

# EFFECTO DEL PEROXIDO DE HIDROGENO A TEMPERATURA EN EL CONTENIDO DE HEMICELULOSAS Y LA ENERGIA DE REFINACION DE PULPAS KRAFT

Víctor Parra P., José Paz P.

Lab. de Productos Forestales, Depto. de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción

## INTRODUCCIÓN.

Durante muchos años el blanqueo de pulpas químicas se ha efectuado en base a cloro, con muy buenos resultados en cuanto a selectividad y propiedades mecánicas, pero con un pobre desempeño ambiental, ya que contribuye a la formación de dioxinas, furanos y otros compuestos organoclorados.

Las presiones ejercidas por leyes ambientales regulatorias, exigencias del mercado y el creciente interés ecológico de la población, han llevado a la Industria de Celulosa y Papel a realizar cambios en sus secuencias de blanqueo tendientes a disminuir la generación de sustancias contaminantes. Es así como surgen las secuencias ECF (libres de cloro elemental), en las que se reemplazan las etapas de cloro elemental por dióxido de cloro, con el cual se consigue reducir a la quinta parte la generación de dioxinas y aún obtener pulpas de buena calidad. En los últimos años se ha experimentado bastante con secuencias TCF (totalmente libre de cloro), en las que se utilizan reactivos como oxígeno, ozono, y peróxido de hidrógeno. Con este tipo de secuencias se consigue producir celulosa blanqueada sin generación de organoclorados. Sin embargo los reactivos utilizados en blanqueo TCF no son tan selectivos como el cloro o el dióxido de cloro, por lo que al tratar de alcanzar blancuras comparables con pulpas ECF se produce un excesivo deterioro de las cadenas de celulosa y hemicelulosas lo que redundará en una disminución de las propiedades mecánicas de la pulpa.

Recientemente se han estado realizando ensayos con etapas de peróxido de hidrógeno a presión, tanto en secuencias TCF como ECF, obteniéndose buenos resultados.

Por otro lado, el proceso de refinación de la pulpa química, necesario para desarrollar las propiedades del papel, representa una de las operaciones más costosas en la fabricación del papel debido al alto consumo de energía. Dentro de los factores que influyen en el consumo de energía de refinación, ocupa un lugar fundamental el contenido de hemicelulosas de la pulpa, que se ve afectado por los procesos de pulpaje y blanqueo.

En consideración a lo anterior se presenta el siguiente trabajo con el objetivo de como objetivo conocer el efecto del peróxido de hidrógeno a presión y temperatura (Pp) en una secuencia de blanqueo de pulpas Kraft, sobre la composición química, el consumo de energía durante la refinación y las propiedades físico-mecánicas de las pulpas.

## MATERIALES Y MÉTODO

El desarrollo del presente estudio contempla la preparación de pulpas Kraft de Pinus radiata con tres niveles de índice kappa (IK):25, 30 y 35, para abarcar el rango de grado de deslignificación más apropiado en un pulpaje Kraft. Estas pulpas fueron sometidas a dos secuencias de blanqueo ECF (previa deslignificación con oxígeno), en una de las cuales se utilizó una etapa de peróxido a presión.

Tanto a las pulpas crudas, deslignificadas con oxígeno, como las blanqueadas por una u otra secuencia se les determinó sus propiedades físico-mecánicas (a distintos grados de refinación), viscosidad, composición química, y blancura en el caso de pulpas blanqueadas, permitiendo de esta forma, determinar la relación entre el comportamiento de la pulpa en cada una de las etapas y tratamientos a que fueron sometidas, en función de su composición química, fundamentalmente de su contenido de hemicelulosas.

### Materias primas.

La materia prima corresponde a astillas industriales de Pinus radiata proporcionada por Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Arauco, Línea 2; que presentó una densidad de  $380 \text{ kg/m}^3$ , y la siguiente distribución de tamaño:

Sobre espesor de 10 mm	: 3,91%
Tamaño mayor que 45 mm	: 0,87%
Tamaño mayor que ¾ pulgada	: 47,68%
Tamaño mayor que ¼ pulgada	: 25,55%
Mayores que 1/8 de pulgada	: 21,67%
Finos	: 0,32%

Los análisis químicos realizados indican que la materia prima presenta la composición exhibida en tabla N° 1:

Tabla N°1: Composición química de la madera utilizada.

Compuesto	Contenido (% bms)
Lignina	26,9
Holocelulosa	76,5
a-celulosa	48,0
Hemicelulosas	28,5
Pentosanos	8,6
Extraíbles en DCM	1,74

### Equipo empleado.

Todo el equipamiento utilizado en el desarrollo del trabajo experimental se encuentra ubicado en el Laboratorio de Productos Forestales del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción (LPF), con las excepciones que se indicarán más adelante.

*Pulpaje* : Se utiliza un digestor rotatorio de cuatro unidades, con capacidad de 1,8 litros cada una, provisto de un sistema de calefacción de placas eléctricas con un amperaje máximo de 21 A. Cuenta además con conexiones de entrada y salida de gases, un indicador de temperatura, indicador de presión y controlador de temperatura, que permite ajustar las condiciones de operación de acuerdo a los requerimientos específicos de cada pulpaje.

*Pre-designificación con oxígeno* : Se realiza en un reactor de acero inoxidable con capacidad de 10 litros, calefacción mediante resistencias eléctricas, con agitación interna mediante aspas metálicas. Posee conexiones de entrada y salida de gases, indicadores de temperatura y presión, y un controlador de temperatura.

*Blanqueo con peróxido de hidrógeno a presión* : Durante la fase inicial del blanqueo, se utiliza el mismo reactor empleado en la pre-designificación con oxígeno, pero en este caso la presión de operación se consigue por inyección de nitrógeno desde una bombona. La fase final del blanqueo se efectúa en bolsas de polietileno inmersas en baño térmico.

*Blanqueo con dióxido de cloro* : Se realiza en bolsas de polietileno sumergidas en baño térmico. El reactivo de blanqueo se prepara en el LPF.

*Refinación* : Se lleva a cabo en un refinador PFI provisto de un equipo medidor de energía consumida durante la refinación, ubicado en el Laboratorio de Control Técnico de Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Arauco.

### Procedimiento Experimental.

#### Pulpaje.

Previo al pulpaje, las astillas se sometieron a secado a temperatura ambiente hasta alcanzar una humedad de 26,7 % base seca. Con el objetivo de utilizar la materia prima siempre en las mismas condiciones, se pesó el equivalente a 200 gramos de astillas secas que se almacenaron en bolsas de polietileno. En forma simultánea se preparó el licor de cocción con una sulfidez de 30%.

Las condiciones de los pulpajes fueron las siguientes:

Alcali efectivo	: 18%
Sulfidez	: 30%
Relación licor a madera	: 4:1
Temperatura máxima	: 170 °C
Tiempo hasta temp.máx.	: 90 min.
Tiempo a temp. máx.	: 20 a 39 min (dependiendo del IK objetivo)

Los pulpajes tuvieron como objetivo obtener pulpas con IK cercanos a 25, 30 y 35, modificando el FH, mediante la variación del tiempo a temperatura máxima. Se procedió de la siguiente forma.

- En cada unidad se cargan 200 gramos de madera seca, el licor y el agua necesarios para satisfacer las condiciones indicadas anteriormente.

- Se ponen las unidades cerradas herméticamente en el digestor, agregando agua para optimizar la transferencia de calor, se acciona el sistema calefactor y el rotor, al mismo tiempo que se pone en funcionamiento el cronómetro.
  - Se construye una curva temperatura versus tiempo con el objetivo de verificar que la cocción se efectúe a un FH que permita obtener pulpa con el IK deseado.
  - Finalizado el pulpaje, la pulpa es lavada con agua caliente para eliminar el licor negro.
  - Se desintegra con agitador de hélice por 20 minutos.
  - Se clasifica en Clasificador Valley con tamiz de 0,01 pulgadas con el objeto de separar la pulpa aceptada del rechazo.
  - La pulpa aceptada se peletiza manualmente en bolsa de género, se centrifuga y se homogeniza.
- Es necesario medir el rechazo y la pulpa aceptada para determinar el porcentaje de rechazo, el rendimiento total y el rendimiento clasificado.
- Finalmente se mide el contenido de lignina residual, a través del IK, según norma Tappi T-236 cm-85.

#### Deslignificación con oxígeno.

Tuvo como objetivo disminuir el contenido de lignina residual hasta al rededor de 50 % antes de entrar a las etapas de blanqueo, de acuerdo al siguiente procedimiento :

Se pesa la pulpa seca, se agregan los reactivos y la cantidad de agua necesaria para alcanzar la consistencia de trabajo requerida, y se homogeniza en caliente. Finalmente se carga el reactor (previamente calentado con agua) bajo las siguientes condiciones:

Consistencia	: 10%
NaOH	: 2% bps
MgSO <sub>4</sub>	: 0,5% bps
Temperatura	: 100 °C
Tiempo	: 60 min
Presión de O <sub>2</sub>	: 3 kg/cm <sup>2</sup>

Terminada la etapa se lavó bien la pulpa en bolsa de género, se peletizó y se determinó IK.

#### Blanqueo.

Las pulpas pre-deslignificadas con oxígeno se sometieron a dos distintas secuencias de blanqueo ECF, una de las cuales contiene una etapa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a presión (Pp) para determinar qué efecto tiene esta etapa en el contenido de hemicelulosas y en la energía de refinación. Estas secuencias son DoEoD1LD2 y DoEoD1QPP, que en lo sucesivo se denominarán secuencia 1 y secuencia 2, respectivamente.

En las etapas de dióxido, Do, D1 y D2 se procedió de la siguiente forma:

- Se coloca la pulpa en bolsa de polietileno
- Se agrega dióxido de cloro y la cantidad de agua destilada necesaria para completar la consistencia de trabajo. Se cierra la bolsa herméticamente, se homogeniza y se sumerge en baño térmico.

Una vez terminada la etapa se transfiere la pulpa a una bolsa de género, se toma una muestra de licor residual para análisis, y se lava con bastante agua destilada.

La etapa de extracción oxidativa, Eo, se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la etapa de deslignificación con oxígeno.

En la etapa de lavado alcalino, L, y quelación, Q, se mezcló la pulpa con NaOH en el primer caso o DTPA en el segundo, y la cantidad de agua necesaria para alcanzar la consistencia de trabajo. La mezcla fue puesta en bolsa de polietileno dentro de un baño térmico.

La etapa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a presión se realizó de la siguiente forma:

- Se pesó la pulpa seca.
- En un recipiente se homogenizó en caliente agregando los reactivos en el siguiente orden: agua destilada, sulfato de magnesio, silicato de sodio y peróxido de hidrógeno.
- La mezcla se carga al reactor previamente calentado con agua.
- Transcurrido el tiempo a presión (primera fase del blanqueo), se alivió el reactor hasta alcanzar presión atmosférica, trasladando rápidamente su contenido a una bolsa de polietileno, que fue sumergida en un baño térmico hasta completar la segunda fase del blanqueo.

Una vez finalizada la etapa Pp se procedió al lavado y peletizado de la pulpa en bolsa de género. Al licor de blanqueo se le determinó el peróxido residual por técnicas iodométricas.

Las condiciones utilizadas en cada una de las etapas de ambas secuencias de blanqueo se resumen en las tablas N° 2 y N° 3.

Tabla N°2. Condiciones de blanqueo secuencia 1.

Etapa	Consistencia (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	Carga ClO <sub>2</sub> (como FK)	Carga NaOH (%)
Do	10	70	40	0,23	-
Eo	10	70	90	-	2
D1	10	70	180	0,14	-
L	10	70	5	-	0,5
D2	10	70	240	0,07	-

Nota1 : El factor de kappa, FK, corresponde a la razón entre el porcentaje de ClO<sub>2</sub> expresado como Cl<sub>2</sub> activo y el IK.

Nota2 : La etapa Eo se realizó a una presión de oxígeno de 1,5 Kg/cm<sup>2</sup>.

Tabla N°3. Condiciones de blanqueo secuencia 2.

Etapa	Temp. °C	Tiempo (min)	Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	ClO <sub>2</sub> (FK)	NaOH (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	MgSO <sub>4</sub> (%)	DTPA (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Do	70	40	-	0,18	-	-	-	-	-
Eo	70	90	1,5	-	2	-	-	-	-
D1	70	180	-	0,12	-	-	-	-	-
Q	90	60	-	-	-	-	-	0,5	-
Pp	110	15	4,5	-	2,6	1	0,5	-	3
	80	120	0						

Nota1 : El factor de kappa, FK, corresponde a la razón entre el porcentaje de ClO<sub>2</sub> expresado como Cl<sub>2</sub> activo y el IK.

Nota2 : La consistencia fue de 10% en todas las etapas.

Finalizado el blanqueo se procedió a la determinación de blancura, debiendo para ello formar hojas según norma TAPPI T525os-72, a las cuales se le mide la blancura en el equipo Elrepho 2000 data color según norma TAPPI T525om-92.

#### Refinación.

Se realizó en un refinador PFI del Laboratorio de Control Técnico de Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Arauco, según norma Tappi T 248 cm-85, a distintos niveles de refino (1000, 2000, 4000 y 8000 revoluciones). Esta operación se efectuó a pulpas crudas, pulpas pre-deslignificadas y pulpas blanqueadas.

#### Determinación de propiedades mecánicas y viscosidad.

A las pulpas crudas, pulpas pre-deslignificadas y pulpas blanqueadas se les determinó sus propiedades mecánicas, para cada nivel de refino, según normas Tappi correspondientes:

Índice de tensión (IT) : T 404 ts-66

Índice de rasgado (IR) : T 414 ts-64

Índice de explosión (IE) : T 403 ts-63

La viscosidad se determinó de acuerdo a norma Tappi 230.

#### Análisis químico.

El análisis químico se realizó a madera, pulpas crudas y pulpas blanqueadas (por ambas secuencias de blanqueo) y consistió de dos tipos de análisis:

- Determinación de Holocelulosa, α-celulosa, lignina y pentosanos, según normas Tappi correspondientes. Estos análisis se realizaron en el LPF por personal especializado.

- Determinación del contenido de azúcares de madera mediante el método cromatográfico HPLC, con el objeto de determinar el contenido de hemicelulosas en cada una de las etapas del procedimiento experimental. De especial interés fue realizar este análisis en las pulpas blanqueadas por las dos secuencias mencionadas, lo que permitió determinar en qué medida una etapa de peróxido afecta al contenido de hemicelulosas en la pulpa y cómo esto influye en el consumo de energía durante la refinación.

La determinación de azúcares por HPLC se encargó al Laboratorio de Bioingeniería, del Departamento de Ingeniería Química.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Pulpajes.

En la tabla N° 4 se muestran los resultados de los pulpajes realizados con FH previamente determinados.

Tabla N°4. Resultados del pulpaje.

FH	IK objetivo	IK obtenido	Rc (%)	Rechazo (%)	Rg (%)
705	25	24,3	43,52	1,56	45,08
550	30	29,6	43,34	1,77	45,11
452	35	35,2	43,56	2,24	45,80

En lo sucesivo se denominará como pulpa 1, pulpa 2 y pulpa 3 a las pulpas con IK 24.3, 29.6 y 35.2, respectivamente.

En la tabla anterior se observa que en general el rendimiento clasificado es levemente inferior al obtenido normalmente en laboratorio (al rededor de 45%), situación que puede explicarse por el elevado porcentaje de astillas de pequeño tamaño presentes en la materia prima (más del 20% tiene un tamaño menor a ¼ de pulgada), lo que provoca una mayor penetración de licor en estas partículas, en desmedro de la impregnación de las astillas de mayor tamaño, lo que también explica el alto contenido de rechazos.

### Deslignificación con oxígeno.

Las pulpas crudas fueron sometidas a una etapa de deslignificación con oxígeno hasta reducir su contenido de lignina en aproximadamente 50%, según lo estipulado en capítulo 4. Los resultados se muestran en la tabla N° 5:

Tabla N°5. Resultados de la deslignificación con O<sub>2</sub>

Pulpa	IK inicial	IK final	Rendimiento (%)	Reducción de lignina (%)
1	24,3	12,6	95,8	48,2
2	29,6	14,0	95,2	52,3
3	35,2	17,0	94,8	51,7

### Blanqueo de pulpas.

La tabla N° 6 resume los resultados del blanqueo de las pulpas 1, 2 y 3 utilizando las secuencias DoEoD1LD2 (Secuencia 1) y DoEoD1QPp (Secuencia 2).

Tabla N° 6. Resultados de blanqueo.

	Sec.1			Sec.2		
	Pulpa 1	Pulpa 2	Pulpa 3	Pulpa 1	Pulpa 2	Pulpa 3
IK	1,26	1,21	1,19	0,85	0,86	0,86
Blancura (°ISO)	89,67	89,55	90,06	93,43	93,02	93,24
Reversión (°ISO)	3,65	3,18	3,21	2,48	2,36	2,72

*Nota: La reversión de blancura se midió después de someter la pulpa a una temperatura de 105 °C durante 18 horas.*

La tabla N°6 muestra que en las pulpas blanqueadas con la Secuencia 1 se alcanzaron blancuras cercanas a los 90 °ISO, similares a las pulpas industriales, mientras que en las pulpas blanqueadas por la Secuencia 2 se lograron niveles de blancura superiores en tres puntos. Existen muy pocos antecedentes de estudio de blanqueo de pulpas de *Pinus radiata* con secuencias ECF con una etapa Pp; Marcoccia (1) reporta blancuras de 90,3 °ISO en pulpas de *Pinus radiata* usando la secuencia DoEopD1Pp, que a diferencia de la Secuencia 2 no incluye un tratamiento con quelantes previo a la etapa Pp. Considerando que se trabajó bajo condiciones de operación similares, la diferencia de blancura se puede atribuir al tratamiento de quelación y su efecto en la efectividad del blanqueo con

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que sugiere que podrían obtenerse mejores resultados si se hace un estudio de optimización de esta etapa.

Por otro lado, si se compara el consumo de ClO<sub>2</sub> en las secuencias 1 y 2 se encuentra que blanqueando con la secuencia 2 se ha reducido su utilización en un 32 % respecto a la secuencia 1 (ver tablas N° 2 y 3), y se puede disminuir aún más al producir pulpas con la blancura de las pulpas comerciales, es decir, bajando la blancura en 3 °ISO. Este resultado tiene una enorme importancia desde el punto de vista ambiental, puesto que una reducción en la utilización de ClO<sub>2</sub> implicaría una disminución en la generación de compuestos organoclorados por tonelada de pulpa blanqueada.

Además el bajo consumo de ClO<sub>2</sub> permitiría, eventualmente, aumentar la producción de pulpa blanqueada, sin necesidad de ampliar la capacidad de producción de ClO<sub>2</sub>.

### **Análisis químico y viscosidad.**

Los análisis químicos y medición de viscosidad de las pulpas se efectuaron según normas Tappi. Los resultados se presentan en la tabla N°7.

A medida que se extiende el tiempo de cocción (pulpas de menor IK), disminuye el contenido de lignina, por lo que la cantidad relativa de α-celulosa aumenta. Esto se observa en los cuatro distintos tipos de pulpa, pero es más notorio en las pulpas crudas ya que la diferencia en el contenido de lignina de las pulpas 1, 2 y 3 es mayor.

Si bien el licor de pulpaje es altamente selectivo hacia la lignina, también se produce un ataque al material carbohidrático (como se señaló en sección 3.3). Así, si se considera que la viscosidad, en cierta forma, indica el nivel de degradación de la pulpa, es razonable que las pulpas con menor IK presenten una viscosidad inferior, puesto que fueron expuestas por mayor tiempo al ataque de los reactivos de pulpaje. Por efecto de los reactivos de blanqueo se produce una degradación adicional que se traduce en una caída considerable de viscosidad entre las pulpas crudas y blanqueadas. Esta disminución de la viscosidad es más significativa en las pulpas blanqueadas con la secuencia 2 que en las blanqueadas con la secuencia 1, ya que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es menos selectivo que el ClO<sub>2</sub>, aún cuando se aplique en una etapa Pp y con el debido tratamiento de quelación.

La menor selectividad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hacia la lignina se manifiesta, además, por la mayor disminución del contenido de pentosanos en las pulpas blanqueadas por la secuencia 2, que es en promedio de 14% respecto a las pulpas predesignificadas, mientras que en las pulpas blanqueadas por la secuencia 1 tal disminución es tan solo del 11%.

Tabla N°7. Composición química y viscosidad de pulpas.

Tipo de pulpa	Pulpa	α-celulosa (%bps)	Pentosanos (%bps)	Viscosidad (cp)
Cruda	1	87,2	7,1	15,5
	2	87,1	7,0	18,4
	3	86,6	7,2	26,7
Predesignificada	1	87,8	7,0	12,2
	2	87,8	6,9	14,4
	3	88,4	7,2	19,7
Blanqueada Sec.1	1	88,5	6,2	10,1
	2	88,4	6,1	11,8
	3	88,4	6,4	13,0
Blanqueada Sec.2	1	88,2	6,1	7,5
	2	88,1	6,0	8,0
	3	88,0	6,1	8,7

### **Análisis cromatográfico.**

De la tabla N°8 se desprende que la madera utilizada como materia prima presenta un contenido de azúcares que se asemeja al reportado por literatura (14), existiendo algunas variaciones que, como se indica en la sección 3.2, se justifican por el grado de incerteza asociado a los métodos de análisis cromatográficos, cercano al 12% (2). Sin embargo, existe una importante diferencia respecto a los resultados informados en referencia (3), que puede obedecer al perfeccionamiento de la técnica de análisis empleada.

Tabla N° 8. Contenido de carbohidratos de pulpas y madera.

Tipo pulpa	Pulpa	Carbohidrato (%bps L/E)				
		Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa
Madera		48,4	8,7	2,5	1,7	11,8
Cruda	1	72,8	13,4	ND	1,0	9,2
	2	65,6	16,8	ND	1,7	11,5
	3	77,4	10,1	ND	0,7	6,5
Predesignificada	1	84,8	7,5	ND	0,5	5,3
	2	84,1	7,9	ND	0,4	5,5
	3	83,2	8,1	ND	0,6	5,6
Blanqueada Sec.1	1	83,4	9,5	ND	0,4	6,6
	2	83,6	9,3	ND	0,4	6,5
	3	85,1	8,4	ND	0,6	5,8
Blanqueada Sec.2	1	86,4	7,8	ND	0,4	5,4
	2	84,3	8,8	ND	0,8	5,9
	3	85,4	8,4	ND	0,5	5,6

ND : No detectable.

Como el objetivo del pulpaje es conseguir la purificación de la celulosa, mediante el retiro de lignina, resulta lógico que en las pulpas crudas el porcentaje de glucosa aumente considerablemente respecto del correspondiente a la madera, como se muestra en la tabla N°8.

Se observa una importante disminución en el contenido de galactosa (a niveles no detectables), arabinosa y manosa en las pulpas crudas debido a la hidrólisis de arabinogalactanos y glucomanos, además de la eliminación de las ramificaciones de arabinosa del 4-O-Metilglucuronoarabxilano, así como la eliminación de las ramificaciones de galactosa de los galactoglucomanos. La mayor retención de xilosa se explica por el carácter cristalino que adquieren los xilanos al perder radicales urónicos sobre 150°C, que los hace reprecipitar sobre la pared de las fibras. Sin embargo, aunque las razones expuestas justifican un alto contenido de xilosa, el porcentaje de esta azúcar presente en las pulpas crudas resulta exageradamente mayor al reportado por literatura (4), especialmente en el caso de la pulpa 2.

Durante la deslignificación con oxígeno se produce una concentración aún mayor de la celulosa que se traduce en un aumento del porcentaje de glucosa respecto a las pulpas crudas.

Se observa, además, que en las pulpas blanqueadas por la secuencia 2 existe menor contenido de manosa y xilosa lo que evidencia una mayor degradación de mananos y xilanos. Dado que los radicales generados en las reacciones de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no destruyen los ácidos urónicos de los xilanos (4), estos conservan su estructura amorfa que los hace más accesibles por licor de blanqueo, a diferencia de las pulpas blanqueadas con la secuencia 1, en donde el ClO<sub>2</sub> destruye los radicales urónicos, haciendo más cristalinas las cadenas de xilanos y por lo tanto, menos accesibles.

#### Consumo de energía de refinación.

La refinación de las pulpas se llevó a cabo en el Laboratorio de Control Técnico de Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Arauco, utilizando un refinador de discos PFI, midiendo para cada nivel de refino el consumo energético. En la tabla N°9 se exhiben los resultados de esta actividad.

Tabla N°9. Consumo de energía en molino PFI como potencia efectiva de refinación (Wh)

Tipo pulpa	Pulpa	N°revoluciones			
		1000	2000	4000	8000
Cruda	1	13,0	26,5	52,0	95,0
	2	13,0	26,5	52,0	97,0
	3	12,5	25,5	49,5	98,0
Predesignificada	1	11,5	23,5	48,0	90,5
	2	11,5	24,5	47,5	92,0
	3	11,0	23,0	46,5	91,0
Blanqueada Sec.1	1	11,5	24,5	48,5	94,0
	2	12,0	25,0	49,5	92,5
	3	12,0	23,5	48,0	91,5
Blanqueada Sec. 2	1	11,5	23,5	48,0	91,0
	2	11,5	24,0	49,0	92,5
	3	11,5	24,0	47,5	90,5

Desde el punto de vista de la química de la pulpa, se deben tener en cuenta dos factores que influyen en el consumo de energía observado: por un lado está el efecto del mayor contenido de lignina

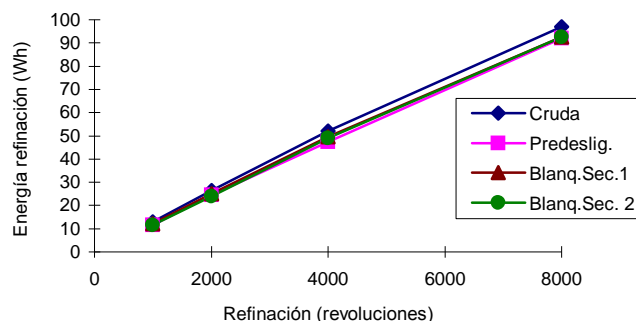
de las pulpas con mayor IK, que por su carácter hidrofóbico limita el acceso del agua dificultando la refinación, lo que supondría un mayor consumo de energía. Pero, por otro lado, las pulpas con mayor IK han sido expuestas por menos tiempo a la acción de los licores de pulpaje por lo que la presencia de hemicelulosas es mayor, las que, según se indica en el capítulo 3, influyen directamente en la facilidad de refinación.

El mayor consumo de energía durante la refinación se observó en las pulpas crudas, lo cual era predecible por su alto contenido de lignina, mientras que las pulpas predesignificadas fueron las que menos energía consumieron. Este último resultado llama la atención ya que si se considera que las pulpas blanqueadas tienen un contenido de lignina mucho menor que las pulpas predesignificadas, podría suponer una mayor facilidad de refinación; sin embargo, al examinar la tabla N°8 se encuentra que las pulpas predesignificadas presentan un menor contenido de xilosa y manosa, y un mayor contenido de arabinosa, lo que estaría indicando una mayor presencia de hemicelulosas de carácter amorfo que hacen más fácil la operación de refinación, siendo este factor más preponderante que el contenido de lignina.

Respecto a las pulpas blanqueadas, aquellas en que se utilizó la secuencia 2 tienen un consumo de energía levemente inferior a las pulpas blanqueadas por la secuencia 1. Estas últimas presentan un mayor contenido de manosa, que indicaría la presencia de hemicelulosas del tipo más cristalino como mananos o glucomananos, que le confieren un carácter menos hidrofílico. Si se considera, además, que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no destruye los radicales urónicos de las hemicelulosas amorfas (e hidrofílicas) como el 4-O-Metilglucuronoxilano, es justificable el menor consumo energético que presentan las pulpas blanqueadas por la secuencia 2.

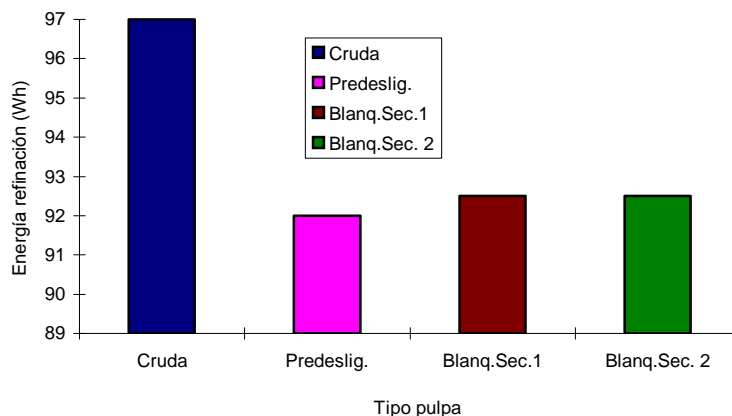
El gráfico N°1 muestra el comportamiento de cada tipo de pulpa.

**Gráfico N° 1. Consumo de energía de refinación (como Potencia efectiva de refinación) vs revoluciones en PFI.**



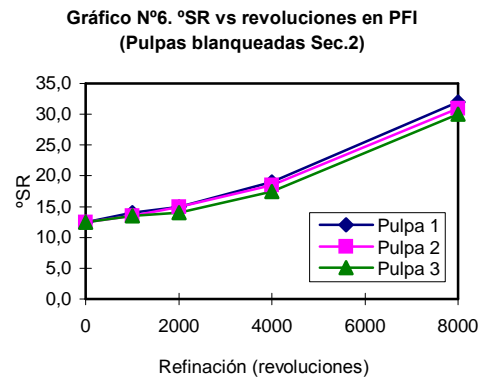
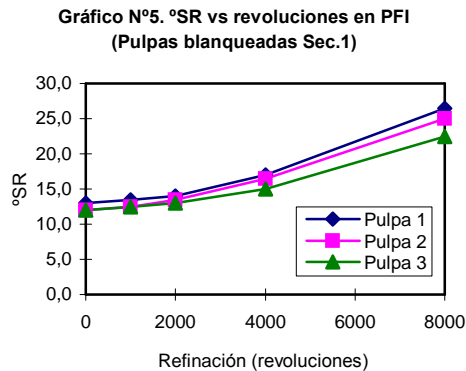
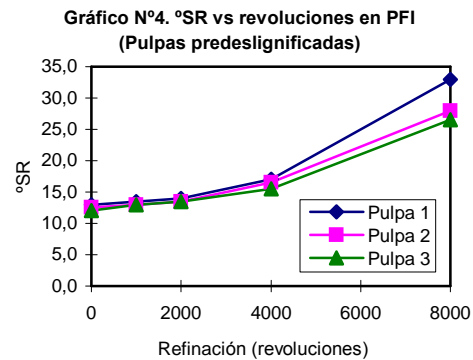
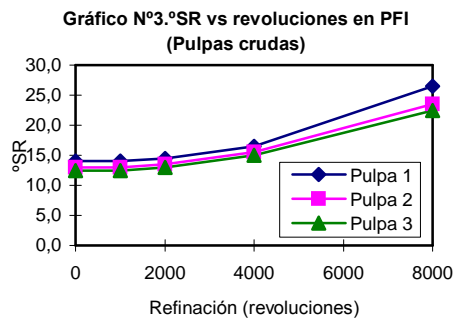
Para mostrar en forma más clara la diferencia en el consumo de energía de las pulpas, se presenta, a modo de ejemplo, la energía consumida por la pulpa 2 a 8000 revoluciones, en el gráfico N°2.

**Gráfico N°2. Energía de refinación de distintos tipos de pulpa a 8000 revoluciones.**





Uno de los efectos más importantes de la refinación de pulpa es el aumento de la resistencia al drenaje, por lo tanto se puede utilizar esta propiedad para evaluar la facilidad con que una pulpa se refina. Los gráficos N°3, 4, 5 y 6 muestran cómo aumenta la resistencia al drenaje (expresado como °SR) a medida que aumenta el grado de refinación, y se observa, además, que para un mismo número de revoluciones del refinador, las pulpas con mayor IK presentan una menor resistencia al drenaje lo que indica que estas pulpas son más difíciles de refinar, pero la información contenida en la tabla 17 muestra que, en general, estas pulpas consumen menor cantidad de energía para un mismo número de revoluciones. Este hecho estaría indicando que las pulpas con mayor IK presentan un menor consumo de energía para el mismo número de revoluciones, pero para alcanzar la misma respuesta a la refinación que las de menor IK, en términos de resistencia al drenaje, requieren un mayor número de revoluciones en refinador PFI, lo que globalmente representa un mayor consumo energético.

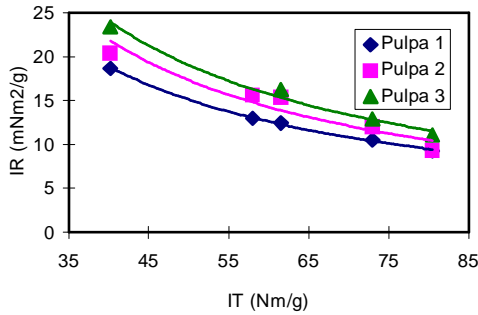


### Propiedades físico-mecánicas.

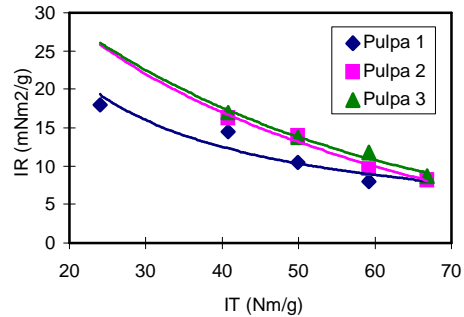
Se realizó un estudio del comportamiento de las propiedades físico-mecánicas de cada tipo de pulpa en función del grado de refinación.

Los gráficos combinados N° 7, 8, 9 y 10, muestran, para cada tipo de pulpa, la variación del índice de rasgado (IR) versus el índice de tensión (IT) para un rango de refinación de 0 a 8000 revoluciones en refinador PFI.

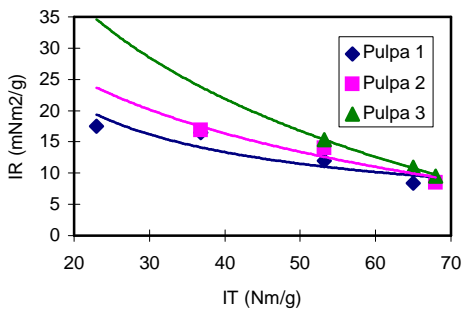
**Gráfico N°7. Rasgado vs Tensión  
Pulpas crudas**



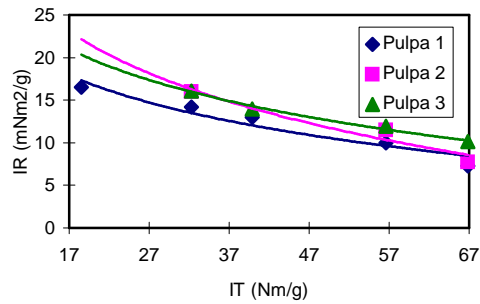
**Gráfico N°8. Rasgado vs Tensión  
Pulpas Predesignificadas**



**Gráfico N°9. Rasgado vs Tensión  
Pulpas blanqueadas Sec1.**

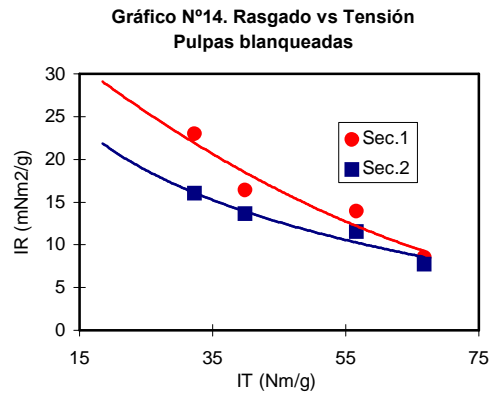
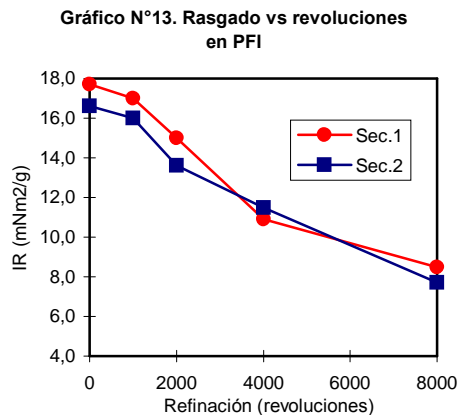
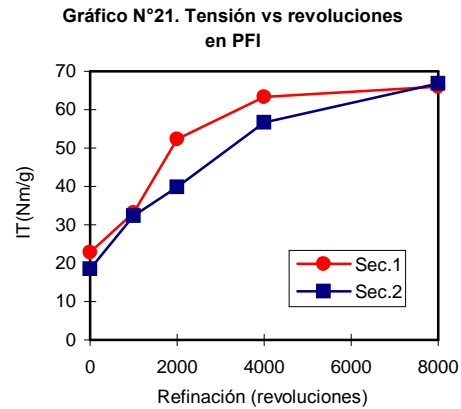
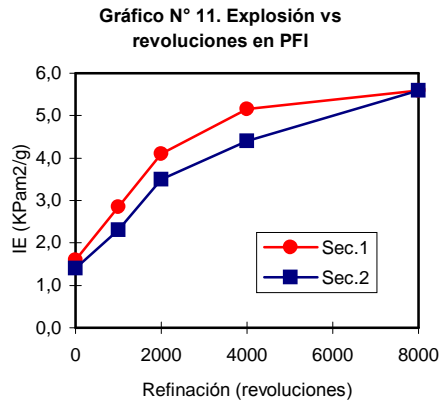


**Gráfico N°10. Rasgado vs Tensión  
Pulpas blanqueadas Sec.2**



En todos los casos se observa un mejoramiento de la resistencia a la tensión a medida que aumenta el refinado, comportamiento esperado, debido a los efectos de la fibrilación interna y externa que originan una mayor área de enlace interfibras. Del mismo modo se advierte que para un mayor grado de refinación la resistencia al rasgado disminuye casi exponencialmente, debido principalmente al acortamiento de las fibras y a la disminución del espesor de pared de las fibras, que tienen lugar durante la refinación. Se puede apreciar, además, que el IT y IR son siempre superiores en las pulpas con mayor IK, lo que se explicaría por la menor degradación sufrida por los carbohidratos de las pulpas que fueron preparadas con menor tiempo de cocción, y que se refleja a través de la mayor viscosidad de estas pulpas, como se indica en la tabla N° 7.

En los gráficos N° 11, 12 y 13 se hace una comparación de las propiedades mecánicas de las pulpas blanqueadas con ambas secuencias de blanqueo, tomando como caso de estudio la pulpa 2. Se puede apreciar que en todos los casos las pulpas blanqueadas con la secuencia 2 presentan propiedades mecánicas menores que aquellas blanqueadas con la secuencia 1, explicable por la mayor degradación ocasionada por el ataque de los radicales OH•, O<sub>2</sub>• y HOO•, producidos por la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta diferencia es más notoria a un bajo nivel de refinación, y se hace prácticamente nula a 8000 revoluciones. Este hecho puede explicarse por el contenido similar de hemicelulosas que facilitan la fibrilación interna y externa, responsables del desarrollo de las propiedades mecánicas durante la refinación.



El gráfico combinado N°14 muestra en forma resumida el efecto de la refinación sobre las propiedades físico-mecánicas de las pulpas blanqueadas y se puede apreciar claramente que si bien las pulpas blanqueadas con la secuencia 2 son menos resistentes que las blanqueadas con la secuencia 1 a bajos grados de refinación, ambas pulpas presentan prácticamente la misma resistencia a un mayor grado de refinación.

## CONCLUSIONES

- La inclusión de una etapa de peróxido de hidrógeno a presión (Pp), como etapa final de una secuencia de blanqueo ECF no tiene influencias significativas en el contenido de las hemicelulosas.
- La energía consumida por la pulpa durante la refinación depende del tipo y no de la cantidad de hemicelulosas.
- Pulpas con mayor IK son más difíciles de refinar, es decir, a un mismo número de revoluciones aplicadas se obtiene un menor °SR.
- El consumo de energía es proporcional al número de revoluciones, independiente del índice Kappa.
- Las pulpas blanqueadas por la secuencia DoEoD1LD2 (Secuencia 1) y las blanqueadas con la secuencia, DoEoD1QPp (Secuencia 2) presentan consumos de energía de refinación similares.
- Las pulpas blanqueadas con la Secuencia 2 tienen propiedades mecánicas levemente inferiores, pero esta diferencia se hace prácticamente nula a altos grados de refinación.

- Incluir una etapa Pp en una secuencia ECF, con las condiciones de operación utilizadas, permite alcanzar blancuras superiores a 93 °ISO disminuyendo la utilización de ClO<sub>2</sub> en más del 30%.

#### **BIBLIOGRAFÍA.**

(1) Marcoccia B., Poulin T., "ECF and TCF Bleaching Technology", Technical Seminar,AHLSTROM-ATCP Chile, 4,5 y 6 de Diciembre, Concepción (1996).

(2) Barriga A., Laboratorio de Bioingeniería Universidad de Concepción, comunicación personal (1996).

(3) Durán D., "Comportamiento de poliosas en los procesos Kraft y Kraft-Antraquinona", Informe de Habilitación Profesional, Universidad de Concepción (1995).

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