

ESTUDIO CINÉTICO DE LA RELACIÓN ENTRE EL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y LA CELULOSA

Paola Taboada M., Claudio Zaror Z., Roberto Melo S., Laboratorio de Productos Forestales Universidad de Concepción.

Resumen

Se obtuvo la expresión de velocidad de reacción entre el Peróxido de hidrógeno y la Celulosa e información preliminar acerca del mecanismo de dicha reacción. Las condiciones a las que se llevaron a cabo estas determinaciones fueron las mismas del proceso de blanqueo con peróxido.

Los resultados experimentales de consumo de peróxido se ajustaron a un modelo de primer orden, con energía de activación, para el sistema descrito, de 145 (kJ/mol) y constantes cinéticas de 3×10^{-5} (s⁻¹) a 70°C, 1×10^{-4} (s⁻¹) a 80°C y 5×10^{-4} (s⁻¹) a 90°C.

De estos resultados se concluyó que no existen limitaciones a la transferencia de masa, y por lo

tanto, el proceso está gobernado por la reacción química.

La determinación del posible mecanismo corrobora lo encontrado en literatura, es decir, el ataque del peróxido está enfocado hacia la degradación de los grupos terminales y enlaces glucosídicos de las últimas unidades de glucosa de la cadena celulósica.

Finalmente, se determinó que aproximadamente el 85% del peróxido consumido se pierde por autodescomposición y sólo el 15% restante reacciona con la celulosa.

Introducción

La oxidación de la celulosa ha sido bastante investigada debido a la importancia que tiene en las reacciones de degradación. Sin embargo, poco se sabe acerca de la oxidación de la celulosa por peróxido de hidrógeno y de la velocidad con que ésta ocurre. El peróxido de hidrógeno es un buen agente oxidante para la industria de la celulosa y el papel si se emplea bajo condiciones apropiadas[1].

Los objetivos de este trabajo están precisamente orientados a llenar estos vacíos, es decir, se pretende determinar un modelo cinético de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y la celulosa que contemple el orden, constantes de Arrhenius y energía de activación; además de identificar los productos generados durante la oxidación.

La determinación de velocidad de reacción se basó en los estudios efectuados por Levenspiel para reactores discontinuos [2], en que la obtención de ésta suele realizarse en dos etapas; primero se determina la variación de la concentración del reactivo base, a temperatura constante y, luego, se determina la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura.

En la obtención del mecanismo de reacción como material de apoyo se utilizaron estudios efectuados entre oxidante y un carbohidrato. En éstos se llega a la conclusión de que el ataque oxidativo ocurre preferentemente en los grupos

terminales de las cadenas poliméricas, generando, como productos, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido oxálico y otros ácidos [3, 4, 5]. Las principales reacciones involucradas en este proceso son: equilibrio entre anómero a y b de un azúcar reductor [6], equilibrio entre el grupo carbonilo y su base conjugada, cuando el medio que la rodea es básico [6], oxigenación alcalina de la estructura enólica de un carbohidrato [4], ruptura oxidativa del enlace glucosídico [5], oxidación de azúcares reductores para dar ácidos aldónicos [6], reacción epoxidación seguida de la hidroxilación [6].

Tratamiento Experimental

Materiales: Pulpa blanqueada proveniente de la planta Celulosa Arauco S. A. (propiedades iniciales: lignina residual = 0,026% (p/p), viscosidad = 15.7 (cP) y contenido de metales = 13 (mg/kg) entre Cu, Fe, Mn.), H_2O_2 analítico (1,2 g/l), NaOH (Merck, 4(g/l)), $Na_2S_2O_3$ (0,012N), KI (10% (p/p)), H_2SO_4 (10% (p/p)), Almidón como indicador y Ácido dietilentriaminopentacético (DTPA, 10(g/l)).

Obtención de la celulosa: Para obtener una celulosa con bajo contenido de metales fue necesario someter la pulpa a un tratamiento quelante (con DTPA) y a un lavado ácido (con H_2SO_4) según procedimiento descrito por Romero [7].

Velocidad de reacción: Las condiciones de operación fueron [1]: carga de H_2O_2 5,8% (bps), carga de Na OH lo necesario para conseguir un pH de 10,5 y consistencia de la pulpa de 2%. Se cargó un reactor, sumergido en un baño termostático, con toda la pulpa, agua y soda requeridas. Se agita constantemente y una vez alcanzada la temperatura requerida se carga el H_2O_2 y se cuenta el tiempo. Cada 5 minutos se sacaron muestras del reactor, las que fueron inmediatamente, enfriadas en un baño de agua con hielo (3 minutos). Luego, se filtraron y se tituló una muestra de 1 ml del filtrado para determinar la concentración de H_2O_2 residual. Esto se repite para las temperaturas de 70, 80 y 90°C.

Análisis: se efectuaron distintos análisis, uno de

ellos para determinación de la concentración de H_2O_2 residual (método Iodométrico [8]); los otros se usaron para la obtención de los productos de la oxidación, entre ellos: ensayo de DQO según norma APHA [9], espectroscopía infrarroja [6], determinación de TOC en el equipo Shimadzu TOC-5000A [10], viscosidad según norma TAPPI T-230 [11].

Resultado y Discusiones

Estudio cinético de la oxidación de la celulosa por H_2O_2 : Para la obtención de la velocidad de reacción se aplicó el método integral, basado en el balance de materia [2] efectuado en el reactor, del cual se obtiene la siguiente expresión, considerando un orden de reacción $n=1$.

$$-r_a = k \cdot C_a = - \frac{dC_a}{dt} \quad (1)$$

$$\text{integrado: } -\ln \frac{C_a}{C_{a0}} = k \cdot x_t \quad (2)$$

graficando $\ln(C_a)$ v/s t se tiene que la pendiente es igual a $(-k)$.

En otra forma similar, se puede determinar la energía de activación si se grafica

$$\ln(k) \text{ v/s } 1/T, \text{ ya que: } \ln(k) = k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

por lo tanto, la pendiente de este gráfico es igual a $(-E/R)$. En que:

C = concentración de H_2O_2 residual en (mol/m^3).

t = tiempo de reacción en (s)

T = temperatura de reacción (K)

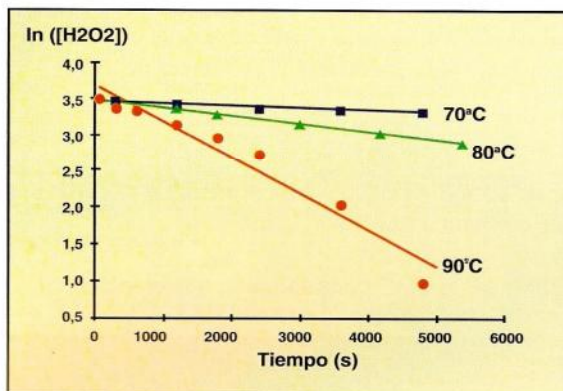
k = constante de Arrhenius (s^{-1})

R = constante universal de los gases.

r = velocidad de reacción (mol/s/m^3).

Graficando la expresión (2), con los datos recopilados en este trabajo, se obtiene la figura siguiente:

Gráfico N°1: Constantes cinéticas de la reacción



Del gráfico anterior se obtiene la tabla N° 1

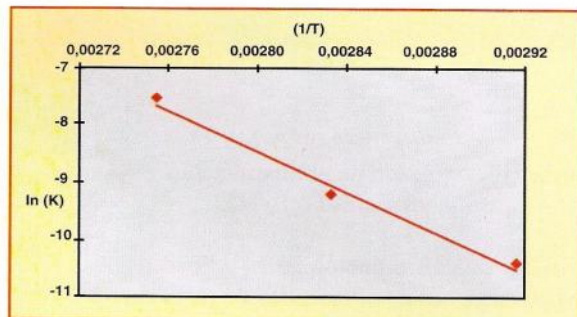
Tabla N° 1: Constantes cinéticas de la reacción H_2O_2 /celulosa.

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	k (s ⁻¹)	ln (k)
70	343	0,00292	3x10 ⁻⁵	-10,414
80	353	0,00283	1x10 ⁻⁴	-9,210
90	363	0,00275	5x10 ⁻⁴	-7,601

En esta tabla se aprecia que los valores de las constantes aumentan bastante para un cambio de sólo 10°C; incluso hasta 5 veces, entre 80 y 90°C, lo que indica que el mecanismo que gobierna la transferencia de materia es la reacción química.

Con las constantes de Arrhenius se obtiene la energía de activación del gráfico N° 2.

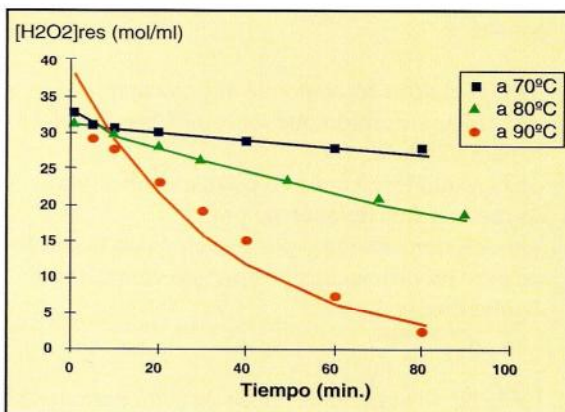
Gráfico N° 2. Energía de activación



De la pendiente se tiene $E=145,38$ (kJ/mol). Una energía de activación tan grande expresa, nuevamente, que el mecanismo gobernante es la reacción química y, por lo tanto, no existirían problemas con la difusión del reactivo.

Con los valores obtenidos a partir de los gráficos N° 1 y N° 2 se puede construir la expresión para la velocidad de reacción. Al comparar los valores de concentración encontrados experimentalmente con los obtenidos de la correlación se llega al gráfico N° 3, en el cual los errores asociados a las predicciones teóricas son de 1,6% a 70°C, 2,5% a 80°C y 13% a 90°C.

Gráfico N° 3: Comparación entre las concentraciones de Peróxido residual real y teórica.



Ensayos para determinar los productos de la oxidación: para postular el posible mecanismo de reacción entre el H_2O_2 y la celulosa es necesario determinar los productos formados durante la oxidación.

• DQO

El valor DQO representa el requerimiento de oxígeno utilizado para oxidar químicamente una muestra de materia orgánica.

Tabla N° 2: DQO a 80°C

Tiempo (min)	DQO (mg/l)
0	0
200	107,8

En base a lo obtenido en las pruebas de disolución (Tabla N° 4) y de la determinación de DQO, se llegó a los siguientes resultados:

Tabla N° 3: Interpretación del DQO (a 80°C).

Celulosa Disuelta	0,0455 g
DQO teórico [#]	243 (mg/l)
DQO medido	107,8 (mg/l)
H ₂ O ₂ /celulosa	16% del total
H ₂ O ₂ /Autodescompuesto	84% del total

Para la obtención del DQO teórico se utilizó como base la glucosa.

Los valores que se muestran en esta Tabla corresponden a:

-H₂O₂/celulosa corresponde al porcentaje del peróxido consumido que reacciona con la celulosa para oxidarla.

-H₂O₂/Autodescompuesto corresponde al peróxido restante que desaparece por autodescomposición o por reacción con la celulosa, pero modificando su estructura central, sin disolverla.

Tabla N° 4: Masa de celulosa disuelta durante la reacción (200min)

Peso inicial seco (g)	Peso final seco (g)	Pérdida de Peso (%)
2.2328	2.1873	2.04

Se ve que la reacción del H₂O₂ con la celulosa es mucho más lenta que la reacción de autodescomposición, ya que, del total del H₂O₂ consumido, sólo un 16% desaparece por ataque a la pulpa.

· IR.

El espectro IR se utilizó para determinar la presencia de alguno(os) grupo(s) funcional en la muestra líquida y sólida resultante de la reacción. La muestra analizada fue obtenida después de 90 minutos de reacción a 80°C.

En el caso de la solución líquida el espectro mostró una señal clara a longitudes de onda de 1620 y 1390 (cm⁻¹), las que indicarían la presencia de grupos carboxilato.

En cuanto al análisis efectuado al sólido, éste representó fielmente el espectro de la celulosa, lo que indicaría que no existe un ataque oxidativo del peróxido para modificar la estructura de ésta.

· TOC

Este ensayo se realiza para determinar el contenido de carbono orgánico en la muestra.

Tabla N° 5: TOC de la solución que reaccionó a 80°C

Tiempo (min)	0	1	5	10	20	30	50
TOC (mg/l)	5,23	10,72	11,61	11,91	12,93	16,94	22,89

Con la detrmínación de TOC se comprobó que la cantidad de masa orgánica disuelta aumenta con el tiempo; esto indica que el H₂O₂ ataca a la celulosa constantemente.

· Viscosidad.

Se realizó para hacer un seguimiento de la degradación de la celulosa por el H₂O₂. Para pruebas se realizaron a 80°C.

Tabla N° 6: Viscosidad de la pulpa obtenida después de la reacción a 80°C.

Tiempo (min)	0	10	20	30	50
Viscosidad (cP)	15,7	15,7	15,5	14,3	14,1
DP	904	904	899	865	860

En que:

DP = 961,38*log(C)-245,3

donde DP = grado de polimerización y

C = viscosidad (cP) [12].

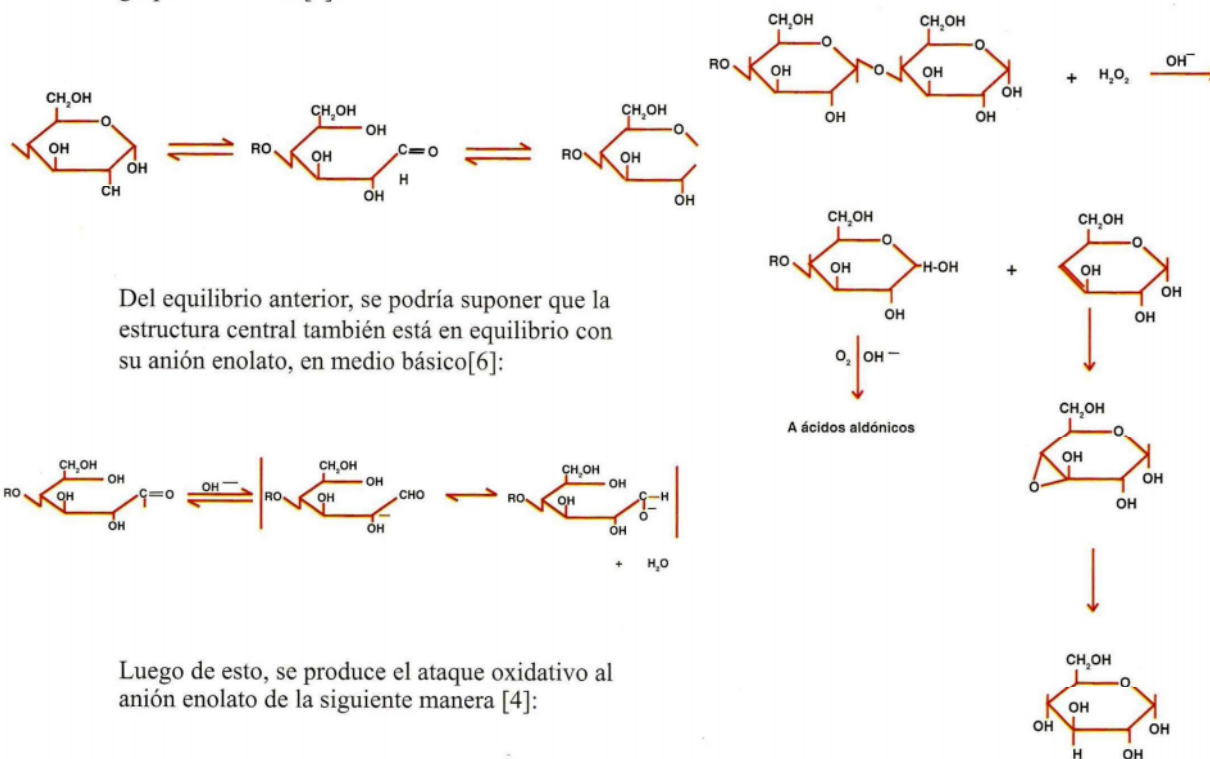
Sólo hay una disminución de 40 unidades de glucosa después de 50 minutos de reacción; esto

corroborar lo encontrado en literatura [3,4,5] acerca de que el ataque del peróxido está enfocado hacia la oxidación de los grupos terminales de la celulosa.

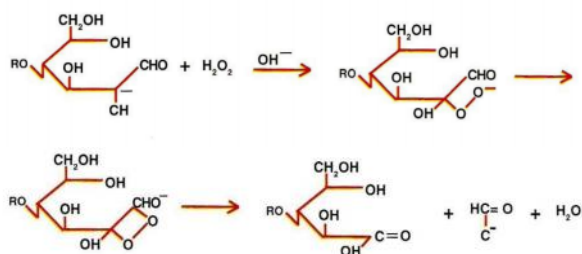
REACCIÓN.

Del espectro IR, TOC y viscosidad se podría postular que una de las posibles reacciones entre el peróxido y la celulosa sería:

Primero que nada, como en toda azúcar reductor, existe un equilibrio entre el anómero α y β del grupo hemiacetal [6].



Luego de esto, se produce el ataque oxidativo al anión enolato de la siguiente manera [4]:



Aquí es donde empieza a actuar el peróxido, oxidando los grupos terminales de la celulosa. Esta reacción se comprueba por espectro IR que detecta la presencia del grupo carboxilato en la solución. También se produce un ataque oxidativo al enlace glucosídico [5,6]. Se podría suponer que se genera la ruptura sólo de los últimos enlaces de la cadena, a partir del resultado obtenido de la viscosidad, como sigue:

Al formarse el ácido aldónico se vuelve a pasar por la estructura original de la celulosa, lo que iniciaría las reacciones de oxidación del grupo terminal, nuevamente. Es así como la reacción entra en un ciclo en el que, el ataque oxidativo, se produce desde los extremos de la cadena celulósica hacia el interior.

Conclusiones y Recomendaciones

La reacción aparente entre el H_2O_2 y la celulosa es de orden uno con respecto a la concentración de H_2O_2 y la energía de activación es 145,4 (KJ/mol).

Sólo el 16% del peróxido consumido reacciona con la celulosa, el 84% restante se descompone. La celulosa no sufre ningún daño químico en su estructura.

El espectro IR de la solución confirma la presencia de grupos carboxilato.

El ataque del peróxido está enfocado, principalmente, a la oxidación de los grupos terminales y a la hidrólisis del enlace glucosídico que une las últimas unidades de glucosa de la cadena celulósica.

Bibliografía

- 1.- Mariani S., "Blanqueo de pulpas kraft modificado de pino radiata con secuencia OZPp", Memoria de Título, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Marzo (1996).
- 2.- Levenspiel O., "Ingeniería de las reacciones químicas", 2ª Ed., 3, Editorial Reverté, Barcelona (1981).
- 3.- Arts S., Mombarg E., Sheldon R., "Hydrogen Peroxide and Oxygen in catalytic oxidation of carbohydrates and related compounds", *Synthesis*, 597-613, June (1997).
- 4.- Giere J., "Chemistry of delignification. Part 2: Reactions of lignins during bleaching", *Wood Science and Technology*, 20 (1), 18-29 (1986).
- 5.- Hon D., Shiraishi N., "Wood and Cellulosic Chemistry", Editorial Dekker, Nueva York (1991).
- 6.- Pine S., Hendrickson K., "Química Orgánica", 4ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, Ciudad de México (1988).
- 7.- Romero E., "Efecto de los metales de transición en el blanqueo de pulpas químicas con Peróxido a presión. Estudio de la razón magnesio/manganeso", Memoria de Título, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Enero (1997).
- 8.- Schumb, W.C., Satterfield, C.N. and Wentworth, R.L., "Hydrogen Peroxide", 1ª Edición, Reinhold, Nueva York (1955).
- 9.- APHA-AWWA-WPCF, "Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales", 17ª De., 1-2, Ediciones Díaz de Santos S. A., Madrid (1989).
- 10.- Instruction Manual Total Organic Carbon Analyzer, Model TOC-5000A, Japón.
- 11.- Norma Tappi T 230, "Viscosity of pulp (capillary viscometer method)", Tappi Test Methods, 1 (1994-1995).
- 12.- Godsay M., Pearce E., "Physico-Chemical properties of cellulose oxidized by ozone", AICHE Meeting, San Francisco, Noviembre (1984).