

# OXIDACIÓN SELECTIVA DE LIGNINA CON OZONO EN MEDIO ACÉTICO

## SELECTIVE OXIDATION OF LIGNIN WITH OZONE IN ACETIC MEDIA

Daniel Alejandro Zambrano Becker<sup>1</sup>, Miguel Ángel Pereira Soto<sup>1</sup>, Alex Kurt Berg Gebert<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Departamento Ingeniería Química, Universidad de Concepción.

<sup>2</sup> Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción

Palabras Claves: Ozono, blanqueo, deslignificación, ácido acético, oxidación.

### RESUMEN

Se estudió el efecto deslignificante y blanqueante del ozono en medio acético sobre pulpa Acetocell y se comparó la selectividad del proceso en este medio con uno acuoso. Para ello, se obtuvo pulpa en medio acético (HAc al 87,5 %), usando madera de la especie *Pino Radiata* a 185 °C y una relación L/M: 5/1 por dos horas de cocción. La pulpa Acetocell presentó un número Kappa inicial igual a 20, viscosidad intrínseca 874 ml/g y una blancura de 16,8% ISO. En una posterior etapa, la pulpa se blanqueó con ozono a alta consistencia (35%) y se varió la carga inicial del agente oxidante entre 0.5% – 4% b.p.s.

El estudio demostró que el empleo de ozono en medio acético presenta una alta selectividad y eficiencia en la deslignificación de la pulpa (90% de deslignificación en una etapa), sin embargo, no resultó ser efectiva en la elevación de la blancura.

### INTRODUCCIÓN

El ozono es un atractivo candidato para reemplazar los agentes de blanqueo tradicionales derivados del cloro (Byrd et al., 1992), debido a su alto potencial oxidativo y capacidad para deslignificar y blanquear pulpa celulósica. Sin embargo, su implementación a escala industrial ha sido restringida, en función de su alto costo y baja selectividad (Van Heiningen, A., 1997; Brolin et al., 1993).

El uso de ácido acético como agente catalizador y estabilizante del ozono ha sido ampliamente estudiado (Mbachu y Manley, 1981; Nimz y Berg, 1991; Brolin et

al., 1993; Nimz et al, 1995; Ruiz et al, 1997). Los resultados indican que este ácido carboxílico constituye un buen medio de reacción, debido a la alta solubilidad relativa del ozono en este medio y a la capacidad del ácido acético de inhibir la formación de radicales hidroxilos durante el proceso de ozonificación (Gullichsen y Fogelholm, 2000; Battino et al., 1983; Cogo et al., 1989; Brolin et al, 1993).

La posibilidad de ampliar la gama de productos susceptibles de obtener a partir de madera (entre ellos, biocombustibles, materiales termoplásticos y determinados productos químicos, en el ámbito de bio-refinerías forestales) ha motivado la consideración de procesos alternativos de obtención de pulpa, en especial, mediante procesos basados en solventes orgánicos, los que permiten un procesamiento integral de la madera y un aprovechamiento de todos sus componentes, para variadas aplicaciones. En este contexto, el presente estudio aborda el blanqueo de pulpa obtenida con ácido acético concentrado, a través del proceso conocido como Acetocell, con ozono en medio acético.

## **METODOLOGÍA**

### ***Deslignificación Acetocell***

La etapa de pulpaje fue llevada a cabo en un digestor rotatorio de 4 L de capacidad, a una razón licor/madera de 5/1, usando ácido acético concentrado (87.5%). Se utilizó astillas de la especie *Pino Radiata* de origen industrial, las que fueron tratadas con ácido acético a una temperatura de 185 °C durante 180 min.

### ***Lavado con ácido acético (Aac)***

La pulpa obtenida mediante el proceso Acetocell fue lavada con ácido acético concentrado (87,5%) y caliente en una razón licor/pulpa de 48/1.

### ***Deslignificación con ozono (Z)***

La pulpa se blanqueó con ozono a alta consistencia (35%) y se varió la carga inicial del agente oxidante entre 0.5% – 4% b.p.s. Este procedimiento se realizó tanto en medio acético como acuoso, utilizando un reactor de 1L conectado con un generador de ozono. El consumo de ozono fue calculado por la diferencia entre la

carga y el ozono residual, que a su vez se midió mediante técnica iodométrica. La concentración de ozono se determinó mediante absorción UV usando un equipo de espectrofotometría.

### ***Tratamiento quelante (Q)***

Para la remoción de los cationes metálicos introducidos en la pulpa en la etapa de clasificación, se realizó un tratamiento con agente quelante DTPA (0.5% b.p.s.) a una consistencia de 1% b.p.s, por 30 min a temperatura ambiente.

### ***Blanqueo con peróxido de hidrógeno (P)***

La etapa de peróxido de hidrógeno fue llevada a cabo a consistencia media (10%) en bolsas de polietileno, a 90°C durante 120 min. Se agregó un 2% de NaOH para alcanzar un pH de 12. Las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub> utilizadas fueron de 2.5% y 0.5%, respectivamente.

### ***Caracterización de la pulpa***

Para caracterizar la pulpa luego de cada etapa, se determinaron los índices Kappa y Microkappa, la viscosidad intrínseca y el índice de blancura, según las normas Tappi T-236, SCAN 15:88 y Tappi T-205 os-71, respectivamente. Además, se determinó el contenido de iones metálicos de hierro (Fe<sup>2+</sup>), cobre (Cu<sup>2+</sup>), magnesio (Mg<sup>2+</sup>) y manganeso (Mn<sup>2+</sup>), según norma TAPPI T 266 om-94.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### ***Pulpaje y lavado ácido***

El rendimiento total en el pulpaje Acetocell fue de 45. La pulpa lavada presentó un número Kappa inicial igual a 20, viscosidad intrínseca 874 ml/g y una blancura de 16,8% ISO.

### ***Efecto de la naturaleza del medio en el consumo de ozono***

La figura 1 muestra el ozono consumido en la etapa de blanqueo según el medio aplicado. Se observa que indistintamente de su carga inicial, el ozono se consume en mayor cantidad cuando la pulpa se encuentra en un medio acético. Esto puede explicarse por la baja estabilidad y solubilidad que presenta el ozono en soluciones acuosas en comparación a solventes orgánicos (Nimz y Berg, 1991). En efecto, el ozono tiene una mayor estabilidad en el ácido acético y además una solubilidad diez veces mayor en este medio en comparación con el agua (Battino *et al.*, 1983), lo que favorece la disolución y difusión del ozono hacia los sitios de reacción en la madera aumentando el consumo y la eficiencia del proceso (Nimz y Berg, 1991).

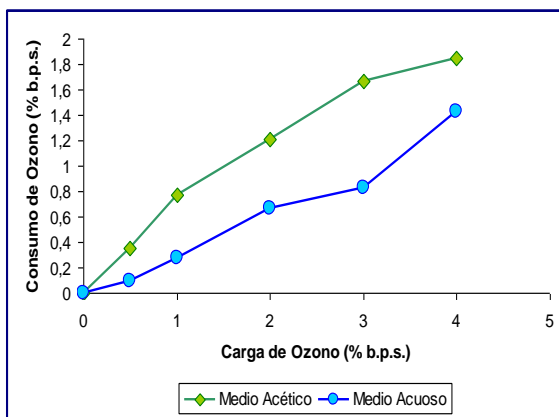


Fig. 1. Comparación del consumo de ozono en medio acético y acuoso.

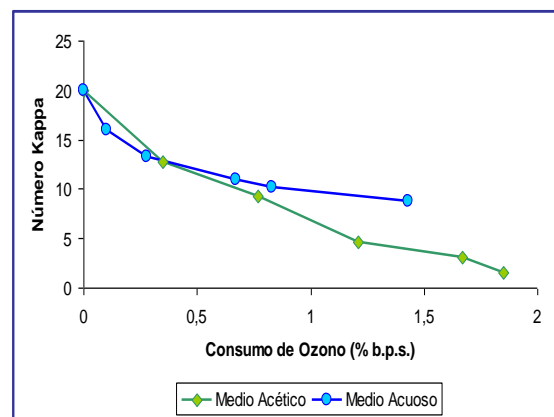


Fig. 2. Comparación de la caída del número kappa para diferentes consumos de ozono en ambos medios.

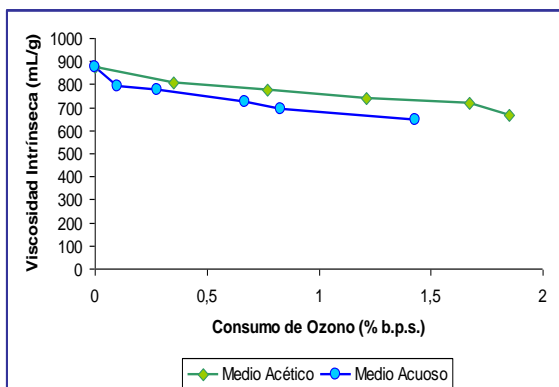


Fig. 3. Comparación de la viscosidad intrínseca de pulpa blanqueada a diferentes consumos de ozono en medio acético y acuoso.

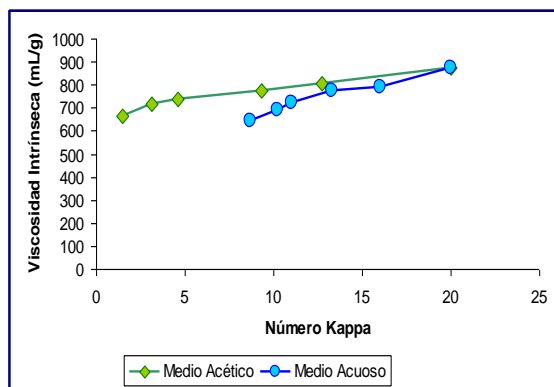


Fig. 4. Selectividad de la deslignificación con ozono en medio acético y acuoso.

### ***Efecto del consumo de ozono en el número Kappa***

En la fig. 2, se observa que a bajos consumos de ozono, la disminución del número kappa es similar en ambos medios. Sin embargo, al aumentar la cantidad de ozono consumido en la reacción, el medio acético permite alcanzar niveles inferiores de lignina residual, especialmente a partir de un consumo superior a 1% b.p.s. De esta forma, se comprueba que el ozono consumido por la pulpa blanqueada en un medio acético es sustancialmente menor que el consumido por la pulpa en medio acuoso para la misma reducción en el número kappa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Mbachu y Manley (Mbachu y Manley, 1981) quienes establecieron que una mayor cantidad de pulpa puede ser deslignificada con la misma cantidad de ozono, si es tratada en un medio acético en comparación a un medio acuoso.

### ***Efecto del consumo de ozono en la viscosidad***

La figura 3 muestra que para un mismo consumo de ozono, se obtiene un mayor valor de viscosidad intrínseca de la pulpa blanqueada en medio acético que en relación a un medio acuoso. Esto concuerda con lo reportado en bibliografía por diferentes investigadores (Mbachu *et al.*, 1981; Nimz *et al.*, 1991; Brolin *et al.*, 1993; Contreras *et al.*, 1997), que establecen el efecto positivo de adicionar ácido acético a la etapa de blanqueo con ozono ya que cumpliría una función protectora de la pulpa. Esta protección que ejerce el ácido acético sobre los carbohidratos, se basa en la disminución del hinchamiento de la celulosa que provoca éste y otros ácidos orgánicos, lo que evitaría el ataque no selectivo de los radicales hidroxilos a la matriz celulósica (Mbachu *et al.*, 1981).

### ***Selectividad de la deslignificación con ozono***

A partir de la fig.4 se puede observar que para una determinada viscosidad de la pulpa se obtiene una mayor caída en el número kappa si el ozono es aplicado en un medio acético en comparación a uno acuoso. Estos resultados corroboran lo presentado en literatura por algunos estudios (Mbachu *et al.*, 1981; Ruiz *et al.*, 1997; Contreras *et al.*, 1997), que indican que un pretratamiento con diferentes

ácidos orgánicos (tales como el acético) se traduce en un aumento significativo en la selectividad del tratamiento con ozono.

La mayor selectividad que presenta la deslignificación de la pulpa con ozono en un medio acético se debe, principalmente, a la naturaleza del medio. El ácido acético es considerado un buen secuestrante de radicales hidroxilo (Roncero *et al.*, 2000), de esta forma es capaz de captar los radicales  $\cdot\text{OH}$  que se forman de las reacciones del ozono con lignina y de la autodescomposición del ozono. Además, el ácido acético es considerado un estabilizador del ozono (Nimz *et al.*, 1991), evitando su descomposición y, por tanto, la generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  que facilitarían la degradación de la celulosa.

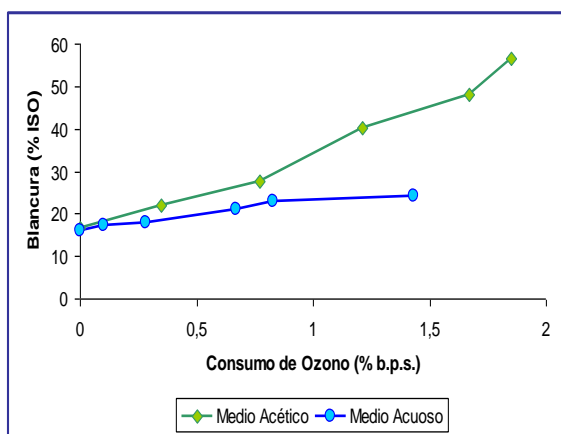


Fig. 5. Comparación del índice de blancura de pulpa blanqueada a diferentes consumos de ozono en medio acético y en medio acuoso.

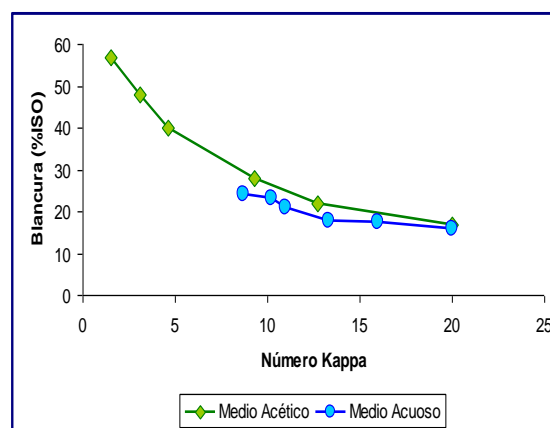


Fig. 6. Comparación de la disminución del número kappa versus la blancura alcanzada en el blanqueo con ozono.

### **Efecto del consumo de ozono en el grado de blancura**

En la figura 5 se observan los diferentes grados de blancura alcanzados mediante el tratamiento con ozono en ambos medios. El medio acético permite lograr mayores niveles de blancura que el medio acuoso. Esto responde a lo esperado ya que, tal como se muestra en la figura 2, una reducción del índice kappa (mayor consumo de ozono) significa un menor nivel de lignina residual en la pasta, lo que se traduce en una pulpa más blanca.

A bajos niveles de consumo de ozono, el grado de blancura alcanzado es similar para la pulpa blanqueada en ambos medios. Sin embargo, a medida que aumenta el ozono consumido, se observa una pulpa más blanqueada cuando la

reacción se realiza en un medio acético. Esto último ocurre claramente para consumos superiores a 1% b.p.s.

El mayor valor de blancura logrado fue de 57% ISO para un consumo de ozono de 1.85 % b.p.s. Pese a que la deslignificación en el medio acético entrega mejores niveles de blancura que en el medio acuoso, los niveles alcanzados son relativamente bajos al compararse con los obtenidos en otras pulpas usando los mismo consumos de ozono (Brolin *et al.*, 1993; Ruiz *et al.*, 1997).

### **Efecto de la disminución del número kappa en la blancura**

La figura 6 muestra la variación de la blancura en función de la disminución del número kappa. Como se esperaba, la blancura aumenta a medida que disminuye el número kappa, como resultado de la eliminación y modificación de sustancias cromofóricas asociadas a la lignina.

En general, cuando la ozonización de la pulpa se realiza en medio acético, se observa que, al disminuir el número kappa desde 20 hasta 5, el aumento de blancura es comparativamente menor al aumento de blancura en el último tramo de deslignificación (ver figura 6). Esto se condice con lo establecido por Su *et al.* (Su *et al.*, 1995), quienes estudiaron el efecto deslignificante y blanqueante del ozono a consistencia media, encontrando como resultado que el ozono se comporta más bien como un agente deslignificante más que blanqueante. Este resultado justifica la aplicación de una siguiente etapa de blanqueo.

### **Blanqueo final con peróxido**

La adición de una etapa de blanqueo final con peróxido de hidrógeno permitió aumentar considerablemente el grado de blancura de la pulpa tratada en la etapa de ozonización, tal como se observa en la tabla 1.

**Tabla 1. Evolución de las propiedades de la pulpa luego de la aplicación de una secuencia de blanqueo A<sub>AC</sub>ZQP. (2 % de ozono aplicado)**

<b>Etapa</b>	<b>Viscosidad</b>	<b>Nº Kappa</b>	<b>Blancura</b>	<b>Peróxido Residual (g/mL)</b>
A <sub>AC</sub>	874	20,0	17	-
Z	731	4,6	46	-
P	638	1,2	68	1,50

Un alto contenido de peróxido residual es obtenido tras la aplicación de esta etapa, por lo tanto, se puede disminuir la carga de peróxido y obtener los mismos resultados de blancura. Esto se traduce en un menor costo económico de la etapa.

### ***Evaluación de las propiedades físico-mecánicas***

Luego de aplicar la secuencia de blanqueo A<sub>AC</sub>ZQP, la pulpa obtenida fue refinada en un equipo PFI a 500 y 2000 revoluciones con el objeto de determinar las propiedades físico-mecánicas y compararlas con las obtenidas de la pulpa sin refinar. Los resultados se presentan en la tabla 2.

**Tabla 2. Propiedades físico-mecánicas de la pulpa después de secuencia A<sub>AC</sub>ZQP**

<b>PFI</b>	<b>0</b>	<b>500</b>	<b>2000</b>
°SR	25	41	65
Índice de tensión (Nm/g)	45,9	58,1	68,1
Explosión (kPa·m <sup>2</sup> /g)	2,44	3,18	3,24
Rasgado (mN·m <sup>2</sup> /g)	3,7	2,9	2,7

Se observa que la calidad de la pulpa es muy sensible al refino, ya que una refinación a 500 revoluciones PFI incrementa drásticamente la resistencia al drenaje desde 25 °SR a 41 °SR.

En general, las propiedades de resistencia presentadas por este tipo de pulpa son inferiores si se comparan con otro tipo de pulpas como Kraft o sulfito, al mismo grado de refinación (Brolin et al., 1993).

## **CONCLUSIONES**

El estudio realizado demostró que el empleo de ozono en medio acético presenta una alta selectividad y eficiencia en la deslignificación de la pulpa Acetocell. Después del tratamiento con ozono, se obtuvieron blancuras de hasta 57% ISO y un número de kappa de 1.5, alcanzando hasta un 90% de deslignificación en una sola etapa. Sin embargo, no se obtuvo una efectiva elevación de la blancura.



La aplicación de una etapa final de blanqueo con 2.5% de peróxido de hidrógeno, permitió alcanzar una blancura de 68% ISO. Además, se estudiaron las propiedades físico-mecánicas de esta pulpa, obteniendo valores inferiores a los reportados por otras investigaciones que trabajaron bajo condiciones similares (Brolin et al., 1993).

Por las características que presenta este tipo de pulpa, se recomienda su uso para la producción de derivados de celulosa, tales como acetato de celulosa.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Battino R., Rettich T.R., and Tominga T.R. The solubility of oxygen and ozone in liquids. Phys. Chem., Ref. Data, 1983.
2. Brolin A., Gierer J., and Zhang Y. On the selectivity of ozone delignification of softwood kraft pulps. Wood Science and Technology. Vol 27, 115-129, 1993.
3. Byrd M., Gratzl J., and Singh R. Delignification and bleaching of chemical pulps with ozone: a literature review. Tappi Journal. Vol. 75 (3), 207-213, 1992.
4. Cogo E., Xu J, Duprat S., Briois L., Molinier J., and Coste C. Ozone pulp bleaching: Ozonation efficiency and selectivity improvement with organic additives. 575-585, 1989.
5. Gullichsen J. and Fogelholm C. "Chemical Pulping". Finnish Paper Engineers' Association and Tappi. Vol. A, Chapter 2, 194-212, 2000.
6. Mbachu, R. A. D.; Manley, R. S. J. The effect of acetic and formic acid pretreatment on pulp bleaching with ozone. Tappi Journal, Vol. 64(1), 67-70, 1981.
7. Nimz, H., Berg, A. Lignin removal methods using ozone and acetic acid. U.S. Patent. 5.074.960, 1991.
8. Roncero M. B. , Colom J.F., & Vidal T. Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments? Carbohydrate Polymers, Vol. 52, 411-422, 2003.
9. Ruiz J., Freer J., Rodriguez J. and Baeza J. Ozone organosolv bleaching of radiata pine kraft pulp. Wood Science and Technology. Vol. 31, 217-223, 1997.
10. Su W. and Hsich J. Effect of Lignin content on ozone bleaching at medium consistency. Tappi Journal. Vol. 78, No. 6, 111-116, 1995.
11. Van Heiningen, A. Ozone-bleached Organosolv pulps. International Publication Number WO/1997/036040, 1997.