LAVADO ÁCIDO EN EL BLANQUEO CON OZONO DE PULPAS KRAFT

Sonia Acevedo E., Roberto Melo S.
Laboratorio de Productos Forestales
Dpto. Ing. Quím. Fac. Ing. U. de Concepción

Introducción

Los estrictos requerimientos para reducir los efluentes del blanqueo de pulpas celulósicas y minimizar la utilización de cloro son los grandes dilemas que enfrenta la industria de celulosa. El ozono, aunque ha sido estudiado por más de 30 años, no ha logrado imponerse por su alto costo de generación y su fuerte ataque a los carbohidratos; una posible mejora se logra acidificando la pulpa mediante lavado ácido.

En la última década, se ha llevado a cabo una considerable cantidad de investigaciones con respecto a protectores de celulosa durante la ozonización. Kamishira y otros (Mbachu et al.) evaluaron el uso de varios compuestos orgánicos e inorgánicos como inhibidores de la depolimerización de los carbohidratos durante la ozinización de la pulpa, con buenos resultados, pero las cantidades requeridas para producir el efecto deseado son demasiado altas para aplicación comercial.

Kassebi (Lachenal et al.) propuso que con bajo pH se incrementa la estabilidad del ozono, protegiendo la celulosa. Además de la acción protectora, el uso de ácidos hace que el consumo de ozono disminuya y la eficiencia de blanqueo aumente (Wen Yan Ting et al.).

De acuerdo con reportes previos (Mbachu et al.) la velocidad de deslignificación de la pulpa con ozono se aumenta bajo condiciones ácidas.

En literatura se dan interpretaciones para explicar el mejoramiento observado al realizar un pretratamiento ácido de la pulpa antes del blanqueo con ozono. Se menciona una eliminación de iones métalicos durante el pretratamiento (particularmente iones de Mn, Fe, Co y Cu), que provocan la descomposición catalítica del ozono en oxígeno y especies radicales, que son agentes oxidantes muy poderosos reaccionando con lignina y carbohidratos (Lachenal et al.) (Soteland).

También se atribuye al pobre efecto hinchante de los ácidos orgánicos diluídos sobre la celulosa, disminuyendo la accesibilidad del ozono por los carbohidratos (Mbachu et al.).

El objetivo de este trabajo es identificar, si la temperatura y el pH de pretratamiento ácido afectan significativamente el preblanqueo con ozono en pulpa kraft industrial de pino radiata preoxigenada, utilizando ácido acético y sulfúrico como agentes de acidificación en blanqueo con ozono.

Materiales y Método

Para realizar las experiencias se utiliza pulpa kraft industrial de Pinus Radiata preoxigenada, proveniente de la planta de Celulosa del Pacífico.

La materia prima presenta las siguientes características iniciales: Indice Kappa de 15,1 ; viscosidad de 27,0 cP y blancura de 31,5 % ISO.

El prelavado ácido se realizó en un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 4 litros de capacidad, provisto de agitador y controlador de temperatura, calentado indirectamente por dos resistencias eléctricas.

La ozonización se realizó en un reactor de vidrio, sostenido por un rotavapor. Al efecto, se contó con un generador de ozono facilitado por INTEROZONE, cuya producción y consumo se determina por técnica iodométrica. La corriente de ozono se generó a partir de oxígeno puro.
Para realizar la etapa de esponjado de la pulpa se utilizó un equipo provisto de aspas giratorias, que separan las fibras por efecto mecánico.

La pulpa oxigenada se sometió a un prelavado ácido para ajustar pH y retirar iones metálicos pesados. El prelavado se hizo con 2 tipos de ácidos (H_2SO_4, CH_3COOH) a diferentes temperaturas y niveles de pH (variando la carga de ácido). A continaución se procedió a ozonizar, para después determinar los iones metálicos remanentes por espectrometría de absorción atómica.

El estudio se ciñó a un diseño factorial central compuesto para dos variables en cinco niveles, considerando las variables temperatura (°C) y pH de pretratamiento. Los rangos reales de las variables controlantes del proceso se muestran a continuación:

niveles variables	(-a)	(-1)	(0)	(+1)	(+a)
X1	18	26	44	62	70
X2	1,5	2,01	3,25	4,49	5,0

X1 : temperatura de pretratamiento ácido, °C.
X2 : pH de pretratamiento

Las condiciones restantes se mantienen fijas en los siguientes valores:

- consistencia : 3 %
- tiempo de acidificación : 30 minutos
- carga de ácido : variable, según pH de trabajo
- concentración del ácido : H_2SO_4 = 50 g/l
  CH_3COOH = 500 g/l

Las condiciones anteriores son válidas para cada tipo de ácido (ácido acético, ácido sulfúrico). La etapa de ozonización es fija para ambos casos con las condiciones siguientes;
- consistencia : 38 - 40 %
- carga : 1 %, b.p.s.
- temperatura : ambiente (15 °C)
- tiempo : correspondiente a la producción del ozonizador
- pH : variable, según rango de pretratamiento ácido

Resultados y Discusión

Tanto para caracterizar la pulpa en estudio, como para estudiar la efectividad de los ácidos utilizados en el pretratamiento ácido (bajo las mismas condiciones de aplicación), se cuantificó el contenido de iones metálicos a través de espectrometría de absorción atómica. A continuación se muestran los valores obtenidos en las diferentes etapas:

Identificación de muestra	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Pulpa oxigenada CELPAC pH; 10,2	530,2	64,4	1922	12,0	160,9	11,8
Pulpa lavada con agua filtrada pH: 9,4	<7,5	19,1	104,2	12,0	12,0	4,9
Pulpa H2S04 26 °C pH: 2,01	<7,5	4,9	35,8	12,0	12,0	4,9
Pulpa CH3C00H 26 °C pH: 2,01	<7,5	5,0	38,,2	12,0	12,0	5,0

En la tabla anterior podemos observar la alta concentración de metales pesados en una pulpa industrial. Después de ser lavada la pulpa, con agua filtrada, se aprecia una notable reducción en el contenido de estos metales, especialmente fierro, cromo, niquel y manganeso. También se ve que el cobre disminuye de 11,8 a 4,9 ppm.

Ahora, si examinamos el efecto del lavado ácido, previo al blanqueo con ozono, se advierte que: al utilizar ácido sulflúrico se reduce el manganeso en un 74 % y el fierro en un 66 %; mientras que, al usar ácido acético se disminuye el fierro en alrededor de 63 % y se elimina igual porcentaje de manganeso.

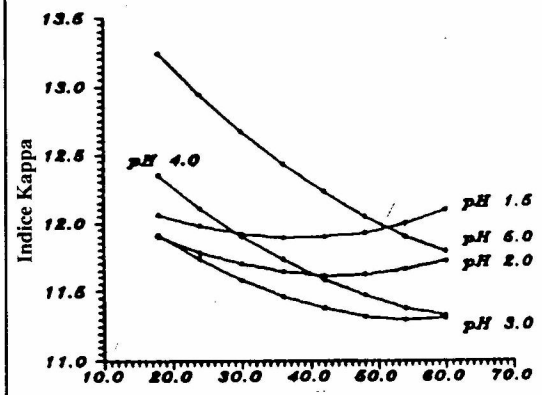
Tanto el niquel, como el cobalto y cromo mantienen su bajo nivel de concentración al aplicar tratamiento ácido, por lo que se descartan como perjudiciales, puesto que sólo a concentraciones superiores a 20 ppm éstos se consideran dañinos para los carbohidratos. También se advierte la dificultad que presenta el fierro para ser removido en mayor proporción, mediante lavado ácido, por lo que se sugiere agregar un agente secuestrante que facilite el retiro de este ión de la pulpa que se va a ozonizar.

Aparentemente, el fierro sería el causante de la baja selectividad del ozono, pero no se pueden descartar los otros metales, puesto que en este trabajo no hay información disponible acerca de la concentración máxima que puede contener la pulpa, sin que dañe los resultados del blanqueo con ozono.

Acido sulfúrico:

En gráfico N° 1 se observa a pH 4 y 5, el perfil de variación decreciente que tiene el Indice Kappa frente a un incremento de la temperatura de lavado ácido, favoreciendo las reacciones de deslignificación; pero, a su vez, cae la viscosidad, tal como se muestra en el gráfico N° 3, debido a que el ozono, en los niveles de pH indicados, no tiene un óptimo comportamiento, como lo indica la literatura.

Gráfico N°1
Influencia de la Temperatura de pretratamiento ácido sobre la deslignificación para distintos pH usando H_2SO_4

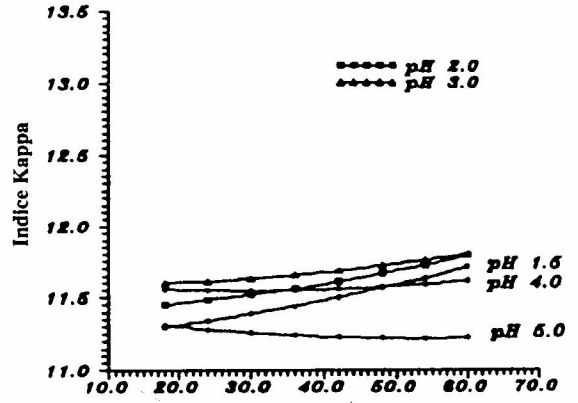


También se aprecia que ante un aumento en el índice de acidez (de pH 5 a pH 4) disminuye el I. Kappa, siendo más notable la disminución al trabajar a 18 °C de temperatura (reduce el kappa en un punto).

La deslignificación se ve favorecida en condiciones de acidez todavía más drásticas, siendo 3,0 el pH óptimo de trabajo del ozono en presencia de ácido sulfúrico. Las reacciones de deslignificación se activa ante un aumento en la temperatura de pretratamiento, la que se estabiliza a los 48 °C; a mayor temperatura no se observa una ganancia en este parámetro.

El comportamiento de la viscosidad, en la etapa de ozono, después del tratamiento con ácido sulfúrico se muestra en el gráfico N° 3.

Gráfico N°2
Influencia de la Temperatura de pretratamiento ácido sobre la deslignificación para distintos pH usando CH_2 COOH



La influencia del pH en la etapa de ozono al pretratar la pulpa con ácido fuerte presenta tendencias similares a pH 4 y 5; si bien a temperatura ambiente (de 18 °C aproximadamente), se obtienen las mejores viscosidades (20 - 22 cP) el ozono no deslignifica y al aumentar la temperatura de pretratamiento ácido, se observa una disminución en la respuesta de viscosidad, debido a la condición de acidez desfavorable que promueve las reacciones de descomposición del ozono, generando especies radicales que provocan ruptura de enlaces glucosídicos. En cambio, a pH entre 2 y 3 la viscosidad oscila alrededor de 19 cP. Es importante notar el comportamiento del ozono a pH 1.5, la viscosidad es alta pero la blancura no supera los 38 % ISO. Conviene trabajar a pH, ya que presenta una conducta estable en el rango de temperatura estudiado, manteniéndose en los 19 cP.

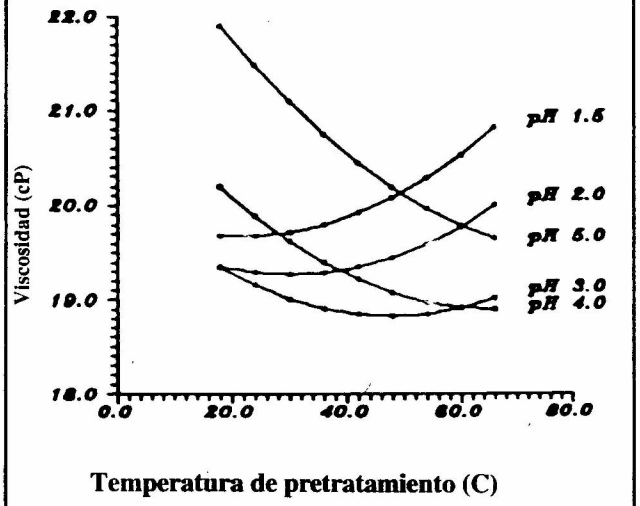
Al usar ácido sulfúrico se ve, claramente, en gráfico N° 5, que el ozono no funciona bien en el rango de pH superior a 4,5, ya que sólo aumenta la blancura en 4 puntos respecto de la pulpa original, a temperatura ambiente.

Al igual que el ácido acético, las mejores respuestas de blancura se obtienen sobre 30 °C, en un rango de pH entre 2,0 y 3,5; estabilizándose a los 42 Cen una lectura aproximada de 40 % ISO.

Al realizar el prelavado ácido a temperatura ambiente se deben aplicar condiciones de acidez entre 2,5 y 3,0 para obtener blancuras sobre 39 % ISO.

También se aprecia que el ozono puede trabajar a pH 4, pero no conviene trabajar en este nivel de acidez ya que, a bajas temperaturas, no se obtiene una mejora en viscosidad. También, se observa que a pH 5 el ozono no aumenta la blancura de la pulpa, producto del mal comportamiento en esta condición de acidez.

Gráfico N°3
Influencia de la Temperatura de pretratamiento ácido sobre la Viscosidad para distintos pH usando H_2 SO_4



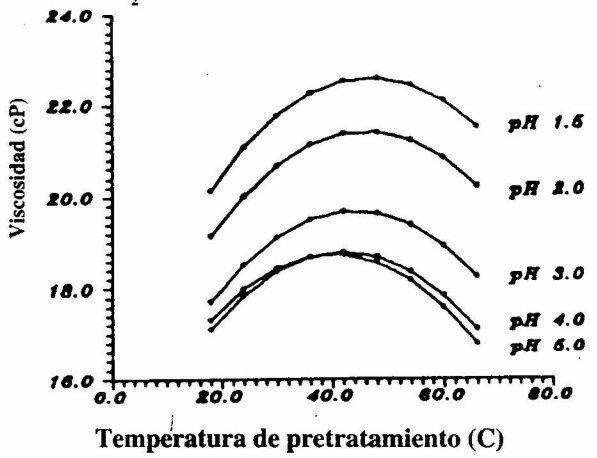
Acido acético:

En el gráfico N° 2 se ve que el contenido de lignina se mantiene relativamente constante a pH 4,0 y 5,0 con respecto a la temperatura de lavado ácido. La temperatura de pretratamiento tampoco influye en la respuesta de deslignificación al trabajar en estos niveles de acidez.

En la medida que el medio se hace más ácido (pH inferior a 3,0) aumenta la remoción de lignina, pero el efecto es despreciable. En general, no se aprecia una fuerte incidencia del pH sobre el grado de deslignificación, por lo que se podría trabajar en todo el rango de acidez estudiado (pH 1,5 - 5,0) lográndose una reducción en el Indice Kappa entre 23 a 25 %. Como en la etapa de ozonización se debe proteger a los carbohidratos conviene trabajar a bajo pH (inferior a 3,0), para

impedir una mayor descomposición del ozono, y temperaturas de pretratamiento no superiores a los 48 °C para evitar que el ácido hidrolice la celulosa.

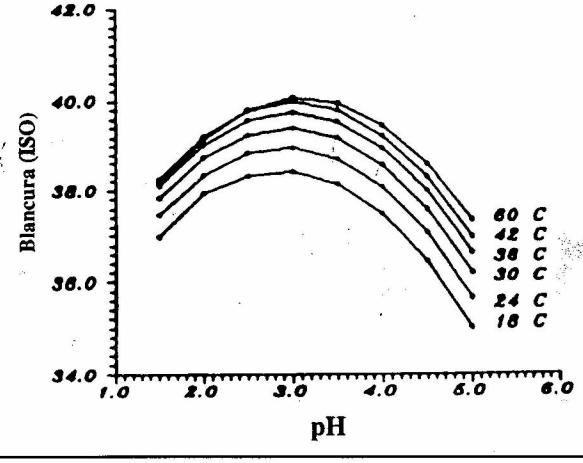
Gráfico N°4
Influencia de la Temperatura de pretratamiento ácido sobre la viscisidad para distintos pH usando CH_2 COOH



En gráfico N° 4 se ve, claramente, que al aumentar la temperatura, para un mismo nivel de pH, la viscosidad mejora hasta un nivel aproximado de 44 °C; al aumentar la temperatura sobre este nivel disminuye la viscosidad de la pulpa ozonizada, debido a que a mayor condición térmica el ácido hidroliza la celulosa, quedando más expuesta al ataque del ozono.

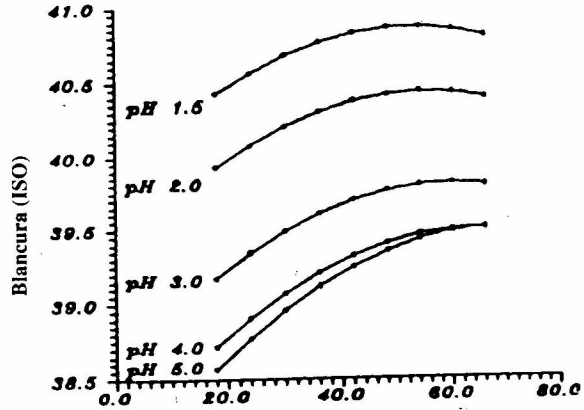
Al analizar el gráfico N° 6, se ve que ante un aumento del pH disminuye la blancura, siendo más notable esta disminución a temperaturas inferiores a 30 °C.

Gráfico N°5
Influencia depH sobre la blancura para distintas temperaturas de pretratamiento usando H_2SO_4



Sobre los 40 °C la caída de blancura no es superior a 1,5 puntos, en todo el rango de pH estudiado. Sobre 60 °C no se obtienen mejoras en la respuesta estudiada (a 66 °C la conducta es similar a la obtenida a 60 °C).

Gráfico N°6
Influencia de la Temperatura de pretratamiento ácido sobre la blancura para distintos pH usando CH_2 COOH



Después de prelavar la pulpa a temperatura ambiente (18 - 24 °C) y a pH superior a 2,5 la blancura cae en aproximadamente 2 puntos, por lo que se recomienda trabajar a pH entre 1,5 y 3,0 para obtener blancuras sobre 39 % ISO (ganancia en blancura del orden del 25 %).

Es importante mencionar que el objetivo del pretratamiento ácido, es ayudar a proteger los carbohidratos de la degradación durante la etapa de blanqueo con ozono, por lo que se debe sacrificar esta respuesta en favor de la viscosidad. En base a este planteamiento es preferible trabajar a baja temperatura, hasta un máximo de 45 °C y pH entre 1,5 y 3,0 (aumenta la blancura en 8 puntos).

Conclusiones:

- El lavado ácido de la pulpa a ozonizar permite remover metales pesados.
- Los ácidos acético y sulfúrico tienen, prácticamente, la misma eficacia en el retiro de iones metálicos pesados de la pulpa.
- El retiro de iones metálicos y la acidificación

afectan el comportamiento de la ozonización.

- El pH recomendable de trabajo con ácido acético no debe ser superior a 3; el pH de trabajo con ácido sulfúrico a pH 3.

- El lavado con ácidos sulfúrico y acético, a temperatura de 40 °C, tiene efecto positivo sobre la ozonización de la pulpa.

- Resulta más conveniente la aplicación industrial del ácido sulfúrico por las altas dosis de ácido acético requeridas para alcanzar las condiciones de acidez recomendadas.

Bibliografía:

Lachenal, D., Bokstrom, M. J., «Improvement of Ozone Prebleaching of Kraft Pulps», J. Pulp Paper Sci., 12(2), J50 - J53 (1986).

Mbachu, R.A.D.; Manley, R. S. J., «The effect of acetic and formic acid pretreatment on pulp bleaching with ozone», Tappi J., 64 (1), 67 - 70 (1981).

Soteland, N., «Bleaching of chemical pulps with oxigen and ozone», Pulp Paper Mag, Can., 75 (4), 91 - 96 (1974).

Wen Yan Ting; Dou Zheng Yuan, «A study of ozone bleaching characteristics of bagasse kraft pulp», Wood and Pulping Chemistry, 775 - 780 (1989).

IBM informa

Si usted recibe un E-MAIL titulado ''JOIN THE CREW'' no lo abra. Borrará todo el contenido de su disco rígido!. Haga llegar este mansaje a todas las personas posibles. Este es un virus nuevo y no es muy conocido. IBM suministró esta información hoy por la mañana.

También puede aparecer el E-Mail con el nombre de ''PENPAL GREETINGS''. Bórrelo sin abrirlo. Esta es una advertencia para los usuarios de Internet. Se está propagando un virus peligroso en la Internet por medio de un mensaje e-mail titulado ''PENPAL GREETINGS'', no abra ningún mensaje con ese título!!. Este mensaje simula ser una carta amistosa en la que le preguntan a usted si desea tener un amigo por correspondencia, pero para cuando haya terminado de leerla será demasiado tarde. El virus 'THE TROJAN HORSE'' (caballo de troya) ya habrá infectado el sector de inicio (boot sector) destruyendo toda la información que dicho sector contiene. Este virus que se reproduce y una vez que haya leído el mensaje, se enviará AUTOMATICAMENTE a todas las direcciones E-MAIL en el buzon de su correo electrónico. Este virus destruirá su disco rígido y podría destruir el de aquellos cuya dirección de e-mail figura en su buzón y así sucesivamente. Si continúa la propagación de este virus las redes informáticas a nivel mundial sufrirán importantes daños.

Borre dichos mensajes tan pronto como los vea y comunique esta información a todos sus amigos, parientes y otros lectores de ''newsgroups'' y de listados de correo electrónico en los que usted figure de manera tal que los mismos no se vean perjudicados por este peligroso virus. En los últimos días se ha generado un nuevo virus en la red. Tampoco abra ni visualice todo mensaje con el título 'RETUNED OR UNABLE TO DELIVER'', este virus ingresará en la computadora y sus componentes y los inutilizará. Borre de inmediato todos los elementos del e-mail. AOL afirma que este virus es extremadamente peligroso y que no existen antivirus que puedan eliminarlo.

Ojalá que pueda compartir con otros esta precaución.