

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado. Maestrías en Madera, Celulosa y Papel

Maestranda
Claudia Marcela Méndez

Blanqueo ECF de pulpas Kraft: cinética, mecanismo y termodinámica de la etapa EP

**Tesis de Maestría presentada para obtener el título de “Magíster en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel”
OCyP**

Directora
Dra. María Cristina Area

Posadas, 2007



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES

**BLANQUEO ECF DE PULPAS KRAFT:
CINÉTICA, MECANISMO Y TERMODINÁMICA
DE LA ETAPA EP**

CLAUDIA MARCELA MENDEZ

**Tesis presentada a la
Universidad Nacional de
Misiones como exigencia parcial
De la Maestría en Ciencias de la
Madera, Celulosa y Papel
(Orientación Celulosa y Papel)**

Directora: María Cristina Area

Mayo 2007

**A mis amores,
Andrés y Dana.**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar un agradecimiento a mi directora de tesis Dra María Cristina Area por su asesoramiento, correcciones y paciencia en estos años de estudio y elaboración de la tesis de maestría.

Al Dr Fernando Felissia por la siempre buena disposición ante cualquier consulta y su colaboración en el desarrollo del trabajo experimental.

A la Ing Qca Julieta Benitez por la ayuda brindada en el laboratorio.

A todos los integrantes del PROCYP por brindarme un buen ambiente de trabajo.

A todos los que de alguna manera u otra me motivaron a investigar, en especial al Dr Rogelio R. Stampella y a la Ing Qca Elsa R. Ruiz.

A mi familia por apoyarme en todo este tiempo, en desmedro de pasar tiempo con ellos.

RESUMEN

El objetivo del blanqueo es eliminar o transformar en incoloros a los grupos responsables del color de las pulpas, denominados grupos cromóforos, a través de reacciones químicas. Los procesos que no involucran gas cloro, pero sí dióxido de cloro, se denominan ECF (elementary chlorine free). La etapa alcalina es una parte importante del blanqueo de pulpas kraft ECF. Esta etapa puede reforzarse con peróxido de hidrógeno (actualmente una práctica habitual, E_p), ya que incrementa la blancura y su estabilidad, además de preservar la viscosidad de las pulpas y mejorar la calidad de los efluentes.

El efecto blanqueante del H_2O_2 ha sido atribuido, en general, a la acción oxidativa del anión perhidroxilo (HOO^-).

En el presente trabajo se estudió la cinética, mecanismo y termodinámica, de la etapa E_p en el blanqueo de una pulpa Kraft de pino (secuencia de blanqueo: $DE_0D_1E_pD_2$). 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. Se aplicó inicialmente un diseño factorial fraccionado, utilizando como variables la temperatura ($72^\circ C - 90^\circ C$), el pH inicial (10,5 y 11,5), la concentración inicial de H_2O_2 (0,2 % odp y 0,4 % odp) y dos tipos de quelantes (DTPA y DTPMPA) a 0,025% odp. Se simuló el blanqueo en laboratorio a 10% de consistencia y con un tiempo de residencia de 1h.

Las variables significativas para las propiedades ópticas de las pulpas fueron la temperatura, la concentración inicial de H_2O_2 y el pH. Con los primeros dos factores se aplicó un diseño experimental tipo central compuesto (DCC) de dos factores a cinco niveles, con un total de 11 experiencias (8 + 3 repeticiones del punto central para la determinación del error puro), estableciendo una relación %odp NaOH / %odp H_2O_2 fija e igual a 3, para 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. 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 el mecanismo es complejo, observándose dos etapas de reacción, donde la primera tiene una duración de 20 minutos.

Se aplicaron ecuaciones cinéticas en función de la concentración de cromóforos y del anión perhidroxilo. Los órdenes de reacción variaron en cada una de las etapas de reacción, siendo la primera etapa más rápida que la segunda (primera etapa: $n_{\text{HOO}^-} = 2$, $n_{\text{C}} = 3$; segunda etapa: $n_{\text{HOO}^-} = 1$, $n_{\text{C}} = 2$).

Basándose en la existencia de un complejo activado ó estado de transición, los valores de ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , y $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ son positivos. El valor positivo de la entropía de activación indica que el complejo activado está formado por enlaces débiles y corresponde a un mecanismo disociativo.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
INDICE	v
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Definición y delimitación del tema	2
1.2 Marco Teórico	3
1.2.1 Objetivo	3
1.2.2 Hipótesis	3
1.3 Definición del impacto de la investigación	3
1.4 Desarrollo de la tesis	3
CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Pulpa	5
2.1.1 Composición	5
2.1.2. Propiedades ópticas	7
2.2 Blanqueo	10
2.2.1 Generalidades	10
2.2.2 Blanqueo ECF	11
2.2.3 Extracción Alcalina	12
2.2.4 Blanqueo con Peróxido de Hidrógeno	15
2.3 Cinética, Mecanismo y Termodinámica	19

2.3.1 Generalidades	19
2.3.1.1 Método Diferencial	21
2.3.2 Modelos	23
CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1 Materia Prima	27
3.2 Reactivos de blanqueo	27
3.3 Procedimiento experimental en el blanqueo con peróxido de hidrógeno.	27
3.3.1 Determinación del factor de reflectancia difusa azul (Norma ISO 3688-1977)	28
3.3.2 Determinación de la opacidad – Método de reflectancia difusa (Norma ISO 2471-1977)	29
3.3.3 Método para medir viscosidad (Norma T230 om-99)	29
3.4 Diseño experimental	30
3.4.1 Diseño de Tamizado. Diseño Factorial Fraccionado	30
3.4.2 Diseño Central Compuesto	31
3.4.3 Estudio cinético	32
3.4.4 Estabilidad de la blancura	32
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1 Diseño de Tamizado ó <i>Screening</i>	33
4.1.1 Blancura	33
4.1.2 Relación k/s	35
4.1.3 Viscosidad	36
4.1.4 IW y parámetros de color L*, a* y b*	37
4.2 Diseño Central Compuesto	40

4.3 Estabilidad de la blancura	48
4.4 Cinética y Termodinámica del Peróxido de Hidrógeno en las condiciones de blanqueo	51
4.5 Cinética y termodinámica de los cromóforos en condiciones de blanqueo	58
4.5.1. En función de cromóforos	60
4.5.2. En función de cromóforos y del anión perhidroxilo	64
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	77
5.1 Conclusiones parciales	77
5.1.1 Selección de variables (tamizado)	77
5.1.2 Diseño Central Compuesto	77
5.1.3 Estabilidad de la blancura	78
5.1.4 Cinética y Termodinámica del Peróxido de Hidrógeno en las condiciones de blanqueo	78
5.1.5 Cinética y termodinámica de los cromóforos en condiciones de blanqueo	78
5.2 Conclusión general	79
REFERENCIAS	81

LISTA DE TABLAS

2.1 Condiciones normalmente utilizadas en la extracción alcalina	14
2.2 Condiciones usuales utilizadas en una segunda etapa alcalina con Peróxido de Hidrógeno	16
3.1 Experiencias del diseño de tamizado	30
3.2 Experiencias a realizarse en el Diseño Central Compuesto	31
4.1 Resultados de los ensayos del tamizado	33
4.2 Resumen de resultados y variables significativas para el tamiz	39
4.3 Efecto de la temperatura y carga peróxido de hidrógeno inicial en la blancura	41
4.4 Coeficientes de regresión para el consumo de H₂O₂ (%)	44
4.5 Pérdidas de blancura de las pulpas con diversos tipos de revenido	49
4.6 Propiedades ópticas de la pulpa antes y después de la reversión	51
4.7 Valores de constante de velocidad para $V_{\text{cromóforos}} = k_{\text{cromóforos}} \cdot C^1$	62
4.8 Experiencia N°6 – 0,25 % sps de H₂O₂ y 81 °C	66
4.9 Valores de constante de velocidad para	
$V_{\text{cromóforos}} = K_{\text{cromóforos}} * [\text{HOO}^-]^{n_{\text{HOO}^-}} C^{n_c}$	67
4.10 Datos experimentales utilizados para la aplicación del método diferencial a velocidades iniciales (ecuación 4.23)	69
4.11 Ordenes de reacción para $-\frac{dC}{dt} = K_{\text{cromóforos}} * [\text{HOO}^-]^{n_{\text{HOO}^-}} [C]^{n_c}$	71
4.12 Constantes de velocidad para la primera y segunda etapa	71
4.13 Parámetros termodinámicos calculados por Arrhenius y Eyring	73

LISTA DE FIGURAS

2.1 Componentes de la lignina: a) fenilpropano, b) 4-hidroxifenilpropano, c) guayacilpropano y d) siringilpropano	6
2.2 Espacio de color L, a*, b*	9
2.3 Esquema de los probables cambios de estructura de la lignina de la pulpa, durante la cloración y extracción alcalina	13
2.4 Ejemplo de secuencia de blanqueo ECF en cinco etapas DE_{op}D₁E_pD₂	15
2.5 Representación de: (a) concentración en función del tiempo para diversas concentraciones iniciales y (b) logaritmo de las pendientes iniciales en función de los logaritmos de las concentraciones iniciales correspondientes	22
2.6 Representación de: (a) concentración en función del tiempo para una sola experiencia y (b) logaritmo de la velocidad en función de la concentración	22
2.7 Cinética de k/s de una etapa de blanqueo de pulpa mecánica (SGW) de abeto	24
2.8 (a) Modelo de reacción consecutiva de dos cromóforos, (b) modelo cinético basado en procesos paralelos y (c) Modelo de equilibrio para el blanqueo con peróxido	25
4.1 Efecto de las variables sobre la blancura de la pulpa	34
4.2 Blancuras obtenidas en el diseño factorial	34
4.3 Consumo de H₂O₂ producido en las experiencias del diseño factorial	35
4.4 Efecto de las variables sobre el k/s de la pulpa	36
4.5 Efecto de las variables sobre la viscosidad de la pulpa	36
4.6 Viscosidad de las experiencias del diseño factorial	37
4.7 Valores de L* para las experiencias del diseño factorial	38
4.8 Valores de a*y b* para las experiencias del diseño factorial	38
4.9 Blancura en función de la temperatura y carga inicial de peróxido de hidrógeno a 45 minutos de reacción	42
4.10 Blancura en función de la temperatura y carga inicial de peróxido de hidrógeno a 240 minutos de reacción	42

4.11 Comparación de blancuras entre experiencias en función del tiempo de reacción	43
4.12 Consumo de H₂O₂ (%) a diferentes tiempos de reacción de blanqueo	43
4.13 k/s en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y de la temperatura a los 45 minutos (a) y 240 minutos de blanqueo (b)	45
4.14 a* en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 20 minutos de reacción	46
4.15 b* en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 45 minutos de reacción	46
4.16 IW en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 45 minutos de reacción	47
4.17 IW en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 90 minutos de reacción	47
4.18 Reversión para 45 minutos en función del tiempo de almacenamiento	48
4.19 Reversión de la blancura para pulpas blanqueadas a un tiempo de reacción de 45 minutos	50
4.20 Cinética de descomposición del H₂O₂ y valores de blancura a diferentes temperaturas a 0,277g/l de concentración inicial	52
4.21 Cinética de descomposición del H₂O₂ a T=81°C y diferentes concentraciones iniciales de peróxido	53
4.22 Método gráfico para hallar el orden de reacción (a) Conc. inicial H₂O₂= 0,388 g/l – T=90°C y (b) Conc. Inicial H₂O₂= 0,277 g/l – T=81°C	54
4.23 Evolución de la blancura para pulpa altamente blanqueada (a H₂O₂ a 0,388 g/l de concentración inicial y 72°C - 90°C)	55
4.24 Cinética de descomposición del H₂O₂ a 0,388 g/l (0,35 %sps) de concentración inicial (a) 90 °C y (b) 72 °C.	55
4.25 Método integral de análisis para una reacción de primer orden, concentración inicial de H₂O₂ de 0,388 g/l (0,35%sps) (a) 90°C y (b) 72°C.	56
4.26 Ajuste de una reacción de primer orden para la descomposición del H₂O₂ a 90°C (a) y 72°C (b)	57

4.27 k/s vs k457 nm. Condiciones de blanqueo: pH = 11,5, H₂O₂ 0,25% sps y T = 81°C.	58
4.28 Cinética de remoción de cromóforos a 0,25 % sps de H₂O₂ inicial.	59
4.29 Cinética de remoción de cromóforos a 81°C.	59
4.30 Comportamiento de la reacción a 81°C y 0,11% sps de peróxido de hidrógeno.	60
4.31 Ajustes para una misma concentración inicial de peróxido de hidrógeno (0,25 % sps).	62
4.32 Valores de k/s y concentración de H₂O₂ vs tiempo para (a) 0,15% sps y (b) 0,35% sps H₂O₂ inicial.	63
4.33 Concentración inicial de peróxido 0,35% sps.	64
4.34 Ajuste de los datos experimentales para la experiencia N° 6.	66
4.35 Relación de Arrhenius entre lnk vs 1/T(1/K) para el cálculo de E (240 minutos, concentración de HOO⁻ inicial aproximada 0,06284 mol/l)	68
4.36 Ajuste de la ecuación cinética para la primer etapa, 0,25 % sps H₂O₂ y 93,7 °C.	70
4.37 Ajuste de la ecuación cinética para la segunda etapa, 0,25 % sps H₂O₂ y 93,7 °C.	70
4.38 Relación de Arrhenius entre lnk vs 1/T(1/K) para la primera etapa de reacción.	72
4.39 Relación de Arrhenius entre lnk vs 1/T(1/K) para la segunda etapa de reacción.	72
4.40 Relación de Eyring entre ln(k/T) vs 1/T para la primera etapa de reacción.	75
4.41 Relación de Eyring entre ln(k/T) vs 1/T para la segunda etapa de reacción.	75

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

%sps: porcentaje sobre pulpa seca

a y b : órdenes de reacción.

a*: coordenada del plano cromático que define la desviación del punto acromático hacia el rojo (+) o hacia el verde (-)

A: factor de frecuencia

ANOVA: Análisis de Varianza

b*: coordenada del plano cromático que define la desviación del punto acromático hacia el amarillo (+) o hacia el azul (-)

b.a.a: base ácido activo

B: blancura dado en %ISO

C_A^a y C_B^b : son las concentraciones de los reactivos A y B

CEHP: Secuencia de blanqueo que involucra gas cloro, extracción alcalina, hipoclorito y peróxido de hidrógeno

CIE: *Commission Internationale de l'Eclairage* (Comisión Internacional de la Luz) desarrolló un sistema para especificar los estímulos cromáticos basándose en valores triestímulos de tres primarios imaginarios

CIELAB: es el permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional.

D: Primer etapa ácida con ClO_2

D₁: Segunda etapa ácida con ClO_2

D₂: Tercer etapa ácida con ClO_2

DTPA: Acido dietilentriaminpentaacético.

DTPMPA: Acido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico)

E_a: energía de activación

E_{op}: Etapa alcalina con O_2 y H_2O_2

E_p: Etapa alcalina con H_2O_2

ECF: elemental chlorine free (libre de cloro elemental)

EDTA: Acido etilendiamintetraacético

exp.: experiencia

IW: Indice de Whiteness

κ : constante de reacción dependiente de la temperatura.

$k_{\text{cromóforos}}$: constante de velocidad en función de los cromóforos

$k_{\text{H}_2\text{O}_2}$: constante de velocidad en función de la concentración de H_2O_2

k : coeficiente de absorción de luz

n_c : orden de reacción respecto a la concentración u orden de reacción verdadero

nm: nanómetros

n_t : orden de reacción respecto al tiempo

PROCyP: Programa de Celulosa y Papel de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la UNaM.

r : velocidad de reacción

R_∞ : factor de reflectancia intrínseca.

R_0 : reflectancia medida sobre papel negro

R_w : reflectancia medida sobre papel blanco

s : coeficiente de dispersión de luz

SGW: Pulpa mecánica a la piedra

t : tiempo

T : temperatura ($^\circ\text{C}$)

TCF: totally chlorine free (totalmente libre de cloro)

TMP: Pulpa termomecánica

$v_{\text{cromóforos}}$: velocidad de eliminación o transformación de cromóforos

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El papel es hoy uno de los materiales más utilizados en la vida cotidiana (papel periódico, tissue, de impresión, etc). Tal es así que el consumo de papel y cartón actúa como índice del nivel de desarrollo de un país, pues es un producto estrechamente vinculado a la cultura, la educación, la comunicación, el comercio y el transporte, la sanidad y la higiene.

El mercado de pulpa y papel es uno de los más importantes del mundo, no sólo por el volumen de dinero que se maneja tanto en inversión como en intercambio, sino también por la diversidad de los productos que se obtienen.

La producción de pulpa de celulosa a nivel mundial alcanzó cerca de 179 millones de toneladas en el 2001 y la de papel 317 millones de toneladas.

La producción de pulpa química a nivel mundial es de aproximadamente un 72% del total de pulpa producida, y de este porcentaje el 67% corresponde a pulpa blanqueada. Las proyecciones indican que este tipo de pulpa es el de más rápido crecimiento (1).

El propósito del blanqueo es aumentar la blancura en las pulpas crudas, ya que de este modo se incrementa su utilidad en la fabricación de papel para impresión y escritura, sin embargo, debe existir el compromiso de mantener la resistencia de la fibra y ser mínima la degradación de la celulosa.

Además, es importante que la blancura obtenida sea estable, es decir, sea resistente al envejecimiento o al amarillamiento.

Una planta típica de blanqueo de pulpas químicas consiste en varias etapas, pudiendo alternar condiciones ácidas (ClO_2) y alcalinas (NaOH , H_2O_2 , y/o O_2).

El uso del cloro, que desde 1774 fue utilizado como agente blanqueante, va siendo eliminado de las plantas de blanqueo debido a que generan compuestos orgánicos clorados perjudiciales para el medio ambiente y la salud del hombre. Los procesos que no involucran gas cloro se denominan *ECF* (elemental chlorine free), en cambio aquellos que eliminan totalmente el uso de compuestos clorados se denominan *TCF* (totally chlorine free).

La etapa alcalina es una parte importante del blanqueo de pulpas kraft *ECF* o *TCF*. Esta etapa puede reforzarse con peróxido de hidrógeno. El efecto blanqueante del H_2O_2 ha sido atribuido, en general, a la acción oxidativa del anión perhidroxilo (HOO^-) que reacciona con los grupos carbonilos conjugados (cromóforos) para dar aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros. Sin embargo, su efectividad se ve disminuida muchas veces por reacciones competitivas.

Una de estas reacciones es la descomposición del H_2O_2 catalizada por la presencia de algunos iones metálicos (principalmente Mn, Fe, Cu), 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. La introducción de silicato de sodio también estabiliza y tampona la solución de peróxido de hidrógeno.

El impacto sobre el medio ambiente del EDTA y DTPA ha sido estudiado. Si bien no constituyen un riesgo mayor, un alto contenido en los efluentes puede remover metales pesados del suelo o de los sedimentos extendiendo así el ciclo de vida de los metales en el agua. Por esto se trata de reemplazarlos por compuestos más degradables (ácidos hidroxycarboxílicos, fosfonatos, etc).

1.1 Definición y delimitación del tema

El objetivo del presente trabajo consiste en determinar los mecanismos, la cinética y la termodinámica de la etapa de extracción alcalina reforzada con peróxido de hidrógeno (E_p), en el blanqueo *ECF* de pulpa kraft con una secuencia $DE_{op}D_1E_pD_2$.

Se utilizó pulpa kraft obtenida de la etapa D_1 de la fábrica Alto Paraná S.A., Puerto Esperanza, Misiones.

Generalmente, las etapas alcalinas oscurecen la pulpa, sin embargo, para pulpas blanqueadas como la de la etapa D_1 una extracción alcalina aumenta el grado de blanco final y lo estabiliza.

Se estudió la eliminación de cloroligninas mediante medidas de coeficiente de absorción y dispersión de luz de la pulpa blanqueada, analizando el efecto de la variación de pH y temperatura, y la concentración de peróxido

inicial. También se estudió como afecta a la reacción la utilización de dos clases de quelantes (DTPA y DTPMPA).

1.2 Marco Teórico

1.2.1 Objetivo

- Establecer un mecanismo adecuado para las reacciones involucradas en la etapa de blanqueo Ep.
- Determinar la cinética de la reacción, de acuerdo a los reactivos involucrados, constante de velocidad y número de orden.
- Analizar los efectos de diversas variables de proceso sobre la termodinámica de la reacción.

1.2.2 Hipótesis

Es posible encontrar una relación entre las variables de procesos de la etapa Ep de una secuencia de blanqueo, de forma tal de predecir su velocidad de reacción y establecer las reacciones involucradas.

1.3 Definición del impacto de la investigación

Conociéndose la cinética de una de las etapas de blanqueo, se puede predecir su tiempo de reacción, ajustándose a nuevos valores en las variables de proceso. Estos datos pueden trasladarse a la planta en caso de buscar una optimización en el proceso.

En cuanto al impacto ambiental es de importancia la reducción de quelantes en efluentes, sobre todo de aquellos que no son degradables.

Esta línea de investigación básica contribuiría al conocimiento científico de los mecanismos del blanqueo ECF (libres de cloro elemental).

1.4 Desarrollo de la tesis

La revisión de la bibliografía relevante en cuanto a blanqueo de pulpas químicas con peróxido de hidrógeno, así como también conceptos básicos, se desarrolla en el Capítulo 2.

En el Capítulo 3 se presentan los materiales y métodos utilizados para el desarrollo de la investigación y análisis de los resultados.

La influencia de las variables de procesos en el blanqueo de pulpas químicas, el estudio de la cinética y mecanismo de reacción son discutidos en base a los resultados obtenidos en el Capítulo 4.

Finalmente en el Capítulo 5 se exponen las conclusiones a la que llega la presente tesis y algunas recomendaciones para futuros trabajos.

CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pulpa

2.1.1 Composición

Las propiedades de la pulpa son el resultado de las propiedades de sus componentes principales, como la celulosa, hemicelulosa y lignina.

La celulosa, un carbohidrato, es un polímero lineal que constituye el 40-50 % de la madera, compuesto por monómeros de β -D-glucosa unidos por enlaces 1 \rightarrow 4 glicosídicos, con un grado de polimerización que se encuentra entre 7000-10000 unidades en la madera hasta 700-1400 en pulpas químicas. Presenta una estructura compacta altamente ordenada (regiones cristalinas), con algunas zonas desordenadas o regiones amorfas. El grado de cristalinidad depende del origen y de la historia previa de la celulosa. Los enlaces entre las cadenas de celulosa (tipo hidrógeno) son responsables de la estructura sobremolecular, mientras que los que se establecen dentro de la cadena de celulosa (covalentes) le dan rigidez a la molécula. La resistencia de estos tipos de enlaces le confiere resistencia a la fibra. La celulosa esencialmente no posee color y no requiere de blanqueo. Sin embargo, debe blanquearse la pulpa para decolorar otros componentes. La degradación de la celulosa puede entonces ocurrir, disminuyendo el rendimiento de la pulpa. Si la degradación es suficientemente severa, la resistencia de la pulpa disminuirá, evidenciada por una caída abrupta de la viscosidad de la pulpa.

Las hemicelulosas son cadenas de carbohidratos (pentosas y hexosas) con longitudes menores a la celulosa. Presentan una estructura amorfa, constituyen un 20-30 % de la madera, no poseen color y son relativamente estables. Son susceptibles a ser eliminados durante el proceso de pulpado y blanqueo, especialmente bajo condiciones alcalinas, lo que hace que el rendimiento de la pulpa disminuya.

La lignina comprende de un 26 % a 32 % del peso de la madera. Es el material de unión entre fibras de madera, le confiere rigidez a la estructura y es una barrera para la degradación enzimática. Aparece asociada a la

celulosa y a otros carbohidratos, nunca aparece sola. Al hidrolizar todos los carbohidratos de la pared celular de la fibra se encuentra que la lignina penetra la pared celular tal como un sistema de nervios.

Posee una estructura muy diferente a la celulosa y hemicelulosas. Es amorfa, siendo un polímero tridimensional constituido por unidades de fenilpropano (fig. 2.1). El tipo de unión entre monómeros es importante desde el punto de vista de las propiedades de la molécula y su reactividad. Más de las dos terceras partes de las unidades de fenilpropano se ligan mediante uniones éter (C-O-C), mientras que el resto lo hace por enlaces carbono-carbono. Los grupos R representan unidades de fenilpropano.

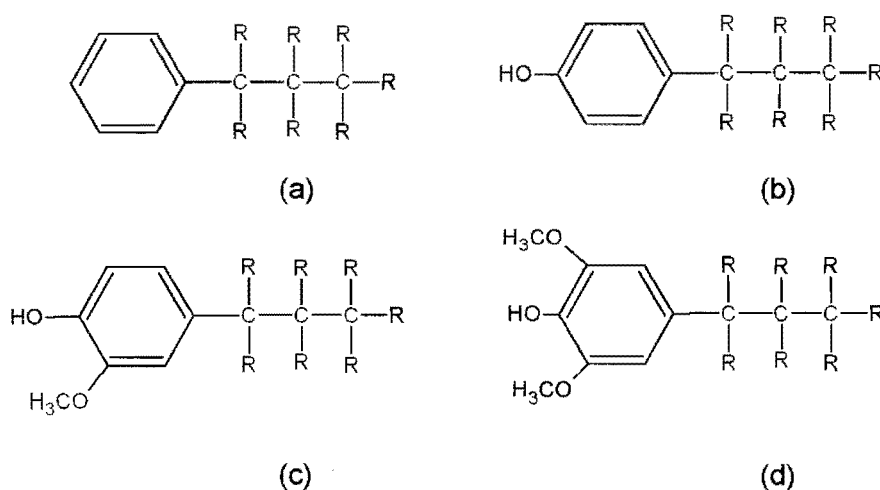


Figura 2.1: Componentes de la lignina: a) fenilpropano, b) 4-hidroxifenilpropano, c) guaiacilpropano y d) siringilpropano

La lignina natural es blanca, o al menos no coloreada, sin embargo, por reacciones químicas, especialmente alcalinas, desarrolla un intenso color oscuro como consecuencia de la activación de grupos cromóforos y de la reacción con algunos extractivos o sustancias inorgánicas presentes en el material. Es el componente que da color a las pulpas. Otros procesos que desarrollan color son las reacciones de condensación de lignina y la oxidación de grupos fenólicos. La degradación de la lignina se produce por ruptura de uniones éteres, siendo la más susceptibles a reaccionar las uniones α -O-4 y luego las β -O-4. Sin embargo, no toda la lignina es extraída en el pulpado, la lignina residual se elimina en las etapas de blanqueo (2-4).

2.1.2. Propiedades ópticas

La luz interactúa con la pulpa y el papel de varias maneras. Puede pasar a través de los mismos, ser absorbida y emitida otra vez como luz fluorescente de menor energía, ser reflejada desde una superficie brillante con la que choca ó difundida a través del papel. La dispersión de luz es aún mayor porque estas superficies están en distintos ángulos. También las microfibrillas, pequeñas fibras elementales, pueden dispersar la luz por difracción.

El comportamiento de la luz difusa que regresa a la superficie depende del número de oportunidades que la misma tiene para dispersarse y cambiar de dirección antes de ser absorbida. Sólo la luz que efectivamente penetra la hoja, es absorbida e influye en el color del papel en general y en la blancura en particular.

En las operaciones de blanqueo se reduce la concentración de los compuestos cromóforos (que absorben luz), y por lo tanto el papel o pulpa refleja más. La blancura o *brightness* es una medida precisa de la reflectancia de la luz visible azul (457 nm de longitud de onda). Es un fenómeno físico que relaciona las interacciones de la luz con la pulpa o papel.

Las propiedades ópticas de una pulpa varían con la longitud de onda de la luz incidente. La reflexión y refracción no son afectadas por cambios en la longitud de onda, mientras que la absorción si lo es.

La blancura es una forma particular de reflectancia y se relaciona con otras propiedades ópticas. Una vez que el rayo de luz penetra la primera superficie del papel, se difunde en el interior de la hoja hasta que es absorbida o emerge como reflectancia difusa ó transmitancia difusa. El papel o pulpa adquiere color cuando los cromóforos presentes en la lignina absorben selectivamente algunas longitudes de onda de la luz, el resto es reflectado o transmitido.

La reflectancia difusa desde una hoja depende también de la reflectancia de la cara posterior. Si se apoya sobre un papel negro, la reflectancia se denomina R_o y si es sobre un papel blanco R_w . Si la hoja está apoyada sobre

un bloc opaco del mismo material, la reflectancia difusa transmitida se denomina "factor de reflectancia intrínseca", R_{∞} . La blancura se mide como el factor de reflectancia intrínseca difusa, (R_{∞}).

La relación entre R_0 y R_{∞} se llama opacidad e indica cómo una hoja de papel no permite que se vea la impresión realizada en la otra cara. La opacidad disminuye con el incremento de la blancura.

La reducción en la concentración de cromóforos puede asociarse al cambio en la blancura y se puede calcular fácilmente a partir del mismo.

A través de la ecuación de Kubelka-Munk se puede establecer la absorción y dispersión de la luz con una simple variable como lo es la reflectancia (5)

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - (B/100))^2}{(2 * B/100)} \quad (2.1)$$

donde $R_{\infty}=B/100$ y B es el valor de blancura en %ISO.

Las probabilidades de absorción y de cambio de dirección se denominan k y s, donde el coeficiente de absorción (k) es proporcional a la concentración de cromóforos y del coeficiente de dispersión (s) o *scattering*, está determinado por las dimensiones de la fibra y por el grado de enlace interfibra.

Si más de un cromóforo contribuye a la blancura, el coeficiente de absorción es el promedio de los coeficientes de absorción de los compuestos, medidos de acuerdo con las concentraciones respectivas.

Desde el punto de vista del blanqueo, es más ilustrativo pensar en que la blancura aumenta en función de la remoción de cromóforos, es decir, cuando los valores de k disminuyen. Los valores de dispersión cambian muy poco o nada con el blanqueo.

Por otro lado, el color ó *whiteness* es un fenómeno fisiológico basado en las sensación detectada por el ojo de la interacción entre la luz visible y el papel o pulpa. Depende de las cantidades relativas de rojo, verde y azul que el ojo pueda detectar.

Existen dos sistemas usados para caracterizar el color de un cuerpo,

- Sistema CIE, donde el color es definido en un espacio tridimensional, a partir de los valores triestímulos X (rojo – 595 nm), Y (verde – 557nm) y Z (azul – 455 nm) que varían independientemente.
- Sistema CIELAB, donde el color es definido por los parámetros L^* que es una medida de la luminosidad y varía entre 0 % (negro absoluto) y 100% (blancura perfecta), a^* (+ si indica hacia el rojo y - si indica hacia el verde) y b^* (+ si indica hacia el amarillo y - si indica hacia el azul) (Figura 2.2), donde:

$$L^* = 116 * (Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 * [(X - X_0)^{1/3} - (Y - Y_0)^{1/3}] \quad (2.2)$$

$$b^* = 200 * [(Y - Y_0)^{1/3} - (Z - Z_0)^{1/3}]$$

$$\text{Croma } C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$\text{Ángulo de Tono } h = \text{arc.tg}(b/a)$$

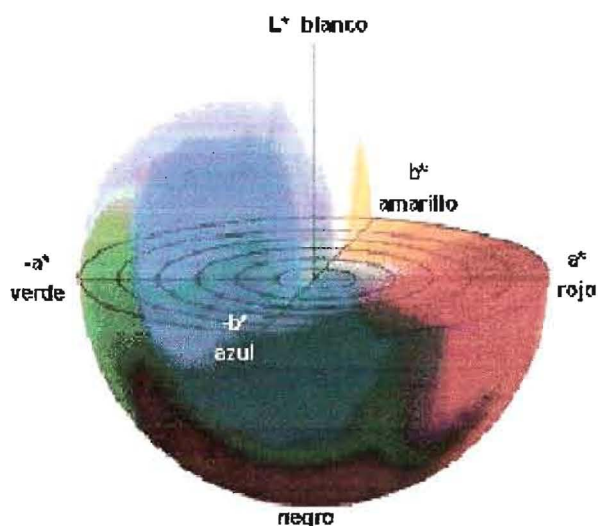


Figura 2.2: Espacio de color L, a*, b* (6)

La reversión de la blancura (o pérdida de blancura) es otro fenómeno que sufren los papeles y pulpas, pudiendo deberse a la oxidación de la celulosa que forma grupos carbonilos y carboxilos y/o a la presencia de hemicelulosas más fáciles de oxidar y a los residuales de lignina que no fueron eliminados (2 – 6).

2.2 Blanqueo

2.2.1 Generalidades

El principal objetivo del blanqueo es incrementar la blancura de las pulpas, ya sea por eliminación o por modificación de los constituyentes que le confieren color, como lignina, resinas, iones metálicos, hidratos de carbono no celulósicos y otras impurezas. En otras palabras, estas sustancias deben ser oxidadas, reducidas o hidrolizadas para hacerlas solubles en soluciones acuosas y ser eliminadas de la pulpa o ser químicamente transformadas en estado sólido para disminuir sus características de absorción de luz.

Otro de los objetivos del blanqueo es blanquear la pulpa sin pérdida de la resistencia del papel y que la blancura que se obtenga sea estable. Además, es deseable minimizar los costos de blanqueo, evitando la pérdida de rendimiento de la pulpa (7).

En pulpas de alto rendimiento, la lignina no es eliminada y el blanqueo de la pulpa se produce por eliminación de grupos cromóforos sin considerable pérdida de sustancia. Este blanqueo sin dilución de lignina consume grandes cantidades de reactivos por cada punto de blancura incrementado, no pudiéndose obtener valores muy elevados de blancura.

En las pulpas químicas la lignina es eliminada, en su mayor parte, durante la digestión, mientras que el resto es eliminada durante el blanqueo, que puede considerarse como una continuación del proceso de pulpado, si bien con productos químicos más selectivos, pero también más caros. Este tipo de proceso implica una pérdida de sustancia, y por ende, de rendimiento.

Los agentes blanqueantes reaccionan con la pulpa principalmente por dos vías (8):

- Reacción con la lignina y otros productos no celulósicos de la pulpa.
- Degradación de la celulosa y hemicelulosas.

Las velocidades relativas de estos dos tipos de reacciones determinan el grado de blancura obtenido y la degradación de la pulpa en el blanqueo. En las utilizadas para la fabricación de papel se necesita que la degradación de la fibra de celulosa sea mínima, para ello se hace necesario encontrar un

óptimo en las variables de tiempo de reacción, temperatura, pH, consistencia y porcentaje de reactivo sobre pulpa seca.

El utilizar grandes cantidades de reactivos, para tratar de obtener un mayor grado de blancura en la pulpa, trae como consecuencia una alta degradación de la misma.

Se ha observado que se puede conseguir una mayor blancura con una menor degradación si se aplican cantidades más pequeñas de reactivos de blanqueo en etapas sucesivas, con una etapa de lavado entre ellas. Este lavado permite eliminar los productos de oxidación y exponer nuevamente la superficie de la fibra a una nueva oxidación, eliminándose más lignina. El problema que genera esto es la pérdida de fibra involucrada en las etapas de lavado, lo cual aumenta la pérdida de rendimiento. El agua de lavado, llamada comúnmente agua blanca, suele reutilizarse. De esta forma, el circuito de agua se cierra disminuyendo el consumo de agua y el derrame de efluentes.

El uso de un gran número de etapas tiene algunas desventajas. La principal son los costos de las torres de blanqueo, equipo auxiliar, lavadores, y edificio, por ello se busca utilizar la menor cantidad de etapas posibles con un alto valor de blancura final en la pulpa.

Una planta típica de blanqueo de pulpas químicas, consiste en varias etapas, pudiendo alternar condiciones ácidas (Cl_2 , ClO_2) y alcalinas (NaOH , H_2O_2 , y/o O_2). En algunos casos, en las secuencias de blanqueo se combinan químicos en una simple etapa o sin lavado entre ellas para mejorar los resultados de blancura, por ejemplo, las etapas alcalina con $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

2.2.2 Blanqueo ECF

El uso del cloro, que desde 1774 fue utilizado como agente blanqueante, está siendo eliminado de las plantas de blanqueo debido a que generan compuestos orgánicos policlorados (dioxinas) perjudiciales para el medio ambiente y la salud del hombre (9). Esto indujo el desarrollo de nuevas tecnología para el blanqueo.

Los procesos que no involucran cloro elemental pero sí dióxido de cloro se denominan ECF (elemental chlorine free). En cambio, aquellos que eliminan totalmente el uso de compuestos clorados se denominan TCF (totally chlorine free) (7, 11).

Los procesos ECF utilizan como agentes blanqueantes el dióxido de cloro, mientras que los TCF realizan el blanqueo con oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno.

El dióxido de cloro tiene la propiedad de oxidar la lignina con un mínimo ataque a los carbohidratos bajo las condiciones usadas normalmente para el blanqueo de pulpas. Su principal desventaja es que es un gas venenoso, explosivo y corrosivo que no puede ser transportado en forma económica y segura, por lo tanto debe ser elaborado en la misma planta de pulpa.

Las pulpas Kraft son las más oscuras y difíciles de blanquear ya que la lignina residual, obtenida de un proceso alcalino, es insoluble en agua, y a diferencia de otras pulpas, una etapa con compuestos clorados no la disuelve. Se hacen necesarias varias etapas y mayor cantidad de reactivos para llegar a iguales niveles de blancura que otros procesos químicos, como el caso de pulpas al sulfito.

La etapa alcalina es una parte muy importante del blanqueo de pulpas kraft ECF o TCF.

2.2.3 Extracción Alcalina

La utilización de álcali como reactivo es una constante en la evolución de pulpas blanqueadas, así, esta etapa ha sufrido el mayor número de modificaciones desde el uso de hipoclorito de potasio en 1789.

La extracción alcalina es por sí sola la llave para degradar los compuestos generados en las etapas previas con dióxido de cloro, tales como las cloroligninas y las ligninas oxidadas (fig. 2.3) , reduciendo de esta forma el contenido de lignina para posteriores etapas y por ende la demanda de otros reactivos en el blanqueo. Además de esta reacción, se disuelven componentes resinosos y algunas hemicelulosas.

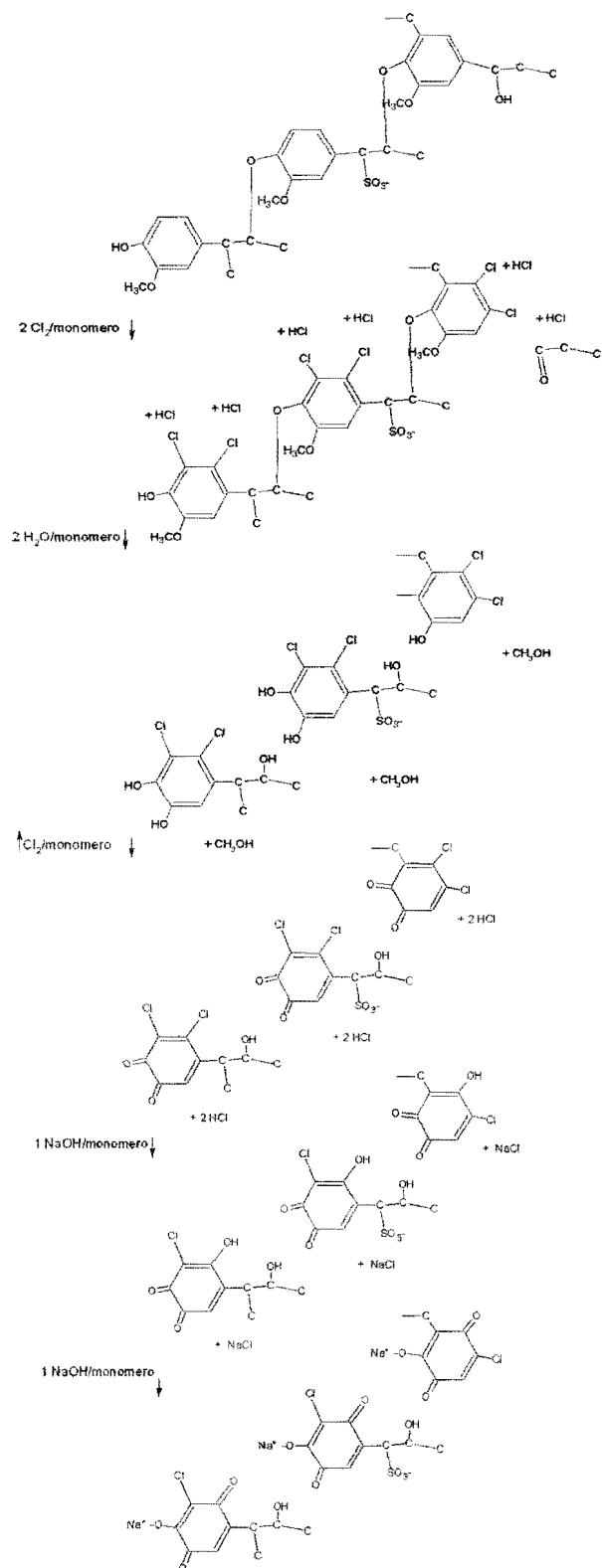


Figura 2.3: Esquema de los probables cambios de estructura de la lignina de la pulpa, durante la cloración y extracción alcalina

La remoción de grupos carbonilos por acción del álcali, aunque causa una disminución en la viscosidad, produce una disminución de la reversión de la blancura de la pulpa (11).

Las variables del proceso son la cantidad de hidróxido de sodio utilizado, la consistencia de la pulpa, la temperatura y el tiempo de reacción.

Tabla 2.1: Condiciones normalmente utilizadas en la extracción alcalina

Reactivo %	0,5 – 5
Tiempo, h	1 – 2
Temperatura, °C	45 – 95
Consistencia, %	10 - 20

La cantidad de lignina eliminada se incrementa con el aumento de la temperatura, alcalinidad y una cloración más intensa. Sin embargo, un aumento excesivo de temperatura disuelve los carbohidratos. El tiempo y la consistencia tienen menor efecto en la eliminación de lignina. La relación entre el rendimiento de una extracción alcalina y el consumo NaOH es lineal, de modo que al aumentar el consumo de álcali disminuye el rendimiento.

Esta etapa puede presentarse más de una vez en la secuencia de blanqueo, generalmente existe una primera y segunda extracción alcalina, siendo esta última más suave que la primera (fig. 2.4).

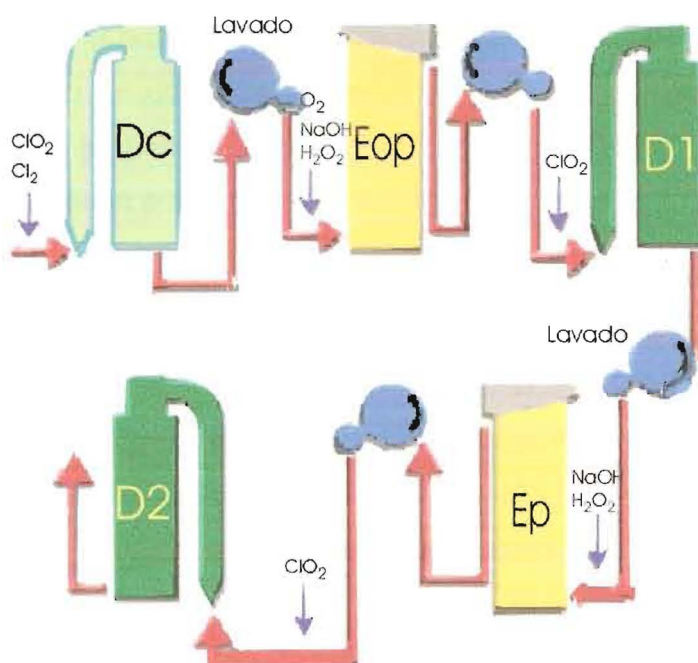


Figura 2.4: Ejemplo de secuencia de blanqueo ECF en cinco etapas $\text{DE}_{op}\text{D}_1\text{E}_p\text{D}_2$

En la primera extracción alcalina suele utilizarse como refuerzo oxígeno y peróxido de hidrógeno. El peróxido en esta primera etapa permite una disminución del contenido de dióxido de cloro en la primer etapa de la secuencia de blanqueo total.

La segunda extracción se utiliza para elevar la blancura en la etapa D_2 y determina la cantidad de dióxido de cloro requerida en la misma. Se puede reforzar con peróxido de hidrógeno, E_p (11).

2.2.4 Blanqueo con Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un agente de blanqueo que fue introducido en el blanqueo de pulpas mecánicas en 1940. Antes del uso extendido del dióxido de cloro, la utilización típica de peróxido de hidrógeno era en secuencias cortas de blanqueo, de tipo CEHP, produciendo un nivel blanco de 75-85 %ISO (12). La adición de peróxido de hidrógeno en las etapas alcalinas se realiza con el fin de disminuir el efecto de amarillamiento provocado en estas etapas, obteniendo así un incremento en la blancura y su respectiva estabilidad, preservando la viscosidad de las pulpas y mejorando la calidad del efluente, fundamentalmente el color (13). La utilización del peróxido es

menos efectiva en la primera extracción alcalina que en la segunda, puesto que en esta última se utiliza principalmente para el blanqueo de la pulpa, mientras que en la primera predominan las reacciones con la materia orgánica extraída de la pulpa por el álcali (8).

El aumento en el uso de peróxido de hidrógeno en el blanqueo de pulpas químicas comenzó en la década del 80 y ha llegado a ser un reactivo químico esencial en el blanqueo de pulpas kraft, mejorando la eficiencia global de la secuencia de blanqueo ECF (14), e incluso disminuyendo el consumo de dióxido de cloro total utilizado en estas plantas. Puede utilizarse como una etapa presurizada combinada con oxígeno, como una etapa corta a altas temperaturas o en la etapa convencional de extracción alcalina.

Las ventajas del peróxido se basan en su facilidad de manipulación y aplicación, su versatilidad y la naturaleza relativamente no tóxica e inocua de sus productos de reacción. Puede ser fácilmente transportado y almacenado en soluciones acuosas de hasta un 70 % de concentración. Es relativamente no volátil y como productos de descomposición se obtiene sólo agua y oxígeno. No produce olores molestos, disminuye los problemas de corrosión y no altera las resistencias originales de las pulpas.

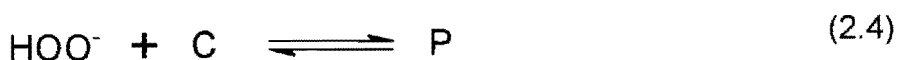
Tabla 2.2: Condiciones usuales utilizadas en una segunda etapa alcalina con Peróxido de Hidrógeno

NaOH %	0,2 – 0,4
H ₂ O ₂ %	0,15 – 0,25
Tiempo, h	1 – 2
Temperatura, °C	60 - 71
Consistencia, %	10 - 12

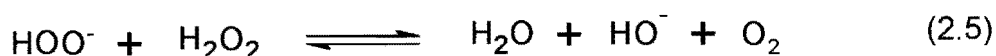
Con pH altos, aproximadamente 11, se obtienen blancuras elevadas. Sin embargo, estos valores de pH aumentan la descomposición de peróxido después de un cierto tiempo de blanqueo, produciendo bajos valores de peróxido residual. Un incremento en el tiempo de blanqueo es también favorable si existe un cierto residual de peróxido durante todo el tiempo de

blanqueo. Es posible obtener un incremento de blancura incrementando el peróxido inicial, pero la blancura ganada suele ser pequeña en comparación con el peróxido adicionado. Altas consistencias y altas temperatura son favorables para el blanqueo (15).

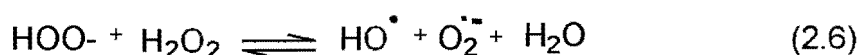
El efecto blanqueante del H_2O_2 ha sido atribuido, en general, a la acción oxidativa del anión perhidroxilo (HOO^-) (8, 10), producto de reacción entre peróxido y álcali (ver 2.3), que reacciona nucleofílicamente con los grupos carbonilos conjugados, cromóforos (C), para dar aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros (P) (ver 2.4).



Sin embargo, su efectividad se ve disminuida muchas veces por reacciones competitivas. Una de ellas es la tendencia a la descomposición en agua y oxígeno en medio alcalino (ver 2.5). Estas reacciones de descomposición parecen ser simples, pero su mecanismo en medio alcalino no es muy claro (16):



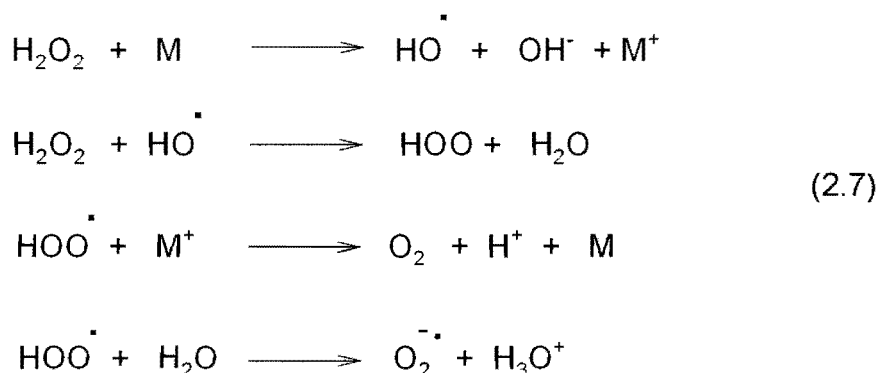
Los otros productos posibles de descomposición, el radical (HO^\bullet) y el anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$), son los que provienen de reacciones en cadena de radicales libres, catalizados por el ión hidroxilo (2.6). Estos radicales atacan las fibras de celulosa disminuyendo la viscosidad de las pulpas:



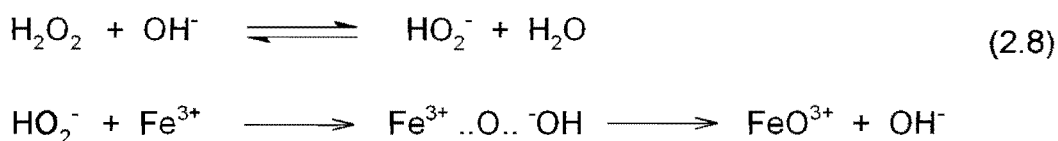
Sin embargo, se sabe que estos radicales pueden en cierta medida contribuir a la delignificación y blanqueo de la pulpa (17).

Un balance adecuado del pH nos lleva a un blanqueo eficiente resguardando, al mismo tiempo, la resistencia de las fibras de celulosa. 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 están catalizadas por la presencia de iones metálicos (principalmente Mn, Fe, Cu), provenientes de la madera, lo cual disminuye la concentración de los iones perhidroxilo (14), ver la reacción 2.7:



También puede producirse la reacción con los metales de transición (ver 2.8)



Para que esto no ocurra se introducen agentes quelantes (EDTA, DTPA, DTPMPA, etc.) que actúan capturando los iones metálicos presentes en el medio, que no han sido eliminados en las etapas ácidas previas de dióxido de cloro. Las cantidades utilizadas de quelante producen una gran disminución en el consumo del peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas, como consecuencia los residuales pueden ser recirculados a otras etapas de extracción alcalina (9,18-19).

La introducción de silicato de sodio también estabiliza y tampona la solución de peróxido de hidrógeno (20).

El impacto sobre el medio ambiente del EDTA y DTPA ha sido estudiado. Si bien no constituyen un riesgo mayor, un alto contenido de estos quelantes en los efluentes puede remover metales pesados del suelo o de los sedimentos, extendiendo así el ciclo de vida de los metales en el agua. Por esto se trata de reemplazarlos por compuestos más degradables, como ácidos hidroxicarboxílicos, fosfonatos, etc. (18).

2.3 Cinética, Mecanismo y Termodinámica

2.3.1 Generalidades

La cinética es el campo de la química que se ocupa de la rapidez o velocidad de las reacciones.

Una vez que se dispone de expresiones empíricas de la velocidad, se considera el mecanismo, que tiene relación con la forma en que interactúan las moléculas de reactivos para que se produzca la reacción.

La termodinámica suministra dos fuentes importantes de información necesarias para el diseño: el calor desprendido o absorbido durante la reacción y la extensión máxima posible de la misma.

El control y optimización de un proceso químico industrial requiere del desarrollo de un modelo matemático que esté basado, generalmente, en un estudio cinético, dando como resultado una ecuación donde la velocidad de consumo o formación de algún componente clave es una función dependiente de la temperatura y la concentración de reactivos y productos.

Las reacciones químicas pueden dividirse en dos clases, las reacciones homogéneas (una fase) y las heterogéneas (al menos dos fases). En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras como en los sistemas heterogéneos está presente más de una fase el problema se vuelve más complejo, como es nuestro caso, ya que tenemos, como mínimo, una fase líquida (licor) y una fase sólida (fibra). Sin embargo las pulpas a baja y media (<12%) consistencia puede llegar a tratarse como un sistema homogéneo.

Un problema importante es determinar que variables afectan a cada una de las etapas y en que grado. Solamente cuando se conoce la magnitud de cada factor se tiene una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción, y al disponer de esta información se puede extrapolar estas velocidades a condiciones nuevas y diferentes.

La ecuación empírica que representaría la velocidad de reacción es:

$$r = \kappa \cdot C_A^a C_B^b = -\frac{dC_A}{dt} \quad (2.9)$$

donde

r : velocidad de reacción

C_A y C_B : son las concentraciones de los reactivos A y B

a y b : órdenes de reacción

κ : constante de reacción dependiente de la temperatura

t : tiempo

En los procesos de blanqueo los reactivos son los químicos utilizados como blanqueantes y la lignina o grupos cromóforos objetivo de la reacción, pudiéndose llevar a un mínimo las reacciones que tienen que ver con la degradación de la celulosa u otras reacciones de competencia.

La concentración de los agentes blanqueantes se fija al inicio del blanqueo, y en muchos casos es posible seguir su variación de concentración a través del tiempo. La caída de concentración de cromóforos se va siguiendo mediante la medida de k/s (coeficiente de absorción / coeficiente de dispersión de la luz) obtenidos a través de los valores de blancura.

Para determinar la cinética de una reacción química, la misma se puede tratar por dos vías:

- Método de integración: se parte de una ecuación cinética que se supone aplicable (se fija un valor de orden de reacción y se integra esa ecuación) y se grafican los valores teóricos con los experimentales de variación de concentración de reactivo vs tiempo. Si ajustan bien, la ecuación supuesta era la correcta.

- Método diferencial: emplea una ecuación cinética en su forma diferencial, sin integrar. Los valores de dC/dt se obtienen representando C frente a t , trazando pendientes y comparando éstas directamente con la ecuación cinética.

El método de integración es el que más se utiliza, pero tiene el inconveniente de que hay que suponer un orden de reacción. En cambio el método diferencial es más correcto teóricamente. La única dificultad es que no se pueden determinar las pendientes con mucha precisión (21, 8).

2.3.1.1 Método Diferencial

Se basa en las velocidades reales de las reacciones determinadas y trazando las pendientes de las gráficas de concentración vs. tiempo. Si una reacción está determinada por la siguiente ecuación de orden n :

$$r = \kappa \cdot C^n \quad (2.10)$$

Tomando logaritmos:

$$\log r = \log \kappa + n \cdot \log C \quad (2.11)$$

Graficando el logaritmo de la velocidad de reacción experimental vs. el logaritmo de la concentración, debe obtenerse una línea recta, cuya pendiente será el orden de reacción y la ordenada al origen representa el logaritmo de la constante de velocidad.

Este método se puede aplicar sobre las velocidades iniciales, es decir concentraciones de reactivos iniciales diferentes (fig. 2.5) o utilizar una sola curva y hallar las diferentes velocidades a diversos tiempos (fig. 2.6). Las líneas llenas representan los ajustes de datos experimentales (21,22).

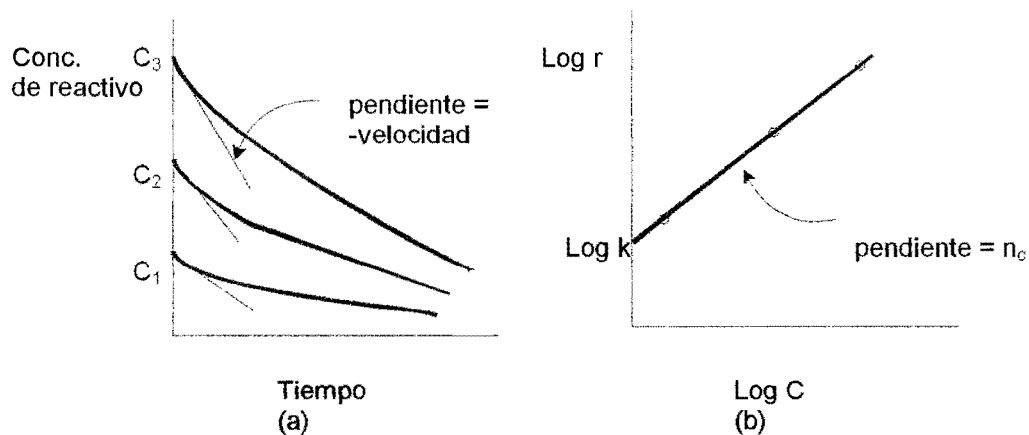


Figura 2.5: Representación de: (a) concentración en función del tiempo para diversas concentraciones iniciales y (b) logaritmo de las pendientes iniciales en función de los logaritmos de las concentraciones iniciales correspondientes

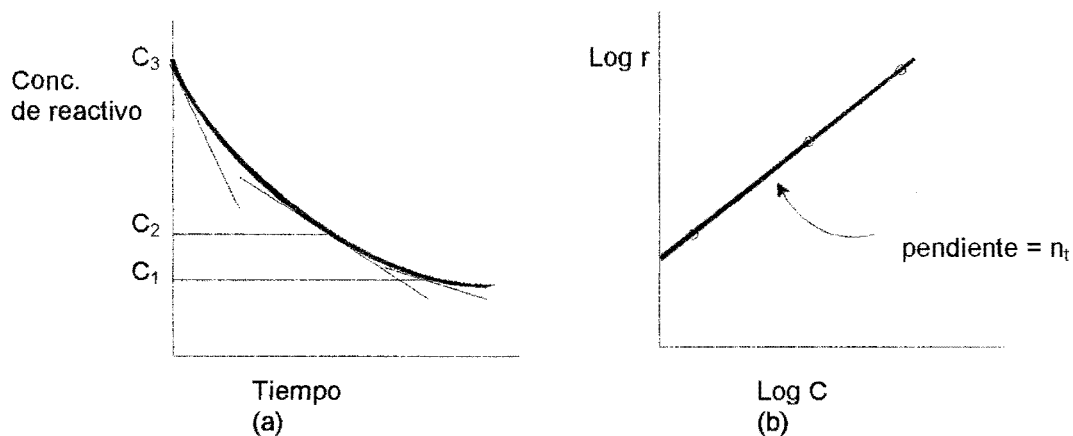


Figura 2.6: Representación de: (a) concentración en función del tiempo para una sola experiencia y (b) logaritmo de la velocidad en función de la concentración

Otra técnica es aplicar el método de mínimos cuadrados que se utiliza para ensayar ecuaciones del tipo

$$-\frac{dC_A}{dt} = \kappa \cdot C_A^a C_B^b \dots \quad (2.12)$$

κ , a , b , ... se determinan aplicando logaritmos

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log \kappa + a \cdot \log C_A + b \cdot \log C_B + \dots \quad (2.13)$$

Se ajusta la siguiente ecuación

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + \dots \quad (2.14)$$

Al principio de una reacción se puede tener la certeza de la composición del sistema reaccionante. Por el contrario, en etapas posteriores, pueden aparecer productos intermedios que interfieran el curso de la reacción. Por tanto, el procedimiento de las velocidades iniciales elimina posibles complicaciones debidas a interferencias entre los productos, y conduce a un orden de reacción que corresponde a la situación más sencilla. A esto se denomina *orden respecto a la concentración* u *orden verdadero*, n_c .

El otro método determina las pendientes a diferentes tiempos, a este orden se denomina *orden respecto al tiempo*, n_t .

2.3.2 Modelos

En pulpas de alto rendimiento, para describir la reacción de eliminación de cromóforos durante el blanqueo con peróxido alcalino, algunos autores han formulado de forma global la siguiente ecuación cinética (23,24)

$$-\frac{dC_k}{dt} = \kappa [H_2O_2]_{total} [OH^-]^{n_{OH^-}} \cdot C_k^{n_k} \quad (2.15)$$

donde la velocidad se encuentra en función de una constante velocidad (que a su vez varía con la concentración inicial de H_2O_2 (14)), la concentración de peróxido de hidrógeno, el pH y la concentración de cromóforos, los órdenes n_{OH^-} y n_k varían entre 0,38 a 0,73 y 4,5 a 5 respectivamente, dependiendo de la naturaleza de la pulpa.

Para el blanqueo de pulpa kraft de *coníferas*, después de una deslignificación con oxígeno, se plantea el siguiente modelo cinético empírico (25):

$$-\frac{dC_k}{dt} = 3,26 \cdot 10^7 e^{-7936/T} [HOO^-]^{0,3} C_k^2 \quad (2.16)$$

mientras otros autores (26) obtienen para un blanqueo TCF con peróxido de hidrógeno de una pulpa organosolv ALCELL, que incluye una etapa de ozono, la siguiente ecuación cinética

$$-\frac{dC_k}{dt} = 1,41 \cdot 10^{10} e^{-69610/RT} [\text{HOO}^-]^{0,5} [C_k - C_{kf}]^2 \quad (2.17)$$

donde C_{kf} es el coeficiente de absorción "mínimo" por debajo del cual no se puede seguir blanqueando a pesar de aumentar el tiempo de blanqueo.

Desde otro punto de vista se podría decir que el proceso de blanqueo puede dividirse en tres fases. Una primera fase donde se mezclan los químicos 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. Esta última es muy diferente a la anterior tanto en pulpa mecánica (fig. 2.7) (27-29), como en pulpa química (8).

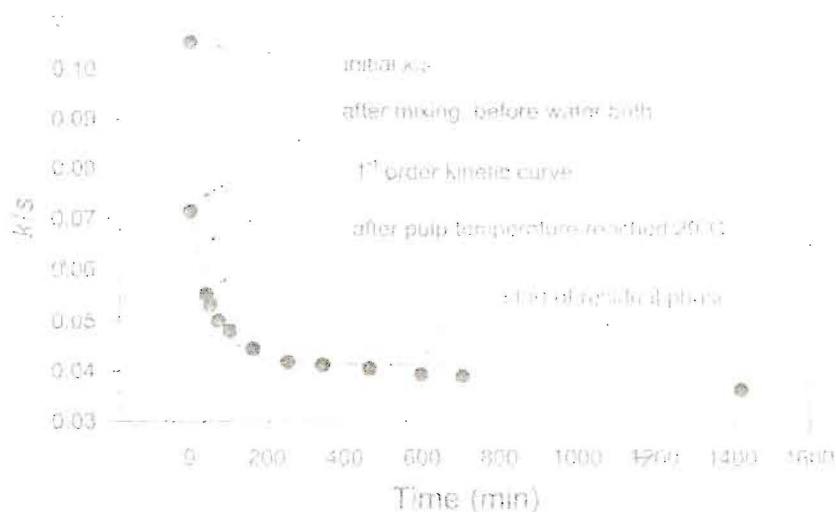
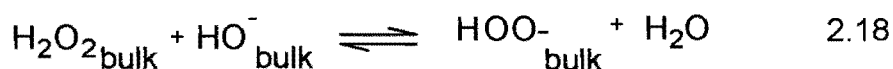


Figura 2.7: Cinética de k/s de una etapa de blanqueo de pulpa mecánica (SGW) de abeto (28).

En relación al mecanismo, pueden explicarse las reacciones de blanqueo a través de una reacción química clásica, donde los reactivos generan directamente productos, o a través de un modelo donde se prevé la existencia de tres procesos de equilibrio: la distribución de químicos entre el seno de la solución y el interior de la pared de la fibra, la disociación del peróxido de hidrógeno y la formación de una reacción intermedia (29):

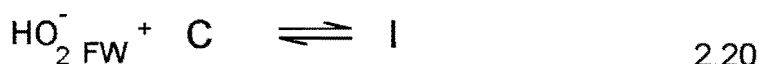
1) Disociación del H_2O_2 en el seno de la solución



2) Distribución entre el seno de la solución y la pared de la fibra



3) Reacción en la pared de la fibra



En otros trabajos, los valores altos de orden de reacción (4,5 – 5) se han interpretado como la representación de una serie reacciones complejas (consecutivas y en paralelo) entre diferentes cromóforos (fig. 2.8) (23, 30).

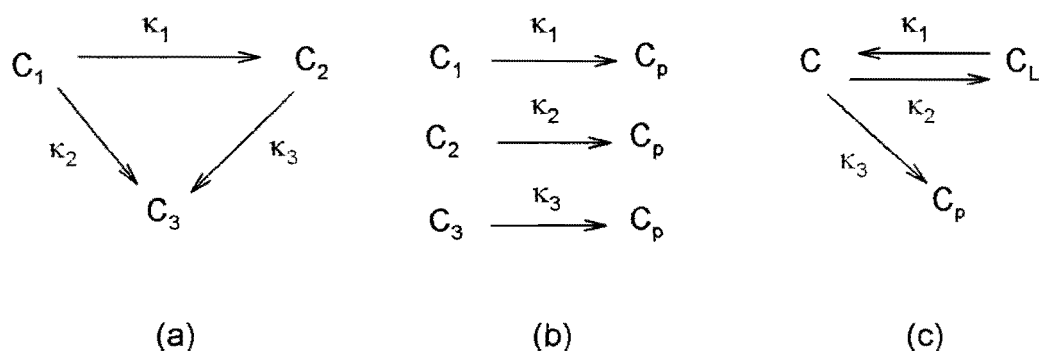


Figura 2.8: (a) Modelo de reacción consecutiva de dos cromóforos, (b) modelo cinético basado en procesos paralelos y (c) Modelo de equilibrio para el blanqueo con peróxido

Una vez conocido el mecanismo de reacción se pueden estimar los factores de frecuencia y de la energía de activación del coeficiente cinético.

La termodinámica del blanqueo estará limitada por la actividad de los cromóforos en la pared de la fibra, frente a los reactivos (31, 32).

El problema principal en el blanqueo de pulpas es determinar las condiciones óptimas que permitan obtener la máxima blancura con el menor consumo de H_2O_2 .

La obtención de una ecuación cinética permitirá predecir la velocidad de reacción de esta etapa de blanqueo y la energía necesaria para que se produzca esta reacción (energía de activación). Asimismo, se podrá determinar el tiempo mínimo que requiere el proceso para el máximo de blancura, y de ser posible, las reacciones involucradas.

CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materia Prima

Se trabajó con una pulpa química kraft, de fibra larga, obtenida de la etapa D₁ de la planta Alto Paraná S.A. (planta ubicada en Puerto Esperanza, Misiones, cuya secuencia de blanqueo ECF es DE_{op}D₁E_pD₂).

La muestra de pulpa, con un pH \cong 4,9 se lavó a una consistencia del 3%, se centrifugó y se almacenó en heladera a 4 °C.

Las características iniciales de la pulpa fueron: blancura, 85,2 %ISO, color, L* = 96,60, a* = -0,765, b* = 5,1, viscosidad, 15,9 cp.

3.2 Reactivos de blanqueo

Para el blanqueo se utilizaron como reactivos:

Hidróxido de sodio p.a. (NaOH): solución de 40g/l

Peróxido de Hidrógeno p.a. (H₂O₂): solución de 13g/l

Quelantes: DTPA y DTPMPA (Desquest 9505)

Agua desmineralizada para ajustar la consistencia.

3.3 Procedimiento experimental en el blanqueo con peróxido de hidrógeno.

La pulpa almacenada (proveniente de la etapa D₁), con una consistencia aproximada del 30%, se desintegró en una batidora de mesa durante 15 – 20 minutos, y luego se tomaron valores de porcentaje de sequedad de la misma.

Se utilizaron 50 g de pulpa seca para realizar cada punto de blanqueo del primer diseño, y 40 g de pulpa seca en el diseño central compuesto.

El blanqueo se realizó en bolsas plásticas. Los reactivos fueron añadidos de la siguiente forma:

- La cantidad de agua a utilizar para el ajuste de consistencia, se dividió en dos.

- La primer parte de agua se utilizó para desintegrar la pulpa mediante una batidora de mano.
- Luego se agregó la cantidad de quelante e hidróxido de sodio, de acuerdo a la experiencia a desarrollar y se volvió a homogeneizar.
- Finalmente, con la segunda parte de agua desmineralizada se agregó el peróxido de hidrógeno, homogeneizando nuevamente.

Una vez agregados todos los reactivos se selló herméticamente cada bolsa, cuidando que no quede aire dentro de la misma. De esa forma se logró una buena interacción entre licor – pulpa. Se trató de distribuir uniformemente la mezcla dentro de la bolsa.

Se llevó a microondas para elevar la temperatura rápidamente. Esta operación duró menos de 2 minutos, dependiendo de la temperatura de trabajo. Las bolsas se introdujeron en un baño termostatzado, agitado mecánicamente, a la temperatura de trabajo.

Cuando se cumplió el tiempo de reacción (0, 5, 10, 45, 90, 180, 240 minutos), las bolsas se extrajeron inmediatamente y se filtró el licor de blanqueo de la mezcla mediante una bomba de vacío.

Para el lavado, la pulpa se llevó a una consistencia del 1%, y se neutralizó luego con metabisulfito de sodio hasta un pH de 5,8 – 5,9. Se realizaron hojitas para blanco de acuerdo a la norma ISO 3688 (1977) y Tappi T220, y hojas para medir la opacidad según la norma ISO 2471 (1977) para determinar los coeficientes de Kubelka-Munk, parámetros de color (L^* , a^* , b^*), tono y coeficientes de absorción a 457 nm. Para las medidas de propiedades ópticas se utilizó un Espectrofotómetro Color-Touch.

También se midió la viscosidad (Norma Tappi T230 om-99).

Sobre los licores residuales se determinó la concentración de peróxido de hidrógeno residual (mediante titulación iodométrica), y pH final.

3.3.1 Determinación del factor de reflectancia difusa azul (Norma ISO 3688-1977)

La geometría comúnmente utilizada para la medida del blanco, en la industria de la pulpa y el papel, es la iluminación difusa y 0°C de visión

(descrita por la norma ISO 2469). La principal ventaja de esta geometría es que promedia las irregularidades de la muestra y por lo tanto es una excelente medida para la pulpa. Esta geometría también promedia los efectos de direccionalidad de la hoja, es decir, se obtiene un mismo número midiendo al papel en dirección máquina o en dirección transversal. La desventaja de esta geometría es que el brillo especular no puede ser eliminado de la medida.

Se preparan dos hojas de gramaje 200 g/m^2 (esto corresponde a unos 2 g de muestra por hoja) en una formadora de hoja estándar Tappi. Estas hojas son prensadas una sola vez durante 2 minutos a 345 kPa, colocadas en aros de secado y luego llevadas a ambiente climatizado ($23 \text{ }^\circ\text{C}$ y 50 % de humedad relativa).

3.3.2 Determinación de la opacidad – Método de reflectancia difusa (Norma ISO 2471-1977)

Este método se basa en medir la reflectancia de una hoja de pulpa sobre un cuerpo oscuro versus la misma hoja sobre un block de hojas de blanco similar a la muestra.

Se preparan hojas de gramaje 60 g/cm^2 en la formadora de hojas estándar Tappi. Se someten a dos ciclos de prensado, el primero es de 5 minutos y el segundo de 2 minutos ambos a 345 kPa. Las hojas de pulpa se colocan en aros de secado y son llevadas a ambiente climatizado.

3.3.3 Método para medir viscosidad (Norma T230 om-99)

La viscosidad de una solución indica el grado de polimerización promedio de la celulosa, su determinación es una indicación relativa de la degradación (disminución en el peso molecular de la celulosa como consecuencia del blanqueo y/o pulpado). Este método describe el procedimiento que debe seguirse para determinar la viscosidad de soluciones de celulosa al 0,5 % usando como solvente cuprietilendiamina 0,5 M y un viscosímetro capilar. Las muestras en solución son agitadas durante 15 minutos hasta que las fibras queden completamente disueltas, sobre cada muestra se realizan 5 repeticiones. Las medidas se realizan a $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Diseño experimental

3.4.1 Diseño de Tamizado. Diseño Factorial Fraccionado

A fin de determinar la significación de las variables del proceso de blanqueo, se realizó, en primer lugar, un diseño experimental de tamizado (screening) con las cuatro variables independientes.

Las variables independientes, con sus intervalos de estudio, son:

- pH: 10,5 – 11,5
- Temperatura (°C): 72 - 90
- Concentración inicial de H₂O₂ (%sps): 0,2 – 0,4
- Quelante (0,025 % sps, base ácido activo (baa)): DTPMPA – DTPA

Se tomaron estas cantidades de quelante en base a trabajos anteriores desarrollados por el PROCyP (33).

El tamizado se realizó mediante un diseño factorial fraccionado 2⁴⁻¹, con una resolución IV, reduciéndose, de esta manera, el número de experiencias de 16 a 8. Las combinaciones de tratamientos realizadas fueron:

Tabla 3.1: Experiencias del diseño de tamizado

Nº	pH	T (°C)	H ₂ O ₂ inicial (%sps)	Quelante
1	10,5	72	0,2	DTPMPA
2	11,5	72	0,2	DTPA
3	10,5	90	0,2	DTPA
4	11,5	90	0,2	DTPMPA
5	10,5	72	0,4	DTPA
6	11,5	72	0,4	DTPMPA
7	10,5	90	0,4	DTPMPA
8	11,5	90	0,4	DTPA

El tiempo de blanqueo fue de 1 hora. Se introdujeron simultáneamente en el baño termostatzado, aquellas experiencias que se encontraban a la misma temperatura.

Para el diseño definitivo se eliminó la variable no significativa.

3.4.2 Diseño Central Compuesto

A partir de los resultados del tamizado se realizó un Diseño Central Compuesto con las variables significativas, tomando como variables independientes dos factores, temperatura y concentración de peróxido de hidrógeno. Se realizaron tres repeticiones del punto central. El número de experiencias resultó en 11 combinaciones de tratamientos (tabla 3.2). Este diseño nos permitió conocer las variaciones curvilíneas, en los casos en que aparecieron.

Tabla 3.2: Experiencias a realizarse en el Diseño Central Compuesto

Orden de la experiencia	T (°C)	H ₂ O ₂ inicial (%sps)
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

Las variables independientes y sus intervalos fueron:

- Temperatura (°C): 72 - 90
- Concentración inicial de H₂O₂ (%sps): 0,15 – 0,35

Se trabajó con una concentración de quelante 0,025%sps baa de DTPMPA, utilizado para secuestrar aquellos iones que puedan llegar a catalizar la

descomposición del peróxido de hidrógeno. Se mantuvo una relación fija de 3 (%sps NaOH)/(%sps H₂O₂), para trabajar a un pH inicial de 11,5.

3.4.3 Estudio cinético

Para seguir la cinética de la reacción de blanqueo, sobre cada experiencia, se fijaron diferentes tiempos de reacción (5, 10, 20, 45, 90, 180, 240 minutos).

Se hallan velocidades de eliminación o transformación de cromóforos y de descomposición de peróxido de hidrógeno, teniendo en cuenta la ecuación

$$v_0 = \frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_0 - C_1}{t_0 - t_1} \quad (3.1)$$

donde C es la concentración de cromóforos o de H₂O₂, a dos tiempos diferentes, t_0 y t_1 , para un número de experiencias n tendríamos

$$v_{0\dots n-1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_{0\dots n-1} - C_{1\dots n}}{t_{0\dots n-1} - t_{1\dots n}} \quad (3.2)$$

3.4.4 Estabilidad de la blancura

Las hojitas preparadas anteriormente para medir blancura se almacenaron durante 9 meses en la oscuridad (34). Al término de este período se realizaron medidas de blancura y parámetros de color sobre las muestras.

A continuación las hojas fueron sometidas al calor en una estufa a 105°C (35) durante 1 hora y se realizaron medidas de propiedades ópticas, para determinar el revenido de las pulpas con envejecimiento artificial por temperatura.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Diseño de Tamizado ó Screening

Los resultados obtenidos en cada una de las experiencias, que surgen del diseño factorial fraccionado 2^{4-1} de cuatro variables (pH, temperatura, concentración inicial de H_2O_2 y tipo de quelante), para un tiempo de blanqueo de 1 hora, se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Resultados de los ensayos del tamizado

Exp. N°	Blancura (%ISO)	Visc. (cp)	H ₂ O ₂ Residual (%sps)	pH final	L*	a*	b*	k/s	H ₂ O ₂ Consum. (%)**	IW	tono
1	85,96	15,76	0,162	10,06	96,51	-0,67	4,33	0,0115	19,00	71,81	-0,49
2	87,81	15,00	0,117	11,49	96,85	-0,71	3,5	0,0085	41,50	76,41	-0,13
3	87,02	15,47	0,135	9,38	96,74	-0,69	3,93	0,0097	32,68	74,25	-0,32
4	88,2	15,00	0,07	11,42	96,92	-0,63	3,31	0,0079	64,90	77,45	-0,19
5	87,82	14,95	0,27	10,42	96,99	-0,68	3,75	0,0084	32,50	75,69	-0,27
6	88,49	14,32	0,234	11,83	97,04	-0,65	3,3	0,0075	41,50	77,80	-0,17
7	88,84	14,56	0,19	10,87	96,9	-0,63	2,81	0,0070	52,70	79,68	-0,01
8	89,62	14,41	0,11	11,74	97,15	-0,63	2,64	0,0060	72,51	81,04	0,055

** en base a la concentración de H_2O_2 inicial

Los resultados se procesaron estadísticamente mediante el programa STATGRAPHICS, determinando la significancia de cada una de las variables de proceso sobre las variables medidas.

4.1.1 Blancura

El análisis de varianza para la blancura indica que existen diferencias significativas, al 95 % de nivel de confianza, con respecto a la carga inicial de peróxido de hidrógeno, pH y Temperatura, en ese orden (Figura 4.1).

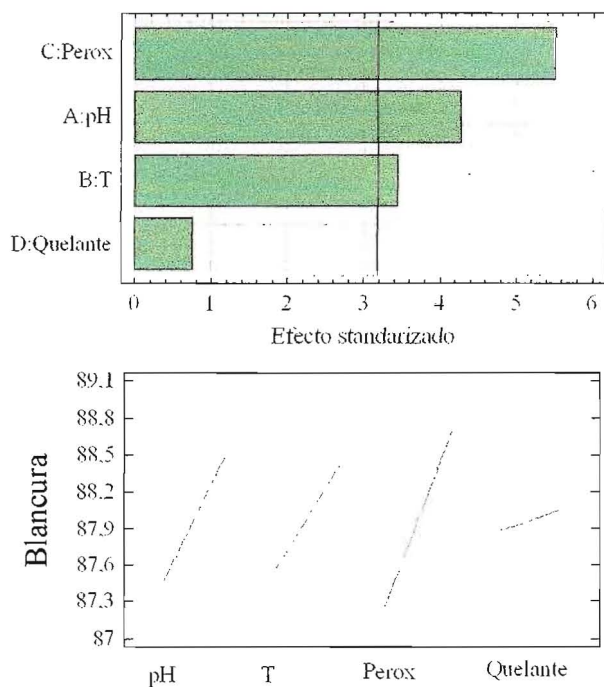


Figura 4.1: Efecto de las variables sobre la blancura de la pulpa

La máxima blancura se obtuvo para la experiencia a 90 °C, pH = 11,5 y concentración de quelante 0,4 % sps y, en este caso, con DTPA (Figura 4.2). Sin embargo este resultado no es relevante ya que no se pueden comparar estos datos entre sí pues, al ser un diseño fraccionado, falta en todos los casos la otra experiencia con el límite opuesto de la variable. Es decir, en el caso del máximo blanco hallado no se realizó la experiencia a la misma temperatura, pH y concentración de quelante, trabajando con DTPMPA.

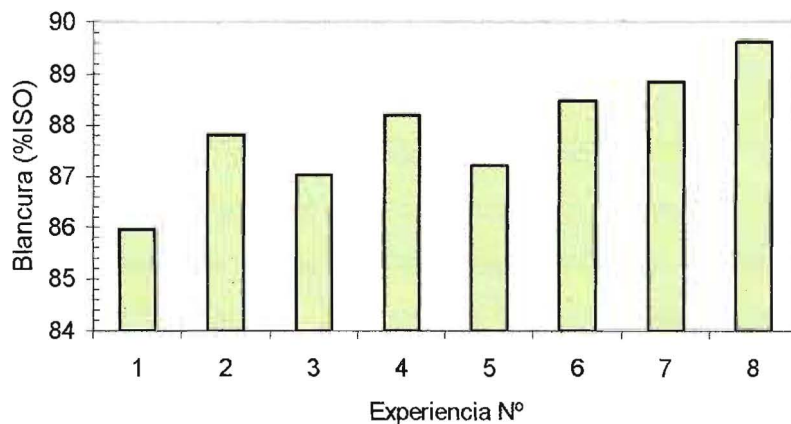


Figura 4.2: Blancuras obtenidas en el diseño factorial

La experiencia 8, donde se obtuvo el máximo valor de blancura, también fue la experiencia en que se consumió más peróxido (Figura 4.3)

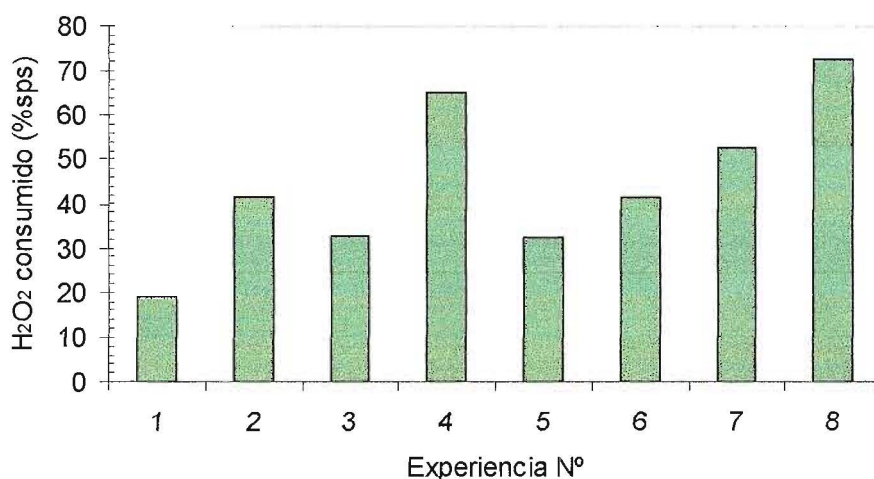


Figura 4.3: Consumo de H₂O₂ producido en las experiencias del diseño factorial

En las condiciones altas de pH y temperatura (pH = 11,5 y T = 90 °C) se produjo un mayor consumo de peróxido. Sin embargo, esto no siempre refleja una mayor blancura, como sucedió en la experiencia 4, con muy bajo peróxido residual (en este punto, aparentemente la concentración de peróxido no fue suficiente). Se observa que en las experiencias 6 y 7 se obtuvieron buenos valores de blancura, con un consumo de aproximadamente el 50 % del peróxido. Estas se realizaron combinando pH altos (11,5) y baja temperatura (72 °C), o pH bajos (10,5) y alta temperatura (90 °C), con valores altos de concentración peróxido (0,4 % sps) y utilizando DTPMPA como agente quelante.

4.1.2 Relación k/s

Para la relación entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión de la luz, k/s, al igual que la blancura, nuevamente la significancia sigue el orden: carga inicial de peróxido de hidrógeno, pH y Temperatura (Figura 4.4). Esto se debe a que ambas variables están relacionadas a través de la ecuación de Kubelka-Munk.

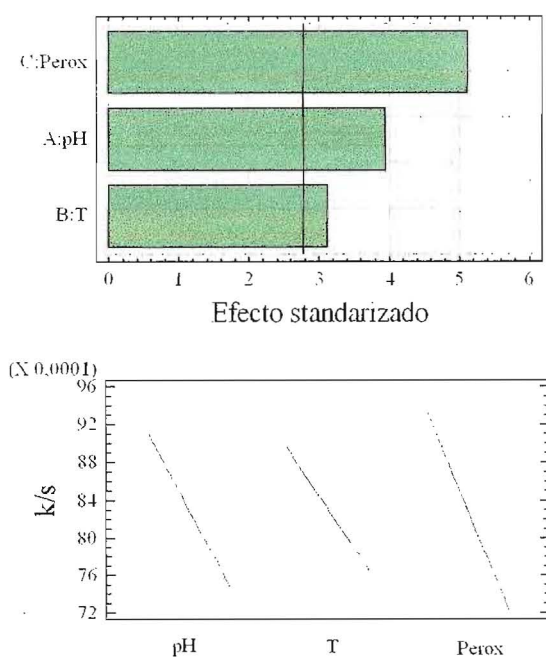


Figura 4.4: Efecto de las variables sobre el k/s de la pulpa

4.1.3 Viscosidad

La viscosidad depende de carga inicial de peróxido de hidrógeno y del pH. El intervalo de temperatura estudiado no tiene efecto significativo sobre la viscosidad (Figura 4.5).

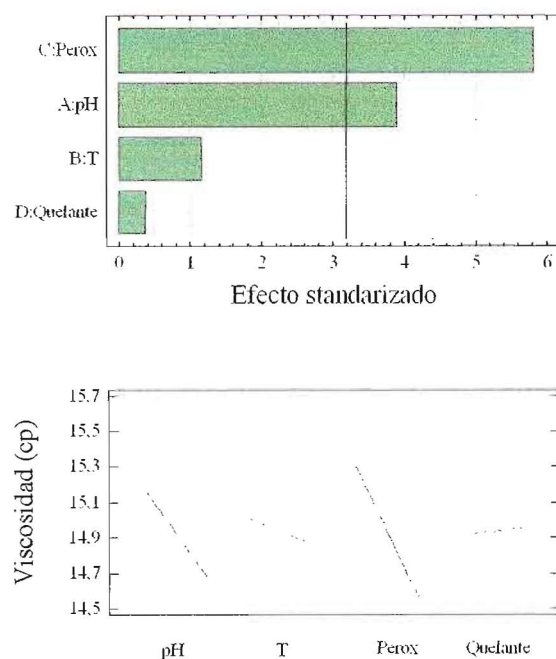


Figura 4.5: Efecto de las variables sobre la viscosidad de la pulpa

Se observa en la Figura 4.6, que las mayores caídas de viscosidad se dan en las experiencias 5 a 8, donde se trabajaron a la máxima concentración inicial de peróxido (0,4 % sps), a diferencia de las primeras cuatro experiencias, que se realizaron a 0,2 % sps de H_2O_2 . También puede advertirse que en cada uno de estos dos grupos, las experiencias 2, 4, 6 y 8 presentaron la mayor disminución de viscosidad, siendo aquellas realizadas con alto pH (11,5).

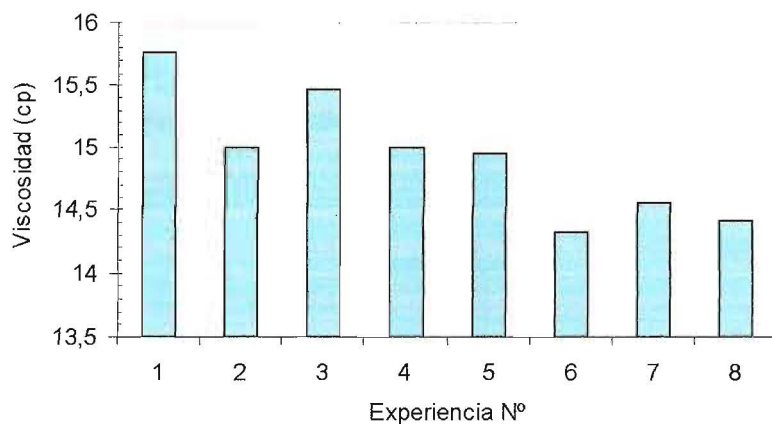


Figura 4.6: Viscosidad de las experiencias del diseño factorial

4.1.4 IW y parámetros de color L^* , a^* y b^*

En el valor de IW y el parámetro de color b^* , son significativos la carga de peróxido, pH y temperatura.

Mientras que en el parámetro de color L^* , son significativos la carga de peróxido y el pH, en a^* lo son la temperatura y el quelante.

En la tabla 4.2, se resumen los resultados de los análisis de varianza.

En general podemos decir que el tipo de quelante utilizado es indiferente para las variables medidas, salvo en el parámetro de color a^* .

Los valores de L^* siguen la misma tendencia que los valores de blancura, podría decirse que a mayores blancos, mayor luminosidad, salvo en las experiencias 5 y 7, en que sucede lo contrario (Figura 4.7).

Los valores de a^* indican que las pulpas tienen una leve inclinación a tonalidades verdes (Figura 4.8).

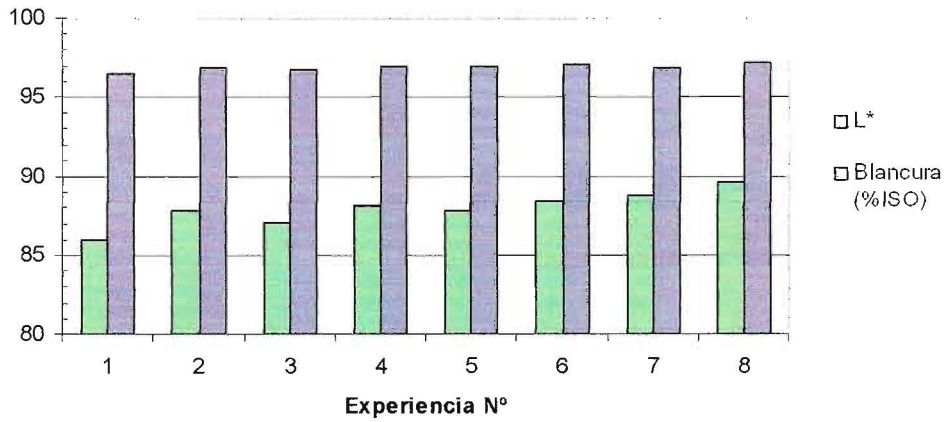


Figura 4.7: Valores de L* para las experiencias del diseño factorial

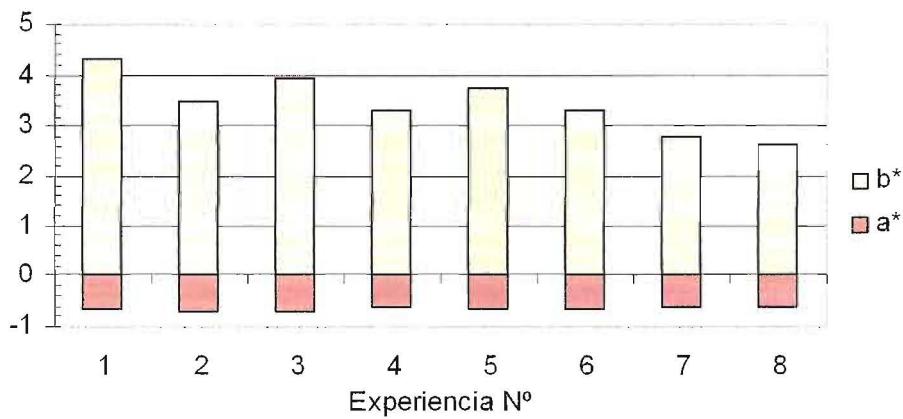


Figura 4.8: Valores de a*y b* para las experiencias del diseño factorial

Las pulpas que dieron mayores blancuras tienen los valores mínimos en el parámetro b, es decir, a mayores valores de blancuras la pulpa tiende a ser menos amarilla.

Tabla 4.2: Resumen de resultados y variables significativas para el tamiz.

		VARIABLES DEPENDIENTES										
		Blancura	pH final	L	a*	b*	k/s	IW	tono	Visc. (cp)	H ₂ O ₂ Residual (%sps)	H ₂ O ₂ Consum %
VARIABLES INDEPENDIENTES	pH	s (p=0.0106)	s (p=0.0283)	s (p=0.0283)	ns (p>0.05)	s (p=0.0415)	s (p=0.0169)	s (p=0.0215)	ns (p>0.05)	s (p=0.009)	s (p=0.0371)	s (p=0.0189)
	T	s (p=0.0219)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	s (p=0.0406)	s (p=0.0351)	s (p=0.0356)	s (p=0.0253)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	s (p=0.0194)	s (p=0.0153)
	H ₂ O ₂	s (p=0.0043)	s (0.0109)	s (p=0.0109)	ns (p>0.05)	s (p=0.0213)	s (p=0.0069)	s (p=0.0097)	ns (p>0.05)	s (p=0.0016)	s (p=0.0121)	ns (p>0.05)
	Quelante	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	s (p=0.0406)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)

s: significativo

ns: no significativo

4.2 Diseño Central Compuesto

Para la segunda parte del trabajo se eliminó como variable de diseño el tipo de quelante, por no ser significativa sobre la mayoría de las variables. Se decidió trabajar con el nivel de pH más elevado (11,5), ya que se logra un mayor blanqueo, además de fijar una relación de 3 (%sps NaOH)/(%sps H₂O₂), acorde a los procesos de blanqueo. En la tabla 4.3 se presentan algunos resultados del diseño central compuesto.

Con respecto a la blancura, el análisis de varianza indica que sólo la carga de peróxido de hidrógeno inicial es significativa ($p < 0,05$) durante todo el tiempo de reacción.

La temperatura ($p = 0,0034$) y el cuadrado de la carga de peróxido de hidrógeno ($p = 0,0181$) tuvieron una influencia significativa solamente a los 45 minutos de reacción.

En el diseño factorial fraccionado, la temperatura fue significativa sobre la blancura, para una hora de reacción, sin embargo en el diseño central compuesto la temperatura fue significativa sólo a los 45 minutos, valor cercano en cuanto a tiempo al anterior diseño. La falta de influencia significativa de la temperatura sobre los otros tiempos de blanqueo puede deberse a los límites de la variable, en el diseño de tamizado se utilizan dos puntos, mientras que en el DCC además de los puntos anteriores tenemos tres repeticiones del punto central, y dos puntos extremos que surgen de la rotación. Otra causa podría ser el error experimental, en el diseño de tamizado se trabaja con error total a diferencia del DCC que trabaja con error puro, lo que implica un ajuste más fino.

Las ecuaciones 4.1 y 4.2 muestran la blancura en función de las variables significativas, a 45 y 240 minutos de blanqueo respectivamente.

$$\text{Blancura}_{45 \text{ min}}(\% \text{ISO}) = 85,12 + 0,037 * T - 8,124 * \text{H}_2\text{O}_2 + 27,482 * (\text{H}_2\text{O}_2)^2 \quad (4.1)$$

$$\text{Blancura}_{240 \text{ min}}(\% \text{ISO}) = 87,50 + 5,5307 * \text{H}_2\text{O}_2 \quad (4.2)$$

Las figuras 4.9 y 4.10 presentan la variación de blancura en función de las variables en estudio.

Tabla 4.3: Efecto de la temperatura y carga peróxido de hidrógeno inicial en la blancura

Nº	Tiempo (min)	H ₂ O ₂ res (%sps)	Blancura (% ISO)	k/s	Nº	Tiempo (min)	H ₂ O ₂ res (%sps)	Blancura (% ISO)	k/s
1	5	0,207	86,47	0,010594	6	5	0,197	85,85	0,011670
	10	0,188	86,36	0,010772		10	0,193	86,88	0,009915
	20	0,173	87,37	0,009129		20	0,169	87,64	0,008716
	45	0,141	87,56	0,008837		45	0,118	88,18	0,007929
	90	0,099	88,15	0,007965		90	0,077	88,71	0,007191
	180	0,049	88,91	0,006923		180	0,028	89,02	0,006778
	240	0,032	89,05	0,006732		240	0,077	88,77	0,007103
2	5	0,294	86,87	0,009931	7	5	0,116	86,36	0,010772
	10	0,271	87,55	0,008852		10	0,104	86,41	0,010687
	20	0,237	87,75	0,008551		20	0,092	87,13	0,009513
	45	0,161	89,12	0,006641		45	0,077	87,94	0,008277
	90	0,092	89,41	0,006278		90	0,051	88,07	0,008080
	180	0,023	89,90	0,005674		180	0,024	88,59	0,007355
	240	0,005	89,83	0,005757		240	0,014	88,86	0,006983
3	5	0,190	86,81	0,010021	8	5	0,214	86,08	0,011264
	10	0,168	87,11	0,009545		10	0,212	86,54	0,010476
	20	0,138	87,31	0,009222		20	0,205	86,99	0,009729
	45	0,078	88,19	0,007915		45	0,158	87,34	0,009183
	90	0,035	88,52	0,007451		90	0,144	88,26	0,007808
	180	0,003	88,35	0,007688		180	0,095	88,70	0,007205
	240	0,003	88,36	0,007674		240	0,084	88,74	0,007151
4	5	0,125	85,82	0,011724	9	5	0,285	86,82	0,010004
	10	0,122	86,36	0,010772		10	0,283	87,33	0,009199
	20	0,116	86,55	0,010451		20	0,260	87,61	0,008769
	45	0,103	87,04	0,009657		45	0,215	88,39	0,007632
	90	0,084	86,80	0,010037		90	0,155	88,64	0,007286
	180	0,060	87,90	0,008336		180	0,093	89,34	0,006366
	240	0,056	88,16	0,007951		240	0,055	89,71	0,005908
5	5	0,264	87,33	0,009191	10	5	0,098	86,37	0,010755
	10	0,226	87,93	0,008284		10	0,092	86,83	0,009996
	20	0,176	88,32	0,007723		20	0,084	87,15	0,009481
	45	0,099	88,95	0,006864		45	0,072	87,62	0,008754
	90	0,028	89,14	0,006622		90	0,065	87,58	0,008807
	180	0,003	89,43	0,006253		180	0,052	88,07	0,008080
	240	0,002	89,30	0,006410		240	0,038	88,11	0,008030
					11	5	0,200	87,28	0,009277
						10	0,199	87,92	0,008299
						20	0,177	88,28	0,007787
						45	0,130	88,94	0,006883
						90	0,100	89,45	0,006221
						180	0,046	90,06	0,005485
						240	0,020	89,94	0,005626

Obs: Blanco inicial de la pasta 83,68 y un k/s de $1,59 \cdot 10^{-2}$

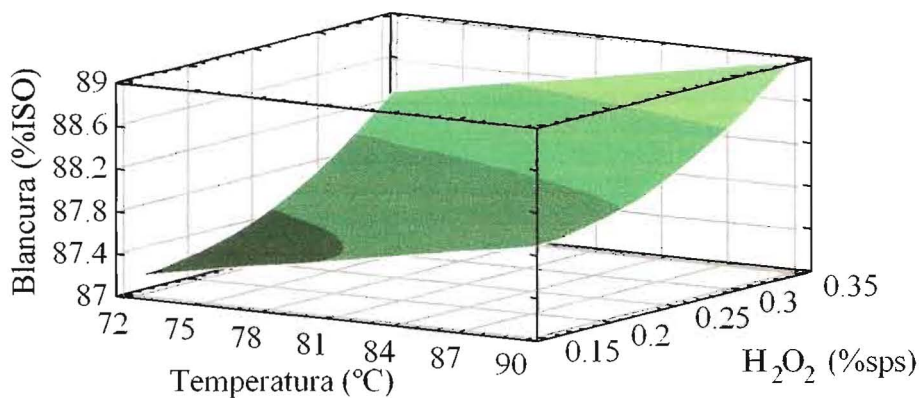


Figura 4.9: Blancura en función de la temperatura y carga inicial de peróxido de hidrógeno a 45 minutos de reacción

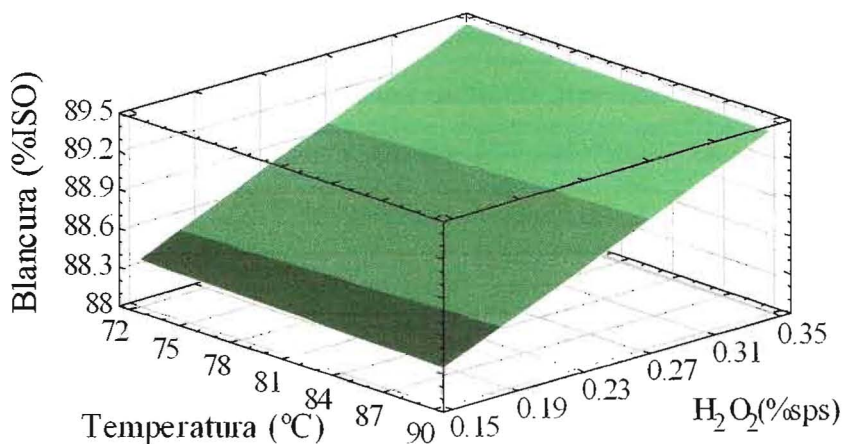


Figura 4.10: Blancura en función de la temperatura y carga inicial de peróxido de hidrógeno a 240 minutos de reacción

Los mayores valores de blancura se obtuvieron con 81 °C y 0,39 % sps de H_2O_2 inicial (exp. 2) y con 90 °C y 0,35 % sps de H_2O_2 inicial (exp. 5), para los primeros 45 minutos de reacción (tiempo utilizado usualmente en la industria para esta etapa). La figura 4.11 muestra un gráfico de las blancuras obtenidas a los diferentes tiempos estudiados.

En los primeros 45 minutos de blanqueo la ganancia en la blancura fue de 3,36 a 5,44 % ISO. A partir de los 45 minutos y hasta los 240 minutos de blanqueo los aumentos fueron solamente de 1,32 y 1,49 % ISO.

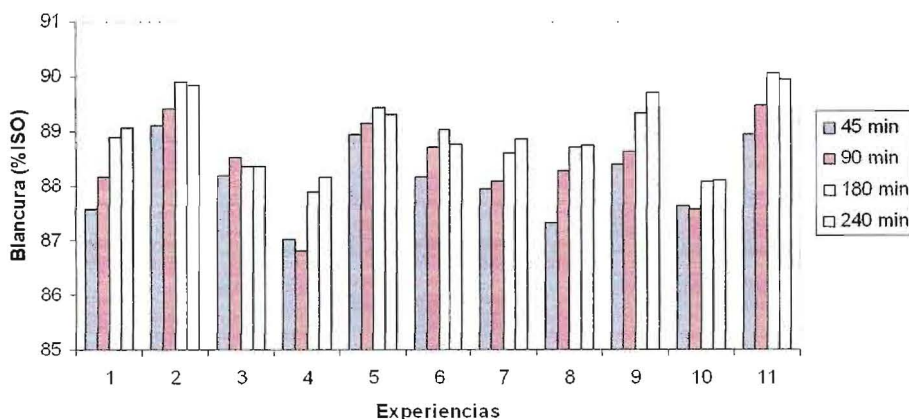


Figura 4.11: Comparación de blancuras entre experiencias en función del tiempo de reacción

En cuanto al consumo de H_2O_2 (%), en algunas condiciones (como $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ y $0,35\%$ sps H_2O_2), el 90 % de la carga inicial de peróxido se consumió a los 90 minutos (figura 4.12). Más allá de los 180 minutos de reacción, algunas experiencias culminan con escaso residual de peróxido, sobre todo aquellas que trabajan con altas temperaturas ($T = 93,7\text{ }^\circ\text{C}$, exp. 3) o con altas cargas iniciales de H_2O_2 ($T = 81\text{ }^\circ\text{C}$ y $0,39\%$ sps H_2O_2 , exp. 2 y $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ y $0,35\%$ sps H_2O_2 , exp. 5). Tanto la temperatura como la carga inicial de peróxido son significativas sobre el consumo a todos los tiempos de blanqueo ($p < 0,05$).

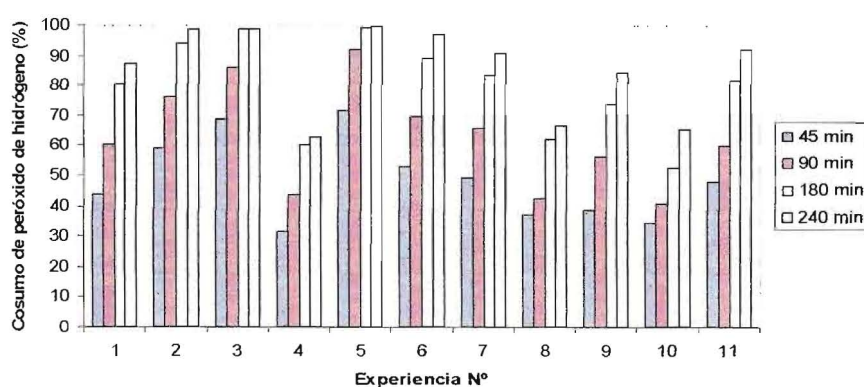


Figura 4.12: Consumo de H_2O_2 (%) a diferentes tiempos de reacción de blanqueo

En la tabla 4.4 se resumen los coeficientes de regresión para el consumo de peróxido. Sus valores absolutos van aumentando hasta los 90 minutos de

blanqueo y luego ese comportamiento cambia, el término independiente baja, al igual que los otros coeficientes, pero el mayor peso sigue en los términos multiplicados por los factores.

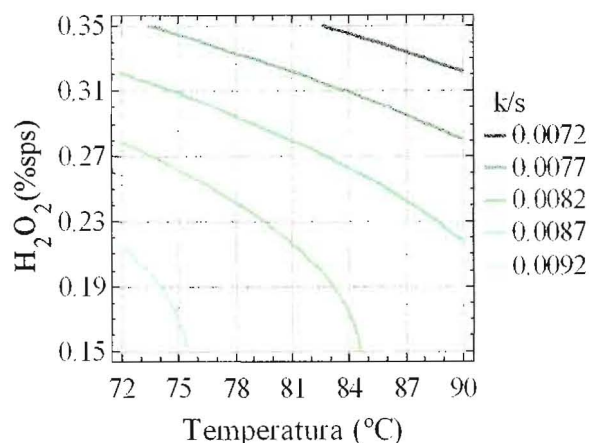
Tabla 4.4: Coeficientes de regresión para el consumo de H₂O₂ (%)

Consumo H ₂ O ₂ (%) = A + B*T + C*H ₂ O ₂			
Tiempo (min)	A	B	C
5	-16,2712	+0,3486	+30,1924
10	-45,4662	+0,7595	+32,1879
20	-67,9053	+1,0936	+46,0387
45	-79,0517	+1,3279	+80,1828
90	-99,6963	+1,6651	+111,175
180	-61,5958	+1,4045	+109,522
240	-39,2317	+1,2413	+97,4831

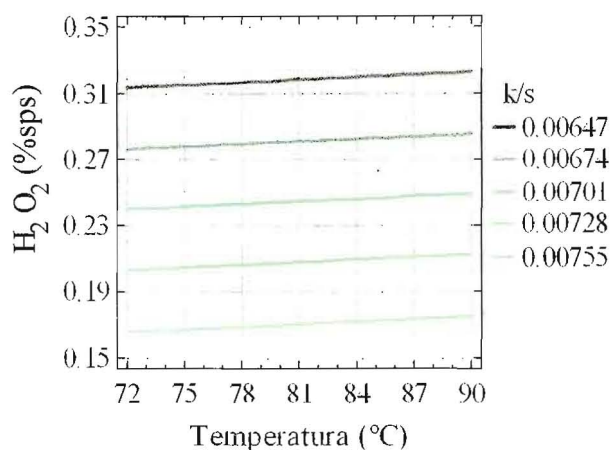
En cuanto a los valores de k/s obtenidos a través de la ecuación de Kubelka-Munk, se observa la misma tendencia que los valores de blancura, teniendo en cuenta que a un mayor grado de blancura se contrapone una disminución en la relación k/s (Figura 4.13 a y b). Los valores de peróxido de hidrógeno son significativos en todos los tiempos de reacción ($p < 0,05$), mientras que la temperatura sólo lo es a los 45 minutos ($p = 0,0041$), donde también aparece como significativa la carga de peróxido al cuadrado ($p = 0,027$).

$$k/s_{45 \text{ min}} = 0,0125 - 0,0000547*T + 0,0110025*H_2O_2 - 0,0380678*(H_2O_2)^2 \quad (4.3)$$

$$k/s_{240 \text{ min}} = 0,0085 - 0,007287*H_2O_2 \quad (4.4)$$



(a)



(b)

Figura 4.13: k/s en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y de la temperatura a los 45 minutos (a) y 240 minutos de blanqueo (b)

Las variables del proceso para el parámetro de color L^* no son significativas en los primeros 10 minutos. De los 20 a los 45 minutos la temperatura es significativa ($p = 0,0184$). La carga de peróxido de hidrógeno ($p = 0,0321$) es significativa desde los 45 hasta los 240 minutos de reacción ($p = 0,0091$).

$$L^*_{45 \text{ min}} = 96,0405 + 0,00918262 \cdot T + 0,868015 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \quad (4.5)$$

$$L^*_{240 \text{ min}} = 96,919 + 0,865426 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \quad (4.6)$$

Analizando el factor a^* , a los 20 minutos es significativa la interacción peróxido y temperatura, $p = 0,0479$ (ver figura 4.14) y a los 180 minutos el

cuadrado de la temperatura ($p = 0,032$), después ninguna de las variables independientes tiene influencia significativa sobre el valor de a^* .

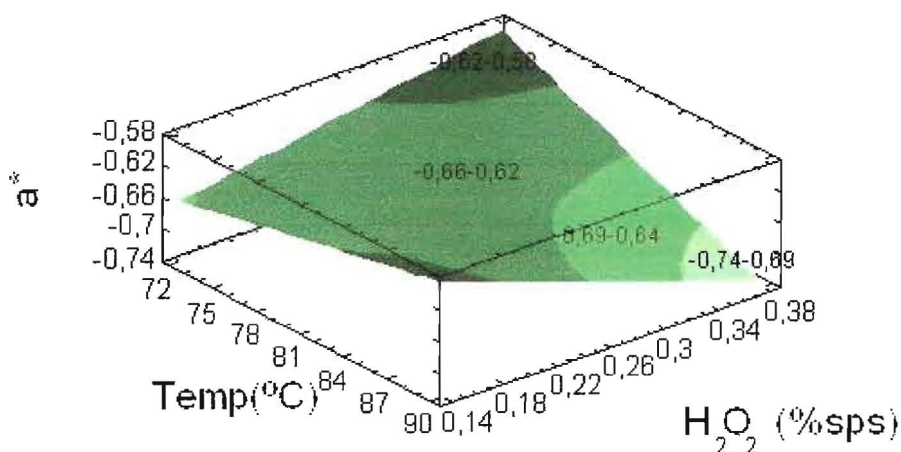


Figura 4.14: a^* en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 20 minutos de reacción

Para b^* , a partir de los 10 minutos el peróxido de hidrógeno es significativo en todos los tiempos y la temperatura es significativa a los 10, 45 y 90 minutos. Existe una interacción significativa a los 180 minutos ($p = 0,036$) y es significativo el cuadrado del peróxido a los 45 minutos ($p = 0,0056$) (figura 4.15).

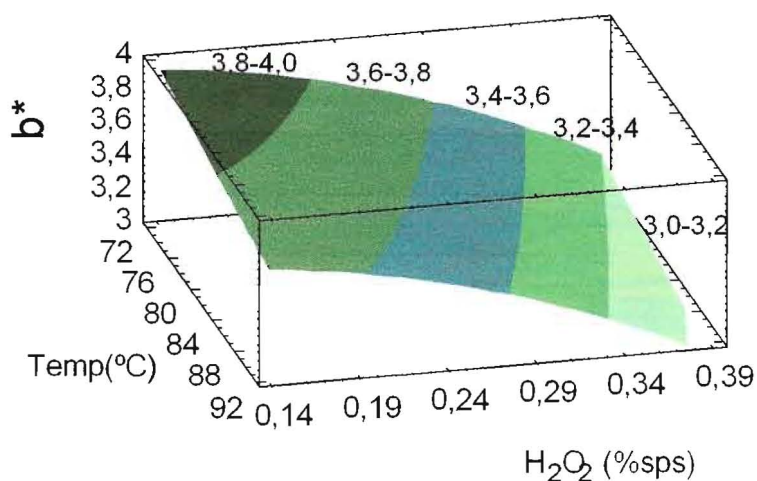


Figura 4.15: b^* en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 45 minutos de reacción

Para IW, las dos variables independientes son significativas a los 10, 20, 45 y 90 minutos (figuras 4.16 y 4.17), hallándose que a los 45 minutos el cuadrado de la concentración inicial de peróxido es significativo ($p = 0,0069$). Ni la temperatura ni la concentración de peróxido son significativas a los 5 y 180 minutos. A los 240 sólo el cuadrado de la temperatura es significativa ($p = 0,0426$).

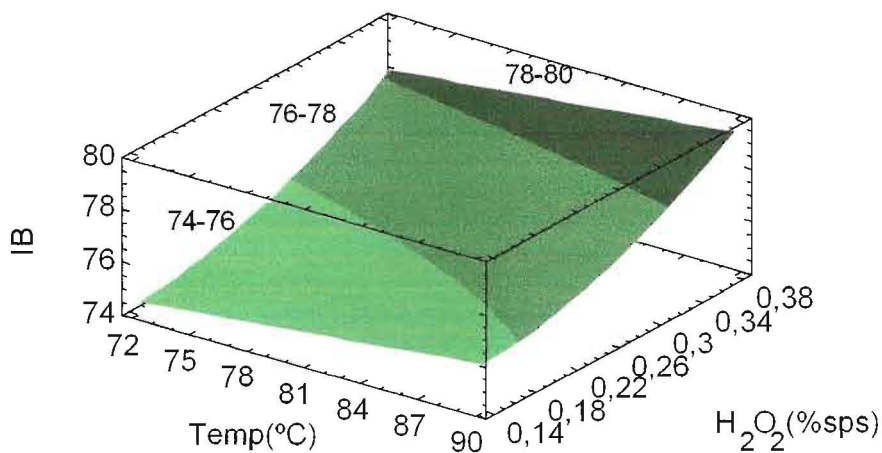


Figura 4.16: IW en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 45 minutos de reacción

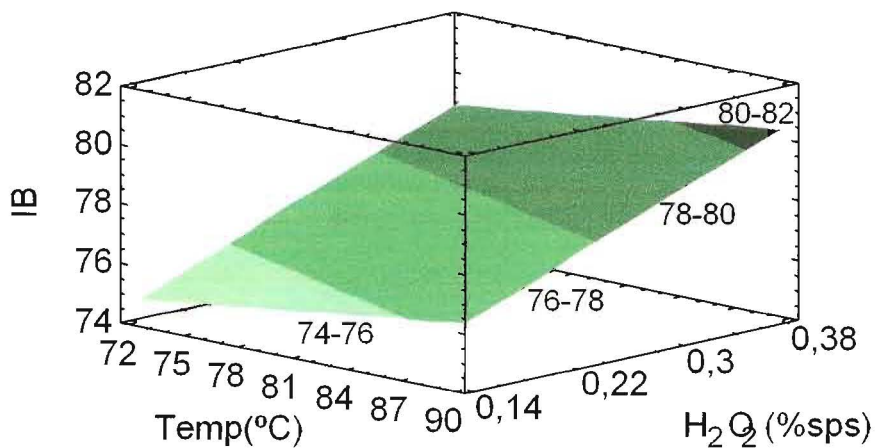


Figura 4.17: IW en función de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura a los 90 minutos de reacción

4.3 Estabilidad de la blancura

Se analizaron únicamente las pulpas blanqueadas a los 45 minutos.

Se utilizó la caída de blanco, en porcentaje, para el análisis estadístico.

Ni la carga de peróxido ni la temperatura son significativas ($p > 0,05$) sobre la reversión de las pulpas recién blanqueadas y las pulpas revenidas (9 meses + temperatura).

La interacción de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y la temperatura ($p = 0,0139$) es significativa sobre las pulpas recién blanqueadas y las pulpas revenidas. La ecuación con los valores de coeficiente de regresión para éste último análisis es:

$$\text{Pérdida de blancura (\%)} = 10,0353 - 0,1114 \cdot T - 39,1066 \cdot H_2O_2 + 0,5118 \cdot T \cdot H_2O_2 \quad (4.7)$$

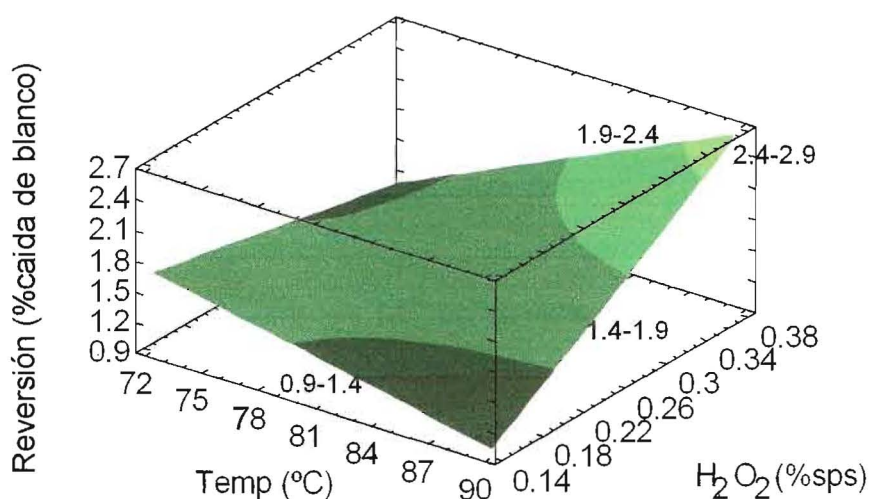


Figura 4.18: Reversión para 45 minutos en función del tiempo de almacenamiento

En la tabla 4.5 podemos ver que la reversión después de 9 meses de almacenamiento es mayor que la que se produce por envejecimiento acelerado.

Tabla 4.5: Pérdidas de blancura de las pulpas con diversos tipos de revenido

Exp Nº	Pérdida de blancura por reversión total (%)	Pérdida de blancura por almacenamiento (%)	Pérdida de blancura entre almacenamiento y temperatura (%)
1	2,29	1,32	0,97
2	3,04	2,02	1,02
3	1,79	1,42	0,37
4	2,77	1,69	1,08
5	3,64	2,60	1,04
6	3,13	1,80	1,33
7	2,26	1,06	1,20
8	2,32	1,00	1,32
9	2,65	1,38	1,27
10	2,77	1,56	1,21
11	2,94	1,68	1,25

La mayor pérdida de blancura por almacenamiento durante 9 meses se obtiene en la experiencia 5 (90 °C y 0,35 % sps de H₂O₂), cuya pulpa había tenido altos valores de blancura a los 45 minutos (88,95 % ISO). En cambio, las pulpas que presentaron menor pérdida de blancura en estas condiciones pertenecieron a la experiencia 8 (68,3 °C y 0,25 % sps de H₂O₂) y 7 (90 °C y 0,15 % sps de H₂O₂). La mayor pérdida por blancura entre el almacenamiento y el tratamiento por temperatura se observa en las experiencias 8 y 6, mientras que el mínimo valor de pérdida se observó en la experiencia 3, donde se blanqueó a una temperatura de 93,7 °C.

Para la reversión total de blancura la experiencia 5 arrojó el máximo valor, seguido de la experiencia 6 y 2, la menor reversión de blanco se obtuvo en la experiencia 3, donde la blancura inicial era de 88,19 % ISO.

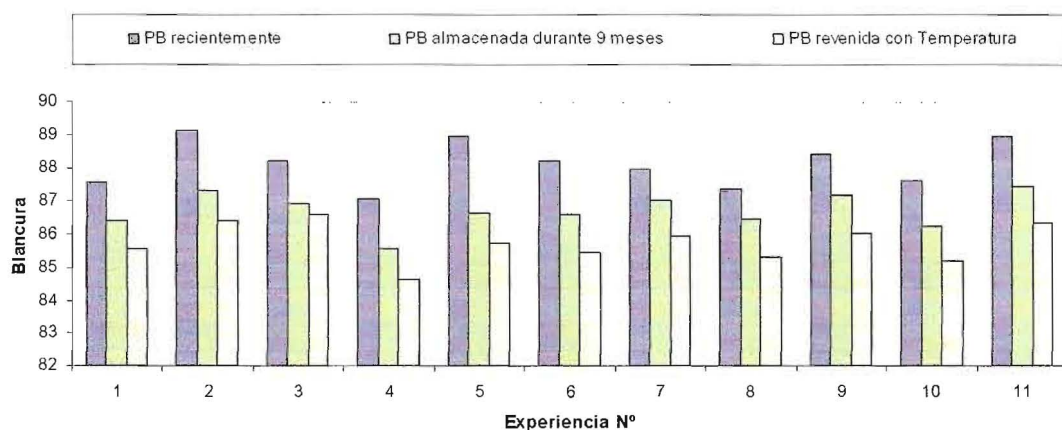


Figura 4.19: Reversión de la blancura para pulpas blanqueadas a un tiempo de reacción de 45 minutos

Al cabo de 9 meses de almacenamiento, la pulpa que tiene el mayor valor de blancura es la proveniente de la experiencia 2 (81 °C y 0,39 % sps de H_2O_2). Es decir, se mantiene como una de las pulpas con mejor blanco, aún después del reversión con temperatura, en este caso sólo sobrepasada por la pulpa de la experiencia 3 (93,7 °C y 0,25 % sps de H_2O_2), ver figura 4.19.

En el parámetro L^* se observa una caída en los valores con el almacenamiento. El tratamiento a temperaturas elevadas no aumenta considerablemente el valor de esta caída. Los valores de a^* presentaron un aumento hacia el verde para todas las reversiones, mientras que el parámetro b^* aumenta hacia el amarillo, en forma más definida, en la reversión total (ver tabla 4.6).

Tabla 4.6: Propiedades ópticas de la pulpa antes y después de la reversión

Exp Nº	Pulpas Blanqueadas recientemente			Pulpas con almacenamiento			Pulpas con reversión total		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	97.01	-0.61	3.54	95.87	-0.74	3.4	95.9	-0.8	4.03
2	97.29	-0.58	3.04	96.24	-0.85	3.28	96.2	-0.9	3.86
3	97.13	-0.66	3.38	96.05	-0.72	3.12	96	-0.9	3.64
4	96.88	-0.62	3.86	95.9	-0.74	3.9	95.8	-0.8	4.63
5	97.28	-0.68	3.06	96.09	-0.86	3.47	96	-0.9	3.94
6	97.14	-0.64	3.4	96.09	-0.8	3.49	96	-0.9	4.18
7	97.15	-0.56	3.54	96.12	-0.75	3.32	96	-0.8	3.9
8	97.04	-0.68	3.75	96.16	-0.8	3.65	96.1	-0.8	4.33
9	97.14	-0.56	3.09	96.14	-0.78	3.29	96	-0.8	3.89
10	97.08	-0.58	3.62	96.13	-0.76	3.94	96.1	-0.8	4.57
11	97.31	-0.56	2.9	96.21	-0.78	3.28	96	-0.9	3.83

4.4 Cinética y Termodinámica del Peróxido de Hidrógeno en las condiciones de blanqueo

El efecto del incremento de la temperatura sobre la velocidad de blanqueo puede deberse a que se desplaza hacia la derecha la reacción, aumentando la concentración de anión peroxidrilo, que es la especie oxidante (36).

En la figura 4.20 se observa que en las experiencias que partieron con la misma concentración de peróxido de hidrógeno, la descomposición del peróxido se incrementa con la temperatura, siendo mayor a 93,7 °C. Siguiendo la evolución de la blancura, para la experiencia a 93,7 °C, se puede notar que a partir de los 45 minutos de reacción, la velocidad de blanqueo disminuye en comparación con las experiencias realizadas a otras temperaturas y por lo tanto no siempre la caída de concentración de peróxido indica un mayor blanqueo. Esto puede deberse a que a partir de este punto, la cantidad de peróxido residual es insuficiente para producir

reacciones de blanqueo o que ésta es más lenta que la reacción espontánea de descomposición de peróxido. Se descarta que se produzcan reacciones de oscurecimiento de la pulpa (27).

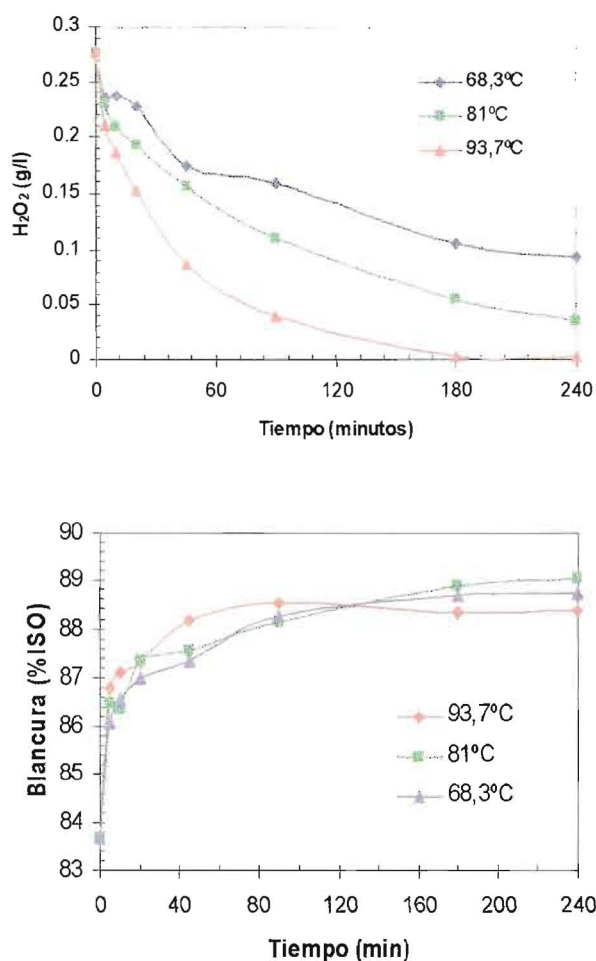


Figura 4.20: Cinética de descomposición del H_2O_2 y valores de blancura a diferentes temperaturas a 0,277g/l de concentración inicial

Con pocas excepciones, el incremento en la carga de peróxido de hidrógeno produce un aumento de su consumo y también de la blancura de la pulpa (36). Esto se verifica en las gráficas de la Figura 4.21. También puede observarse que el aumento de blancura, a partir de los 45 minutos y hasta finalizar las 4 horas del tiempo de reacción, no logra superar un 1 % ISO. Una vez más se evidencia la importancia de la reacción de descomposición después de los 45 minutos.

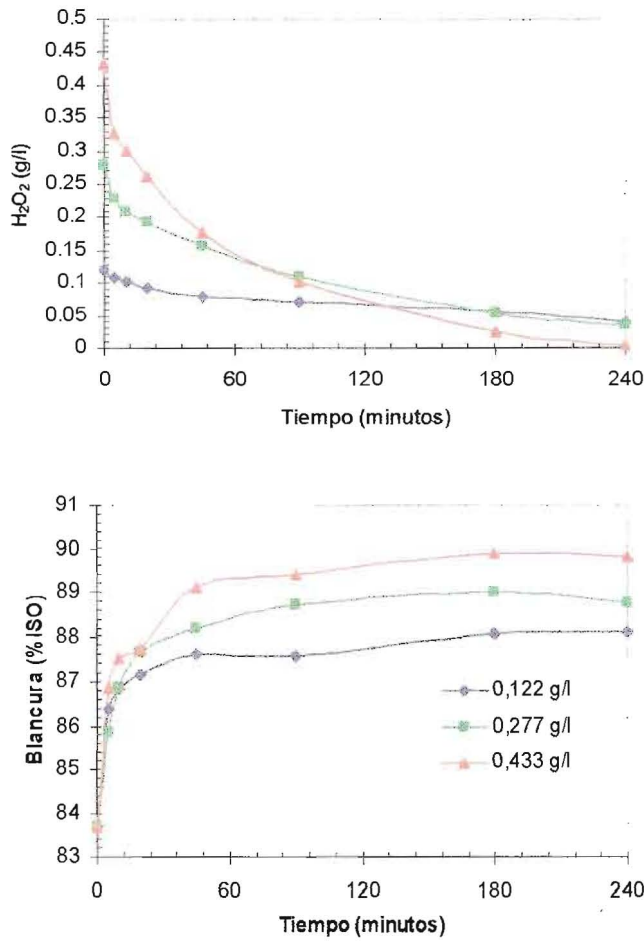


Figura 4.21: Cinética de descomposición del H₂O₂ a T=81°C y valores de blancura a diferentes concentraciones iniciales de peróxido

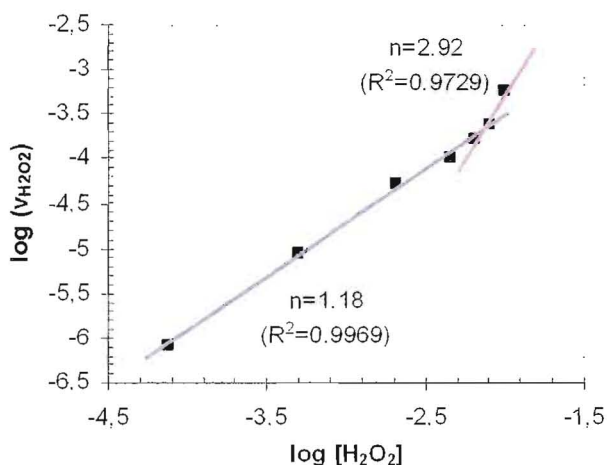
Para hallar el orden de la reacción de descomposición, aplicando el método diferencial para la interpretación de los datos obtenidos, y teniendo en cuenta que:

$$v_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \kappa_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]^n \quad (4.8)$$

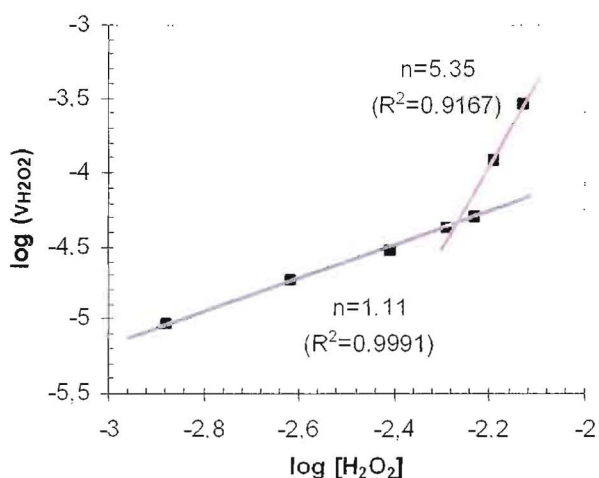
graficando:

$$\log(v_{\text{H}_2\text{O}_2}) = \log \kappa_{\text{H}_2\text{O}_2} + n \log[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (4.9)$$

se puede hallar gráficamente el orden de reacción (n), Figura 4.22.



(a)



(b)

Figura 4.22: Método gráfico para hallar el orden de reacción
(a) Conc. Inicial $H_2O_2= 0,388$ g/l – $T=90^\circ C$ y
(b) Conc. Inicial $H_2O_2= 0,277$ g/l – $T=81^\circ C$

El cambio de pendiente es un indicio de la cinética compleja.

Durante los primeros 45 minutos, el orden de reacción oscila entre 2,92 y 6. Durante este tiempo también la velocidad de blanqueo de la pulpa es alta, por lo que se puede inferir que en esta etapa la reacción con los grupos cromóforos es importante en el consumo de peróxido (28). Pasado este lapso, el orden de reacción varía entre 0,8 y 1,3 (cuasiprimer orden) (37), y a partir de ese punto no se observa un incremento pronunciado de blancura mientras que continúa la disminución del peróxido de hidrógeno.

Para esclarecer lo que sucede en los primeros 45 minutos con la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno, se realizaron experiencias con

pulpas químicas altamente blanqueadas (93,2 % ISO). Como el incremento de blancura fue cercano a 1%, se supuso que todo el consumo de peróxido se debió a la descomposición (Figura 4.23).

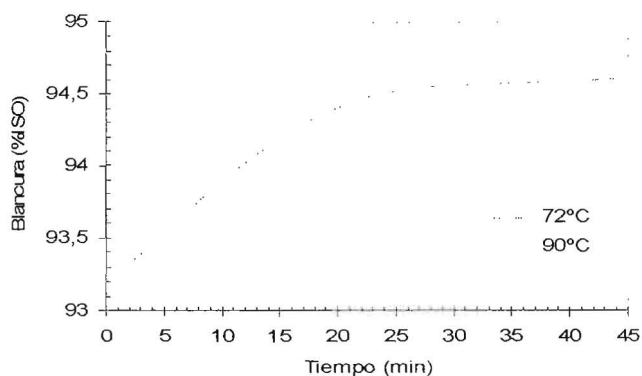
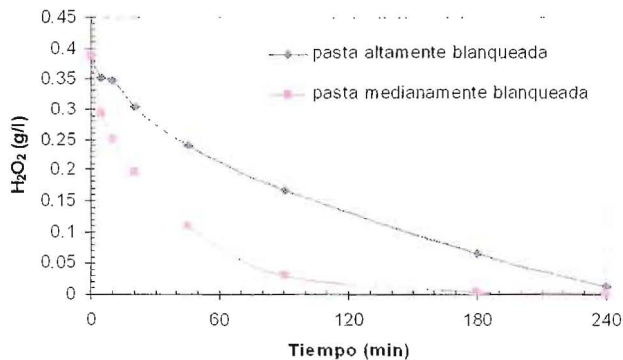
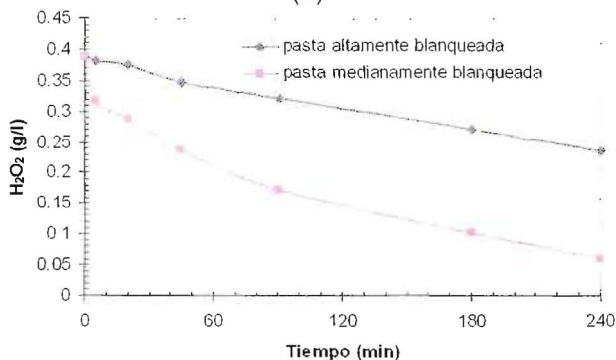


Figura 4.23: Evolución de la blancura para pulpa altamente blanqueada (a H_2O_2 a 0,388 g/l de concentración inicial y 72°C - 90°C)

Los consumos de peróxido obtenidos con la pulpa altamente blanqueada son menores que los obtenidos con la pulpa semiblanqueada en la primera parte del trabajo (Figura 4.24).



(a)



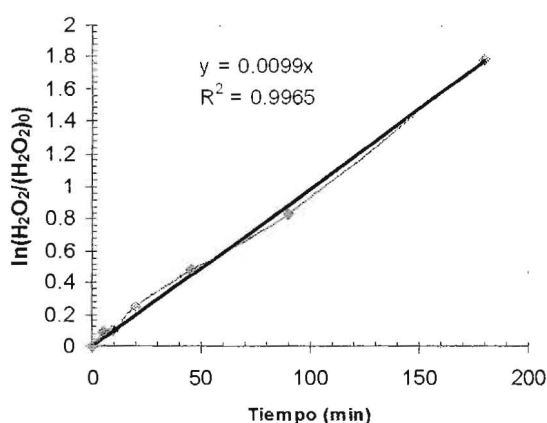
(b)

Figura 4.24: Cinética de descomposición del H_2O_2 a 0,388 g/l (0,35 %sps) de concentración inicial (a) 90 °C y (b) 72 °C.

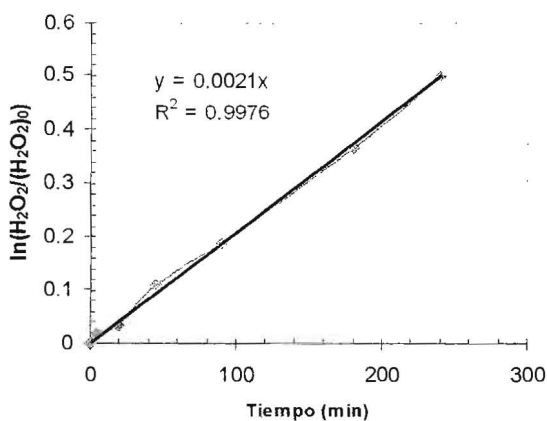
Si consideramos desde un principio que la reacción de descomposición es una reacción de cuasiprimer orden, podemos aplicar el método integral para ver si los datos se ajustan a ese modelo y de esta forma también hallar los valores de constante de velocidad. Tomando la ecuación 4.8, e integrándola para una reacción de primer orden:

$$-\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = \kappa_{\text{H}_2\text{O}_2} t \quad (4.10)$$

graficando la ecuación con los valores experimentales:



(a)

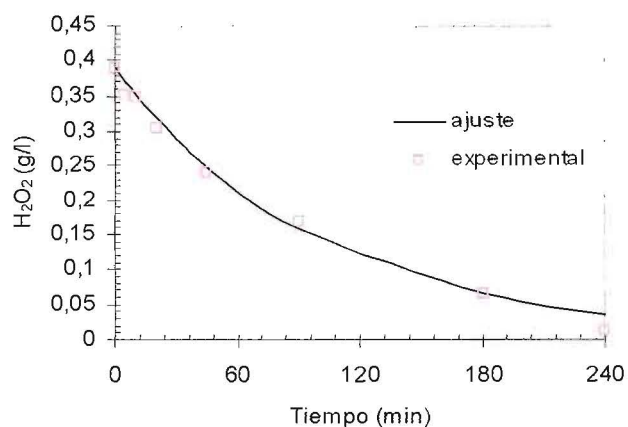


(b)

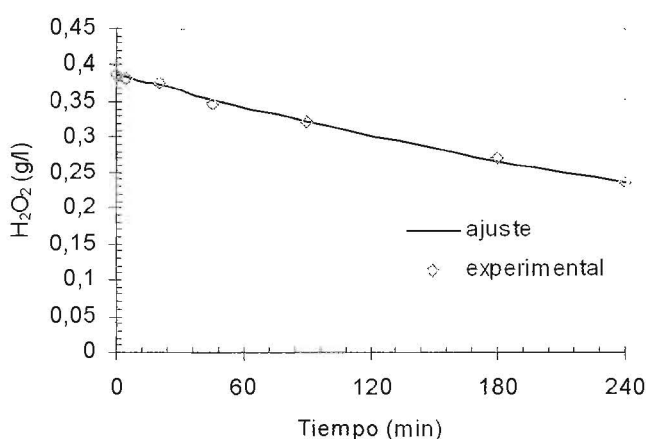
Figura 4.25: Método integral de análisis para una reacción de primer orden, concentración inicial de H_2O_2 de 0,388 g/l (0,35% sps) (a) 90°C y (b) 72°C.

Para esta segunda parte, trabajando con pulpa altamente blanqueada, los valores experimentales ajustan bien a una reacción de primer orden (Figura

4.25). Los valores de constante de velocidad para 90°C y 72°C son $0,0099 \text{ min}^{-1}$ y $0,0021 \text{ min}^{-1}$ respectivamente (Figura 4.26)



(a)



(b)

Figura 4.26: Ajuste de una reacción de primer orden para la descomposición del H₂O₂ a 90°C (a) y 72°C (b)

Graficando la ecuación de Arrhenius:

$$\kappa = A \exp(-E_a / RT) \quad \text{ó} \quad \ln \kappa = \ln A - (E_a / RT) \quad (4.11)$$

(donde E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y A es el factor de frecuencia) en términos de logaritmo natural, se puede hallar la energía de activación de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno.

El valor de energía de activación hallado fue de 21,47 Kcal/mol, mientras que otros autores reportan valores de 17,2 Kcal/mol y 16,24 Kcal/mol (a pH 12) (38), para pulpas químicas. El valor del factor A se encuentra dentro de los valores normales para soluciones, $1,332 \cdot 10^9 \text{ seg}^{-1}$.

4.5 Cinética y termodinámica de los cromóforos en condiciones de blanqueo

La remoción de los cromóforos fue medida directamente usando el coeficiente de absorción, $k_{457\text{nm}}$, desde el espectro de reflectancia difusa. También se puede determinar indirectamente utilizando la relación entre coeficiente de absorción y dispersión, k/s , calculado a partir de las medidas de blancuras utilizando la ecuación de Kubelka-Munk. Se tomó esta relación de k/s , ya que los valores de coeficientes de dispersión no sufren grandes variaciones. Para asegurar esto, se realizó una correlación lineal entre k/s y $k_{457\text{nm}}$. La figura 4.28 demuestra que esta correlación existe, como lo han demostrado otros autores (29).

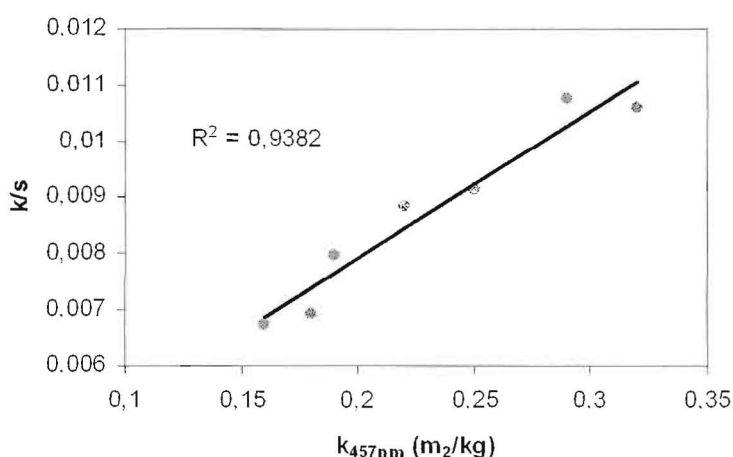


Figura 4.27: k/s vs $k_{457\text{nm}}$. Condiciones de blanqueo: pH = 11,5, H_2O_2 0,25% sps y $T = 81^\circ\text{C}$.

Siguiendo la remoción de cromóforos (k/s) durante el blanqueo, Figura 4.29, se observa que la disminución de k/s es algo mayor a temperaturas más altas ($93,7^\circ\text{C}$), sin embargo a los 130 minutos la curva se vuelve asintótica, es decir, mayores tiempos de reacción no implican una mayor disminución de contenido de cromóforos. Esto puede deberse a que el peróxido residual

no es suficiente para el blanqueo (39) (ver figura 4.20 de descomposición peróxido).

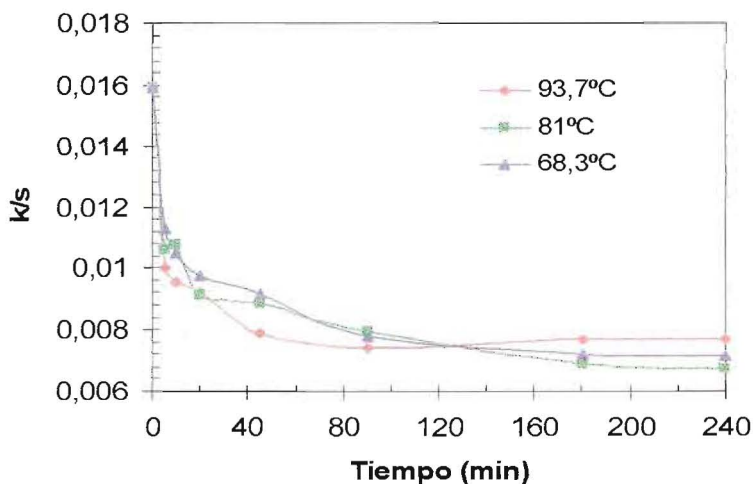


Figura 4.28: Cinética de remoción de cromóforos a 0,25 % sps de H_2O_2 inicial.

Para una misma temperatura y variando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, se pueden observar ciertas diferencias en la disminución de cromóforos, siendo la más pronunciada la que se desarrolla a una concentración elevada de peróxido (Figura 4.30).

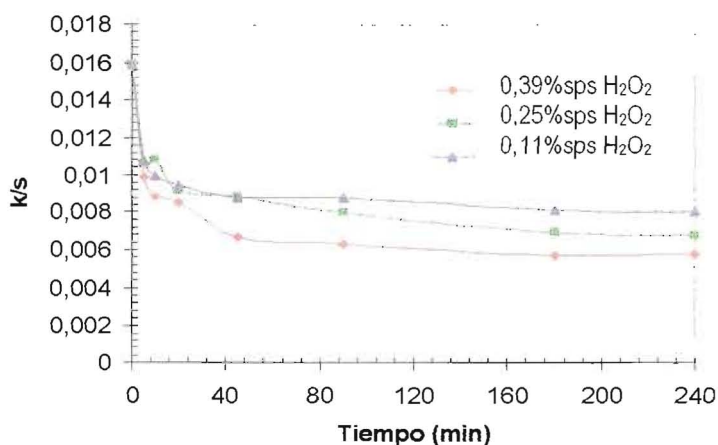


Figura 4.29: Cinética de remoción de cromóforos a 81°C

Sobre estos gráficos se pueden realizar ajustes determinados la dependencia de k/s en función del tiempo.

Para hallar la velocidad de una reacción química se deben establecer cuales son las variables que la afectan y en que medida. En los sistemas homogéneos, las variables son la temperatura, la presión y la composición. Como en los sistemas heterogéneos está presente más de una fase, el problema se vuelve más complejo, como en este caso, en que hay, como mínimo, una fase líquida (licor) y una fase sólida (fibra).

Dado a que se trabaja a una consistencia media, se supondrá que el sistema en sobre el cual trabajamos es pseudohomogéneo, además esto permite reducir el número de variables.

4.5.1. En función de cromóforos

Al analizar la gráfica de k/s vs. tiempo se observa un cambio de pendiente, determinando como mínimo dos etapas de reacción, una primera rápida donde existe una disminución pronunciada de concentración de cromóforos (hasta los 20 - 45 minutos de reacción) y luego otra más lenta donde no existen grandes variaciones. Esto queda demostrado al graficar la velocidad de reacción ($-d(k/s)/dt$) vs. concentración de cromóforos (k/s), donde existe un cambio de pendiente, (Figura 4.31) y se evidencian dos etapas de reacción, y una relación entre pendientes (relación entre constantes de velocidad de la primer etapa y la segunda etapa). Esta relación κ_1/κ_2 se mantiene entre 0,00004 - 0,00008 en las diferentes experiencias.

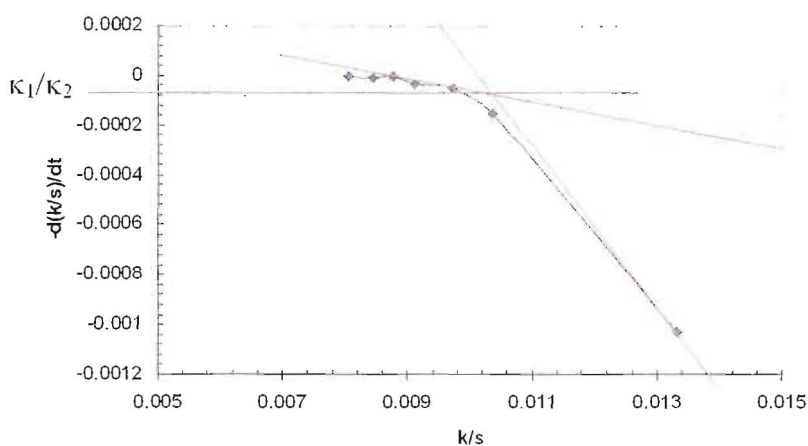


Figura 4.30: Comportamiento de la reacción a 81°C y 0,11% sps de peróxido de hidrógeno.

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

$$-\frac{dC}{dt} = \kappa_{\text{cromóforos}} C \quad (4.12)$$

donde $\kappa_{\text{cromóforos}}$ 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:

$$C_t = \exp(\ln C_0 - \kappa_{\text{cromóforos}} t) \quad (4.13)$$

donde C_0 es la variable C a $t = 0$.

Los cromóforos responsables de la cinética de blanqueo, pueden ser representados por $(C_t - C_\infty)$ donde C_∞ es C a $t = \infty$ (32).

La ecuación 4.13 puede ser escrita como:

$$C_t = C_\infty + \exp(\ln C'_0 - \kappa_{\text{cromóforos}} \cdot t) \quad (4.14)$$

donde: $C'_0 = C_0 - C_\infty$

La ecuación para el ajuste a los datos experimentales puede expresarse:

$$k/s = a + e^{(b-c \cdot t)} \quad (4.15)$$

Ajustando esta ecuación para, por ejemplo, la curva de la Figura 4.30 a 81 °C y 0,39 % sps de H_2O_2 , se obtiene:

$$k/s = 0,00751 + \exp(-5,06 + 0,327 \cdot t) \quad (4.16)$$

donde $\kappa_{\text{cromóforos}} = 0,327 \text{ min}^{-1}$ y $k/s = 0,00751$ a $t = \infty$ (ó el mínimo valor de k/s alcanzado en la primer etapa de reacción), y el k/s responsable de la cinética es $e^{-5,06} = 0,006345$.

Los ajustes obtenidos se muestran en la figura 4.32.

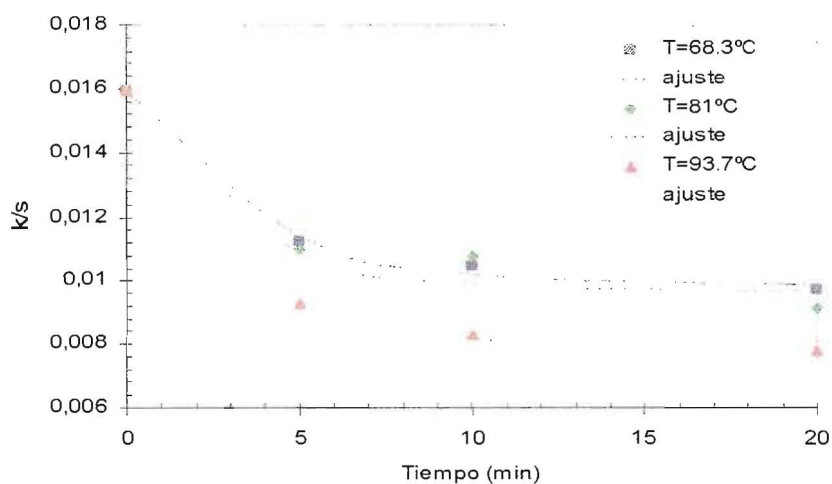


Figura 4.31: Ajustes para una misma concentración inicial de peróxido de hidrógeno (0,25 % sps)

Las otras experiencias arrojaron los valores mostrados en la Tabla 4.7.

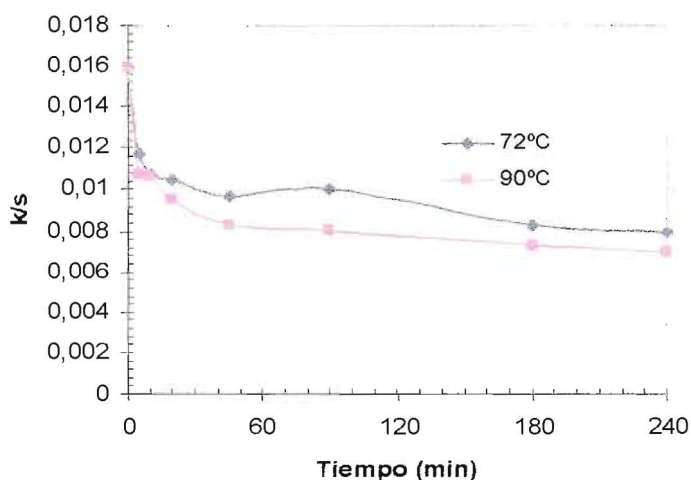
Tabla 4.7: Valores de constante de velocidad para

$$V_{\text{cromóforos}} = K_{\text{cromóforos}} \cdot C$$

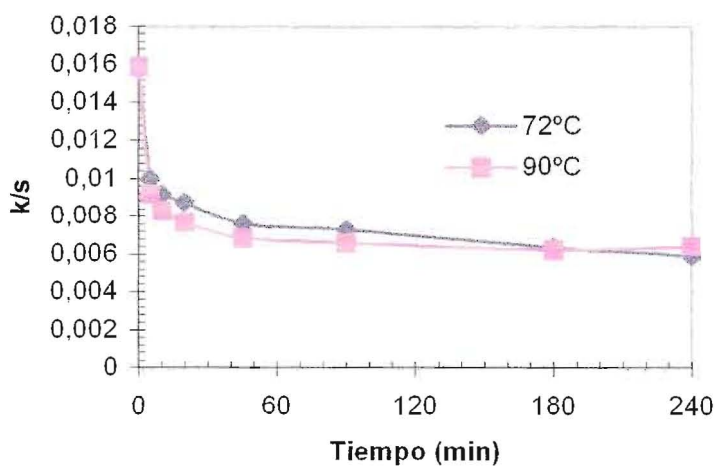
Temperatura (°C)	H ₂ O ₂ inicial (%sps)	K _{cromóforos} * (min ⁻¹)
68,3	0,25	0,275
72	0,15	0,289
	0,35	0,356
81	0,11	0,334
	0,25	0,322
	0,25	0,343
	0,39	0,327
90	0,15	0,346
	0,35	0,349
93,7	0,25	0,442

*valores promedios

Se evidencia en la tabla anterior, que para una misma concentración de peróxido inicial (0,15 % sps y 0,25 % sps), la constante de velocidad de la reacción aumenta con la temperatura. Esto no se produce a 0,35 % sps, posiblemente debido a que la reacción de descomposición del peróxido a oxígeno o a radicales libres a mayores temperaturas, es más rápida, no permitiendo su reacción con los cromóforos. Al trabajar a 90 °C y a 72 °C, para una misma concentración inicial, los valores de k/s no presentan diferencias significativas entre sí (Figura 4.33).



(a)



(b)

Figura 4.32: Valores de k/s vs tiempo para (a) 0,15% sps y (b) 0,35% sps H_2O_2 inicial

Se observó que la descomposición del peróxido fue alta a los 90°C, ya que a los 20 minutos su concentración se había reducido a la mitad (Figura 4.24).

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% sps de H₂O₂ inicial y 2,48 Kcal/mol para 0,15% sps de H₂O₂ inicial (estos valores salen de ajustar la ecuación de Arrhenius con los valores de κ de la tabla 4.7).

Se midieron viscosidades, para comprobar si existía algún tipo de degradación de la celulosa a temperaturas y concentraciones de peróxido de hidrógeno elevadas. La pulpa sufre una caída fuerte de viscosidad en los primeros 20 minutos de reacción ($\Delta\mu \cong 2$ cp, Figura 4.34), después se mantiene el valor, no habiendo diferencias significativas entre viscosidades a diferentes temperaturas ($p = 0,918$).

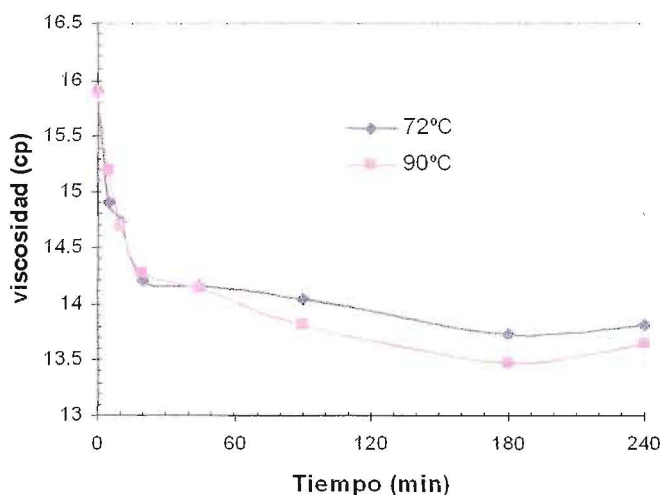


Figura 4.33: Concentración inicial de peróxido 0,35%sp

4.5.2. En función de los cromóforos y del anión perhidroxilo

La ecuación de velocidad de reacción como función de la concentración de reactivos (cromóforos y anión perhidroxilo) se expresa como:

$$-\frac{dC}{dt} = \kappa_{\text{cromóforos}} * [\text{HOO}^-]_{\text{HOO}^-} C^{n_c} \quad (4.17)$$

donde $k_{\text{cromóforos}}$ es la constante de velocidad, n_{HOO^-} y n_c son los órdenes de reacción para el anión perhidroxilo y los cromóforos respectivamente.

La concentración del anión se calcula a partir del equilibrio a las correspondientes temperaturas:

$$K_a = \frac{[\text{HOO}^-][\text{H}^+]}{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (4.18)$$

o sea que

$$[\text{HOO}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]K_a}{[\text{H}^+]} \quad (4.19)$$

Los valores de K_a se encuentran en la bibliografía (10). Para hallar los valores a otras temperaturas se utilizó la ecuación de Van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.20)$$

Se calculan los ΔH para los rangos de temperaturas y con esos valores se vuelve a la ecuación 4.20 integrada y se obtiene los pK_a .

Ajustando la curva cinética por el método de mínimos cuadrados podemos obtener los órdenes respectivos mediante la siguiente ecuación:

$$\log v_{\text{cromóforos}} = \log \kappa_{\text{cromóforos}} + n_{\text{HOO}^-} \cdot \log [\text{HOO}^-] + n_c \cdot \log C \quad (4.21)$$

Tomando los valores de concentraciones de reactivos y velocidades obtenidos en las experiencias, por ejemplo la experiencia N° 6, se obtienen los datos de la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Experiencia N°6 – 0,25 % sps de H₂O₂ y 81 °C

Δ Tiempo (min)	H ₂ O ₂ (moles/lit)	pH	pKa	V _{cromóforos}	HOO ⁻ (moles/lit)	k/s
5	0,00645	11,5	10,58	0,00084885	0,06080166	0,01379222
5	0,0063	11,61	10,58	0,00035111	0,06057724	0,01079234
10	0,005525	11,54	10,58	0,00011988	0,05894716	0,00931516
25	0,00385	11,51	10,58	0,000031464	0,04157871	0,00832245
45	0,0025	11,53	10,58	0,000016402	0,02752504	0,00756012
90	0,0009	11,23	10,58	0,0000045889	0,01315071	0,00698458
60	0,00025	11,07	10,58	0,0000054211	0,00239636	0,00694072

El ajuste de estos datos, arrojó los valores de $\log \kappa_{\text{cromóforos}} = 6,57472301$, $n_{\text{HOO}^-} = 1,17262134$ y $n_C = 3,83602025$, con un $R^2=0,9695$.

De esta forma, la ecuación 4.17 queda expresada como:

$$V_{\text{cromóforos}} = -\frac{dC}{dt} = \kappa_{\text{cromóforos}} * [\text{HOO}^-]^{1,1726} C^{3,836} \quad (4.22)$$

La figura 4.35 muestra el ajuste de los datos experimentales con la ecuación anterior.

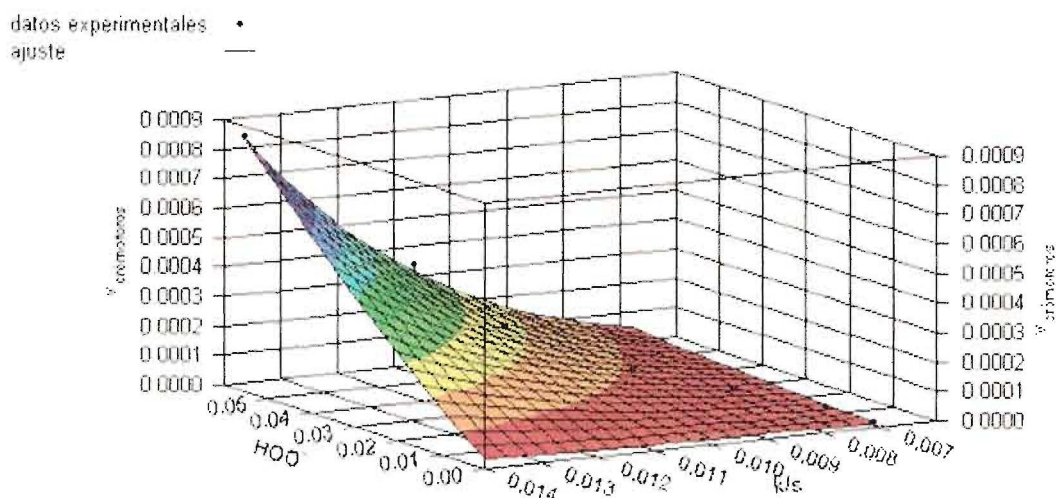


Figura 4.34: Ajuste de los datos experimentales para la experiencia N° 6.

Las experiencias restantes presentaron valores de n_{HOO^-} entre 0,85 – 1,81 y de n_c entre 2,87 – 5,47. Los órdenes altos para los cromóforos son un indicio de que las reacciones no son simples e involucran una serie de reacciones sucesivas o paralelas (23 y 30). Las constantes de velocidad halladas muestran un aumento con la temperatura (ver Tabla 4.9) y una variación con la concentración inicial de peróxido.

Tabla 4.9: Valores de constante de velocidad para

$$V_{\text{cromóforos}} = K_{\text{cromóforos}} * [\text{HOO}^-]^{n_{\text{HOO}^-}} C^{n_c}$$

Temperatura (°C)	Concentración H_2O_2 (% sps)	Concentración HOO^- (mol/lit)	$K_{\text{cromóforos}}^*$ (lit ^{1.21} /moles ^{1.21} .min ⁻¹)
68,3	0,25	0,03733335	$4,99 \cdot 10^6$
72	0,15	0,026830525	$2,28 \cdot 10^7$
	0,35	0,062841615	$5,11 \cdot 10^6$
81	0,11	0,028554231	$6,74 \cdot 10^7$
	0,25	0,064877927	$2,12 \cdot 10^7$
	0,25	0,064877927	$8,19 \cdot 10^6$
	0,39	0,101230125	$1,33 \cdot 10^7$
90	0,15	0,061687345	$1,14 \cdot 10^8$
	0,35	0,143961824	$1,90 \cdot 10^8$
93,7	0,25	0,155674895	$3,13 \cdot 10^8$

* valores promedios para $n_{\text{HOO}^-} = 1,21$

La dependencia con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.11). Se graficaron los valores de $\ln \kappa$ vs $1/T$ hallándose el valor de la energía de activación. Para ello se tomaron aquellas experiencias que parten de concentraciones similares de HOO^- , halladas a través de la ecuación 4.19. En la figura 4.36 se observa el ajuste para las experiencias con una concentración inicial de HOO^- cercana a 0,06284 mol/lit.

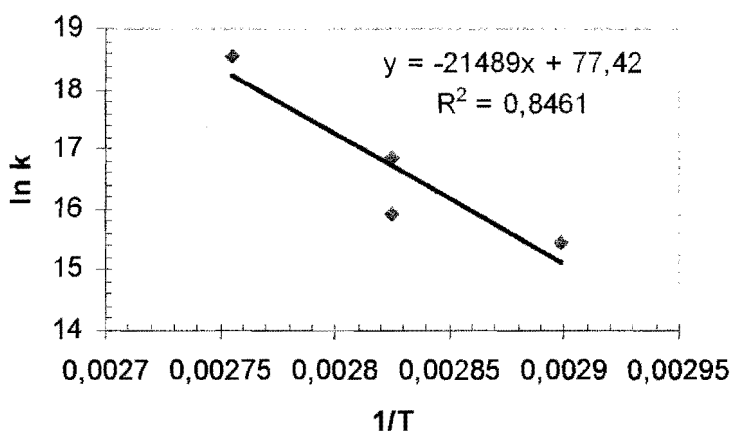


Figura 4.35: Relación de Arrhenius entre $\ln k$ vs $1/T(1/K)$ para el cálculo de E (240 minutos, concentración de HOO^- inicial aproximada 0,06284 mol/lit)

La línea de regresión tiene un R^2 pequeño debido a la gran variación de las constantes de velocidad. En una primera aproximación se puede decir que la energía de activación de esta etapa de blanqueo arroja un valor de 42,54 Kcal/mol.

Debido a los elevados órdenes de reacción obtenidos utilizando toda la curva cinética, se realizó otro tratamiento sobre los datos cinéticos. Se aplicó el método diferencial sobre las velocidades iniciales para hallar los órdenes verdaderos de la reacción (22). Los datos utilizados se observan en la tabla 4.10.

$$V_{\text{cromóforos}} \text{ inicial} = K_{\text{cromóforos}} \cdot [\text{HOO}^-]_{\text{inicial}}^{\text{HOO}^-} \cdot C_{\text{inicial}}^{n_C} \quad (4.23)$$

Tabla 4.10: Datos experimentales utilizados para la aplicación del método diferencial a velocidades iniciales (ecuación 4.23)

	Nº experiencia	V _{cromóforos} inicial	C _{inicial} = [k/s] _{inicial}	[HOO] (moles/l)
T=90 °C	5	-0,00134468	0,01591434	0,143961824
	7	-0,00102852	0,01591434	0,061687345
	Pulpa altamente blanqueada*	-0,00006228	0,00244678	0,143961824
T=72 °C	4	-0,00083812	0,01591434	0,026830525
	9	-0,00118203	0,01591434	0,062841615
	3**	-0,00074582	0,01591434	0,019751146
	Pulpa altamente blanqueada*	-0,00024266	0,00244678	0,062841615

* Pulpa proveniente de la etapa D₂

** con 0,11 % sps H₂O₂

Al realizarse las combinaciones adecuadas entre las experiencias llevadas a cabo a la misma temperatura se pueden obtener, a partir de la ecuación 4.23, los órdenes de reacción verdaderos correspondiente a la concentración del anión perhidroxilo ($n_{\text{HOO}^-} = 0,316 - 0,403$) y la de cromóforos ($n_c = 0,845 - 1,491$).

Sin embargo no se encuentran buenos ajustes aplicando estos órdenes de reacción a los valores obtenidos experimentalmente.

Analizando las gráficas de $-d(k/s)/dt$ vs k/s (por ejemplo, la figura 4.32) se percibe un cambio de pendiente cuando las concentraciones bajan, lo que indica un cambio en el orden de reacción, es decir, un cambio en el mecanismo de reacción. Se pueden establecer como mínimo dos etapas de reacción. La primera etapa rápida, hasta los 20 minutos de reacción, donde existe una disminución pronunciada de concentración de cromóforos, siguiendo la ecuación 4.17. Luego otra más lenta, donde no existen grandes variaciones de k/s , con la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC}{dt} = K_{\text{cromóforos}} * [\text{HOO}^-]^{n_{\text{HOO}^-}} [C - C_{\infty}]^{n_c} \quad (4.24)$$

siendo $C_{\infty} = 0,005485$, el valor mínimo al cual se llegó en este estudio.

Existiría entonces un valor de C límite (ó C_{∞}), por debajo del cual no se puede seguir blanqueando, al menos en las condiciones de estudio.

A través del método Levenberg-Marquardt, se realizaron ajustes no lineales para cada etapa de reacción (figuras 4.37 y 4.38), sobre las curvas de $-dC/dt$ vs $[HOO^{\cdot}]$ vs $[C]$ ó $[C - C_{\infty}]$ donde se obtuvieron los valores de órdenes de reacción (ver tabla 4.11).

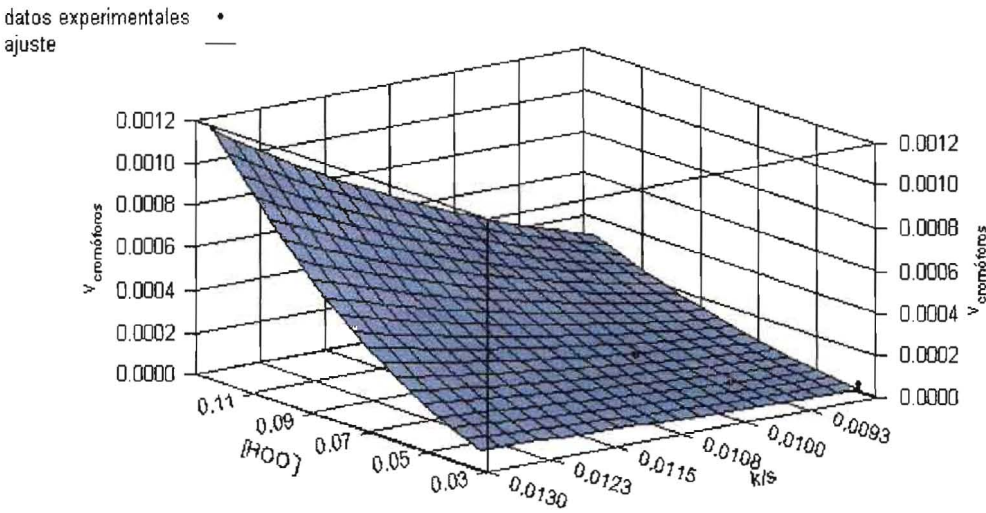


Figura 4.36: Ajuste de la ecuación cinética para la primera etapa, 0,25 % sps H_2O_2 y 93,7 °C.

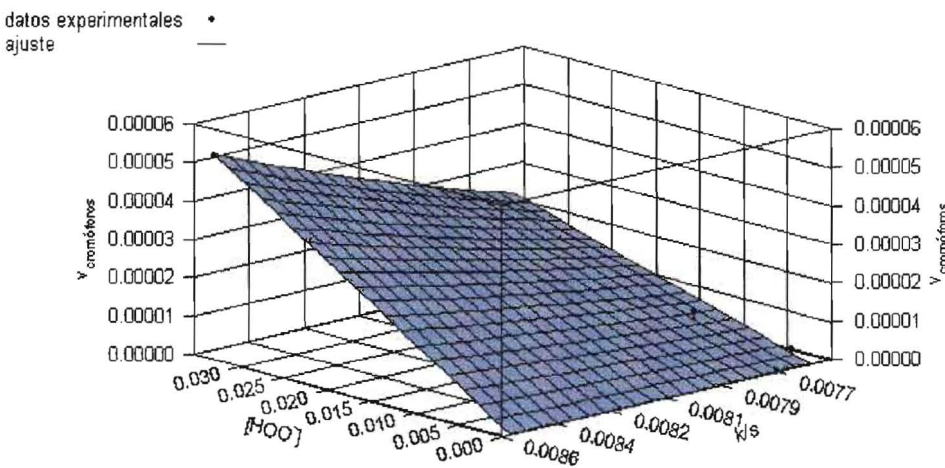


Figura 4.37: Ajuste de la ecuación cinética para la segunda etapa, 0,25 % sps H_2O_2 y 93,7 °C.

Tabla 4.11: Ordenes de reacción para

$$-\frac{dC}{dt} = K_{\text{cromóforos}} * [\text{HOO}^-]^{n_{\text{HOO}^-}} [\text{C}]^{n_{\text{C}}}$$

	n_{HOO^-}	n_{C}
Primera etapa	2	3
Segunda etapa	1	2*

* en esta etapa $[\text{C}] = [\text{C} - \text{C}_\infty]$

Para la mayoría de las curvas (75%) se obtuvieron ajustes con un $R^2 > 83\%$, para la primera etapa, y $R^2 > 75\%$ para la segunda etapa.

Los valores de constantes de velocidad se muestran en la tabla 4.12. Se observa que, para concentraciones iniciales de HOO^- similares, el valor de dicha constante aumenta con la temperatura y disminuye con el aumento de concentración inicial del anión perhidroxilo.

Tabla 4.12: Constantes de velocidad para la primera y segunda etapa

T (°C)	Exp N°	H ₂ O ₂ (%sps)	[HOO] (moles/lit)	Primera etapa K _{cromóforos} (lt ² .min ⁻¹ .moles ⁻²)	Segunda etapa K _{cromóforos} (lt.min ⁻¹ .moles ⁻¹)
68	8	0,25	0,03733335	145968,95	83,88
72	3*	0,11	0,019751146	2556820,00	729,21
	4	0,15	0,026830525	969127,05	112,63
	9	0,35	0,062841615	35671,52	55,34
81	6	0,25	0,064877927	90208,06	104,2
	10	0,11	0,028554231	1372437,83	485,01
	2	0,39	0,101230125	20285,06	131,68
90	7	0,15	0,061687345	201171,52	527,33
	5	0,35	0,143961824	16407,84	93,85
93	3	0,25	0,155674895	34298,04	164,17

* experiencia realizada fuera del DCC

Al aplicar la ecuación de Arrhenius a las experiencias cuyas concentraciones iniciales de anión perhidroxilo son similares (ver los datos coloreados en la tabla 4.12) y por medio de la gráfica de $\ln \kappa$ vs $1/T$, se hallan los valores de energía de activación para la primer etapa y la segunda etapa (figuras 4.39 y 4.40 respectivamente).

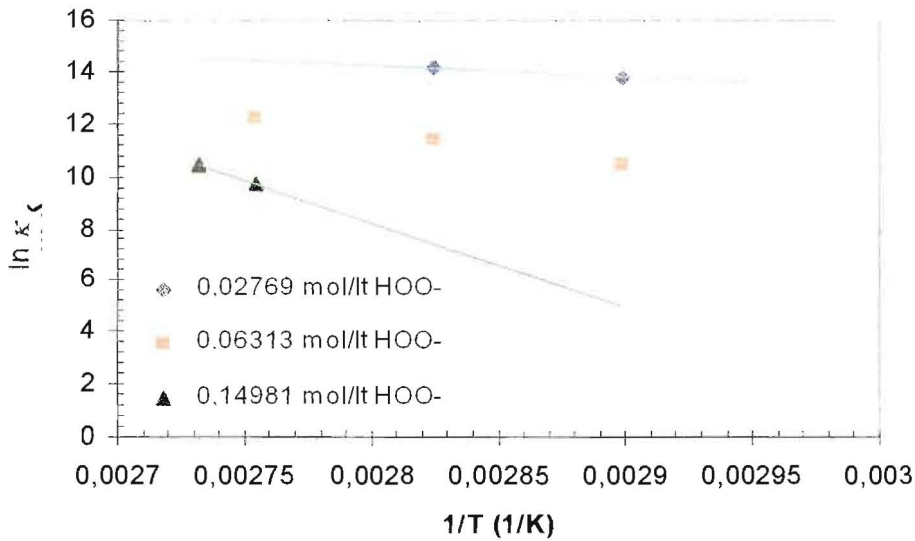


Figura 4.38: Relación de Arrhenius entre $\ln \kappa$ vs $1/T(1/K)$ para la primera etapa de reacción.

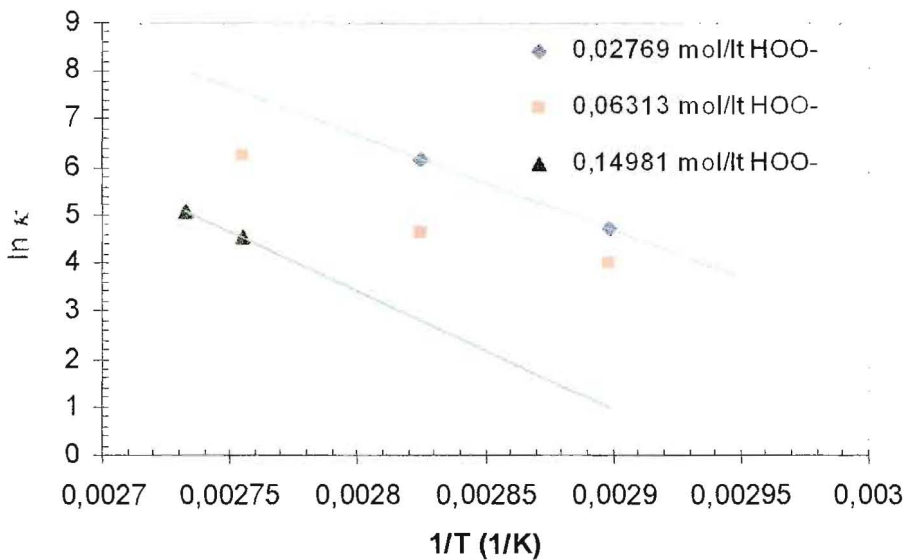


Figura 4.39: Relación de Arrhenius entre $\ln \kappa$ vs $1/T(1/K)$ para la segunda etapa de reacción.

La energía de activación representa la energía que las moléculas deben adquirir para poder participar en la reacción, de esta manera se puede inferir que la primera etapa a concentraciones bajas es muy rápida ya que necesita menos energía, sin embargo a concentraciones altas el valor es muy grande (ver tabla 4.13). Además, la segunda etapa es más lenta que la primera, es decir, es más sensible a la variación de temperatura, salvo a concentraciones altas donde esto se invierte. El hecho de que la constante de velocidad varía con la concentración inicial de anión peridroxil, para una misma temperatura, se debe a que de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (ver ecuación 4.11), el factor de frecuencia no permanece constante. Esto puede explicarse ya que el factor A depende de la frecuencia de colisiones y la orientación de las moléculas reaccionantes para que se produzca la reacción. Una mayor concentración del anión podría estar impidiendo que los mismos lleguen más fácilmente a los centros activos (cromóforos), la reacción se hace un poco más lenta.

Tabla 4.13: Parámetros termodinámicos calculados por Arrhenius y Eyring

[HOO] (moles/lit)	Etapa de reacción	E_a (Kcal/mol)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol.K)	ΔG^\ddagger_{298K} (Kcal/mol)
0,02769	Primera	9,37	8,68	-14,38	12,97
	Segunda	39,35	38,66	54,50	22,41
0,06313	Primera	23,91	23,21	21,19	16,89
	Segunda	31,03	30,32	28,61	21,80
0,14981	Primera	64,85	64,13	128,91	25,71
	Segunda	49,18	48,46	75,49	25,96

Una elevación de E_a con la temperatura nos indica que la etapa controlante de la reacción pasó a ser otra alternativa o paralela (figura 4.39 y 4.40). El aumento de concentración del anión perhidroxilo no favorece la reacción de eliminación, por lo tanto, la reacción de competencia (descomposición del anión) se hace más notable.

Un concepto importante en cinética es la existencia de un complejo activado ó estado de transición, el cual es un estado intermedio en todas las reacciones químicas. En una reacción, los reactivos que poseen suficiente energía se pueden acercar mucho entre sí, produciéndose una redistribución conveniente de enlaces y de energía para dar un complejo activado característico de la reacción. El complejo activado se considera una molécula que solo difiere de las moléculas normales en que tiene una existencia transitoria y se descompone a una velocidad definida para dar los productos de la reacción.

Las entalpías (ΔH^\ddagger) y entropías de activación (ΔS^\ddagger), además de la energía libre de Gibbs, ΔG^\ddagger_{298K} se calcularon a través de la ecuación de Eyring (4.25) (40):

$$\kappa = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (4.25)$$

donde $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg grados $^{-1}$ es la constante de Boltzmann, y $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ erg seg la constante de Planck.

Aplicando logaritmo natural:

$$\ln \kappa = \ln \frac{k_B}{h} \cdot T - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (4.26)$$

$$\ln \frac{\kappa_{\text{cromóforos}}}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (4.27)$$

Graficando $\ln \kappa_{\text{cromóforos}}/T$ vs $1/T$ (ver figuras 4.41 y 4.42), la pendiente de la recta es $-\Delta H^\ddagger/R$ y el término independiente es $\ln k_B/h + \Delta S^\ddagger/R$.

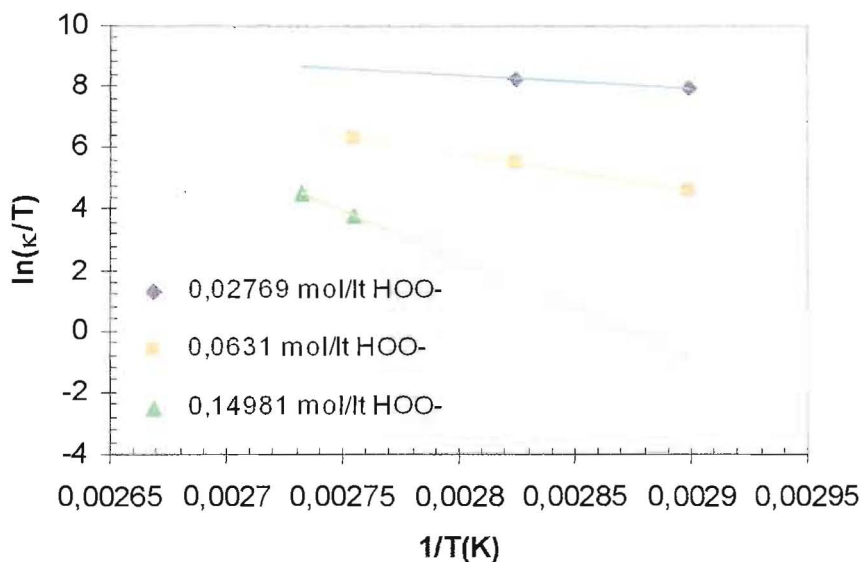


Figura 4.40: Relación de Eyring entre $\ln(k/T)$ vs $1/T$ para la primera etapa de reacción

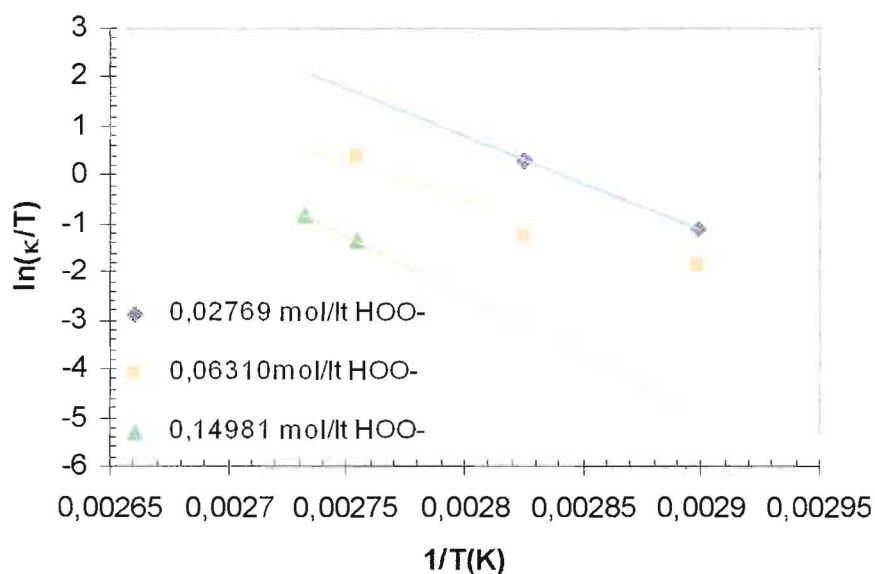


Figura 4.41: Relación de Eyring entre $\ln(k/T)$ vs $1/T$ para la segunda etapa de reacción

Un valor positivo de la entropía de activación indica que el estado de transición es altamente desordenado comparado con los reactivos. El complejo activado está formado por enlaces débiles y corresponde a un mecanismo disociativo.

Un valor negativo de la entropía de activación tiene un complejo activado en el estado de transición de estructura más ordenada o más rígida que los reactivos.

El valor positivo de ΔH^\ddagger indica que el complejo activado se encuentra a mayor energía que los reactivos.

Los valores de ΔG^\ddagger_{298K} se encuentran dentro de los parámetros normales para reacciones orgánicas (41).

El aumento de ΔH^\ddagger tiende a disminuir la velocidad, pero el aumento en ΔS^\ddagger tiende a aumentarla. Debido a esto, las constantes de velocidad son bajas para altas concentraciones, ya que tienen valores muy altos de entalpía, y los valores de entropía no llegan a compensarlos como para elevar la constante de velocidad. En general, en el sistema en estudio, las constantes de velocidad dependen mucho del término entrópico, es decir, de la orientación de formación del complejo activado.

Las entalpías de activación siguen la misma tendencia que los valores de energía de activación.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones parciales

5.1.1 Selección de variables (tamizado)

En el rango estudiado, el tipo de quelante no produce una diferencia significativa sobre la blancura de las pulpas.

La viscosidad depende de la carga inicial de peróxido de hidrógeno y del pH, obteniéndose la mayor disminución al trabajar con altas concentraciones iniciales y altos pH.

La carga de peróxido, el pH y la temperatura modifican significativamente el valor de IW y del parámetro de color b^* . Mientras que las dos primeras variables influyen significativamente sobre el parámetro de color L^* , la temperatura y el quelante lo hacen sobre a^* .

En general, el quelante no modifica significativamente a las variables estudiadas.

5.1.2 Diseño Central Compuesto

La carga del peróxido de hidrógeno inicial afecta en forma significativa a la blancura, al valor de k/s y al consumo de peróxido, durante todo el tiempo estudiado. Además, tuvo una influencia significativa sobre otras variables, como los parámetros de color L (a partir de los 45 minutos de reacción), b^* (a partir de los 10 minutos de reacción) e IW (entre los 10 a 90 minutos de reacción). A los 20 minutos se notó el efecto de la interacción H_2O_2 - temperatura sobre el parámetro a^* .

La temperatura y el cuadrado de la carga de peróxido de hidrógeno fueron significativos sobre la blancura solamente a los 45 minutos de reacción.

La temperatura afectó el consumo de peróxido de hidrógeno en forma significativa durante los 240 minutos de reacción. Durante el intervalo de reacción entre los 10 a 90 minutos influyó a IW y al parámetro b^* , y a los 20 y 180 minutos de reacción a los parámetros L y a^* respectivamente.

Considerando un tiempo de blanqueo de 45 minutos (tiempo utilizado usualmente en la industria para esta etapa), los mayores valores de blancura

se obtuvieron con 81 °C y 0,39 % sps de H₂O₂ inicial y con 90 °C y 0,35 % sps de H₂O₂ inicial.

La ganancia de blancura en los primeros 45 minutos de reacción fue de 5,44 % ISO, mientras que a partir de este tiempo y hasta completar los 240 minutos de blanqueo, la ganancia máxima fue de 1,49 % ISO.

Las condiciones de trabajo que combinan altas concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y altas temperaturas, aceleran el consumo del H₂O₂.

5.1.3 Estabilidad de la blancura

Después de 9 meses de almacenamiento, la interacción carga inicial de peróxido de hidrógeno - temperatura fue significativa sobre la reversión de la blancura.

Las mayores reversiones de blancura por tiempo y total, se obtuvieron para 90 °C y 0,35 % sps de H₂O₂.

Considerando la reversión total, los valores de a* mostraron un aumento hacia el verde, mientras que los de b* aumentaron hacia el amarillo.

5.1.4 Cinética y Termodinámica del Peróxido de Hidrógeno en las condiciones de blanqueo

La descomposición del peróxido de hidrógeno se incrementó con la temperatura, para una misma concentración inicial.

A temperatura constante, el aumento de la carga de peróxido de hidrógeno inicial produjo un aumento de su consumo.

La descomposición de H₂O₂ ajusta a una reacción de primer orden en las condiciones estudiadas.

5.1.5 Cinética y termodinámica de los cromóforos en condiciones de blanqueo

La remoción de cromóforos se incrementa con la temperatura, para una misma concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, a temperaturas muy elevadas (por ejemplo 93,7 °C) se debe cuidar que exista suficiente cantidad de peróxido residual, para que la reacción de blanqueo siga ocurriendo.

Para una misma temperatura, el aumento de la carga inicial de peróxido de hidrógeno aumenta la remoción de cromóforos.

Al considerar solamente los cromóforos en la ecuación cinética, la reacción de remoción de cromóforos es de primer orden con respecto a su concentración durante los primeros 20 minutos del blanqueo, produciendo una fuerte caída de viscosidad.

Los órdenes de reacción verdaderos obtenidos por el método de velocidades iniciales (n_{HOO^-} entre 0,316 y 0,403, y n_{C} entre 0,845 y 1,491), no se ajustan a la curva cinética.

La ecuación cinética en función de los cromóforos y de la concentración del anión perhidroxilo, ajustada sobre toda la curva cinética (240 minutos), arrojó valores de órdenes de reacción n_{HOO^-} entre 0,85 y 1,81 y n_{C} entre 2,87 y 5,47. Los órdenes altos en el caso de los cromóforos, son un indicio de que las reacciones involucran una serie de reacciones sucesivas o paralelas.

La ecuación cinética en función de los cromóforos y del anión perhidroxilo se encuentra dividida en dos etapas, la primera durante los primeros 20 minutos iniciales ($n_{\text{HOO}^-} = 2$ y $n_{\text{C}} = 3$) y la segunda, el tiempo remanente de reacción ($n_{\text{HOO}^-} = 1$ y $n_{\text{C}} = 2$).

Los valores de la constante de velocidad, $k_{\text{cromóforos}}$, aumentan con la temperatura y disminuyen con el aumento de concentración inicial del anión perhidroxilo.

En la primera etapa, los valores de energía de activación, E_a son menores que en la segunda.

Los valores de entalpía de activación, ΔH^\ddagger , son positivos.

Los valores de entropía de activación, ΔS^\ddagger , son positivos, salvo para la primera etapa (concentración más baja de anión perhidroxilo).

Los valores de energía libre de Gibbs, $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$, son positivos.

5.2 Conclusión general

En la etapa de extracción alcalina reforzada con peróxido de hidrógeno (Ep), de una secuencia de blanqueo ECF DE_{op}D₁E_pD₂ de pulpa kraft, un aumento

de la temperatura y de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno influyen positivamente sobre la blancura de la pulpa. Sin embargo, las mismas variables producen una caída de viscosidad y un aumento de la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Los máximos valores de blancura se obtienen, en general, en los primeros 45 minutos de blanqueo. Un tiempo de blanqueo mayor no produce mayores ganancias de blanco.

El mecanismo de reacción es complejo, involucrando varias reacciones. Sin embargo, se pueden establecer dos etapas de reacción, la primera durante los 20 minutos iniciales y la segunda, hasta el final de la reacción.

Se elaboró una ecuación cinética en función de la concentración de cromóforos y del anión perhidroxilo. Los órdenes de reacción son diferentes en cada etapa, siendo la primera más rápida que la segunda. Los valores de n_{HOO^-} y n_{C} son 2 y 3 respectivamente en la primera etapa, mientras que disminuyen a 1 y 2 en la segunda.

Basándose en la existencia de un complejo activado ó estado de transición, los valores de ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , y $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ son positivos. El valor positivo de la entropía de activación indica que el complejo activado está formado por enlaces débiles y corresponde a un mecanismo disociativo.

Una profundización de este trabajo podría contemplar la obtención de las energías de activación, manteniendo constante uno de los reactivos durante el tiempo de blanqueo (por ejemplo peróxido de hidrógeno) y realizando más experiencias a otras temperaturas y concentraciones intermedias (no contempladas en el DCC), a fin de obtener como mínimo tres puntos en la aplicación de la ley de Arrhenius.

REFERENCIAS

1. Capacidades de pulpa y papel, estudio 2003-2008, Food and agricultura. ORGANIZACION DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACION - Roma, 2004.
2. Dence, C. W.; "Chemistry of Chemical Pulp Bleaching" en: Pulp Bleaching –Principles and Practice–, Chapter III (Dence, C. W.; Reeve, D. W.; Eds.) TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).
3. Lewin, M.; Goldstein, I. S.; Wood structure and composition. New York: Marcel Dekker, pp. 488 (1991).
4. Walker, J. C. F.; "Primary wood processing principles and practice" Capítulo 2, Ed. Chapman & Hall, pp. 23-49 (1993).
5. Carter, H.; "The chemistry of paper preservation. Part 2 The yellowing of paper and conservation bleaching", Journal of Chemical Education, 73 (11), pp. 1068-1073 (1996).
6. Universidad de Málaga, <http://campusvirtual.uma.es/tdi/alumnos/tdi02/> (Consulta: 4 de diciembre del 2006).
7. García Hortal, J.A. y Vidal Lluciá, T., "Ch. 1: Introducción" en Blanqueo de pastas en la industria papelera, pp.1-25, ETSII de Terrasa, Ed. Publicación de la Universidad Politécnica de Cataluña (1984).
8. García Hortal, J. A.; Vidal Lluciá. T.; Capítulo 7 "Blanqueo con Peróxido" pp.185-189, E.T.S.I.I., Terrasa, España (1984).
9. Rämö, J., "Hydrogen peroxide-metals-chelating agents; interactions and analytical techniques", University of Oulu, Finlandia (2003).
10. 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, pp. 119, Suecia, (1995).
11. Reeve, D. W.; "(Oxidative) Alakine Extraction", en: Pulp Bleaching – Principles and Practice–, Chapter IV. 4, pp. 293-320 (Dence, C. W.; Reeve, D. W.; Eds.) TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).

12. Reeve, D. W.; "Hydrogen Peroxide Bleaching", en: Pulp Bleaching – Principles and Practice-, Chapter IV. 10, pp. 413-431 (Dence, C. W.; Reeve, D. W.; Eds.) TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).
13. Trebilcock, J.; "Hydrogen peroxide bleaching, Bleach Plant Operations" TAPPI Seminar Notes, Bleach Plant Operations, pp. 75-79 (1984).
14. Van Lierop, B., Jiang, Z.H., Chen, J., Argyropoulos, D.S. and Berry, R.M., "On the Efficiency of Hydrogen Peroxide Use in ECF Bleaching", Journal of Pulp and Paper Science, 26 (7) pp. 255-259 (2000).
15. Hartler, N., Lindahl, E., Moberg, C. G. and Stockman, L., "Peroxide bleaching of Kraft pulp", Tappi J. 43(10), pp. 806-813 (1960).
16. Tubino, M. and Filho, O. M.; "Branqueamento seletivo com peroxide de hidrógeno: estudos cinéticos e mecanísticos visando a catálise inteligente", O Papel, (2) pp. 44-54 (1998).
17. Filho, C.L. and Suess, H.U. "Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching - an overview", CIADICYP, (2002).
18. Rämö, J. and Sillanpää, M.; "Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions", Journal Cleaner Production, 9, pp. 191-195 (2001).
19. Jaschinski, T., Odermatt, J., Patt, R., Baches, H. and Kordsachia, O.; "Use of high temperature resistant chelants in peroxide bleaching of Kraft pulps" Pulp & Paper Canada, 99(8), pp. 562-566 (1998).
20. Bambrick, D.R., "The effect of DTPA on reducing peroxide decomposition", *Tappi Journal*, 6, 96-100 (1985).
21. Laidler, K. J.; "Cinética de reacciones – Tomo II", 2 Ed. Alhambra, Madrid (1972).
22. Levenspiel, O.; "Ingeniería de las Reacciones Químicas" 2 Ed. Reverte, México (2005).
23. Abbot, J. and Ginting, Y. A.; "Development of kinetic models for alkaline peroxide bleaching", Journal of Pulp and Paper Science, 18(3), pp. 85-92 (1992).

24. Liu, S.; "Chemical kinetics of alkaline peroxide brightening of mechanical pulps", *Chemical Engineering Science*, 58, pp. 2229-2244 (2003).
25. Stevens, J.A. and Hsieh, J.S.; "Achieving maximum peroxide bleaching response through proper selection of pH – A comparison of decomposition and bleaching reaction rates", *Pulping Conference, TAPPI Proceedings*, (1997).
26. Ni, Y; Dixon, C and Ooi, T.; "Kinetics of Hydrogen Peroxide Bleaching of ALCELL Derived Pulp", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75, (1997).
27. Xu, E. C.; "H₂O₂ Bleaching of Mechanical Pulps. Part II: pH and Temperature", *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (11), pp. 407-413 (2000).
28. Xu, E. C. and Hoddenbagh, M.; "Alkaline Peroxide Bleaching of Aspen Chips, Part I: Kinetics, Mechanism and Thermodynamics", *Journal of Pulp and Paper Science*, 29 (5), pp. 155-158 (2003).
29. Xu, E. C.; "H₂O₂ Bleaching of Mechanical Pulps. Part I: Kinetics and Mechanism", *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (10), pp. 367-376 (2000).
30. Ginting, Y. A., Abbot, J.; "Testing of equilibrium kinetics models for peroxide bleaching of Pinus radiata TMP", *Journal of Pulp and Paper Science*, 19 (4), pp. 143-151 (1993).
31. Xu, E. C.; "H₂O₂ Bleaching of mechanical pulps. Part III: Thermodynamics", *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(1), pp. 26-30 (2002).
32. Xu, E. C.; "H₂O₂ Bleaching of mechanical pulps. Part IV: H₂O₂ Consumption", *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(11), pp. 379-383 (2002).
33. Programa de investigación de celulosa y papel, F.C.E.Q.y N., UNAM, "Dequest application in ECF bleached kraft pulps, 3º report: Applying Dequest in alkaline stages of Alto Paraná S.A. bleaching process", Octubre (2003).

34. Pan, G. X.; "A comparison of bleaching sequence configurations of Aspern CTMP with respect to brightness gain and stability", TAPPI Pulping Conference Proc., Vol. I, pp 213-219, Orlando, Octubre 31- Noviembre 4 (1999).
35. Grönross, A. J., Pitkänen, M., Vuolle, M.; "Radical formation in Peroxide-Bleached Kraft Pulp", Journal of Pulp and Paper Science, 24(9), pp. 286-290 (1998).
36. Dence, C.W. and Omori, S.; "A survey of hydrogen peroxide bleaching of mechanical and chemimechanical pulp-factors affecting brightness", TAPPI Journal, (10), pp. 120-125 (1986).
37. Lee, H. H. B, Park, A. H., Oloman, C.; "Stability of hydrogen peroxide in sodium carbonate solutions", TAPPI Journal peer reviewed paper (2000)
38. Lapiere, L., Berry, R. and Bouchard, J.; "The effect of magnesium ions and chelants on peroxide bleaching", *Holzforschung*, (57), pp. 627-633 (2003).
39. Colodette, J., Fairbank, M. G., Whiting, P. "The effect of pH control on peroxide brightening of stone groundwood pulp", Journal of Pulp and Paper Science, 16 (2), pp. 53-57 (1990).
40. Tubino, M. Filho, O. M.; "Em busca da selectividade no branqueamento com peróxido de hidrogênio: estudos de parâmetros de activação o termodinâmicos e catalíticos" *O papel*, (9), pp. 44-54 (1999).
41. Pine, S. H., Hendrickson, J. B., Cram, D. J., Hammond, G. S.; "Química Orgánica", pp. 242, Ed. Mc Graw –Hill, España (1982).