

# *Efecto de la carga de ozono en la degradación de la lignina residual en pulpas kraft*

*Roberto Melo y Sonia Acevedo, Laboratorio de Productos Forestales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción*



## *Sumario.*

*Se determinó el efecto del ozono en la deslignificación de pulpas kraft de madera de pino radiata y eucalipto con distintos niveles de Índice Kappa. La variación de la carga de ozono, en cada caso, permitió aproximar la carga óptima en función del compromiso entre I.Kappa y viscosidad de las pulpas.*

## *Introducción.*

En general, el blanqueo de las pulpas kraft se complica por la presencia de lignina residual condensada que sólo reactivos fuertemente electrofílicos pueden degradar. A medida que progresa el proceso de cocción se producen cambios en la concentración de los reactivos y se modifican las fracciones de lignina remanente en la pared y las separadas

de ella, lo que las hace menos solubles. La solubilidad depende del grado de condensación de las fracciones generándose moléculas de gran complejidad y de difícil remoción posterior. Procesos diferentes al kraft, como los que trabajan en medio ácido y sus derivaciones, no producen esta dificultad por su diferente mecanismo de ataque a la lignina.

El cloro es capaz de romper estas moléculas condensadas al igual que el ozono (Parthasarathy, 1990), reaccionando con los grupos fenólicos y los dobles enlaces (Lachenal y Muguet, 1992). Las cinéticas de ozonización de compuestos modelo de la lignina, representando ligninas de coníferas y latifoliadas, así como de carbohidratos, son totalmente diferentes (Liebergott, 1986; Germgard et al., 1987); hasta ahora, no existe acuerdo en lo referente a la estructura de la expres-

sión cinética ni en el valor de los parámetros, reflejando las diferencias en las características químicas de los compuestos utilizados. En los casos estudiados se encuentra un alto grado de selectividad del ozono; sin embargo, en la práctica resulta poco selectivo (Eriksson y Gierer, 1987) por lo que se han hecho nuevos estudios trabajando con lignina natural separada de una pulpa kraft mediante hidrólisis enzimática (Eriksson, 1988).

En cualquier caso, la estructura de la lignina residual de la cocción y/o de los tratamientos previos al blanqueo es virtualmente desconocida (Gierer, 1990). Los estudios realizados, aislados del entorno real de la estructura física y química de la fibra, carecen de sentido práctico cuando el objetivo último es desarrollar un proceso en base a ozono con perspectivas de implementación industrial. La cinética química intrínseca de las

reacciones del ozono con la lignina y los carbohidratos en las distintas zonas de la pared de las fibras estará fuertemente acoplada con los procesos difusionales intrafibra, los que dependen directamente de la estructura física de éstas. Por lo tanto, la cinética aparente será la resultante del acoplamiento de los procesos físicos y químicos al interior de la pared de la fibra. De esta manera, resulta más directo concebir los modelos sobre cinética aparente en base a conceptos "lumped", es decir, donde se considera la lignina como un compuesto de estructura única.

**Metodología.**

Se prepararon pulpas kraft en base a madera de pino radiata (*Pinus radiata* D. Don) y eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) proporcionada por Celulosa Arauco y Constitución S.A. y Forestal Mininco S.A., respectivamente.

El Índice Kappa de las pulpas de pino varió entre 24 y 33 en tanto que en las pulpas de eucalipto varió entre 14 y 18. Las cocciones se efectuaron con lejías de composición característica para cada especie variando el Factor H para modificar el contenido de lignina residual.

**Cocción kraft: Condiciones de operación.**

	Pino	Eucalipto
Alcali activo (Na <sub>2</sub> O), % bms	18	16
Sulfidez, %	30	30
Hidromódulo	4/1	4/1
Tiempo hasta, min	90	80
Temperatura máx., °C	170	165
Tiempo a, min	82 - 57 - 50	50-35-18

Las pulpas crudas se oxigenaron bajo las siguientes condiciones de operación:

**Oxigenación: Condiciones de operación.**

	Pino	Eucalipto
Temperatura, °C	96	95
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	5	5
Consistencia, %	10	10
Tiempo, min	40	60
NaOH, % bps	2,6	2,0
MgSO <sub>4</sub> , % bps	0,5	0,5

En los ensayos de oxigenación de la pulpa de eucalipto se obtuvo máxima deslignificación en 60 minutos de tratamiento por lo que se consignó este tiempo en el cuadro de condiciones de operación.

Los ensayos de ozonización consideraron la variación de la carga de ozono como variable independiente. Las condiciones para efectuar la ozonización en un rotavapor

fueron iguales para ambas especies, con los siguientes valores :

**Ozonización : Condiciones de operación.**

Concentración O <sub>3</sub> , % p/p	< 5
Temperatura, °C	15 - 25
Consistencia, %	38 - 40
Velocidad rotación, rpm	60
pH	3
Carga pulpa seca, g	25
Carga ozono, % bps	0,25-0,50-0,75-1,0

**Resultados y Discusión.**

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la ozonización de las pulpas kraft oxigenadas. Todos los ensayos se efectúan de acuerdo a Normas Tappi.

Las variaciones que se observan en los resultados de los pulpajes se explican por alteraciones en la composición de las cargas de astillas debido a la pequeña cantidad que permiten los reactores utilizados en la experimentación.

**Pulpas de eucalipto.**

**Tabla N° 1.- Cocción.**

Índice Kappa	Viscosidad c P	Rendimiento total, %bms	Rechazos % bms	Rendimiento aceptado, %bms
14,2	48,1	55,6	0,3	55,3
16,2	57,4	55,8	0,8	55,0
18,2	61,6	56,6	1,0	55,6

bms = base madera seca

**Tabla N° 2 Azúcares en pulpas crudas.**

Índice Kappa	% de azúcares (bps)				
	glucanos	xilanos	galactanos	arabinanos	mananos
14,2	76,4	18,9	0,3	0,1	0,5
16,2	73,7	18,1	1,0	0,4	0,5
18,2	71,0	17,6	1,0	0,3	0,5

bps= base pulpa seca

**Tabla N° 3 Oxigenación.**

Kappa	cP	Fe	Cu	Mn
10,0	39,9	10,6	12,7	6,9
11,5	48,7	11,5	10,8	10,1
13,2	48,8	21,0	12,0	7,4

**Tabla N° 4.- Ozonización.**

Índice Kappa Pulpa oxigenada	Carga ozono % bps	Índice Kappa final	Viscosidad cP	Consumo ozono %carga base
10,0	0,25	7,4	23,2	83,5
	0,50	6,2	20,4	81,0
	0,75	4,6	17,0	72,7
	1,00	4,2	14,0	64,8
11,5	0,25	8,1	25,8	85,9
	0,50	6,2	23,8	82,2
	0,75	4,9	21,0	77,9
	1,00	4,1	19,1	71,2
13,2	0,25	9,1	26,8	87,6
	0,50	6,8	22,5	83,9
	0,75	5,0	9,7	81,2
	1,00	3,7	17,4	72,7

**Tabla N° 5.- Azúcares en pulpas ozonizadas.**  
(Muestras ozonizadas con 0,75% O.bps)

I Kappa	% de azúcares (bps)				
	glucanos	xilanos	galactanos	arabinanos	mananos
4,6	70,6	17,4	ND	ND	0,2
4,9	71,6	18,5	0,3	0,2	0,2
5,0	76,0	18,5	0,3	ND	0,1

ND= no detectado

*Pulpas de pino*

**Tabla N° 6.- Cocción.**

Índice Kappa	Viscosidad cP	Rendimiento total, % bms	Rechazos % bms	Rendimiento aceptado, % bms
23,6	24,6	48,0	2,7	45,3
27,9	27,9	49,7	4,1	45,6
33,0	33,8	49,0	1,8	47,2

**Tabla N° 7.- Azúcares en pulpas crudas.**

I. Kappa	% azúcares (bps)				
	glucanos	xilanos	galactanos	arabinanos	mananos
23,6	83,4	7,8	0,5	0,8	5,9
27,9	75,1	7,2	0,4	0,8	6,0
33,0	74,2	7,8	0,5	0,8	5,8

**Tabla N° 8.- Oxigenación.**

Índice Kappa	Viscosidad cP	Cationes,mg/kg		
		Fe	Cu	Mn
13,0	18,5	23,3	9,1	2,4
14,9	19,0	41,3	10,4	3,1
18,7	23,1	17,0	3,9	6,6

Después de la oxigenación se observa que la deslignificación progresa en un 27 - 30 % en las pulpas de eucalipto y en un 43 - 46 % en las pulpas de pino.

En las pulpas de eucalipto, la ozonización produce un de crecimiento continuo del I.Kappa a medida que aumenta la carga de ozono aplicada y, simultáneamente, una pérdida de viscosidad, siguiendo la misma tendencia, aunque los valores que se alcanzan están, todavía, dentro de límites aceptables. (Tablas N° 1,3,6 y 8)

En las pulpas de pino se observa una tendencia similar a la descrita anteriormente para eucalipto, en términos del avance de la deslignificación y de la pérdida de viscosidad, pero los valores mínimos de esta última llegan a ubicarse muy por debajo de los valores aceptables en la práctica industrial, salvo en el caso de la pulpa de I.Kappa 18,7, en la que los valores se mantienen en niveles más altos (Gráficos N° 3 y 4).

La reducción del I.Kappa tiende a estabilizarse cuando la carga de ozono supera el valor de 0,75 % en las pulpas de eucalipto de menor contenido inicial de lignina (I.Kappa 11,5 y 10,0). La misma tendencia se observa en la pulpa de I. Kappa inicial 13,2 pero más atenuada.

Simultáneamente, la viscosidad se reduce con una variación lineal respecto de la carga de ozono en las pulpas de menor contenido inicial de lignina y. en el caso más desfavorable (I. Kappa 10,0) alcanza el valor mínimo aceptable de viscosidad. del orden de 15 Cp, cuando la carga es de 0,85 % de ozono.

El comportamiento de las pulpas de pino (Gráficos N° 3 y 4) no demuestra la tendencia a estabilizar la deslignificación en ninguno de los casos estudiados. La reducción de viscosidad se produce en forma más suave que en el caso de la pulpa de eucalipto pero el valor inicial es más bajo, de tal manera que sólo la pulpa de mayor I. Kappa inicial supera la viscosidad de 15 Cp, en combinación con una deslignificación máxima. cuando se alcanza la carga límite de 0,75 % de ozono.

Los consumos de ozono (Tablas N° 4 y 9) aparecen claramente diferenciados para las pulpas de ambas especies, con consumos porcentuales inferiores en pulpas de eucalipto; en pulpas de pino, con contenidos de lignina residual superiores, el consumo de ozono es alto, alcanzándose valores por sobre 95 % respecto de la carga. Estos consumos están relacionados con la deslignificación alcanzada mediante la carga de ozono, en forma directa. Se observa que, para un mismo consumo de ozono, se alcanza una deslignificación más importante

Tabla N° 9.- Ozonización.

Indice Kappa Pulpa oxigenada	Carga ozono % bps	Indice Kappa final	Viscosidad cP	Consumo ozono %base carga
13,0	0,25	9,9	14,6	95,9
	0,50	8,4	12,6	91,7
	0,75	6,5	12,0	87,6
	1,00	5,0	10,6	82,4
14,9	0,25	12,1	16,2	95,9
	0,50	10,0	14,4	93,3
	0,75	7,1	12,1	89,3
	1,00	5,8	11,3	86,6
18,7	0,25	12,5	20,2	97,0
	0,50	11,2	17,2	96,4
	0,75*	9,3	15,3	94,9
	1,00	6,1	13,2	91,4

Tabla N° 10.- Azúcares en pulpas ozonizadas  
(Azúcares en pulpas I.Kappa 18,7 ozonizada con 0,75%O<sub>2</sub>)

I Kappa	% azúcares (bps)				
	glucanos	xilanos	galactanos	arabinanos	manano
9,3	76,6	7,3	0,4	0,7	6,2

en pulpas de mayor contenido de lignina residual, lo que se explica por la dificultad de retirar lignina cuando su contenido es menor y se encuentra en ubicaciones de más difícil accesibilidad en la pared celular donde la condensación in situ ha generado moléculas de gran tamaño y menor reactividad.

El análisis de la composición química de la fracción carbohidrática de las pulpas de pino y eucalipto, después de ozonizar con una carga de 0,75% de ozono (Tablas N° 5 y 10) indica que a mayor contenido de lignina, el ozono ataca más directamente a la lignina y por lo tanto, el porcentaje de glucanos en términos relativos aparece aumentado. En el caso del pino, se ve la misma situación con los mananos; mientras que los xilanos tienden a disminuir levemente, demostrando que son menos estables al ataque del ozono.

La determinación de azúcares en pulpas de eucalipto ozonizadas también indica que, si se deslignifica menos, los glucanos se ven más favorecidos en términos relativos. Los xilanos aumentan, mostrando más resistencia que los mananos.

El análisis de cationes, en ambas especies (Tablas N°3 y 8), muestra que los niveles de concentración existentes no afectan los resultados de la ozonización (Melo y Acedo, 1993).

La selectividad ( $\frac{\Delta \text{I. Kappa}}{\Delta \text{Viscosidad}}$ ) de las

reacciones de oxigenación y de ozonización indican un mejor comportamiento de las pulpas de pino, como se muestra a continuación.

Tabla N° 11.- Selectividad

Eucalipto			Pino		
I.Kappa inicial	Oxigenación	Ozonización	I.Kappa inicial	Oxigenación	Ozonización
14,2	0,51	0,24	23,6	1,74	1,00
16,2	0,54	0,24	27,9	1,46	1,13
18,3	0,40	0,28	33,0	1,34	1,21

En ambas pulpas, la oxigenación resulta más selectiva que la ozonización. El comportamiento es inverso, respecto del contenido de lignina residual, en el caso de la oxigenación y, directo, en el caso de la ozonización.

En el caso partículas de la pulpa de pino, el ataque del ozono es más específico hacia la lignina verificándose que, al calcular la reducción porcentual de la viscosidad se hace menor cuando aumenta el contenido de lignina residual en la pulpa. En cambio, en la pulpa de eucalipto, hay una reducción porcentual más cercana del I. Kappa y la viscosidad cuando aumenta el contenido de lignina residual en la pulpa. Todo lo cual, corrobora que, habiendo presencia de mayor cantidad de lignina residual en la pulpa de pino, la selectividad mejora. En la pulpa de eucalipto, la selectividad no tiene una dependencia tan importante respecto del contenido de lignina residual aunque la tendencia es la misma.

### Conclusiones

De este estudio es posible concluir que, en pulpas de eucalipto, de los distintos grados de deslignificación experimentados, resulta posible trabajar con cargas de ozono del orden de hasta 0,85 % bps con un balance final favorable entre deslignificación y viscosidad (I.Kappa 4,5 y viscosidad 16 cP).

En el caso de pulpas de pino, más difíciles de tratar, no es recomendable ozonizar pulpas de I.Kappa original bajo; sólo resulta viable la ozonización cuando el nivel de lignina residual de la pulpa cruda está en el máximo experimentado, correspondiente con el límite máximo alcanzado después de la oxigenación (I.Kappa 18,7). En este caso, el balance de la ozonización se alcanza con otros valores de la pulpa final (I.Kappa 9 y viscosidad 15 cP) y con la misma carga de ozono (0,75 % bps).

### Agradecimientos

Este trabajo se efectuó dentro del contexto del Proyecto Fondecyt N° 1941014. Los autores se hacen un deber agradecer el apoyo recibido.

Gráfico N° 1 : Designificación de la pulpa de Eucalipto con ozono.

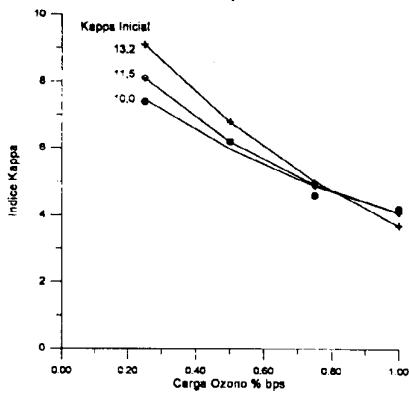


Gráfico N° 2 : Reducción de viscosidad de la pulpa de Eucalipto con ozono.

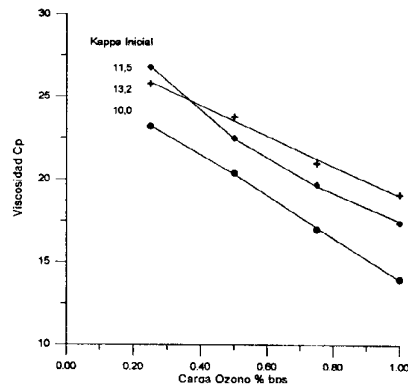


Gráfico N° 3 : Designificación de la pulpa de Pino con ozono.

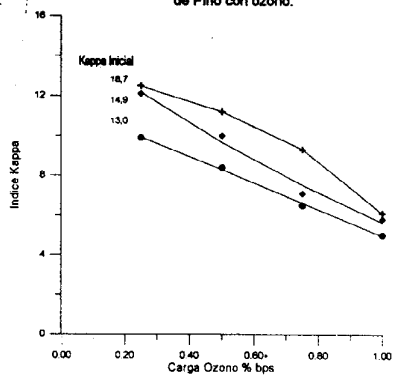
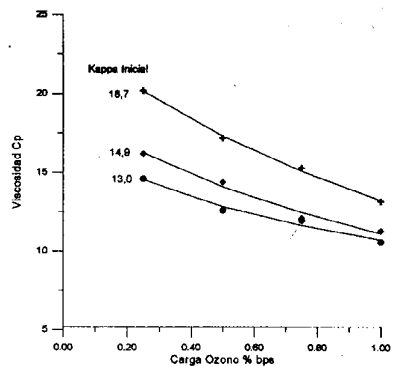


Gráfico N° 4 : Reducción de Viscosidad de la pulpa de Pino con ozono.



**Bibliografía**

Eriksson, T. and Gierer, J. Division of Wood Chemistry. Royal Institute of Wood Technology. Sweden (1987).

Eriksson, T. and Gierer, J. Division of Wood Technology. Royal Institute of Wood Technology. Sweden (1988).

Germgard, U. et al. Nordic Pulp and Paper Research Journal. (1):16-22 (1987).

Gierer, J. Holzforschung Vol. 44, N° 5. 357-394(1990).

Lachenal, D. and Muguet, M. 6th ISWPC : 107-112 (1992).

Liebergott, N. and Van Lierop B. Pulp and Paper Canada 87 (8):58-62 (1986).

Melo, R. y Acevedo, V. "Effect of transition metals on ozone bleaching of kraft pulp from Pinus radiata". 44th Canadian Chemical Engineering Conference, Calgary, Alberta ; Canada (Nov.1994).

Parthasarathy, V.R. and Peterson, R.C. Tappi Symposium Notes 1990. Oxigen Delignification: 23-25 (1990).