

# INCLUSIÓN DEL ÁCIDO PEROXIMONOSULFURICO EN EL BLANQUEO DE PULPA KRAFT DE PINO (*Pinus radiata* D. Don).

Roberto Melo S., Julio Acosta V.  
Departamento de Ingeniería, Universidad de Concepción  
Casilla 53-C, Coreo 3, Concepción, Chile  
E-mail: rmelo@melquiades.diq.udec.cl. Fax 56 41 240 826

18

Blanqueo-Peroximono  
sulfúrico-Perácido

preliminar para evaluar el empleo del ácido peroximonosulfúrico (PMS), analizando la preparación del reactivo y las condiciones de operación en su aplicación como etapa en la secuencia de blanqueo de pulpa kraft de pino radiata.

## Resumen.

La constante preocupación por el medio ambiente impulsa el desarrollo de alternativas de modificación de los procesos químicos para eliminar compuestos contaminantes en sus efluentes. La industria de la celulosa no ha sido una excepción, lo que impone el estudio de nuevas metodologías y la incorporación de otros reactivos químicos tendientes a aminorar, a lo menos, los efectos negativos de los procesos.

Las investigaciones más recientes se orientan a la búsqueda de compuestos químicos que no sólo sean capaces de deslignificar y blanquear la pulpa celulósica sino que, además, sean selectivos en el ataque a la lignina. Entre las posibilidades se ha

## Introducción.

Una de las industrias que más ha sido afectada por el creciente cuidado del entorno es la industria de la celulosa debido a que sus procesos generan compuestos considerados contaminantes. A mediados de la década del 80 se puso en evidencia la presencia de compuestos orgánicos policlorados en los efluentes de las etapas de blanqueo de la pulpa, lo que generó exigencias de parte de las entidades ambientalistas y de los mercados para modificar los procesos, en demanda de comportamientos más amigables con el medio ambiente.

En el presente artículo se describe el desarrollo de un estudio preliminar para evaluar el empleo del ácido peroximonosulfúrico (PMS), analizando la preparación del reactivo y las condiciones de operación en su aplicación como etapa en la secuencia de blanqueo de pulpa kraft de pino radiata.

Se propone el estudio de las condiciones de operación de un reactor de tipo tanque agitado para la preparación del ácido peroximonosulfúrico (PMS) a partir del ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno. El estudio se realizará en las condiciones de operación de un reactor de tipo tanque agitado.

Chlorine Free) y TCF (Totally Chlorine Free) que incluyeron el empleo del oxígeno y el peróxido de hidrógeno y posibilitaron la aplicación del ozono como coadyuvantes en la faena de blanqueo.

Los resultados obtenidos hasta aquí no han sido totalmente satisfactorios ya que estos nuevos elementos, si bien atacan la lignina, también degradan la celulosa, reduciendo las propiedades de resistencia mecánica de la pulpa blanca. De aquí que investigaciones recientes se orienten a la búsqueda de nuevos compuestos químicos que sean capaces de deslignificar y blanquear la pulpa sin producir mayor daño a la celulosa. Entre las posibilidades sugeridas está el empleo de los perácidos, entre los cuales sobresale el peroximonosulfúrico (PMS), también conocido como ácido de Caro, con resultados interesantes en cuanto a la preservación de las propiedades mecánicas y al costo de producción. Otras ventajas observadas indican la aplicación a presión normal, el minimizar la contaminación y la reutilización del reactivo.

El PMS tiene un fuerte efecto oxidativo sobre la lignina y, además, aquella fracción que no reacciona, presenta una estructura más abierta que permite que otros reactivos posteriores reaccionen con mayor facilidad.

Las ventajas anotadas hacen interesante evaluar la aplicación de este reactivo por lo que el estudio presente tiene por objetivo preparar el reactivo, buscar las condiciones óptimas para su aplicación y experimentar su incorporación en una secuencia de blanqueo de una pulpa kraft de pino radiata.

### Materiales y métodos.

Una de las formas de obtener el PMS es mezclar ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno según:



La reacción se realiza en un recipiente de acero inoxidable y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos en el método de Greaves [1].

Los ensayos de preparación del PMS consideran la mezcla en distintas relaciones molares entre ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, partiendo de la base de que, siendo una reacción de equilibrio, es necesario incorporar un exceso de uno de los reactivos. La bibliografía indica máxima conversión con una relación molar de ácido a peróxido, superior a 2 [2].

El estudio del blanqueo se efectuó con una pulpa kraft de pino radiata, producida en la Planta Arauco (Celulosa Arauco y Constitución S.A.) mediante el proceso kraft modificado (MCC), con Índice Kappa: 27,5 y Viscosidad: 35,0 cP.

La secuencia de trabajo consideró, en primer término, un lavado con ácido sulfúrico para evitar la presencia de metales de transición que descomponen el PMS [3]. El estudio de blanqueo con PMS se sujetó a un diseño central compuesto considerando las tres variables principales:

Carga de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0 - 6%  
Tiempo residencia : 0,5 - 9 hrs.  
Temperatura : 29 - 90°C

La consistencia se mantuvo en 10% [4] y el pH en un valor inferior a 4 [5].

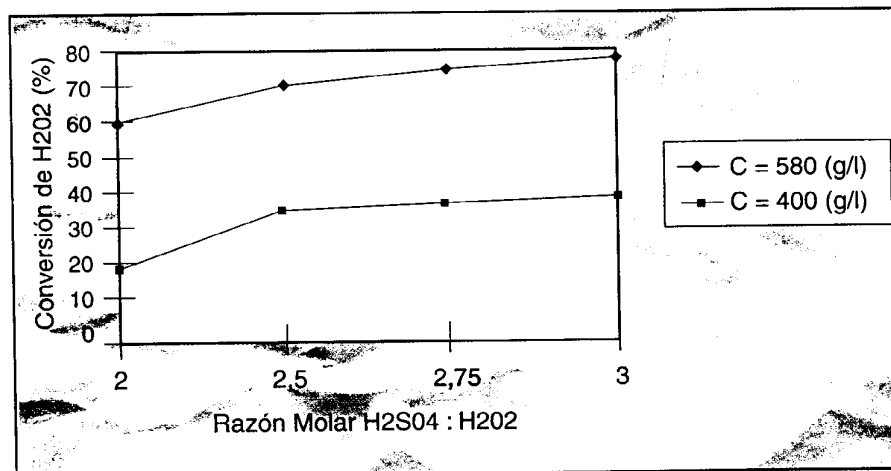
Las respuestas controladas fueron: Índice Kappa; Viscosidad y Blancura. Todos los ensayos se efectuaron de acuerdo a Normas Tappi.

En forma complementaria, se realizó un blanqueo TCF con inclusión de PMS, comparando el resultado con el de un blanqueo con secuencia tradicional, para determinar si los resultados son aceptables desde el punto de vista de las propiedades de la pulpa final.

### Resultados y Discusión.

Los resultados de la experimentación en la generación de PMS permiten concluir que la concentración de peróxido más conveniente es 80 g/l. Con esta condición se obtiene una inversión mínima de peróxido con una razón molar de 2, como se muestra en el gráfico N° 1.

GRÁFICO # 1 : "Conversión de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v/s Razón molar."  
Temperatura = 20 ( °C )



El diseño aplicado al estudio del efecto de las variables permite la formulación de un modelo matemático de forma de un polinomio de segundo orden de la forma:

$$y = f_0 + f_1 x_1 + f_2 x_2 + f_3 x_3 + f_{11} x_1^2 + f_{22} x_2^2 + f_{33} x_3^2 + f_{12} x_1 x_2 + f_{13} x_1 x_3 + f_{23} x_2 x_3$$

donde:

y = respuestas medidas (I.Kappa, Blancura, Viscosidad)

x = variables independientes (Carga PMS, Temperatura, Tiempo)

f = coeficientes dados por el diseño central compuesto.

La Tabla N° 1 presenta los valores de los coeficientes para cada uno de los polinomios, expresados como variable real, para cada respuesta.

El análisis de error experimental muestra que el modelo no reproduce en forma real la respuesta viscosidad. Una apreciación de los errores relativos (valor real vs valor entregado por el modelo) para las tres respuestas indica que la viscosidad sufre variaciones mayores asociadas a los valores

extremos de las variables por lo que se puede concluir que, en este caso, el modelo sólo tiene validez en el rango medio de las variaciones. En los casos de las respuestas Índice Kappa y Blancura, los errores se reducen y se ubican dentro de límites aceptables.

Los resultados del diseño muestran que las condiciones adecuadas de operación para una etapa de tratamiento con PMS son:

Carga de PMS	: 6,0% bps
Temperatura	: 55°C
Tiempo	: 1,5 horas

Para estas condiciones, el modelo predice:

Índice Kappa	: 20,9
Blancura	: 30,3 °ISO
Viscosidad	: 18,2 cP

La inclusión del PMS en una secuencia del tipo OAP<sub>x</sub>QP<sub>p</sub>, en que las condiciones de operación de la etapa son las indicadas antes y las del resto de las etapas se seleccionaron de acuerdo a la bibliografía, conduce al siguiente resultado:

Índice Kappa	: 2,5
Blancura	: 75,0
Viscosidad	: 5,1

Estos valores son comprobables con los obtenidos aplicando una secuencia limpia OZP<sub>p</sub>, donde la fuerte pérdida de viscosidad es de responsabilidad de la etapa final de peróxido a presión [6].

Tabla N°1.

“Coeficientes entregados por el D.C.C. para cada respuesta”

Coefficiente	Índice Kappa	Blancura	Viscosidad
f <sub>0</sub>	33.06287	22.98624	63.51647
f <sub>1</sub>	-1.132634	0.5161473	-6.245864
f <sub>2</sub>	-0.1884943	8.254494e-2	-0.5753825
f <sub>3</sub>	-0.9992418	0.9314331	-4.88455
f <sub>11</sub>	9.220581e-2	-3.284747e-2	0.3243908
f <sub>22</sub>	1.12304e-3	1.32487e-4	-1.21474e-3
f <sub>33</sub>	6.534828e-2	-5.794877e-2	0.2046506
f <sub>12</sub>	-2.019608e-3	4.712399e-3	3.702601e-3
f <sub>13</sub>	3.666166e-2	-2.776955e-2	1.943865e-2
f <sub>23</sub>	6.227193e-3	3.75995e-3	0.0287496
Factor correlación	0.9990096	0.9994138	0.9776718
Error experimental	1.188332	0.9483323	8.2

### Conclusiones.

- La generación del PMS exige el empleo de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico de alta concentración para asegurar conversión del peróxido superior al 75%.
- Con una concentración de peróxido de 580 g/l se obtiene máxima conversión a PMS utilizando una relación molar de peróxido: ácido sulfúrico de 3:1.
- Temperatura muy altas, por sobre 70°C, y tiempos de reacción muy prolongados, mayores de 7 horas, en la etapa de PMS en

el blanqueo, producen una pérdida superior al 50% en la viscosidad de la pupa.- Las condiciones más adecuadas en una etapa de PMS en el blanqueo corresponden a una carga de 6% bps, temperatura de 55°C y 1,5 horas de residencia.

- Se alcanzan resultados aceptables incorporando una etapa de PMS en el blanqueo TCF de pulpa kraft de pino radiata.

### Bibliografía

- [1] Greenspan, F.P.; Mackellar, D.G. "Análisis De Aliphatic Peracids". Anal. Chem., 20 (11), 1061-1063 (1948).
- [2] Szegda, S.J. "Use Of High Conversion Peroxy Acids In Non-Chlorine Bleaching Sequences For Recycled Fibres". Tappi Pulping Conference, Proceedings (1), 2712-276 (1994).
- [3] Acevedo, S. "Estudio del pretratamiento ácido previo al blanqueo con ozono en pulpas kraft de pino insigne". XI Congreso Chileno de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile, 357-363 (1994).
- [4] McGrouter, K.G.; Allison, R.W. "Improved oxygen delignification with peroxyacid treatment", Appita 47 (3), 238-242 (1994).
- [5] Springer, E.L.; mc Sweeny, J.D. "Treatment of softwood kraft pulps with peroxymonosulfate before oxygen delignification". Tappi J. 76 (8), 194-199 (1993).
- [6] Mariani, S.E. "Blanqueo de pulpa kraft-modificado de pino radiata con secuencia OZP<sub>p</sub>". Memoria de Título, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile (1996).