LA UTILIZACION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO COMO PRIMERA ETAPA DE BLANQUEO DE UNA PASTA KRAFT DE CONIFERAS.

Luis Soria. Departamento Forestal. Facultad de Agronomía. Av. Garzón 780. Montevideo. Uruguay. Tel/Fax 598 2 354 95 63. lsoria@fagro.edu.uy.

RESUMEN

Los diferentes ensayos de laboratorio sobre la deslignificación y blanqueo de pastas kraft de coníferas, muestran que el peróxido de hidrógeno es efectivo tanto en medio ácido como alcalino.
En medio ácido a PH = 2 seguido de una extracción alcalina, permite bajar el N° Kappa de 6 a 10 puntos, dependiendo del PH y la temperatura.
La combinación de un tratamiento ácido o con un quelante, seguido de un peróxido alcalino, mejora el procedimiento pues se eliminan los cationes presentes en la pasta y se produciría una reacción del ácido con la lignina o lignina-hemicelulosas.
De esta forma, se puede bajar el N° Kappa de 10 a 15 puntos.
Esta deslignificación ofrece varias posibilidades y ventajas para continuar el blanqueo, pudiéndose aplicar diferentes etapas para obtener pastas blanqueadas o semiblanqueadas.
Las secuencias del tipo ECF más interesantes, serían: APDP y APDPD, conservándose las características de la pasta original.

PALABRAS CLAVES

Pasta, Kraft, Deslignificación, Blanqueo, Peróxido.

INTRODUCCION

La protección del medio ambiente ha generado una actividad de investigación sin precedente, orientada a sustituir el cloro gaseoso por el CLO2, secuencias ECF(Essentially Chlorine Free) y más recientemente la puesta en marcha de secuencias de blanqueo sin compuestos clorados, llamadas TCF(Totally Chlorine Free).
Los reactivos mas estudiados han sido el oxígeno(O2), el peróxido de hidrógeno(H2O2), el ozono(O3) y las enzimas, con aplicaciones industriales lográndose puntos de blanco similares a las secuencias convencionales y con una reducción o eliminación de los compuestos organoclorados muy importante.
El objetivo del presente trabajo es analizar las posibilidades de utilización del peróxido de hidrógeno como agente de deslignificación de pastas químicas kraft de fibra larga.
En una primera etapa se trató de eliminar al máximo el porcentaje de cationes presentes en la pasta para hacer más eficiente el uso del peróxido, evaluando los porcentajes de deslignificación.
A partir de numerosas publicaciones que tratan el mecanismo de blanqueo por el peróxido, es posible describir algunas de las reacciones: - acción sobre los compuestos quinónicos con formación de ácidos; - corte de las cadenas laterales de la lignina a nivel de los grupos carbonilos.
Finalmente se blanqueó la pasta mediante dos secuencias del tipo APDP y APDPD.

EXPERIMENTACION

Se utilizó una pasta kraft de coníferas, con las siguientes características:

Número Kappa = 30
Punto de blanco = 25
Grado de polimerización medio = 1680
Cationes: Fe = 60 Cu = 5,6 Mn = 33 ppm.
Para los diferentes ensayos se utilizaron 50 g. de pasta en baño con termostato, midiéndose el PH, consumo de productos, Número Kapa , punto de blanco y GPm.
Para el tratamiento al peróxido en medio alcalino, fueron utilizadas las siguientes condiciones:

Condiciones del tratamiento al peróxido	Valores
H2O2	2 %
NaOH	1.5 %
Duración	2 horas
Temperatura	90° C
Conc. pasta	10%
MgSO4	0.5%
Silicato	3.5 %

RESULTADOS Y DISCUSION

El peróxido de Hidrógeno en medio ácido.

En función de propuestas realizadas de oxidar la lignina residual por el peróxido en medio ácido y luego extraer la lignina oxidada por una extracción alcalina convencional, se realizaron diferentes ensayos evaluando el efecto del PH del tratamiento Pácido, la temperatura y comparando posteriormente con un peróxido alcalino también convencional.
En todos los casos se midió el N° kappa y en algunos el GPm.

Cuadro N°1: Efecto del PH sobre el N° kappa obtenido después de una secuencia Pácido + E

Tratamientos	Número Kappa
Pácido PH = 1 + E	22.5
Pácido PH = 2 + E	23.4
Pácido PH = 3 + E	24,0
Pácido PH = 5 + E	25,0
Sin tratamiento	30,0

Condiciones:E NaOH 3%, 70°C; 60 mn.; Cp 10%

Se puede observar que la disminución de PH favorece la deslignificación, sin embargo, el tratamiento a PH = 2 y por razones económicas se eligió como óptimo para evaluación.
En el cuadro N°2 se midió el efecto de la temperatura del tratamiento Pácido. Los resultados muestran que la deslignificación crece a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, ya a 70 °C se produce un ataque de la celulosa en función de los valores de GPm obtenidos.

Cuadro N° 2: Efecto de la temperatura sobre el N° Kappa luego de la secuencia Pácido + E

Tratamientos	Nª Kappa	GPm.
Pácido 20 ªC + E	25,2	-
Pácido 50 ªC + E	25,0	-
Pácido 70 ªC + E	23,4	630
Pácido 90 ªC + E	22,0	510
Sin tratamiento	30,0	1672

La selectividad de la secuencia Pácido + E ha sido comparada a un tratamiento con peróxido alcalino convencional.(Cuadro Nª 3)

Cuadro Nª 3: Comparación de un tratamiento Pácido + E con un tratamiento Palcalino.

Tratamiento	Nª Kappa	GPm.
Pácido + E	23,4	630
Palcalino	21,0	1518
Sin tratamiento	30,0	1672

Se puede observar que el peróxido en medio alcalino es un oxidante más selectivo de la lignina que el peróxido en medio ácido pues, el grado medio de polimerización es prácticamente conservado luego del tratamiento realizado.

Utilización de secuestrantes

Ha sido propuesto que la EDTA permite obtener los mejores resultados cuando se aplica un pretratamiento antes de una etapa al peróxido de hidrógeno en medio alcalino.
Es posible llegar a porcentajes de deslignificación cercanos al 40%.
Una serie de ensayos con diferentes secuestrantes, ácido sulfúrico y combinaciones se muestran en el cuadro Nª4:

Cuadro Nª 4: Efecto de los pretratamientos sobre la etapa al peróxido alcalino de una pasta kraft de coníferas.

Tratamientos	Nª Kappa	Blanco	GPm
P	22.6	28.8	1180
EDTA + P	20.7	42.0	1170
Ac + P	19.2	41.0	1200
Dequest + P	19.4	42.6	1150
EDTA /Ac. + P	19.8	42.3	-
EDTA/Dequest + P	18.9	42.8	-
Dit. + P	20.2	42.0	-
EDTA / Dit + P	16.0	46.7	1420

Ac. = Acido sulfúrico
Dit. = Ditionita(Hidrosulfito de sodio)

Las condiciones de trabajo de los pretratamientos, fueron similares a las utilizadas en la etapa al peróxido, es decir, 90 ªC, 1 hora de duración y una concentración en pasta igual al 10%.

Para los secuestrantes se emplearon los porcentajes que se creyeron óptimos:

EDTA	1,0%
ACIDO	1,5%
DEQUEST	3,0%
DITIONITA	1,0%
EDTA/AC.	1/1%
EDTA/DEQ.	1/1%
EDTA/DIT.	0,5/0,5%

En todos los casos los porcentajes son expresados con respecto a pasta seca.

El cuadro Nª4 muestra por lo tanto, que la acción combinada de la EDTA y del Hidrosulfito de Sodio da el mejor resultado con un porcentaje de deslignificación superior al 45%.

La etapa al peróxido fue realizada también utilizando 3% de soda y en ese caso la combinación del pretratamiento EDTA/DIT. + Palcalino permite llegar a una deslignificación superior al 50%.(Cuadro Nª 5)

Cuadro Nº 5: Resucción del Nº Kappa luego de la etapa al peróxido en medio alcalino.

Tratamiento	Nº Kappa	Reducción %
P	19,0	36,7
EDTA + P	16,8	44,0
DIT. + P	17,3	46,0
EDTA/DIT. + P	14,0	53,3

Este porcentaje de delignificación es comparable al de una etapa al oxígeno.

La misma pasta kraft de origen fue tratada al oxígeno, realizándose la comparación en el cuadro Nº 6.

Cuadro Nº 6: Comparación de una pasta kraft cruda de coníferas, tratada al oxígeno y al peróxido.

Tratamiento	Nº Kappa	Reducción %	Blanco	GPm.
EDTA/DIT + P	14,0	53,3	52,0	1420
O2	13,9	53,6	36,0	1100

Condiciones etapa al O2: 5 bar de O2, 3% de soda, 0,5% MgSO4, 100 |C, 1 hora.

Este resultado muestra que si bien podemos tener el mismo porcentaje de deslignificación, existe una marcada diferencia con respecto al punto de blanco y al grado medio de polimerización de la celulosa.

Se sabe que la EDTA posee una acción marcada como secuestrante permitiendo eliminar la mayor parte de los cationes metálicos presentes en la pasta. (Cuadro N° 7)

Aparece claro por lo tanto que la adición del hidrosulfito de sodio a la EDTA, conduce a una mejora del procedimiento por una eliminación más importante de los cationes y por consecuencia una mayor estabilidad del peróxido.

Cuadro N° 7: Porcentaje de cationes presentes en la pasta.

Tratamiento	Cu	Fe	Mn
Pasta original	5-6	60	33
Pasta + EDTA	2-3	25	5
Pasta + EDTA/Dit.	1	14	0,7

Se comprueba de esta manera que existe una mejor utilización del peróxido, permitiendo una mayor deslignificación, relacionado con la velocidad de descomposición.

Si el peróxido es más estable, se podría aumentar la temperatura y estaríamos entonces en las condiciones de una etapa al oxígeno. Dos ensayos fueron realizados a 100 y 120 °C.(Cuadro N°8)

Cuadro N° 8: Deslignificación de una pasta kraft de coníferas con H2O2 a 100 y 120 °C, pretratada con EDTA/DIT.

Tratamiento	Nº Kappa	Blanco	GPm.
P a 100 °C	13,0	53,5	1330
P a 120 °C	11,3	56,0	1180

Estos resultados muestran que es posible obtener porcentajes de deslignificación superiores que en el caso de una pasta tratada con oxígeno y con una celulosa menos degradada.

Finalmente se completaron dos secuencias de blanqueo, partiendo de la pasta pretratada con EDTA + Ditionita utilizando en el primer caso una secuencia PDP y en el segundo una secuencia PDPD.(Cuadros N° 9 y 10)

Cuadro N°9: Condiciones de blanqueo de una pasta kraft de coníferas mediante las secuencias PDP y PDPD.

Etapas	Cp%	Temperatura	Duración	% Reactivos
P1	10	90	90	2,0
D1	10	70	90	1,2 –1,5
P2	10	70	180	1,0
D2	10	70	180	0,5-0,8

Cuadro N° 10: Punto de blanco y características físico- mecánicas de las pastas.

Tratamientos	Blanco	LR Km.	IE KPam2/g	IR mNm2/g
Pasta original	-	9,75	7,22	9,03
PDP	87,0	9,28	6,54	8,62
PDPD	88,5	8,64	6,57	8,45

El cuadro N°10 confirma que es posible blanquear una pasta kraft de coníferas con secuencias relativamente cortas, utilizando peróxido de hidrógeno como primera etapa.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, posibilitan las siguientes conclusiones:

- El peróxido en medio ácido es menos eficiente qie el peróxido en medio alcalino.
- El porcentaje de deslignificación con una cantidad dada de H2O2 y NaOH es función del porcentaje de cationes presentes en la pasta.
- Un pre-tratamiento con ácido o EDTA permite llegar a una deslignificación del 40-45%.
- La acción combinada de la EDTA y el hidrosulfito de sodio seguido de un H2O2 alcalino, permite obtener una deslignificación semejante al de una etapa al oxígeno (50-55%).
- El aumento de la temperatura de la etapa al peróxido (120°C) permite llegar a una deslignificación del 62% y un punto de blanco de 56.
- Existe una menor degradación de la celulosa comparada a una etapa al oxígeno.
- Es posible blanquear una pasta kraft de coníferas mediante las secuencias pre-tratamiento EDTA + Dit. seguido de DP DPD.

BIBLIOGRAFIA

1. AGNEMO, R.; GELLERSTED,G; LINDORF, E. Reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Wood Chemistry Simposium. Canadá 1979. pp. 13-14
2. FOSSUM, G.; HAGGSTROM, A. Process for de acid bleaching od cellulose pulp with peroxides. US: Patent Documents 4,222,819. USA 1980
3. LACHENAL, D; de CHOUDENS, C.; MONZIE;P. Hydrogen peroxide as a delignifyng agent. Tappi VOL. 63 N° 4 1980. pp. 119-122
4. BASTA;J.; HOLTINGER,L.;HOOK,J.. Controlling the profile of metals in the pulp before hydrogen peroxide treatment. 6th. ISWPC. pp. 89-96
5. SUSS,H., EUL,W.; HELMLING,O. Semibleaching of kraft pulp using oxygen and peroxide. Das papier 43:7 1989. pp.318-323
6. IGERUD,L.; BASTA,J. Developments of the lignox process. The 4th Int. Conf. proceeding. 1992. Bologna. pp. 123-135
7. SORIA, L. Tratamiento al peróxido de hidrógeno de una pasta kraft de coníferas oxigenada. 29 Congreso ABTCP. 1996. Brasil.