ESTUDIO DEL EFECTO ACTIVADOR DEL OZONO DURANTE LA PREDESLIGNIFICACION CON OXIGENO. PROCESO OxO.

JUAN PINILLA C., ROBERTO MELO, ASTOLDO SOLIS.

DEPTO. DE ING. QUIMICA - FAC. INGENIERIA - UNIV. DE CONCEPCION

RESUMEN

Se efectuó un estudio de la viabilidad técnica de la activación de una pulpa Kraft de Eucalyptus globulus con ozono durante la predeslignificación con oxígeno, determinando las variables más influyentes sobre las respuestas del proceso de activación.

La etapa de activación se realizó con 39% de consistencia y temperatura ambiente. Previamente se aplicó un lavado ácido a la pulpa con ácido sulfúrico a 2% de consistencia, pH de 2,5 y tiempo de 30 minutos. La segunda etapa de oxígeno se llevo a cabo con 10% de consistencia.

El ozono no presentó efecto activador pero sí demostró ser un buen agente deslignificador. La aplicación de una segunda etapa de oxígeno a una temperatura de 110 C por 50 minutos, permitió reducir el índice Kappa en un 30% con respecto al de la pulpa inicial oxigenada, y aumentar la blancura en 8 puntos con un ligero descenso de la viscosidad.

INTRODUCCION

Cada vez es más cercana la realidad de contar con un proceso de producción de celulosa que permita disminuir o eliminar el consumo de cloro y sus derivados de las secuencias de blanqueo.

Numerosos estudios se han efectuado en este sentido, uno de los cuales lo constituye la activación de la lignina.

La idea de activar la lignina tiene como fin incrementar el porcentaje de remoción de ésta durante la etapa de oxigenación sin producir una degradación significativa de la celulosa.

Los activantes más estudiados son el CL_2, CLO_2 Y NO_2, siendo éste último el que ha arrojado los más promisorios resultados en estudios de laboratorio y a nivel de escala piloto, encontrándose

patentado bajo el nombre de " PROCESO PRENOX " (1).

La eficacia del ozono (O_3) como agente blanqueante ha sido estudiada por más de 25 años. Recién en los últimos años ha sido propuesto como un potencial agente activador (2), lo que ha abierto una nueva posibilidad para su utilización industrial.

La activación, en general, se propone como una etapa intermedia durante la predeslignificación con oxígeno, proceso OxO, o como una etapa previa, proceso xO, donde x es el activante (3).

En este trabajo se realizó el estudio de activación mediante el proceso OxO. Este proceso consta de una deslignificación inicial con oxígeno seguida de un tratamiento con el agente activador en el punto donde comienza a ser importante la degradación de carbohidratos producto de la acción del oxígeno, de tal forma que se produzca una activación de la lignina residual, que es la que ofrece mayor dificultad para su remoción. Luego se procede a una segunda oxigenación extendiendo así la extracción de lignina.

Cuando el ozono actúa como agente activador, el objetivo no es deslignificar en la etapa misma de activación, sino que producir una alteración estructural de la lignina, de forma tal que se facilite su remoción en la etapa posterior de oxigenación.

Escasa información relativa a la activación con ozono a través del proceso OxO se encuentra disponible en la literatura.

Al respecto, "D. Lachenal, C. Choundes, L. Bourson, R. Lachapelle" (3), han investigado el tratamiento de una pulpa Kraft de pino con índice kappa inicial de 30 a través del proceso de OxO para diferentes activadores (CL_2, CLO_2, NO_2, H_2O_2, O_3), obteniendo una considerable disminución del índice kappa con buena calidad de la pulpa final.

En el caso del ozono el índice kappa después de la segunda etapa con oxígeno fue 4,2 y la pulpa obtenida alcanzó una blancura de 57% I.S.O. El grado de polimerización de la celulosa comparada con los otros agentes activantes estudiados fue el más bajo pero aún aceptable.

FUNDAMENTOS DE LA ACTIVACION

Para comprender químicamente el fenómeno de la activación es necesario recordar algunos aspectos de la acción del oxígeno sobre la lignina.

Numerosos estudios han revelado que estructuras fenólicas y

enólicas constituyen los principales sitios de ataque oxidativo en medio alcalino (14). Se ha sugerido que la reacción primaria del oxígeno con la lignina en medio alcalino procede vía una resonancia estabilizada de un radical fenolato. Un electrón se transfiere del punto de alta densidad electrónica a la molécula de oxígeno, así el radical peroxídico formado puede reaccionar con un anión fenolato o con una resonancia estabilizada del radical fenoxi, tal como se aprecia en la figura 1:

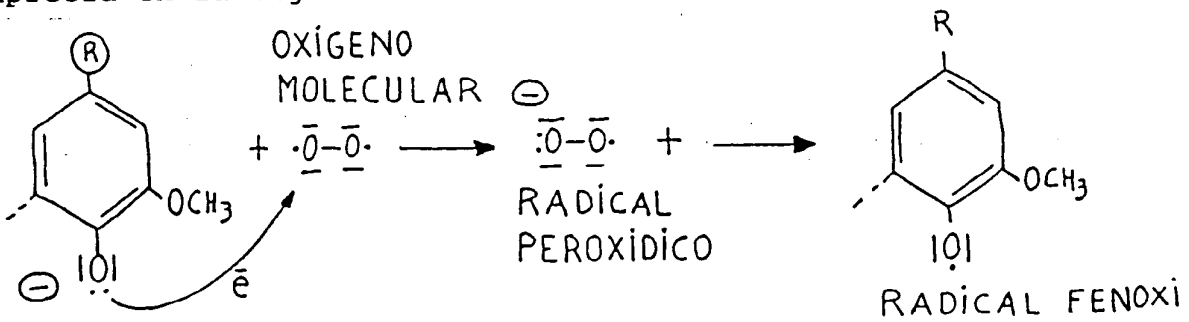


Figura 1 : Ataque electrofílico del oxígeno a la lignina.

A medida que transcurre el blanqueo con oxígeno, estos grupos fenólicos y enólicos de la lignina se van consumiendo lo que hace que el proceso oxidativo se haga menos selectivo. Debido a esto es que no es posible prolongar la deslignificación más allá del 50%. Por sobre este porcentaje, los sitios preferenciales de ataque del oxígeno están prácticamente consumidos dirigiendose el ataque mayoritariamente a los carbohidratos.

Por lo tanto, si fuera posible generar nuevos sitios preferenciales de ataque sería factible prolongar la deslignificación a porcentajes superiores al 50%. Estos nuevos sitios pueden ser proporcionados por una demetilación o hidroxilación del anillo aromático.

El ozono presenta reacciones de hidroxilación del anillo que permitirían cumplir con el objetivo del proceso de activación.

La reacciones del ozono con la lignina se pueden resumir en cuatro tipos (5):

a) Ciclo de adición 1,3 dipolar del ozono que por un mecanismo de reacción conduce a la ruptura del anillo aromático. Como productos principales se forman ácidos dicarboxílicos y sus derivados, los cuales poseen dobles enlaces y por lo tanto continúan degradándose (Ver figura 2a).

A este tipo de reacción se la reconoce como la principal por la frecuencia de productos derivados del ácido mucónico presentes

en la mezcla reaccionante.

b) Reacción de adición 1,1 ,en este caso el ozono actúa por adición 1,3 dipolar, donde ataca al doble enlace olefínico de la parte alifática de la lignina generando dos compuestos carbonilos y liberando una molécula de peróxido de hidrógeno, tal como se aprecia en la figura 2b.

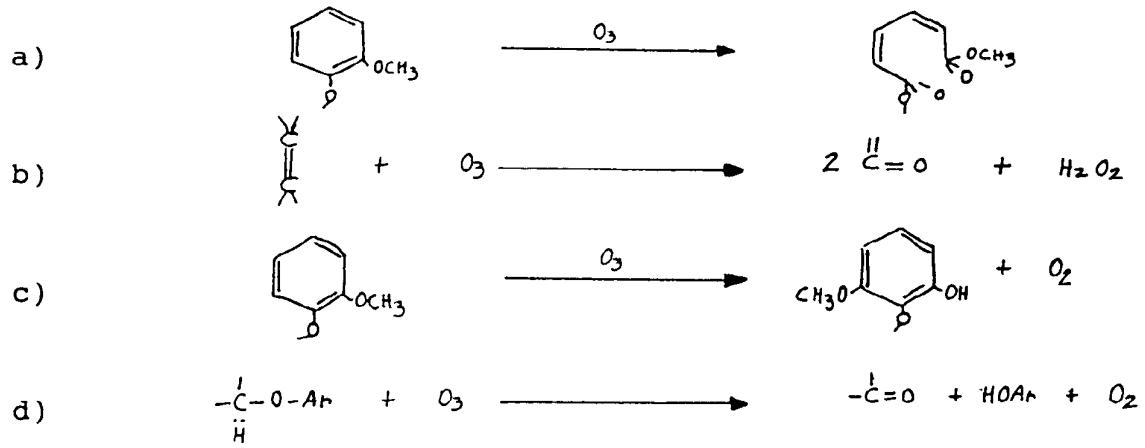


Figura 2: Reacciones del ozono.

c) Otro tipo de reacción del ozono con estructuras aromáticas lo constituye la substitución electrofílica, que por un mecanismo de reacción, no conduce a la ruptura del anillo aromático. El ataque del ozono sobre un átomo de carbono oxidado, si existe un grupo hidroxilo fenólico eterificado, produce la hidroxilación del anillo y se desprende una molécula de oxígeno (Ver figura 2c).

Esta reacción resulta de interés para el proceso de activación.

d) También el ozono reacciona con los enlaces C-H ligados a estructuras alcohol, aldehido y éter, presentes en la porción alifática de la lignina. En el caso en que el átomo de carbono, que posee el enlace C-H, participa en una unión con un grupo aril o alquil éter se produce la ruptura del enlace éter (Ver figura 2d).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Mediante una técnica de diseño factorial se realizó un estudio exploratorio con el propósito de obtener una jerarquización del efecto relativo de cada variable frente a las respuestas consideradas en el proceso de activación, y así con las más

relevantes se precedió a realizar el diseño experimental. Con este fin se utilizó el diseño factorial propuesto por Plackett y Burman (6). Las respuestas consideradas fueron: índice kappa, viscosidad y blancura.

Para el diseño de los experimentos se ocupó la técnica factorial propuesta por Cochran y Cox (7) denominada "diseño central compuesto rotacional de segundo orden", la que permite minimizar el tiempo y costo de la investigación obteniéndose la mayor información de los resultados.

Materia Prima

La materia prima utilizada corresponde a una pulpa Kraft de Eucalytus globulus predeslignificada con Oxígeno proveniente de la planta de celulosa Santa Fe S.A., cuyas características principales son: índice Kappa de 8,5, viscosidad de 28,3 cp., y blancura de 55,0% iso.

Las respuestas del proceso de activación fueron cuantificadas después de la segunda etapa con oxígeno, ya que aquí es donde se verifica si se produjo o no activación.

Las diferentes etapas del proceso se pueden apreciar en el diagrama de flujo que se muestra a continuación. También se incluye un esquema del equipo de ozonización empleado.

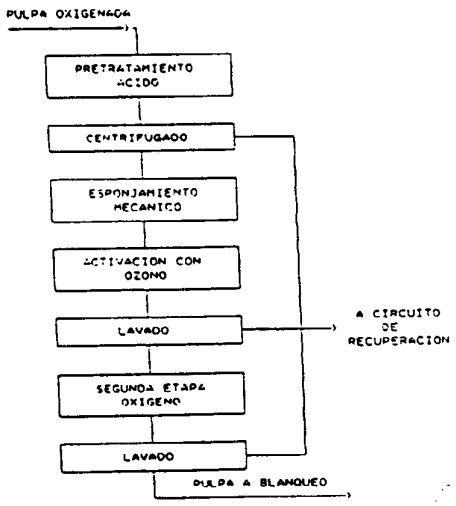


Figura 3: Diagrama de Flujo

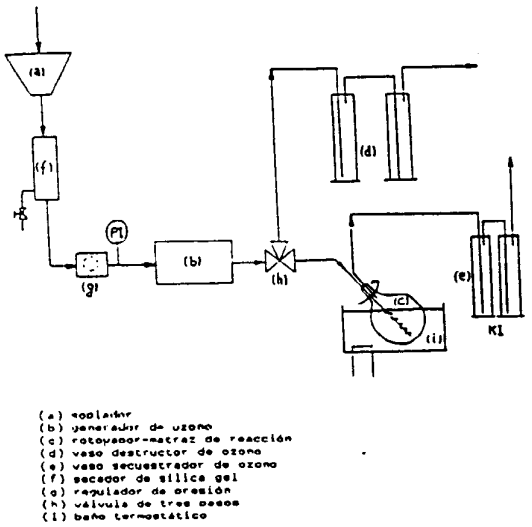


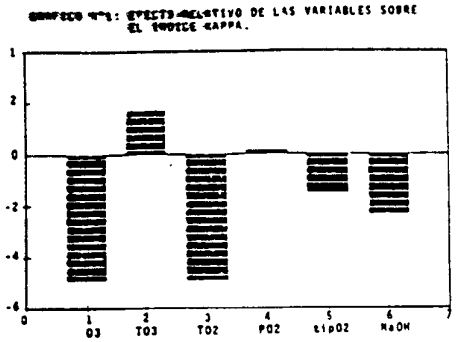
Figura 4: Sistema de ozonizacion

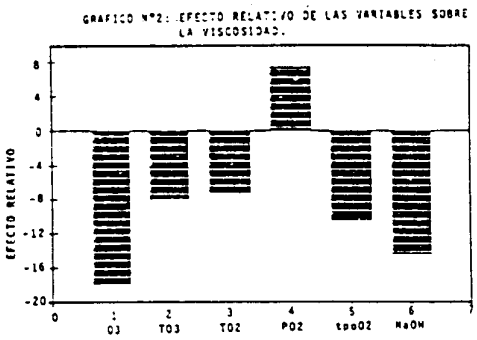
En primer lugar se lava la pulpa, se centrifuga, se peletiza y se determina su humedad. Luego se procede a realizar el lavado ácido con 1% H_2SO_4 b.p.s. a 2% de consistencia, temperatura y presión ambiente, por 30 min., ajustando el pH a 2,5. Una vez terminado este tratamiento se lleva la pulpa a un 39% de consistencia por medio de un centrifugado durante 5 min. En seguida se efectúa el esponjamiento mecánico de la pulpa por medio de aspas que giran (similar a una juguera de cocina) a alta velocidad. Se guarda la pulpa dentro de una bolsa plástica y se determina su humedad. Ahora se procede a realizar la activación con ozono; primero se ajusta el flujo de trabajo y la presión del gas a 15 psi y se determina la producción de ozono. Una vez determinada la producción se calcula el tiempo necesario (< 8 min.) para la carga de ozono requerida, se carga el reactor con 70 g de pulpa seca y se inyecta el gas. Finalizado el tiempo de reacción se descarga el reactor, se determina el ozono no reaccionado por titulación del yoduro de potasio oxidado con tiosulfato de sodio, con almidón como indicador, se lava la pulpa con agua desmineralizada, se peletiza, se guarda en una bolsa plástica, y se determina su humedad, índice kappa y viscosidad.

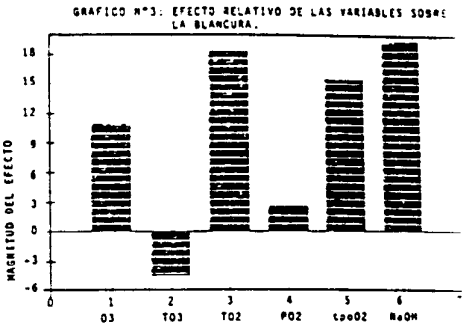
En la etapa complementaria de oxigenación se pesa la cantidad de pulpa a tratar, se carga el reactor y se aplican las condiciones de operación seleccionadas. Transcurrido el tiempo de reacción se descarga el reactor, se toma una muestra de licor residual para determinar el pH y la soda residual por titulación con HCl y fenolftaleína como indicador. Luego la pulpa se lava, se peletiza y se guarda en una bolsa plástica para determinar su humedad, índice kappa, viscosidad y blancura.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para las respuestas consideradas en este estudio: índice Kappa, viscosidad y blancura, las variables que presentan mayor efecto son: la carga de ozono, la temperatura y tiempo de la segunda etapa con oxígeno tal como se aprecia en los gráficos 1,2 y 3.

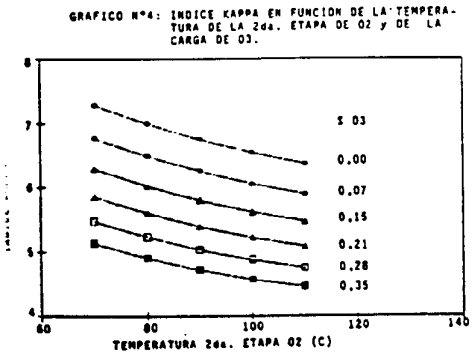


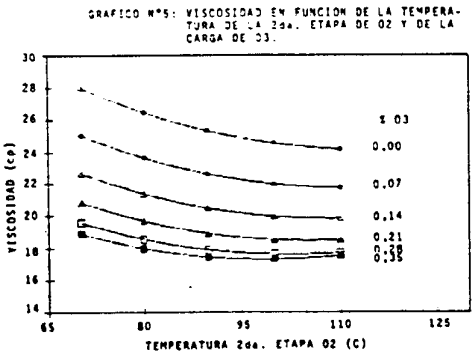


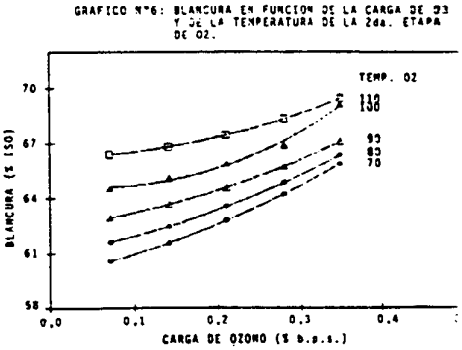


En un proceso de activación las respuestas más importantes son el índice kappa y viscosidad de la pulpa, ya que, lo que se busca es aumentar el porcentaje de deslignificación sin producir una pérdida de la viscosidad. De acuerdo a esto se efectuó la jerarquización de las variables.

En general, el efecto de la etapa de ozono no contribuyó a mantener la viscosidad de la pulpa durante la 2da. etapa con oxígeno, sino que más bien se sumó a la caída de viscosidad de esta etapa. Un efecto similar presentaron el índice Kappa y blancura de la pulpa, tal como se aprecia en los gráficos 4,5 y 6.



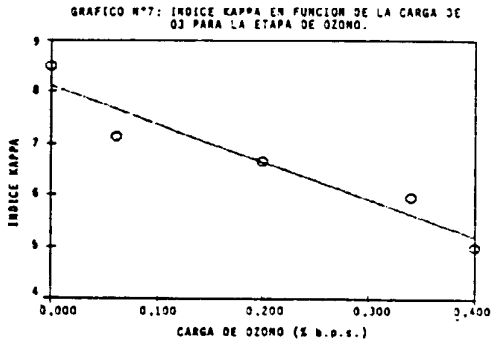


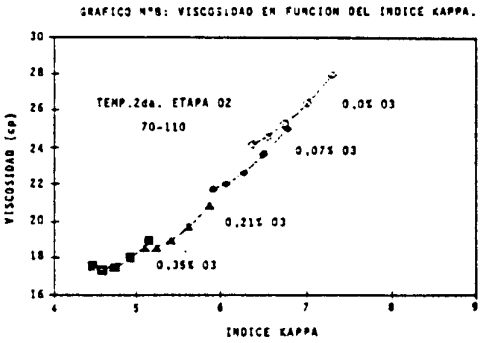


Esto indica que el ozono no actuó como un agente activador a través del proceso OxO, sino que por el contrario, actuó como un agente deslignificador.

Se esperaba que a bajas cargas de ozono se produjera una alteración de la estructura del polímero de la lignina que permitiera o facilitara el ataque del oxígeno en la etapa

posterior, pero esto no ocurrió. La explicación es, que durante el ataque del ozono, principalmente, se desarrollaron las reacciones de adición 1,3 dipolar sobre el anillo aromático y la porción alifática. Recordemos que estas reacciones conducen al rompimiento de la cadena y a la generación de productos de bajo peso molecular más solubles. Esto se aprecia en el gráfico 7. En todo el rango de aplicación de la carga de ozono siempre existió deslignificación.





En el gráfico 8 queda completamente de manifiesto la incapacidad activadora del ozono frente al proceso OxO. Un incremento en la carga simplemente significó una reducción del índice Kappa y una caída de la viscosidad.

Un análisis mas minucioso de los resultados permite inferir que la aplicación de una segunda etapa con oxígeno, por si sola, facilita reducir el contenido de lignina de la pulpa en un 30% sin producir una perdida significativa de la viscosidad con un buen incremento de la blancura.

Por otro lado se encontró que la reactividad del ozono disminuye con la carga aplicada, gráfico 6. No se determinó una explicación satisfactoria, pero es posible que se haya establecido un equilibrio dinámico entre el gas reactivo y los productos de reacción, lo que impediría el libre acceso del ozono al sitio de reacción por aumento del espesor del film de líquido que rodea las fibras.

CONCLUSIONES

El ozono no presenta características de agente activador a través del proceso OxO.

Las variables que presentan un mayor efecto sobre las respuestas estudiadas para el proceso son: carga de ozono y temperatura de la segunda etapa con oxígeno.

La aplicación de una segunda etapa con oxígeno, por si sola, reduce el contenido de lignina apreciablemente sin producir una caída significativa de la viscosidad.

NOMENCLATURA

O_3: Carga de ozono

TO_3: Temperatura de ozonización

TO_2: Temperatura 2da. etapa con oxígeno

PO_2: Presión 2da. etapa con oxígeno

tpO_2: Tiempo 2da. etapa con oxígeno

NaOH: Carga de soda 2da. etapa con oxígeno

BIBLIOGRAFIA

1. Vera, L. "Preblanqueo de pulpas kraft con oxígeno. Estudio de la activación con dióxido de nitrógeno". Habilitación Profesional. Fac. de Ingeniería, U. de Concep. (1992).

2. Farinha, C. "1er. Seminario de blanqueo de pulpas libres de cloro". ATCP-Chile, Concepción (Nov. 1991).

3. Lachenal, D. and Choudens, C. Paperi Ja Puu 7, 616-619 (1988).

4. Singh, R. Tappi 65 (2), 45-48 (1982).

5. Solís, A. "Blanqueo libre de cloro de pulpa kraft". Tesis Maestría, U. de Guadalajara, Guadalajara, México (1987).

6. Plaquett, R.L., Burman, J.P., Biometrika 33, 30, 305-325 (1946).

7. Jara, A. "Blanqueo de pulpas obtenidas mediante pulpaje extendido". Habilitación Profesional. Fac. de Ingeniería, U. de Concep. (1989).