónico cuando se trabajó a 70°C.

La dependencia de velocidad de reacción y la temperatura puede ser representada mediante el modelo de Arrhenius con la temperatura, tal como lo muestra la siguiente ecuación:

$$k_i = k_{i0} \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad [\text{Ec.11}]$$

Linealizando la ecuación (11) se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln(k) = \ln(k_{i0}) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad [\text{Ec.12}]$$

donde E_a es la energía de activación, R es la constante ideal de los gases, T es la temperatura en grados Kelvin y k es la constante cinética aparente.

Graficando el logaritmo de k_H , k_C , k_L , k_{HH} , k_{CH} y k_{LH} versus el inverso de la temperatura, en el rango entre 70°C y 90°C, se calcularon las energías de activación para cada una de las reacciones involucradas. La tabla 3 presenta las energías de activación aparente y las constantes cinéticas aparentes obtenidas para las reacciones que involucran al ácido peroximonosulfúrico y las reacciones de hidrólisis ácida.

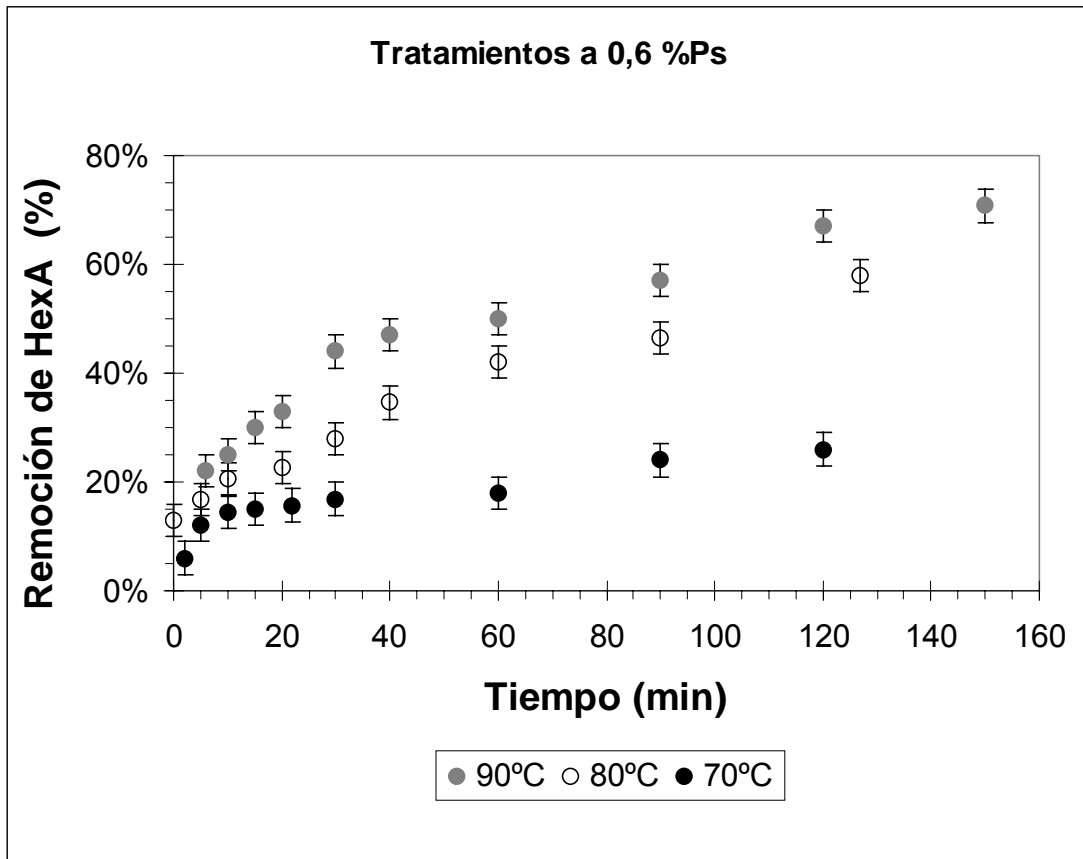


Figura 5. Efecto del tiempo en la remoción de HexA en la pulpa.

Tabla 3. Resultados cinéticos aparentes de las reacciones que involucran al ácido peroximonosulfúrico.

REACCIONES DEL ÁCIDO PEROXIMONOSULFÚRICO		
Con el HexA	k (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	T (Kelvin)
k _H	29	90
k _H	7.0	80
k _H	6.4	70
Energía de activación y factor preexponencial (r ² =0.78)		
Ea = 78 KJ/mol		
k _{HH0} = 3.2x10 ¹² (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)		
Con la lignina	k (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	T (Kelvin)
k _L	14	90
k _L	7.0	80
k _L	5.9	70
Energía de activación y factor preexponencial (r ² =0.88)		
Ea = 54 KJ/mol		
k _{LH0} = 4.1x10 ⁷ (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)		
Con la celulosa	k (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	T (Kelvin)
k _C	19	90
k _C	8.5	80
k _C	5.3	70
Energía de activación y factor preexponencial (r ² =0.97)		
Ea = 66 KJ/mol		
k _{CH0} = 5.4x10 ¹⁰ (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)		
REACCIONES DE HIDRÓLISIS ACIDA		
Del HexA	k (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	T (Kelvin)
k _{HH}	0.27	90
k _{HH}	0.15	80
k _{HH}	0.12	70
Energía de activación y factor preexponencial (r ² =0.93)		
Ea = 42 KJ/mol		
k _{H0} = 2.6x10 ⁵ (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)		
De la celulosa	k (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	T (Kelvin)
k _{CH}	0.20	90
k _{CH}	0.15	80
k _{CH}	0.08	70
Energía de activación y factor preexponencial (r ² =0.96)		
Ea = 48 KJ/mol		
k _{C0} = 1.2x10 ⁵ (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)		

CONCLUSIONES

Las remociones de HexA mediante el uso de Ps fueron considerablemente más altas que las alcanzadas por la hidrólisis ácida y fuertemente dependientes de la temperatura de operación, sin embargo, la degradación de celulosa se vio afectada por el aumento de la concentración del ácido peroximonosulfúrico.

La solución de ácido peroximonosulfúrico resultó ser altamente reactiva con los componentes de la pulpa aquí estudiados; HexA, lignina y celulosa. Las remociones de HexA mediante el uso de Ps fueron considerablemente más altas que las alcanzadas por la hidrólisis ácida y fuertemente dependientes de la temperatura de operación, sin embargo, la degradación de celulosa también se vio afectada por la concentración del perácido.

Los efectos difusionales fueron despreciables en este sistema reactivo. Se determinó que el modelo cinético para la desaparición de HexA, lignina y celulosa es de segundo orden, y contempla dos mecanismos en paralelo, una hidrólisis ácida que se mantiene hasta el final de los experimentos, y un ataque oxidativo del peroximonosulfúrico que se mantiene hasta que el perácido se consume completamente.

El modelo cinético simplificado ajusta muy bien a los resultados experimentales de validación. Por lo tanto, se corrobora el sistema reactivo planteado de tres reacciones en paralelo, con dos mecanismos de reacción para cada una de ellas, en el cual el HexA, lignina y celulosa compiten por el Ps.

La energía de activación para la reacción entre el HexA y el Ps resultó ser casi el doble de la energía de activación para la hidrólisis ácida del HexA.

Se verificaron altas pérdidas de viscosidad con altas concentraciones de Ps, lo que se podría traducir en pérdidas de calidad en las etapas de blanqueo posteriores, sin embargo, se sabe que las pérdidas de viscosidad por oxidación como en el caso del Ps, no causan el mismo daño a la pulpa que las pérdidas de viscosidad por la hidrólisis ácida. La celulosa se vio afectada no sólo por las cargas de Ps sino también por el contenido de ácido sulfúrico que contenía la solución de Ps.

Referencias

1. Amini B. and Webster J., On-site peracids: Tools for bleaching strategies to meet the cluster rule and considerations on selecting among them, *Tappi Journal*, 1995, 78, (10), p.121-133,.
2. Bergnor-Gidhert, E., Tomani, P. and Dahlman, O., Influence on pulp quality of conditions during the removal of hexenuronic acids, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1998, 13, (4), p.310-316.
3. Bjöklund, M., Germgard, U., Jour P., and Forsström A., AOX formation I ECF bleaching at different kappa numbers-influence of oxygen delignification and hexenuronic acid content, *Tappi Journal*, 2002, 1, (7), p.20-24.
4. Bjöklund, M., Germgard, U. and Basta, J., The influence of softwood kraft cooking conditions on the brightness development in ECF bleaching, *Appita Journal*, 2004, 57, (3), p.234-239.
5. Brasileiro, L., Colodette, J. And Piló-Veloso, D., The use of peracids in delignification and cellulose pulp bleaching, *Quimica Nova*, 2001, 24, (6), p.819-829.
6. Brasileiro, L., Colodette, J., Piló-Veloso, D. and De Oliveira, R., Bleaching of eucalypt kraft pulp with peracids – the effect on pulp characteristics, *Appita Journal*, 2002, 55, (6), p.461-467.
7. Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, I. and EK, M., Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps, *Tappi Journal*, 1997, 80, (6), p.165-170.
8. Chai, X.-S., Zhu J.Y., and Jian Li., A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps, *Journal of Pulp and Paper Science*, 2001, 27, (5), p.165-170.

9. Chirat, Ch., Lachenal, D., Mateo, Ch. And Brochier, B., Final bleaching with ozonated water, TAPPI International Pulp Bleaching Conference, Oregon, 2002, p.245-252.
10. Delagoutte T., Lacheal D. and Ledon H., Delignification and bleaching with peracids. Part 1: Comparison with hydrogen peroxide, *Paperi ja Pu-Paper and Timber*, 1999, 81, (7), p.506-510.
11. Devenyns and Chauveheid, Uronic acid and metals control, In: Proceedings of the International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Montreal (Quebeck), 1997, M5-1-M5-4.
12. Fengel, D., and Wegener, D., *Wood, Chemistry ultrastructure reactions*, Ed.Walter de Gruyter, Berlin, 1984, p.268-278.
13. Francis R., Zhang X., Froass P. and Tamer O., Alkali-and metal- induced decomposition of peroxymonosulfate, *Tappi Journal*, 1994, 77, (6), p.133-140.
14. Gellerstedt, G. and Li, J., An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulp, *Carbohydrate Research.*, 1996, 294, p.41-51.
15. Greenspan and McKellar D.G., Analysis of aliphatic peracids, *Analytical Chemistry*, 1948, 20, (11), p.1061-1063.
16. Henricson, K., Stage-Improved pulp bleachability by mild acid treatment, *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 1997, 79, (8), p.546-550.
17. Jääskeläinen A., Poppius-Levlin K, and Stenius P., Kinetics of delignification and hexenuronic acid decomposition during kraft pulp bleaching with peroxyacetic acid, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2000, 15, (2), p.142-149.
18. Jiang, Z., Audet, A., Sullivan, Van Lierop, and Berry, R., A new method for quantifying hexenuronic acid groups in chemical pulps, *Journal of Pulp and Paper Science*, 2001, 27, (3), p.92-97.
19. Kawamoto, H., Chang, H. and Jameel, H., Reaction of peracids with lignin and lignin model compounds, International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, 1995, 1, p.383-390 .
20. Lapierre, L., Paleologou, M., Berry, R. And Bouchard, J., The limits of metal removal from kraft pulp by acid treatment, *Journal of Pulp and Paper Science*, 1997, 23 (11).
21. Li K., Surface lignin on chemical wood pulp fibers, M.A.Sc Candidate, Universidad de Toronto, Pulp&Paper Center. <http://www.chem-eng.toronto.edu/~pphome/Research/pulp/li.html>
22. Li, J., and Gellerstedt, G., The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan, *Carbohydrate. Research.*, 1997, 302, p.213-218.
23. Petit-Breuilh, X., Melo, R., y Zaror, C., Environmental implications of hexenuronic acid removal from *Eucalyptus globulus* kraft pulp using peroxymonosulfuric acid, 36^o Annual Pulp and Paper International Congress, ABTCP, Sao Paulo, 2003.
24. Petit-Breuilh, X., Zaror, C., y Melo, R., Hexenuronic acid removal from unbleached kraft eucalyptus pulp by peroxymonosulfuric acid, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2004, 49, (3), p.197-202.
25. Ragnar, M., On the importance of the structural composition of pulp for the selectivity of ozone and chlorine dioxide bleaching, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2001, 16, (1), p.72-79.
26. Rodrigues, M. and Silva, F., The role of ozone in the hexenuronic acids removal and delignification during eucalyptus kraft pulp bleaching, 35th Annual Pulp and Paper Congress, ABTCP, Sao Paulo, 2002.
27. Rodrigues, M., Colodette, J., and Lopes M., Mill experience using A hot acid stage for eucalyptus kraft pulp bleaching, TAPPI International Pulp Bleaching Conference, 2002, p.287-297.
28. Saka, S., Chemical composition and distribution, en *Wood and Cellulosic Chemistry*, Ed. Hon, D. and Shiraishi, N., 1991, p. 59-88.

29. Spiro M., The Standar potential of the peroxosulphate/sulphate couple, *Electrochimica Acta*, 1979, 24, (3), p.313-314.
30. Vuorinen, T., Fagerström, P., Buchert, J., Tenkanen, M. and Teleman, A., Selective hidrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulp, *Journal of Pulp and Paper Science*, 1999, 25, (5), p.155-162.
31. Zhu, T., Kadla, J., Cang, H. and Jameel H., Reactions of lignin with peroxy-monophosphoric acid: The degradation of lignin model compounds, *Holzforschung*, 2003, 57, (1), p.44-51.