

REMOCIÓN DEL ACIDO HEXENURONICO CON ACIDO PEROXIMONOSULFURICO; EFECTOS EN LA CALIDAD DE LA PULPA KRAFT

Ximena Petit-Breuilh, Roberto Melo, Claudio Zaror

Depto. Ingeniería Química - Facultad de Ingeniería - Universidad de Concepción
Casilla 160 C - Correo 3 - Concepción
xpetit@diq.udec.cl

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eliminación selectiva del ácido hexenurónico (HexA) formado en el pulpaje kraft utilizando el ácido peroximonosulfúrico (Ps).

Pulpas deslignificadas de *Eucalyptus globulus* fueron tratadas con ácido peroximonosulfúrico en una etapa previa al blanqueo, a diferentes concentraciones del perácido (Ps) y temperatura. Estos experimentos demostraron que la temperatura es el factor más importante en la selectividad del HexA. Posteriormente las pulpas tratadas con Ps fueron blanqueadas con ClO_2 y se compararon con pulpas blanqueadas con una secuencia ECF estándar sin pretratamiento.

Los resultados obtenidos demuestran que el Ps puede remover el HexA, afectando de manera aceptable el grado de polimerización de la celulosa y reduce significativamente el índice kappa de la pulpa. El pretratamiento con Ps no afecta las propiedades mecánicas del papel y se obtienen blancuras comparables a una secuencia estándar ECF, con ahorros de hasta 78% de ClO_2 , lo que conlleva a la reducción de compuestos organoclorados en el efluente.

INTRODUCCION

En las últimas décadas, la producción de celulosa kraft blanca ha experimentado importantes innovaciones tecnológicas debido a las crecientes presiones económicas y ambientales. Recientemente, los esfuerzos de investigación se han centrado en reducir el consumo de reactivos de blanqueo sin afectar la calidad de la pulpa final. Al respecto cabe destacar que en blanqueos ECF el número kappa mide la cantidad total de compuestos oxidables con KMnO_4 , sin hacer distinción entre lignina, grupos de ácidos hexenurónicos, extractivos y grupos carbonilos, también presentes en la pulpa. Estas estructuras reaccionan rápidamente con cloro elemental pero muestran distintas velocidades de reacción con el ClO_2 (blanqueo ECF). Por tal razón, la presencia de los grupos hexenurónicos incrementa el consumo de los agentes oxidantes (ClO_2 y ozono), eleva los costos de operación y obliga a incrementar las cargas químicas con efectos negativos sobre la calidad del producto y la contaminación ambiental

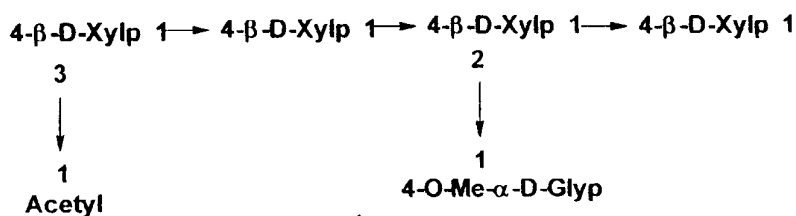


Figura 1. Cadena de xilano en latifoliadas (20-30%)

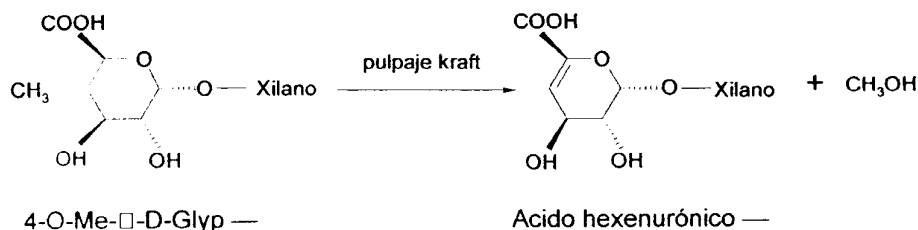


Figura 2. Formación de ácido hexenurónico

En efecto, el HexA presente en pulpas de latifoliadas puede corresponder entre 3 a 7 unidades de kappa [3, 4, 5, 6], más aún, reacciones con el ClO_2 y ozono, forman compuestos orgánicos indeseables que conducen a la formación de ácido oxálico, el cual posteriormente precipita afectando la blancura de la pulpa.

Se ha verificado que el ácido hexenurónico se forma durante el pulpaje alcalino, debido a una beta eliminación del ácido metilglucurónico que se encuentra distribuido aleatoriamente a ambos lados de las cadenas de xilano (figuras 1 y 2), tanto en pulpas de latifoliadas como de coníferas[1]. Estas reacciones ocurren rápidamente durante la fase de calentamiento en el pulpaje, entre 110° y 150°C a pH 12-13 [2].

Jiang (2000) sugiere que los grupos HexA protegen las cadenas de xilano de la depolimerización terminal, por lo que la remoción de HexA durante el pulpaje conduce a reducciones significativas del rendimiento [7]. Henricson (1997) mostró que bajo ciertas condiciones (pH 3-4, 90°C - 110°C), el ácido sulfúrico era capaz de remover hasta el 80% de HexA entre 2 a 4 horas de tratamiento, sin embargo a causa de la poca selectividad del H_2SO_4 , se produce una degradación significativa de la celulosa.

En la búsqueda de bajar costos y aumentar la selectividad en la remoción del HexA, el ácido peroximonosulfúrico (Ps) resulta ser una potencial alternativa. El Ps no requiere presurización para generarlo, y se deriva del peróxido de hidrógeno cuando un átomo de hidrógeno es reemplazado por un grupo SO_3H captador de electrones. Este perácido es de naturaleza nucleofílica, sin embargo su estructura química le da características electrofílicas y, por lo tanto, puede reaccionar con grupos HexA, actuar como deslignificador y blanqueador.

En este contexto, este trabajo está orientado a presentar información experimental sobre la capacidad del Ps para remover HexA, sus efectos sobre el consumo de agentes de blanqueos y la calidad final de la pulpa.

METODOLOGÍA

En la fase inicial de esta investigación se realizó un diseño factorial para evaluar la selectividad del ácido peroximonosulfúrico sobre el ácido hexenurónico. De esta manera se eligieron los niveles de los factores que resultaron ser más selectivos para el HexA. A continuación se trabajó con un diseño central compuesto de dos factores (concentración de Ps y temperatura), además, para estimar el error experimental acumulado se eligió un experimento completo (incluidas las etapas de tratamiento y blanqueo) y se repitió 7 veces. Se midieron 8 respuestas asociadas a la pulpa (número kappa, viscosidad, selectividad, remoción de ácido hexenurónico, blancura, índice de tensión, índice de rasgado e índice de explosión) y una respuesta asociada al efluente (fenoles totales).

Preparación de ácido peroximonosulfúrico (Ps)

Se preparó una solución de H_2SO_4 y H_2O_2 en una relación molar de 2:1. La concentración del perácido fue determinada por el método propuesto por Greenspan y McKellar (1948) [8].

Tratamiento con ácido peroximonosulfúrico

Se utilizó pulpa de *Eucalyptus globulus* predesignificada con oxígeno con kappa 9,7. La pulpa fue lavada, peletizada y almacenada a 4°C. Posteriormente 200 g de pulpa seca fueron tratados con ácido peroximonosulfúrico (0,2-1,0% basado en peso de pulpa seca) a una consistencia de 10%, y temperaturas entre 20°C y 107°C, por 1 hora. Después de los tratamientos las pulpas fueron lavadas con agua destilada hasta remover completamente el ácido, se caracterizaron y se almacenaron hasta su uso posterior en las secuencias de blanqueo.

Secuencias de blanqueo

Para efectos de comparación, en este estudio se utilizó una secuencia ECF ($D_0 - E_0 - D_1$). Las etapas D_0 y D_1 se llevaron a cabo a 70°C por 40 minutos utilizando un factor kappa de 2.2. La extracción alcalina se realizó a 2% NaOH (basado en pulpa seca), a 2 kg O_2/cm^2 , y 70°C durante 1 hora. Todas las etapas de blanqueo fueron llevados a cabo a 10% de consistencia.

Métodos analíticos

Análisis de HexA; El contenido de ácido hexenurónico en la pulpa fue determinado utilizando el método HUT reportado por Alison *et al* (1999) [9] y por Tenkanen *et al* (1996) [10]. Este método se basa en la medición del ácido 2-furoico el cual es el principal producto de la hidrólisis (90%) con una solución de ácido fórmico y formato sodio a pH 3, por 6 horas a 110°C. Bajo estas condiciones el HexA es totalmente removido.

El ácido hexenurónico removido en los tratamientos se determinó por la técnica espectrofotométrica propuesta por Chai *et al* (2001) [11]. En este método la pulpa es hidrolizada usando una solución de cloruro de mercurio y acetato de sodio a 65°C por 30 minutos. La absorbancia fue medida a 255 nm.

Propiedades de la pulpa : la lignina se analizó como lignina Klason; el Índice Kappa, viscosidad y blancura ISO fueron determinados por los métodos estandarizados en Tappi : T 222, T 236 cm-85, y T 525 om-92, respectivamente. La selectividad del Ps sobre el HexA fue evaluada como el cociente entre la viscosidad y el índice kappa.

Composición de efluentes de blanqueo: Los efluentes obtenidos después de los tratamiento y los efluentes de blanqueo de las etapas D_0 y E_0 fueron caracterizados en cuanto fenoles totales mediante los Métodos estandarizados en APHA; 5550B[12].

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados experimentales se presentan en la tabla 1 y en las figuras 3 y 4, mientras que las figuras 5, 6 y 7 muestran la simulación de un modelo de segundo orden. La tabla 2 resume resultados estadísticos del modelo.

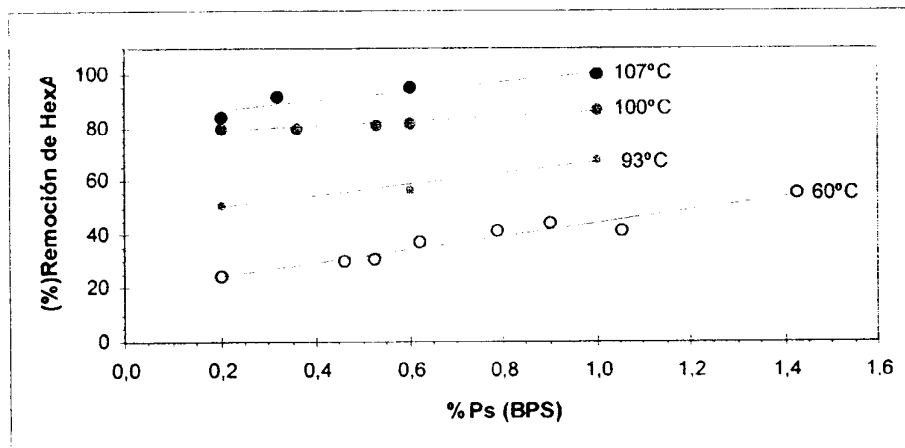


Figura 3. Remoción de HexA con la concentración de Ps a varias temperaturas

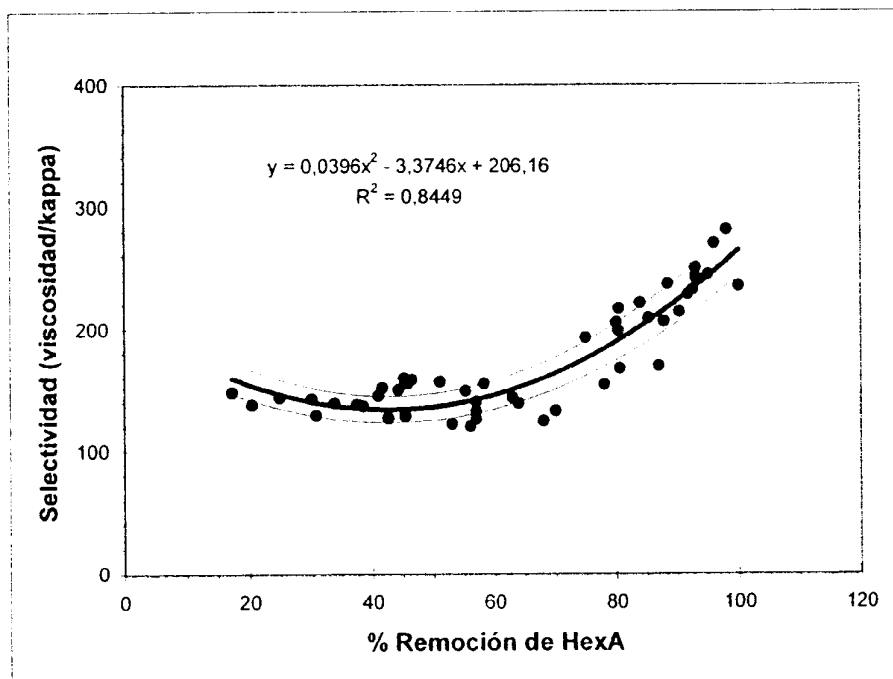


Figura 4. Selectividad del Ps sobre el HexA

QUAL DA O PH
POLTA NO TRATAR
PS ?

SIN
REFINO

**Tabla 1. Respuestas obtenidas después de los tratamientos y blanqueo ECF con ClO_2 .
Diseño Central Compuesto**

Carga Ps (% b.p.s.)	T (°C)	Después del tratamiento con Ps			Después de la secuencia de blanqueo					
		Fenole s (ppm)	Númer o kappa	Reducció n HexA (%)	Fenoles (ppm)	Ahorro ClO_2 (%)	Blancur a (%ISO)	Indice tensión	Indice rasgado	Indice explosión
0,32	93	25	5,2	53	5,8	46	91,19	23,14	4,99	1,29
0,88	93	28	5,2	53	5,5	46	91,53	23,00	4,30	1,12
0,32	107	74	2,8	91	3,3	71	91,39	17,87	3,69	0,87
0,88	107	124	2,1	99	4,6	78	91,19	23,70	2,77	0,97
0,20	100	53	3,8	80	3,8	61	91,55	14,70	3,80	0,80
1,00	100	80	2,8	87	5	71	92,07	18,40	3,70	0,82
0,60	110	88	2,5	94	4,3	75	91,61	23,40	3,22	0,91
0,60	90	33	5,3	51	3,9	45	91,00	17,83	4,02	1,01
0,60	100	61	3,5	81	3,1	64	92,31	19,82	4,27	0,96
0,60	100	79	3,5	83	2,9	64	92,34	20,87	3,20	0,89
0,60	100	53	3,5	78	5,3	64	92,41	21,56	3,70	0,90
0,60	100	50	3,2	64	4,2	67	91,96	19,90	4,10	1,01
0,60	100	61	3,3	75	3,9	66	92,26	20,54	3,82	0,94
Pulpa sin tratamiento					5,8	-	90,90	18,0	3,9	1,0
El tratamiento a 107°C y 0,32% de Ps fue repetido 7 veces por lo que las respuestas indicadas en esta tabla corresponden al promedio de las mediciones										
0,32	107	74	2,8	91	3,3	71	91,39	17,87	3,69	0,87
desviación estándar		7	0,3	3	0,5	3	0,34	2,0	0,43	0,08
intervalo confianza ($\alpha=0,05$)		5	0,2	2	0,3	2	0,25	1,5	0,32	0,06
intervalo confianza ($\alpha=0,01$)		7	0,2	3	0,4	3	0,33	1,9	0,42	0,08
% error experimental		8%	7%	3%	12%	3%	0,3%	9%	8%	8%

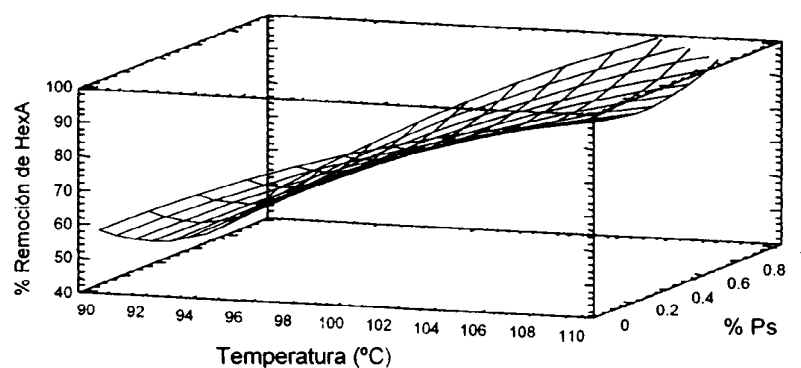


Figura 5. Remoción de ácido hexenurónico después de los tratamientos con Ps. Resultados de simulación, modelo de segundo orden.

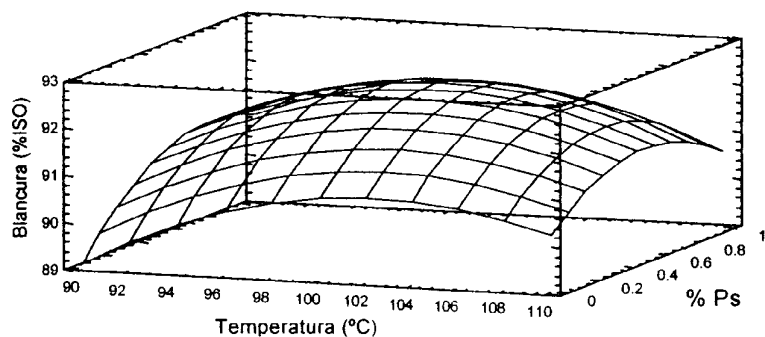


Figura 6. Blancura final de la pulpa después de la secuencia ECF relacionada a las condiciones de tratamiento con Ps. Resultados de simulación, modelo de segundo orden.

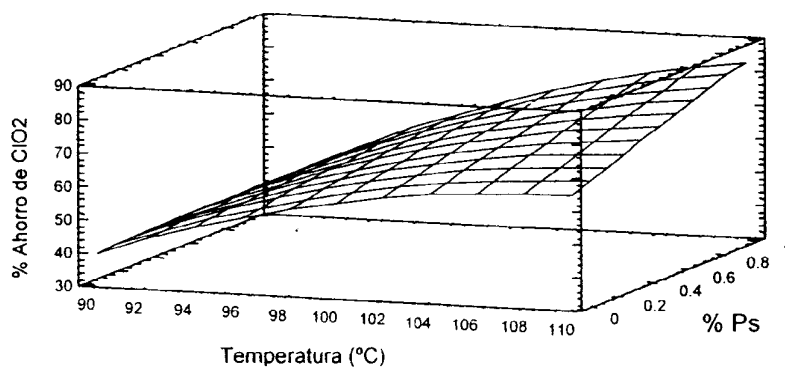


Figura 7. Ahorro de ClO_2 en la secuencia ECF relacionado a las condiciones de tratamiento con Ps. Resultados de simulación, modelo de segundo orden.

En la fase inicial de este trabajo se obtuvo que a mayor temperatura se produce mayor remoción de HexA (ver figura 3). La remoción de HexA está asociada a una disminución del número kappa y lignina, por lo que el Ps actúa también como deslignificante desarrollándose reacciones en paralelo en las cuales el Ps remueve HexA y lignina. Se encontró que la disminución del HexA es lineal con la disminución del número kappa, lo cual concuerda con otras publicaciones [3, 4, 5, 6].

La figura 4 ilustra el efecto del tratamiento con Ps sobre la selectividad. Se observa que la temperatura afecta la selectividad del Ps, a mayor temperatura mayor remoción de HexA y mayor selectividad. Es así como los tratamientos sobre 90°C resultaron ser los más selectivos. En otras palabras, al aumentar la temperatura, la velocidad de degradación del HexA y lignina aumentan respecto a la depolimerización de celulosa por efecto del Ps. Estos resultados sirvieron para elegir los niveles de los factores del diseño central compuesto, en donde las condiciones de temperatura utilizadas estuvieron entre 90 y 110°C. Respecto a las concentraciones de Ps, se eligieron concentraciones hasta 1%, ya que se detectó que después de esa concentración, la pulpa comienza a sufrir una degradación importante.

Los resultados del diseño experimental central compuesto aparecen en la tabla 1, allí se observa que el HexA fue removido efectivamente con los pretratamientos con Ps, bajo las condiciones de temperatura y concentración elegidas. En todos los casos las pulpas alcanzaron blancuras sobre 90% ISO y las propiedades físico mecánicas después del blanqueo no presentaron diferencias significativas respecto a la pulpa control. Tal como se esperaba, con el aumento de la remoción de HexA disminuye el consumo de ClO_2 . Como consecuencia de ello, se espera una disminución proporcional del contenido de compuestos organoclorados (AOX) presentes en el efluente de blanqueo, tal como se demostró en un estudio anterior realizado por los mismos autores [13].

En general, los pretratamientos con Ps resultan en una disminución de fenoles totales en los efluentes de blanqueo, aunque éstos no se correlacionan con la remoción de HexA.

Puesto que el diseño central compuesto es de segundo orden, se ajustó un modelo de ese orden para cada respuesta. A continuación, en las figuras 5, 6 y 7, se muestran los resultados de simulación del modelo obtenido para la remoción del ácido hexenurónico, blancura obtenida después del blanqueo y disminución o ahorro de ClO_2 en el proceso. Los resultados estadísticos se presentan en la tabla 2.

El polinomio de segundo orden queda expresado de la siguiente manera:

$$Y = f_0 + f_1 \cdot x_1 + f_2 \cdot x_2 + f_3 \cdot x_1^2 + f_4 \cdot x_2^2 + f_5 \cdot x_1 \cdot x_2$$

donde Y corresponde a la respuesta medida, x_i son las variables independientes (concentración de Ps y temperatura), y f_0 son los coeficientes dados por el diseño experimental.

Tabla 2. Resultados estadísticos del modelo de segundo orden.

	Blancura	% Remoción HexA	% Ahorro de ClO_2
f_0	-21.8997	-677.304	-701.619
f_1	11.5317	-134.219	-77.0912
f_2	2.19861	13.2563	13.9729
f_3	-3.54487	33.4442	-2.32325
f_4	-0.0107218	-0.0564892	-0.0637172
f_5	-0.0688776	1.02041	0.892857
Factor de correlación	0.858865	0.895292	0.959134
Error estándar	0.243	6.832	2.890
Error relativo prom.(%)	0.155	5.835	3.172

En la figura 5 se observa que la remoción del HexA aumenta con la temperatura y con la concentración de Ps, pero esta remoción es más sensible al factor temperatura.

En la figura 6 se observa que la blancura alcanza un máximo. Para estimar diferencias significativas se realizó un test de Dunnet y se comparó 2 tratamientos (0,6% Ps – 100°C y 0,32%Ps – 107°C) con la muestra control (secuencia de blanqueo estándar sin tratamiento con Ps). Para un $\alpha=0.01$ se encuentra que $d(2,10)=3,53$ y la diferencia crítica es 0,337. Las diferencias observadas entre las medias fueron 1,36 y 0,57 en consecuencia los tratamientos analizados son significativamente superiores a la pulpa control (92,26 %ISO y 91,47%ISO respecto a 90,90%ISO).

En la figura 7 se observa que el ahorro de ClO_2 presenta el mismo comportamiento que la remoción de HexA, lo cual es lógico y esperable, ya que ambos parámetros están correlacionados con el número kappa. Los tratamientos con Ps permitieron alcanzar ahorros de ClO_2 entre 46 y 78%.

CONCLUSIONES

Este trabajo muestra que, a temperaturas superiores a 90°C, el ácido peroximonosulfúrico remueve efectivamente grupos de ácido hexenurónico en pulpas kraf de eucalipto, en una hora de tratamiento. La selectividad del Ps por el HexA aumenta con altas temperaturas, alcanzando en estos niveles, buenos índices de blancura y buenas propiedades fisicomecánicas.

La remoción de HexA posibilitó la disminución de uso de ClO_2 entre un 46% y 78%, en las etapas de blanqueo, y con ello se disminuye la carga de contaminantes organoclorados en el efluente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Productos Forestales de la Universidad de Concepción. Los autores agradecen al CONICYT (2002) –Chile por su financiamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Teleman, A., Harjunpaa, V., Tenkanen, M., Buchert, J., Hausalo, T., Drakenberg T., and Vuorinen, T., "Characterisation of 4-deoxy- α -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy", Carbohydrate. Research., 272, 55-75 (1995).
2. Törnngren, A., and Gellerstedt, A., "The nature of organic bound chlorine from ECF bleaching found in kraft pulp", presentado en el International Symposium on wood and pulping chemistry, Montreal, (1997)
3. Gellerstedt, Göran and Li, Jiebing, "An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulp", Carbohydrate Research., 294:41-51 (1996).
4. Henricson, K., "Stage-Improved pulp bleachability by mild acid treatment", Paperi Ja Puu-Paper and Timber, 79(8):546-550 (1997)
5. Li, J., and Gellerstedt, G., "The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan", Carbohydrate. Research., 302, 213-218 (1997).
6. Vuorinen, T. et al., « Selective hidrólisis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulp », JPPS, 25 (5), 155-162 (1999)
7. Jiang, Z., et al., "Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry", Tappi J., 83 (1), 167-175 (2000).
8. Greenspan and McKellar D.G., "Analysis of aliphatic peracids", Analitical Chemistry, 20 (11), 1061-1063 (1948).
9. Allison, R., Timonrn O., McGrouther, K., and Suckling I., "Hexenuronic acid in kraft pulps from radiate pine", Appita Journal, 52 (6), 448-453, (1999).

10. Tenkanen M., Gellertedt, G., Vuorinen T., Teleman A., Perttula M., Li J., and Buchert J., "Determination of hexenuronic acid in softwood kraft pulps by three different methods", JPPS, 25 (9), 306-311, (1999).
11. Chai, X.-S., Zhu J.Y., and Jian Li. "A simple and rapid method to determine hexeneuronic acid groups in chemical pulps", JPPS., 27(5):165-170 (2001)
12. APHA-AWWA-WPCF, "Métodos normalizados para análisis de aguas potables y residuales". Ed. Díaz de Santos S.A., Madrid, (1992).
13. Petit-Breuilh, X., Melo, R., y Zaror, C., "Environmental implications of HexA remove from Eucalyptus globules kraft pulp using peroxymonosulfuric acid", 36th International pulp and paper congress, Sao Paulo, (2003).