Efecto de la remoción de ácido Hexenurónico en el blanqueo de pulpa de Kraft en madera de Eucalipto

Pereira M., Melo R., Daza C.

En la actualidad el estudio de la química de los carbohidratos durante el proceso de blanqueo ha adquirido gran relevancia y, especialmente, los ácidos hexenurónicos. Se ha encontrado que estos ácidos, formados durante el proceso de cocción, afectan la determinación del índice kappa, reaccionan con químicos de blanqueo como el dióxido de cloro y ozono, ligan iones metálicos, causan reversión de la blancura y son una fuente importante de ácido óxalico. Evitar la presencia de los ácidos hexenurónicos en las etapas de blanqueo resultaría de gran utilidad. En este trabajo se estudió el efecto que produciría la remoción de este ácido en un proceso ECF (D_0 Eop D_1) de pulpa de eucalipto a través de una etapa ácida (A) previa y la evaluación de una primera etapa de dióxido de cloro a mayor temperatura ("en caliente").

REMOCIÓN DE ÁCIDOS HEXENURÓNICOS (HEXA)

Desde el descubrimiento de los ácidos hexenurónicos (HexA)se han desarrollado variados procedimientos para su remoción. Uno de los métodos más utilizados es el de hidrólisis ácida, proceso en el cual los HexA se hidrolizan produciendo principalmente ácido 2-furoico (1) (cerca de un 90%) y ácido 5-fomil-2-furoico (2,1) (10% restante), como se muestra en la figura 1.

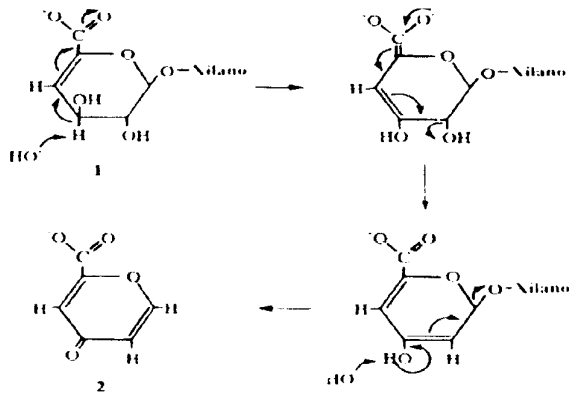


Figura 1. Mecanismo propuesto para la degradación de HexA.

Estudios sobre el efecto del tiempo de reacción, bajo condiciones de pH, temperatura y consistencia constante, muestran que la hidrólisis ácida de los HexA tiene dos etapas: una etapa inicial relativamente rápida, seguida por un período en el cual los HexA son hidrolizados en forma lenta (3).

Las condiciones industriales recomendadas para llevar a cabo una etapa ácida (A), de forma de remover HexA por hidrólisis selectiva, son: pH 3-4, temperatura entre 90 y 110°C durante un período de 1 a 3 horas (4). En promedio, la hidrólisis selectiva de pulpas preblanqueadas con oxígeno, de fibra larga y corta,

NOTA DE LA REDACCIÓN DE CELULOSA Y PAPEL

Hemos optado por incluir este interesante artículo en este ejemplar de la Revista dedicado a temas ambientales por cuanto la remoción de Acido Hexenurónico, junto a los impactos sobre la calidad del producto y el consumo de químicos en el blanqueo, tiene además una incidencia ambiental positiva por cuanto la generación de compuestos órganoclorados se reduce en proporción a la disminución del consumo del reactivo de blanqueo; a pesar de significar incrementos en el color del efluente de blanqueo, el impacto neto sería favorable.

reduce el índice Kappa entre 3,5 y 5,4 unidades, respectivamente. Esta diferencia se debe a que la pulpa de fibra corta contiene aproximadamente el doble de HexA que la pulpa de fibra larga (1).

Debido a que el oxígeno no reacciona con HexA, la etapa ácida (A) puede realizarse antes o después de la etapa de deslignificación con oxigeno (O). Estudios muestran rendimientos levemente mayores cuando la hidrólisis se realiza después de la etapa de oxígeno (1).

Otra alternativa para la remoción de HexA es realizar una etapa de dióxido de cloro a una temperatura alta (D_{HT})(5,6). Esta etapa se basa en que la velocidad de reacción entre el dióxido de cloro y la lignina es más rápida que la del dióxido de cloro y los HexA. La mayor parte del ClO_2 es consumido por la lignina en el comienzo de la reacción, mientras los HexA son degradados más tarde debido a que la etapa presenta condiciones aptas para la hidrólisis (5). Las condiciones que se recomiendan para una etapa de ClO_2 en caliente son; pH 3-4, temperatura entre 60 y 95 °C, por un tiempo entre 1 y 3 horas (5,6).

METODOLOGÍA.

Se utilizó pulpa kraft de eucalipto (mezcla 70 % glóbulus 30% nitens) obtenida de una planta industrial (CMPC-Santa Fe) después de deslignificación con oxígeno. La pulpa presentaba las siguientes características:

Propiedad	Valor
Kappa	9,3
Viscosidad, ml/gr	1068
Blancura, %ISO	60,3
HexA, mmol/kg	42,9

Metales	Valor
Mn, mg/kg	7,2
Fe, mg/kg	16,5
Cu, mg/kg	1,93
Mg, mg/kg	92,5
Ca, mg/kg	310,0

Tabla 1. Características iniciales de la pulpa.

La cuantificación de HexA se realizó en forma directa, a través de la medición del producto principal de hidrólisis ácida por espectroscopia UV. La literatura informa (7,1) que en 6 horas a 110°C hay una remoción completa de HexA y el 90 % del producto corresponde a ácido 2-furoico.

En una primera etapa se evaluó el efecto de la remoción de HexA a través de una etapa ácida (A) sobre un blanqueo D_0EopD_1 y las propiedades de la pulpa. En una segunda etapa, la remoción se realizó a través de una etapa D_{HT} (D_0 en caliente).

En la etapa ácida se realizaron ensayos variando pH, temperatura y tiempo de reacción, utilizando ácido sulfúrico como medio ácido. La consistencia de trabajo se mantuvo constante en 10% y el factor Kappa de la secuencia en la etapa D_0 fue de 0,23. Los experimentos fueron establecidos de acuerdo a un diseño experimental 2^3, en los niveles máximos y mínimos que se muestran en la tabla 2, con la repetición de dos puntos centrales.

Variable	Mínimo	Máximo
PH	3	4
Temperatura, °C	90	110
Tiempo, h	1	3

Tabla 2. Variables e intervalos de estudio.

También se realizaron dos blanqueos siguiendo una secuencia normal D_0EopD_1 (B1 y B2) sin tratamiento ácido para establecer un patrón de referencia y comparación. Esta se realizó bajo las mismas condiciones que se utilizaron para las pulpas tratadas.

Variable	Etapa		
	D_0	Eop	D_1
Factor Kappa	0,23	-	Ver tablas 5 y 9
Tiempo de retención, min	45	80	180
Temperatura, °C	65	85	75
Consistencia	10	10	10
O_2 (bar)	-	2	-
H_2O_2 (%b.ps)	-	0,3	-
NaOH(%b.ps)	-	2	-

Tabla 3. Condiciones de la secuencia de blanqueo.

En la etapa D_{HT} se fijó la consistencia en 10%, pH inicial 3,5 y la carga de dióxido de cloro 0,64% (equivalente a un factor kappa 0,18).Se varió el tiempo de reacción entre 1 y 3 horas y la temperatura entre 80 y 95 °C.

La determinación de la reversión de blancura se realizó a 105°C durante 4 horas.

RESULTADOS ETAPA ÁCIDA

Experimento	Kappa	HexA, mmol/kg	Viscosidad, ml/gr	Blancura, %ISO
E1 pH 3, 90°C, 1h	7,4	33,0	1015	61,7
E2 pH 4, 90°C, 1h	7,8	nd	1048	62,1
E3 pH 3, 110°C, 1h	3,9	8,2	941	63,4
E4 pH 4, 110°C, 1h	4,4	nd	956	62,0
E5 pH 3, 90°C, 3h	6,1	nd	958	61,5
E6 pH 4, 90°C, 3h	6,4	24,7	979	61,2
E7 pH 3, 110°C, 3h	3,3	nd	834	62,8
E8 pH 4, 110°C, 3h	3,6	6,7	904	62,1

Tabla 4. Resultados etapa ácida (A). *nd: no determinado*

Como se observa en la tabla 4, la etapa ácida, efectivamente, reduce el índice kappa. También se observa que mientras mayor es esta reducción, menor es el remanente de HexA en la pulpa. De acuerdo a datos bibliográficos (10) 10 mmol HexA / kg de pulpa equivalen aproximadamente a 0,85 unidades de kappa, por tanto, en nuestra pulpa, inicialmente, de kappa 9,3, existen, aproximadamente, 3,65 unidades de Kappa asignables a los 42,9 mmol/kg de HexA iniciales, por tanto se espera que con un 100 % de remoción de HexA el kappa final máximo debiera ser del orden de 5,65. En la práctica se produjeron pulpas con valores inferiores a este límite teórico, lo cual puede ser explicado sólo por dos vías; en la etapa ácida se puede remover parte de la lignina residual junto con los HexA o los HexA tienen mayor influencia sobre el índice Kappa que el asignado en literatura. Esta última explicación parece ser aplicable a esta pulpa, puesto que cuando se hizo la cuantificación inicial de hexenurónicos a la pulpa (remoción completa de HexA) el índice kappa final resultó ser 2,4 unidades, por tanto los 42,9 mmol/kg de HexA iniciales corresponden a 6,9 unidades de kappa.

Experimento	Blancura Final, %ISO	Viscosidad, ml/gr	Reversión, %ISO
B1	91,7	875	2,5
B2	91,8	872	2,6
E1 pH 3, 90°C, 1h	91,7	895	2,7
E2 pH 4, 90°C, 1h	91,7	858	2,5
E3 pH 3, 110°C, 1h	92,4	835	2,7
E4 pH 4, 110°C, 1h	91,4	790	2,6
E5 pH 3, 90°C, 3h	92,3	889	2,5
E6 pH 4, 90°C, 3h	92,4	880	2,7
E7 pH 3, 110°C, 3h	93,1	759	3,7
E8 pH 4, 110°C, 3h	92,6	795	3,1

Tabla 5 resultados de la secuencia completa de blanqueo de pulpas con y sin etapa ácida (A).

No se advierten efectos negativos importantes después de someter a la pulpa a un tratamiento ácido; como se observa en la tabla 4, la máxima caída de viscosidad corresponde al experimento E7 con 234 ml/gr. Se observa un leve aumento en la blancura, entre 1 y 3 % ISO respecto a su valor inicial. Al comparar con la secuencia de referencia B, puede observarse que las viscosidades finales de la pulpa resultan ser similares (ver tabla 5).

En la tabla 6, se observa claramente que las pulpas sometidas a una etapa ácida consumen menos ClO_2 que aquellas que han sido blanqueadas de acuerdo a la secuencia tradicional. Se observa que para alcanzar una blancura de 91,7 y 91,8 %ISO, las pulpas sin tratamiento consumen aproximadamente 1,21 % de ClO_2. En cambio, las pulpas E1, E2, que presentan blancura similares, sólo consumen 1,05 y 1,08 % de ClO_2 respectivamente, esto es, sin registrar bajas significativas en la viscosidad. El ahorro de dióxido de cloro alcanza a 14 y 11%. Es posi-

ble observar un mayor ahorro de dióxido en los experimentos E7 y E8 (sobre el 45%) para blancuras mayores a 91,7%; en este caso, existe una mayor caída en los valores de viscosidad, sin embargo no son tan significativos.

Al analizar los resultados se ve que los mejores resultados se obtienen en los experimentos E5 y E6, los cuales se realizan a 90°C y tres horas de tiempo de retención. El pH parece poco significativo en las propiedades finales de la pulpa, sin embargo E5 (pH 4), presenta el mayor ahorro de ClO_2, 37%, frente a 23 % de E6 (pH 3). En ambos casos se obtienen viscosidades sobre los 850 ml/gr y blancuras superiores a 92 %ISO.

En los intervalos estudiados, para cada variable, se advierte que tanto el tiempo como la temperatura tienen influencia significativa en la caída de la viscosidad y remoción de HexA, no así el pH.

Experimento	Kappa Entrada D_0	ClO_2, D_0 % bps	ClO_2, D_1 % bps	ClO_2, Total % bps	Ahorro ClO_2, %
B1	9,3	0,81	0,40	1,21	-
B2	9,3	0,81	0,40	1,21	-
$E1_{pH\ 3,\ 90°C,\ 1h}$	7,4	0,65	0,40	1,05	14
$E2_{pH\ 4,\ 90°C,\ 1h}$	7,8	0,68	0,40	1,08	11
$E3_{pH\ 3,\ 110°C,\ 1h}$	3,9	0,34	0,38	0,72	41
$E4_{pH\ 4,\ 110°C,\ 1h}$	4,4	0,38	0,38	0,76	37
$E5_{pH\ 3,\ 90°C,\ 3h}$	6,1	0,53	0,40	0,93	23
$E6_{pH\ 4,\ 90°C,\ 3h}$	6,4	0,56	0,40	0,96	21
$E7_{pH\ 3,\ 110°C,\ 3h}$	3,3	0,29	0,36	0,65	46
$E8_{pH\ 4,\ 110°C,\ 3h}$	3,6	0,31	0,35	0,67	45

Tabla 6 Consumo de dióxido de cloro en la secuencia completa de blanqueo con y sin tratamiento ácido (A).

La baja de los valores de viscosidad después de la secuencia de blanqueo de las pulpas con tratamiento ácido, resulta ser menos de los esperado. Esto debido quizás a la remoción de metales pesados durante el tratamiento ácido, lo cual favorece un mejor desempeño en la etapa de extracción alcalina reforzada con peróxido y oxígeno (menor caída de viscosidad de la etapa respecto a la convencional). Como se observa en la tabla 7, todos los valores de concentración de metales caen significativamente después de una etapa ácida, especialmente el Mn y el magnesio; sin embargo, la relación Mg/Mn aumenta de 13 a 15.

Metales	Valor, mg/kg	Disminución, %
Mn	1,76	76
Fe	13,9	16
Cu	1,89	2
Mg	27,5	70
Ca	55,9	82

Tabla 7. Contenido de metales en pulpa E7, después de etapa ácida.

RESULTADOS D_{HT}

Como se observa en la tabla 8, el menor valor de índice Kappa se logra en las condiciones más extremas, es decir, en el experimento $D_{HT}4$, donde se alcanza también la menor viscosidad.

En $D_{HT}3$ se alcanza el mismo índice de kappa que en la etapa D_0 de una secuencia convencional (B), pero con una menor carga de dióxido, lo que evidencia la eliminación de HexA en la etapa D_{HT}. Por otra parte se determinó que los experimentos E1 y E2, seguidos de una etapa D_0 a 65 °C y 45 minutos, producen el mismo efecto, en cuanto a reducción del índice Kappa, que una etapa de dióxido en caliente.

Experimento	ClO_2, % bps	Kappa	Viscosidad, ml/gr
$D_{HT}1_{80°C,\ 1h}$	0,64	3,0	1049
$D_{HT}2_{95°C,\ 1h}$	0,64	2,9	990
$D_{HT}3_{80°C,\ 3h}$	0,64	2,3	1001
$D_{HT}4_{95°C,\ 3h}$	0,64	2,1	945

Tabla 8. Resultados de la etapa D_{HT}

La variable con mayor efecto sobre el índice de kappa de la pulpa en una etapa D_{HT}, resultó ser el tiempo de retención, la temperatura tiene mayor influencia en la caída de la viscosidad, propiedad en la cual el tiempo también influye, pero en menor medida.

Experimento	ClO_2, D_{HT} % bps	ClO_2, D_1 % bps	ClO_2, Total % bps	Ahorro ClO_2, %
$D_{HT}1_{80°C,\ 1h}$	0,64	0,41	1,05	13
$D_{HT}2_{95°C,\ 1h}$	0,64	0,43	1,07	11
$D_{HT}3_{80°C,\ 3h}$	0,64	0,43	1,07	11
$D_{HT}4_{95°C,\ 3h}$	0,64	0,41	1,05	13

Tabla 9. Consumo de dióxido de cloro en una secuencia $D_{HT}EopD_1$

En la tabla 9 se observa que las pulpas tratadas en una secuencia de blanqueo que incorpora una etapa D_{HT}, consumen menos ClO_2 que las pulpas blanqueadas convencionalmente (B1 y B2). El ahorro de dióxido de cloro resultó del orden del 11 y 13 %.

Experimento	Blancura, ISO	Viscosidad, ml/gr	Reversión
$D_{HT}1$ 80°C, 1h	91,1	877	3,3
$D_{HT}2$ 95°C, 1h	91,3	862	3,4
$D_{HT}3$ 80°C, 3h	91,6	835	3,3
$D_{HT}4$ 95°C, 3h	92,1	810	3,2

Tabla 10. Propiedades finales de la pulpa después de una secuencia $D_{HT}EopD_1$

Se puede decir de la tabla 10 que, en general, se obtienen respuestas similares en los cuatro tratamientos, sobresaliendo $D_{HT}4$ con una blancura levemente mayor a costa de una baja en la viscosidad de la pulpa. Interesante resulta los valores alcanzados por $D_{HT}1$, ya que sus condiciones representan leves variaciones a una etapa D_0 convencional.

En cuanto a la reversión de la blancura se observa que las pulpas con un tratamiento ácido revierten aproximadamente lo mismo que las pulpas blanqueadas sin tratamiento (≈2,5 % ISO). Por otra parte las pulpas blanqueadas con una secuencia con DHT, revierten casi 1% ISO más que las convencionales (≈3,3 % ISO). Este comportamiento resulta contradictorio con lo establecido en otras referencias donde, en general, los resultados conducen a establecer una disminución de la reversión a medida que los ácidos hexenurónicos son removidos.

CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones del trabajo son:

- La remoción de HexA en una etapa ácida, previa a una secuencia convencional D_0EopD_1, permite disminuir los requerimientos de cloro, hasta en un 37%, sin afectar, significativamente, la viscosidad de la pulpa, alcanzando valores de blancura superiores a los 92 %ISO.
- La modificación de la etapa D_0 a una etapa DHT (80°C y 1h), permite bajar el índice de Kappa en la etapa y ahorrar hasta un 13% de ClO_2.
- La variable más influyentes en la remoción de HexA resulta ser el tiempo, seguido de la temperatura. El pH no es influyente en los intervalos de estudio.
- La incorporación de una etapa ácida antes de la secuencia D_0EopD_1, permite, además, bajar la concentración de metales pesados en la pulpa, aumentando la relación Mg/Mn.

BIBLIOGRAFÍA.

1.- Vuorinen, T. et al., "Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kaft pulp" JPPS, 25(5), 155 - 162 (1999).

2.- Buchert, J. et al., " Efect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional kraft pulp", Tappi J., 78(11), 125-130 (1995).

3.- Jian Z. et al., " A new method for quantifying hexenuronic acid group in chemical pulp", JPPS, 27(3), 92-97 (2001)

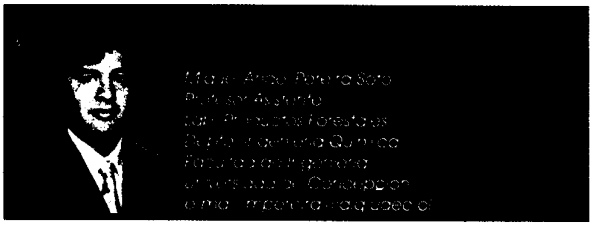
4.- Henricson, K., "AHL stage - improve bleacheability by mild acid treatment", Paperi Ja Puu, 79 (8), 546 - 550 (1997).

5.- Colodette, J., et al " Optimisation of high temperature chlorine dioxide stage for hardwood kraft pulp", presentado en "Nuevas tendencias en blanqueo", Concepción 2001.

6.- Lachenal, D. Y C. Chirat., " High temperature chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp", Tappi J, 83(8), 96 (2000).

7.- Allison, R., et al., "hexenuronic acid kraft pulp from radiata pine", appita Journal, 52 (6) 448-453 (1999).

8.- Arias, R., " Obtención de celulosa de alta blancura a partir de pino y eucalipto", Memoria de titulo, Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Química, (2001).

9.- Gellerstedt, G and Li, J. " An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic group in chemical pulp", Carbohyd. Res. 294, 41-51 (1996).

10.- Gellerstedt, G. And Li J., " The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pup xylan", Carbohyd. Res., 302, 213-218 (1997).