CINÉTICA DE LA ETAPA E_p EN EL BLANQUEO ECF DE PULPAS KRAFT

*Claudia Marcela Méndez, María Cristina Area**
Maestría en Ciencias de Madera, Celulosa y Papel
Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones
Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, Argentina
** m_c_area@fceqyn.unam.edu.ar*

RESUMEN

El objetivo del blanqueo es eliminar los grupos responsables del color de las pulpas. Estos grupos cromóforos, son eliminados o transformados a través de reacciones químicas. En las etapas alcalinas reforzadas con peróxido de hidrógeno la reacción se lleva a cabo entre los grupos cromóforos y el anión perhidroxilo (HOO^-).

En el presente trabajo se estudió la cinética de la etapa E_p en el blanqueo de una pulpa Kraft de pino (secuencia de blanqueo: $DE_oD_1E_pD_2$). Se trabajó con muestras industriales extraídas al final de la etapa D_1. La simulación del blanqueo de la etapa E_p se realizó en laboratorio. Las condiciones de trabajo fueron: temperaturas entre 68,3ºC y 93,7ºC, concentraciones iniciales de H_2O_2 entre 0,11%odp y 0,39%odp y una relación de NaOH %odp / H_2O_2 %odp igual a 3, con el fin de mantener la alcalinidad. En todas las muestras se aplicó como quelante 0,025%odp de DTPMPA, para evitar las reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizadas por la presencia de iones metálicos. Sobre los licores de blanqueo se tomaron medidas de pH y peróxido de hidrógeno consumido a 5, 10, 20, 45, 90, 180 y 240 minutos de reacción. A los mismos tiempos se midieron las blancuras y el coeficiente de absorción de la luz en las pulpas.

Los resultados indican que la cinética es compleja, observándose dos etapas, como mínimo, en la etapa Ep del proceso de blanqueo (la primera más rápida que la segunda). La primera etapa puede considerarse de primer orden respecto a la concentración de cromóforos. Para una misma concentración de peróxido de hidrógeno inicial (0,15%odp y 0,25%odp) el valor de la constante de velocidad crece con la temperatura. Las reacciones de competencia, de descomposición del peróxido de hidrógeno, se hacen más importantes a temperaturas elevadas.

PALABRAS CLAVES

Blanqueo ECF, etapa alcalina, peróxido de hidrógeno, pulpas Kraft, cinética, cromóforos

ABSTRACT

The objective of bleaching is to eliminate the groups responsible of color from the pulps. These chromophores are eliminated or transformed by chemical reactions. In alkaline stages reinforced with hydrogen peroxide, chromophores react with perhydroxyl anion (HOO^-).

This work studied the kinetics of Ep stage in a pine Kraft pulp bleaching (bleaching sequence: $DE_oD_1E_pD_2$). We worked with industrial samples extracted at the end of D_1 stage. Laboratory E_p stages were made at temperatures between 68.3 ºC and 93.7ºC, H_2O_2 initial concentrations between 0.11% and 0,39%odp and a NaOH%odp / H_2O_2%odp ratio of 3, to maintain the alkalinity. In all samples, we applied 0.025%odp of DTPMPA as chelant agent, to avoid hydrogen peroxide decomposition, catalized by metallic ions. In bleaching liquors, we measure pH and consumed hydrogen peroxide at 5, 10, 20, 45, 90, 180 and 240 minutes of reaction, and pulps brightness and light absorption coefficients.

Results indicate that the kinetics of the Ep stage is complex, having a minimum of two stages (the first more fast than the second one). Concerning chromophores concentration, the first stage can be considered a first order reaction. At equivalent initial hydrogen peroxide concentrations (0.15%odp

and 0.25 %odp), the reaction speed constant increases with temperature. Competition reactions (hydrogen peroxide decomposition), become more important at high temperatures.

KEYWORDS

ECF Bleaching, alkaline stage, hydrogen peroxide, Kraft pulp, kinetic, chromophores

INTRODUCCIÓN

La utilización del peróxido de hidrógeno como agente de blanqueo de pulpas Kraft, se ha incrementado en los últimos años para reducir el uso de compuestos clorados en el proceso de blanqueo, sin disminuir los niveles de blancuras obtenidas.

El efecto blanqueante del H_2O_2 ha sido atribuido, en general, a la acción oxidativa del anión perhidroxilo (HOO^-) [1, 2], producto de reacción entre peróxido y álcali (ecuación 1), que reacciona nucleofílicamente con los grupos carbonilos conjugados, cromóforos (C), formando aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros (P) (ecuación 2).

$$H_2O_2 + HO^- \rightleftharpoons HOO^- + H_2O \qquad (1)$$

$$HOO^- + C \rightleftharpoons P \qquad (2)$$

Sin embargo, su efectividad se ve disminuida muchas veces por reacciones competitivas. Una de ellas es la tendencia a la descomposición a agua y oxígeno en medio alcalino (3). El mecanismo de estas reacciones de descomposición en medio alcalino no es muy claro

$$HOO^- + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO^- + O_2 \qquad (3)$$

Los otros productos posibles de descomposición, ($HO^{\cdot -}$) y el anión superóxido ($O_2^{\cdot -}$), provienen de reacciones en cadena de radicales libres catalizados por el ión hidroxilo, estos radicales atacan las fibras de celulosa disminuyendo la viscosidad de la pulpa (4).

$$\begin{aligned} H_2O_2 + HO^- &\rightleftharpoons HOO^- + H_2O \\ HOO^- + H_2O_2 &\rightleftharpoons HO^{\cdot} + O_2^{\cdot -} + H_2O \\ HO^{\cdot} + O_2^{\cdot -} &\rightleftharpoons HO^{\cdot} + O_2 \end{aligned} \qquad (4)$$

Sin embargo, se sabe que estos radicales pueden contribuir en cierta medida a la delignificación y blanqueo de la pulpa [3].

Un balance adecuado del pH produce un blanqueo eficiente resguardando la resistencia de las fibras. Las reacciones que ocurren entre el licor de blanqueo y la pulpa son muy complejas (sistema heterogéneo), sobre todo en pulpas químicas, ya que la lignina ha sido modificada. Por este motivo existe mayor cantidad de trabajos publicados en relación con pulpas mecánicas.

Algunas reacciones de descomposición del H_2O_2 son catalizadas por la presencia de iones metálicos (principalmente Mn, Fe, Cu), provenientes de la madera, lo cual disminuye la concentración de los iones perhidroxilo. Para que esto no ocurra se introducen agentes quelantes (EDTA, DTPA, DTPMPA, etc.) que actúan capturando los iones metálicos del medio que no han sido eliminados en las etapas previas de dióxido de cloro. La introducción de silicato de sodio también estabiliza y tampona la solución de peróxido de hidrógeno [4, 5].

Para describir la reacción de eliminación de cromóforos durante el blanqueo con peróxido alcalino en pulpas de alto rendimiento, algunos autores han formulado de forma global la siguiente ecuación cinética [6, 7]:

$$-\frac{dC}{dt} = k\left[H_2O_2\right]_{total}\left[OH^-\right]^{n_{OH^-}}.C^{n_c}$$

En ella, la velocidad es función de una constante de velocidad (que a su vez varía con la concentración inicial de H_2O_2 [8]), la concentración de peróxido de hidrógeno, el pH y la concentración de cromóforos. Los órdenes n_{OH-} y n_C varían entre 0,38 a 0,73 y 4,5 a 5 respectivamente, dependiendo de la naturaleza de la pulpa.

El proceso de blanqueo puede dividirse en tres fases. Una primera fase donde los químicos son mezclados con la pulpa. La segunda cuando la temperatura de la pulpa es estable y se encuentra en equilibrio con el medio (de pseudo primer orden con respecto a la concentración de cromóforos) y una fase final o residual muy diferente a la anterior. Esto ocurre tanto en pulpas mecánicas [2, 9, 10], como en pulpas químicas [11].

El control y optimización de un proceso químico industrial requiere del desarrollo de un modelo matemático que esté basado, generalmente, en un estudio cinético. Del mismo resulta una ecuación que da la velocidad de consumo o formación de algún componente clave, como función de la temperatura y la concentración de reactivos y productos. En este trabajo se estudió la cinética de la etapa Ep en función de la concentración de cromóforos (compuestos que absorben luz), mediante medidas de blancura ó k/s (relación entre los coeficientes de absorción y de dispersión de luz), relacionadas a través de la ecuación de Kubelka-Munk.

EXPERIMENTAL

Se trabajó con 50 gramos de pulpa seca extraída de la etapa D_1 de una secuencia de blanqueo $DE_oD_1E_pD_2$.

Se confeccionó un diseño experimental central compuesto (CCD) con 2 factores y tres repeticiones del punto central, con temperatura y concentración de peróxido como variables independientes, que resultó en 11 combinaciones de tratamientos (Tabla 1).

Las condiciones del blanqueo fueron: una relación de NaOH (%odp) / H_2O_2 (%odp) igual a 3 (pH inicial de 11,5), una concentración constante del quelante DTPMPA de 0,025%, (secuestrante de iones que catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno), y las condiciones de temperatura y concentración de peróxido de hidrógeno inicial que surgieron del diseño. Por cada punto de este diseño se realizaron blanqueos a tiempos diferentes (5, 10, 20, 45, 90, 180 y 240 minutos).

Las muestras y el licor de blanqueo se mezclaron y homogeneizaron mediante una batidora eléctrica de paletas de acero inoxidable. La mezcla fue introducida en bolsas plásticas, selladas, y colocadas en un baño termostatizado, agitado mecánicamente, a la temperatura correspondiente.

Tabla 1. Combinaciones de tratamientos del Diseño Central Compuesto

Nº experiencia	Temperatura (ºC)	H_2O_2 inicial (%odp)
4	72,0	0,15
7	90,0	0,15
9	72,0	0,35
5	90,0	0,35
8	68,3	0,25
3	93,7	0,25
10	81,0	0,11
2	81,0	0,39
6	81,0	0,25
11	81,0	0,25
1	81,0	0,25

Finalizado el tiempo de blanqueo, se extrajeron las muestras. Se analizó el licor residual tomando medidas de pH final y peróxido residual. La pulpa blanqueada se neutralizó a pH 6 con metabisulfito de sodio y se confeccionaron hojas para ensayos ópticos mediante la norma ISO 3688 (1977).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades de la pulpa inicial, proveniente de la etapa D_1 fueron:

Viscosidad= 15,9 cp
Blancura= 83,7 %ISO
k/s = $1,59.10^{-2}$.

La eliminación los grupos cromóforos se determinó por medio del coeficiente de absorción, $k_{457\ nm}$, desde el espectro de reflectancia difusa; ó se estimó indirectamente utilizando la relación entre el coeficiente de absorción y el de dispersión, k/s, calculado con las medidas de blancura a través de la ecuación de Kubelka-Munk. Dado que no se espera que en estas condiciones se produzcan cambios en el coeficiente de dispersión s, esta estimación fue suficiente para el propósito de este estudio. Esto se corroboró realizando una correlación lineal (Figura 1) entre $k_{457\ nm}$ (medido por el espectro de reflectancia difusa) y k/s (calculado a partir de la blancura).

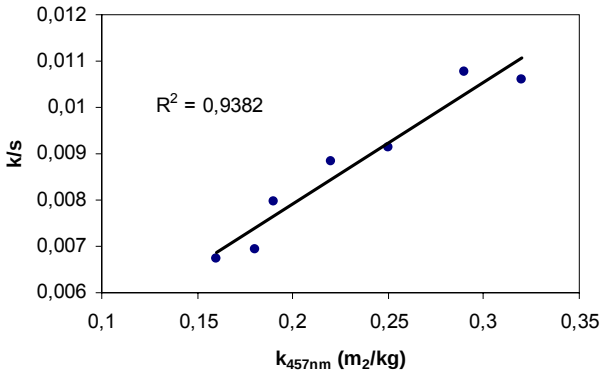


Figura 1. k/s vs. $k_{457\ nm}$ (condiciones de blanqueo: 10 % consistencia, pHi = 11.5, 0.25% H_2O_2 odp y T = 81ºC)

Con los datos de cada punto del diseño se obtuvieron gráficas donde se muestran la cinética de descomposición de peróxido de hidrógeno y de la remoción de cromóforos (k/s) durante el blanqueo (Figuras 2 y 3).

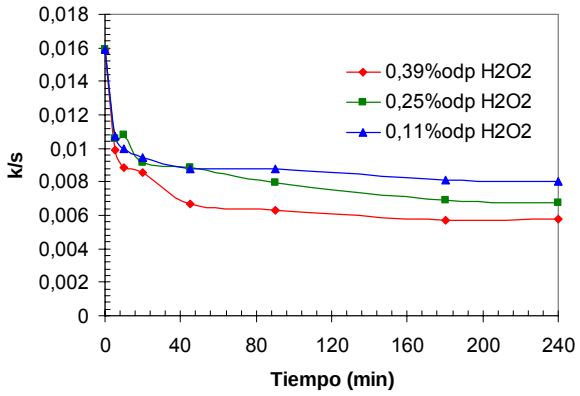


Figura 2. Cinética de remoción de cromóforos a 81ºC

Trabajando a la misma temperatura y variando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno se obtuvieron las mayores disminuciones en valores de k/s cuando se utilizan mayores concentraciones de peróxido (Figura 2). En las experiencias realizadas con la misma concentración de peróxido de hidrógeno inicial, la descomposición del peróxido se incrementa con la temperatura (Figura 3a). Sin embargo, esta diferencia no es muy marcada en la disminución de k/s (Figura 3b). Tampoco se pudo

apreciar un gran aumento de la blancura con la temperatura (Figura 3c). A las 2 horas de blanqueo se invirtieron las curvas obteniéndose una mayor blancura a la temperatura intermedia.

La blancura aumenta con el tiempo de reacción, mientras exista suficiente cantidad de peróxido de hidrógeno en el medio de blanqueo.

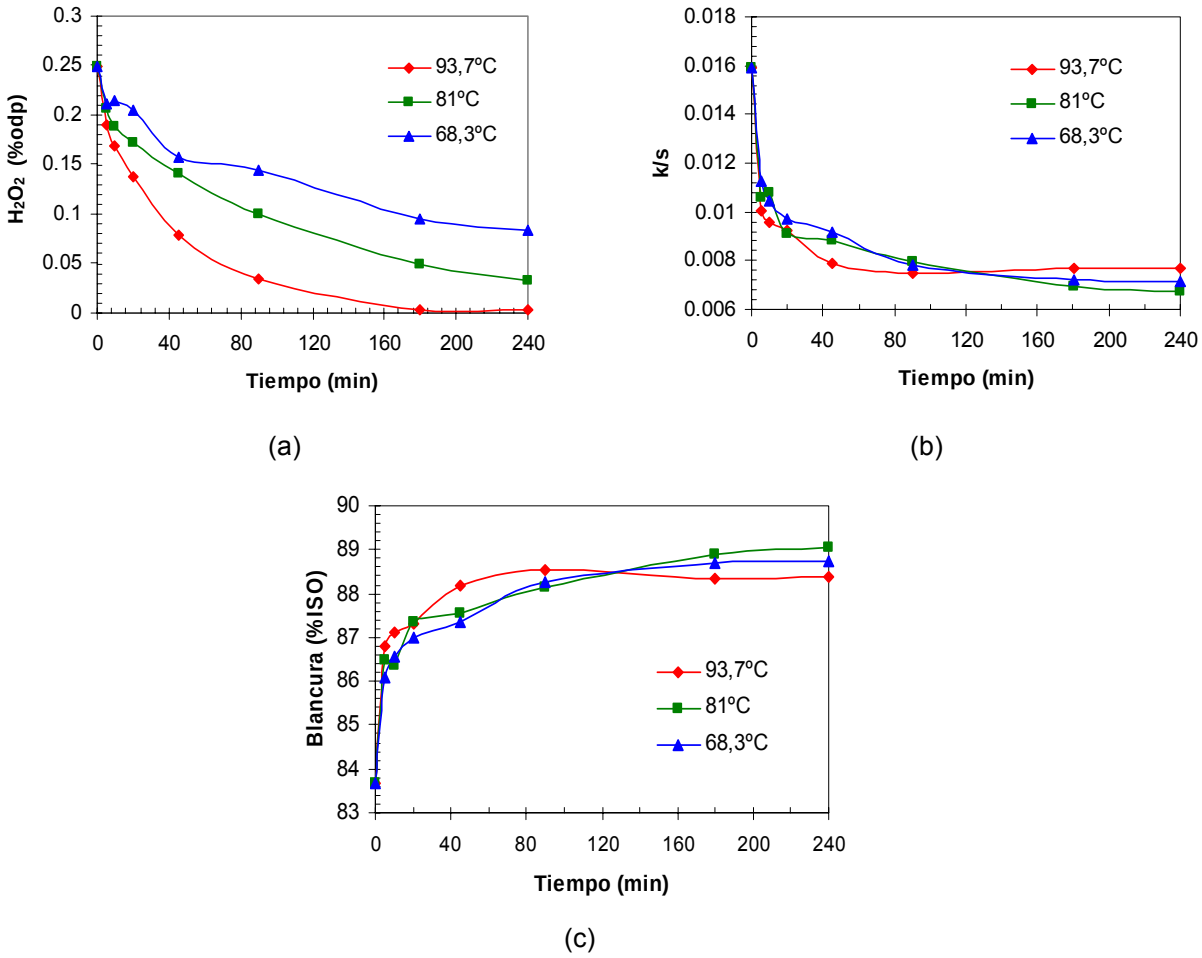


Figura 3. a) Cinética de descomposición del H_2O_2, b) Cinética de remoción de cromóforos, c) Cinética de blanqueo a 0,25 %odp de H_2O_2 inicial

Se observó que en las curvas de blancura vs. tiempo ó k/s vs. tiempo, existe un fuerte aumento de blancura los primeros 20 – 45 minutos de reacción, disminuyendo luego la velocidad de blanqueo. Esto indica que el proceso de blanqueo se puede dividir, como mínimo, en dos etapas, siendo la primera más rápida (con mayor pendiente) y la segunda más lenta.

La primera fase de la reacción se pudo ajustar a una reacción de primer orden con respecto a la concentración de cromóforos (C). Se puede representar el proceso como:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \qquad (5)$$

donde *k* es la constante de velocidad de la reacción de primer orden y t es el tiempo de reacción. La ecuación integrada entre los límites t = t y t = 0 puede expresarse como:

$$C_t = \exp(\ln C_0 - kt) \qquad (6)$$

donde C_o es la variable C a t = 0. Los cromóforos responsables de la cinética de blanqueo, pueden ser representados por (C_t - C_∞) donde C_∞ es C a t = ∞ [2]. La ecuación 6 puede ser escrita como:

$$C_t = C_\infty + \exp(\ln C_o^{'} - k.t) \qquad (7)$$

donde: $C_o^{'} = C_o - C_\infty$

Por ejemplo, a 81ºC y 0,39%odp de H_2O_2 (Figura 3,a), *k* = 0,327 min^{-1}, k/s = 0,0506 a t = ∞ (ó el mínimo valor de k/s alcanzado en la primer etapa). Con estos valores se obtiene la siguiente expresión:

$$k/s = 0{,}00751 + \exp(-5{,}06 + 0{,}327.t)$$

por lo que k/s responsable de la cinética es $e^{-5,06}$ = 0,006345.

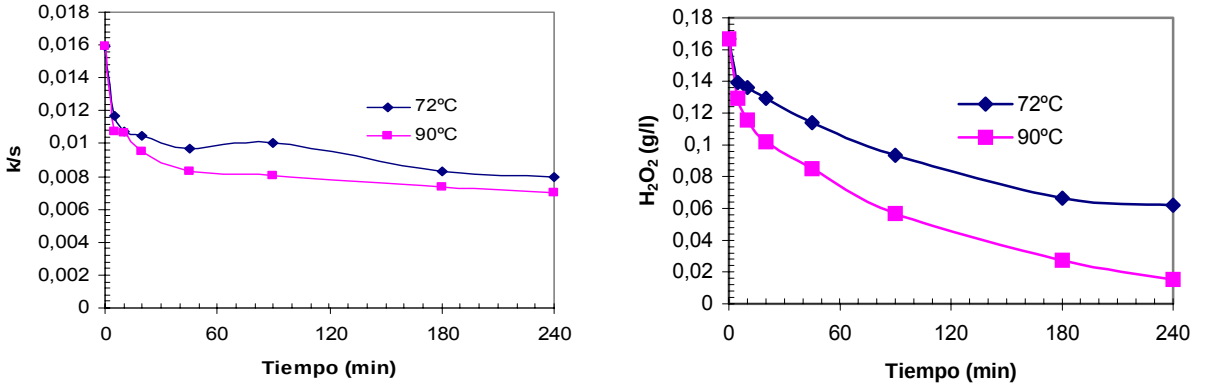
Las otras experiencias arrojaron los valores mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de constante de velocidad

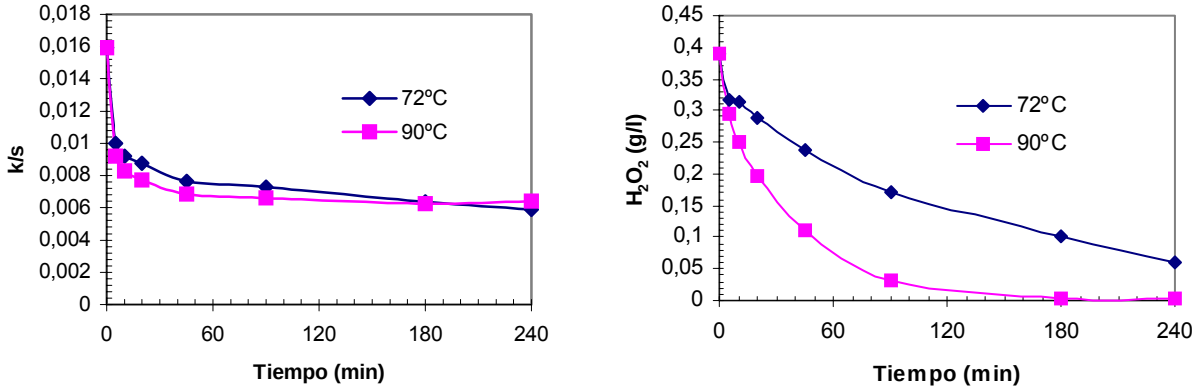
Temperatura (ºC)	H_2O_2 inicial (%odp)	$k_{cromóforos}$* (min^{-1})
68,3	0,25	0,275
72	0,15	0,289
	0,35	0,356
81	0,11	0,334
	0,25	0,322
	0,25	0,343
	0,39	0,327
90	0,15	0,346
	0,35	0,349
93,7	0,25	0,442

* $k_{cromóforos}$ es la constante de velocidad *k*

Se evidencia en la tabla anterior, que para una misma concentración de peróxido inicial (0,15 %odp y 0,25 %odp), la constante de velocidad de la reacción aumenta con la temperatura. Esto no se produce a 0,35 %odp, posiblemente debido a que la reacción de descomposición del peróxido a oxígeno o radicales libres a mayores temperaturas, es más rápida, no permitiendo su reacción con los cromóforos. Esto se observó en las gráficas de la figura 4, donde los valores de k/s disminuyen al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, las concentraciones no difieren demasiado al trabajar a 90ºC y a 72ºC.



(a)



(b)

Figura 4. Valores de k/s y concentración de H_2O_2 vs. tiempo para (a) 0,15 %odp H_2O_2 inicial y (b) 0,35 %odp H_2O_2 inicial

Como resultado de este comportamiento mecanístico, a altas temperaturas se hace difícil obtener valores de constantes de velocidad que no estén alteradas por la reacción de competencia en cuestión. Sin embargo, se pudo llegar a un valor de energía de activación para esta etapa siendo de 4,6 Kcal/mol para 0,25% odp de H_2O_2 inicial y 2,48 Kcal/mol para 0,15% odp de H_2O_2 inicial.

Actualmente se está trabajando en el establecimiento de la cinética de blanqueo en función de la concentración de cromóforos y de la concentración del anión perhidroxilo. En este sentido, podemos mencionar que se han obtenido los órdenes de reacción de ambos reactivos, para la primera fase de reacción.

CONCLUSIONES

- La concentración de peróxido de hidrógeno durante el período estudiado disminuyó en mayor medida que la concentración de cromóforos. Esto confirmaría que el peróxido de hidrógeno se consume por dos reacciones paralelas: una de descomposición (o reacción de competencia) y otra de blanqueo. Esta última parece ser la más lenta a altas temperaturas.

- La cinética de blanqueo puede dividirse en dos etapas como mínimo, siendo la primera etapa de primer orden respecto a la concentración de cromóforos.

- En los primeros 20-45 minutos de reacción la ganancia de blancura es muy importante (4-5 %ISO), disminuyendo notablemente en la fase siguiente (~ 1,5 %ISO).

- Las temperaturas elevadas provocan un consumo excesivo de peróxido de hidrógeno en reacciones no blanqueantes (descomposición).

BIBLIOGRAFÍA

1. Andreasson, P. "The corrosion of titanium in hydrogen peroxide bleaching solutions", *Proceedings of the 8th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry*, Suecia, 119, 1995.

2. Xu, E.C., "H_2O_2 Bleaching of Mechanical Pulps. Part I: Kinetics and Mechanism", J. Pulp Paper Sci. 26 (10) 367-376, 2000.

3. Tubino, M, Filho, O.M., "Branqueamento seletivo com peroxide de hidrógeno: estudos cinéticos e mecanísticos visando a catálise inteligente", *O Papel*, (2) 44-54, 1998.

4. Rämo, J., Sillampää, M. "Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions", *J. Cleaner Production*, 9, 191-195, 2000.

5. Rämö, J., "Hydrogen peroxide-metals-chelating agents; interactions and analytical techniques", Tesis. pp 18-25., University of Oulu, Finlandia, 2003.

6. Abbot, J., Ginting, Y.A., "Development of kinetic models for alkaline peroxide bleaching", *J. Pulp Paper Sci*. 18 (3) 85-92, 1992.

7. Liu, S., "Chemical kinetics of alkaline peroxide brightening of mechanical pulps", *Chemical Engineering Science*, 58, 2229-2244, 2003.

8. B. van Lierop, Z.-H. Jiang, J. Chen, D.S. Argyropoulos, R.M. Berry "On the Efficiency of Hydrogen Peroxide Use in ECF Bleaching", *J. Pulp Paper Sci*. 26(7): 255-259, 2000.

9. Xu, E.C., "H_2O_2 Bleaching of Mechanical Pulps. Part II: pH and Temperature", *J. Pulp Paper Sci*. 26 (11) 407-413, 2000.

10. Xu, E.C., Hoddenbagh, M. "Alkaline Peroxide Bleaching of Aspen Chips, Part I: Kinetics, Mechanism and Thermodynamics", *J. Pulp Paper Sci*. 29 (5) 155-158, 2003.

11. "Ch. 7 "Blanqueo con Peróxido" pp.185-189, García Hortal, J.A. y Vidal Lluciá, T., ETSII de Terrasa, Ed. Publicación de la Universidad Politécnica de Cataluña (1984)

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Fernando Felissia y al Laboratorio del PROCyP