

KAREM VIVIANA SANHUEZA MUÑOZ

**EVALUACIÓN DE UN MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDOS HEXENURÓNICOS EN PULPA DE
CELULOSA DE EUCALIPTO Y PINO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S226e
2011

Sanhueza Muñoz, Karem Viviana, 1968-

Evaluación de un método colorimétrico para la cuantificación de ácidos hexenurónicos en pulpa de celulosa de eucalipto y pino / Karen Viviana Sanhueza Muñoz. – Viçosa, MG, 2011.
ix, 45f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Luiz Cláudio Almeida Barbosa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 33-35

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Polpa de madeira.
3. Eucalipto. 4. Pinheiro. 5. Colorimetria. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986

KAREM VIVIANA SANHUEZA MUÑOZ

**EVALUACIÓN DE UN MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA
CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDOS HEXENURÓNICOS EN PULPA DE
CELULOSA DE EUCALIPTO Y PINO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 18 de julho de 2011

Jorge Luiz Colodette
(Coorientador)

Teresa Cristina Fonseca da Silva

Luiz Claudio de Almeida Barbosa
(Orientador)

A mis hermosas hijas, Gabriela y Fernanda

AGRADECIMIENTOS

A Celulosa Arauco y Constitución S.A. Planta Valdivia por la oportunidad de realizar la especialización.

A mis jefes por el apoyo en el desarrollo de esta tesis permitiendo utilizar recursos de la empresa para lograr el objetivo de éste.

Al personal de laboratorio de fibra, en especial al equipo del laboratorio de fibra rotativo, técnico químico y otros.

A mis hijas Fernanda y Gabriela, por la paciencia, apoyo y comprensión en el periodo de desarrollo de la tesis.

Finalmente, a todos los que de alguna forma se preocuparon de que lograra realizar este gran desafío profesional.

BIOGRAFIA

KAREM VIVIANA SANHUEZA MUÑOZ, hija de Pedro Sanhueza Aguilera y Silvia Muñoz Molina, nacida el 05 de Septiembre en la ciudad de Concepción Chile.

Cursó enseñanza básica y media en el colegio Externado Inmaculada Concepción de Concepción.

Estudió la carrera de Ingeniería Civil Química en la Universidad de Concepción titulándose en el año 1994.

En 1995 ingresó a trabajar en Celulosa Arauco y Constitución – Planta Arauco donde se desempeñó como Ingeniero de Estudio en Investigaciones Forestales y de Proceso. En el año 2003, es trasladada por la misma empresa a Planta Valdivia desempeñando el cargo de Jefe de Control de Calidad.

En el año 2010 ingresa al Programa de Pos-Graduación de la Maestría Profesional en Tecnología de Celulosa y Papel dictado por la Universidad de Viçosa, concluyendo esta etapa en Julio del 2011.

ÍNDICE

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
RESUMEN.....	viii
1. INTRODUCCION.....	1
2. REVISION DE LITERATURA	3
2.1. Formación de Ácidos Hexenurónicos.....	3
2.2. Reactividad Química del Ácido Hexenurónico	5
2.3. Cuantificación de Ácidos Hexenurónicos	7
3. MATERIALES Y MÉTODO	10
3.1. Material	10
3.1.1 Material en Etapa I	10
3.1.2 Material en Etapa II.....	11
3.1.3 Material en Etapa III.....	13
3.2 Método	13
3.2.1 Descripción Método de Trabajo Etapa I	14
3.2.2 Descripción Método de Trabajo Etapa II	15
3.2.3 Descripción Método de Trabajo Etapa III	16
3.2.4 Método de Análisis de la Pulpa.....	16
3.2.4.1 Ácidos Hexenurónicos (HexA)	17
3.2.5 Análisis Estadístico de Resultados	18
3.2.5.1 Análisis Estadístico Etapa I.....	18
3.2.5.2 Análisis Estadístico Etapa II.....	18
4. RESULTADO Y DISCUSIÓN.....	20
4.1 Resultados Etapa I	20
4.2 Resultados Etapa II	21
4.3 Resultados Etapa III	28
5. CONCLUSIONES.....	31
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

RESUMO

SANHUEZA MUÑOZ, Karem Viviana, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2011. **Avaliação de um método colorimétrico para quantificação de ácidos hexenurônicos em polpas celulósicas de eucalipto e pinho.** Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Adair José Regazzi.

Para testar e aperfeiçoar tecnologias destinadas a remover o ácido hexenurônico (HexA) é necessário ter um método laboratorial rápido para a quantificação destes. A determinação do teor de HexA é relevante, pois quando associada à análise de número kappa permite um controle adequado da linha de fibra processo Kraft. Portanto, este estudo tem como objetivo definir as condições experimentais mais adequadas para a aplicação do método UFV-Planta Valdivia de determinação HexA, e utilizá-lo no controle de processos em polpa Kraft de eucalipto e pinho planta Valdivia. O método UFV-Planta Valdivia é baseado no método HUT (Helsinki University of Technology) e foi escolhido para esse estudo pela sua simplicidade (baixo tempo de resposta). Foi realizado um experimento em desenho fatorial em que foram estudados os fatores tempo de desintegração, tempo de hidrólise, temperatura e pH de reação. Conclui-se que temperatura e pH são as variáveis que mais afetam o resultado da determinação de HexA da polpa, sendo 7,0 120 °C, 30 minutos e 5 segundos os valores ótimos de pH, temperatura, tempo de hidrólise e tempo de desintegração da polpa, respectivamente. Essas condições de teste foram aplicadas num conjunto de amostras de polpas de eucalipto e pinho derivadas de condições de sulfidez, temperatura e tempo cozimento distintos. Observou-se que os conteúdos de HexA de das polpas de pinho e de eucalipto diminuem com o aumento da temperatura e da sulfidez da polpação. Porém, o conteúdo de HexA não foi influenciado de maneira clara pelo tempo de cozimento. Foi determinado que uma unidade de kappa equivale a 10,2 ou 5,4 mmol / kg polpa para polpas de eucalipto e pinho, respectivamente. Em média os HexA representam cerca de 50% e 26% do número kappa de polpas de eucalipto e de pinho, respectivamente. Estas relações permitem obter o valor do número kappa corrigido e fornecer uma nova ferramenta para otimização e controle da operação de branqueamento ECF de polpa kraft.

ABSTRACT

SANHUEZA MUÑOZ, Karem Viviana, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Evaluation of a colorimetric method for determination of hexenuronic acids in eucalypt and pine kraft pulps.** Adviser: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Adair José Regazzi.

In order to optimize technologies aimed at removing hexenuronic acids (HexA) is necessary to have a rapid laboratory method for their quantification. The HexA value readings associated with the kappa number readings allows for a more accurate control of the kraft pulp production process. Therefore, this study aimed at defining the most appropriate experimental conditions for measuring HexA using the UFV-Valdivia Mill method and applying it in the control of eucalypt and pine kraft pulp production in the Valdivia mill. The UFV-Valdivia method is based on the HUT (Helsinki University of Technology) and was chosen for this study giving its simplicity (low response time). A factorial design experiment was performed, which evaluated the effects of disintegration time, hydrolysis time, temperature and pH during the test execution. It was concluded that reaction temperature and pH are the most significant properties affecting the HexA results, with the best test operating conditions being pH 7, temperature 120 ° C, hydrolysis time 30 min and 5 seconds pulp disintegration time. The optimized test conditions were applied to a set of eucalypt and pine kraft pulps produced under variable sulfidity, temperature and cooking time. It is concluded that both eucalyptus and pine pulp HexA contents decrease with increasing sulfidity and temperature, but no effect of cooking time was observed. It was determined that a kappa unit is equivalent to 10.2 and 5.4 mmol/kg pulp, respectively, for eucalypt and kraft pulps. In average the pulp HexA represents about 50 and 26% of the eucalypt and pine kraft pulp kappa number, respectively. These relationships provide a new tool for optimization of chemical consumption in ECF bleach plants.

RESUMEN

SANHUEZA MUÑOZ, Karem Viviana, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julio de 2011. **Evaluación de un método colorimétrico para la cuantificación de ácidos hexenurónicos en pulpa de celulosa de eucalipto y pino.** Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Consejeros: Jorge Luiz Colodette y Adair José Regazzi.

Para probar y optimizar tecnologías orientadas a la remoción de ácidos hexenurónicos (HexA) es necesario contar con un método de laboratorio rápido para la cuantificación de éstos, que permita junto con el análisis del índice kappa realizar un adecuado control operacional de la línea de fibra del proceso Kraft. Por lo anterior, este estudio que tiene como objetivo definir las condiciones experimentales más adecuadas para aplicar el método UFV-Planta Valdivia en la determinación de HexA como control de proceso en pulpas Kraft de eucalipto y pino de Planta Valdivia. Este método está basado en el método HUT aplicado en el laboratorio de la Universidad de Viçosa y fue definido por ser un método simple (bajo tiempo de respuesta). Para esto se realiza un diseño factorial donde se evalúa el efecto del tiempo de disgregación, tiempo de hidrólisis, temperatura y pH, encontrándose que las variables que inciden significativamente en la determinación del contenido de HexA son la temperatura y pH. Se obtiene que las mejores condiciones para aplicar el método son pH 7, temperatura 120 °C, tiempo de hidrólisis de 30 minutos y 5 segundos de disgregación de la pulpa. Las condiciones experimentales se validan con otros resultados de estudios previos (MUÑOZ, 2010) y luego se evalúa un set de muestras de eucalipto y pino observando las tendencias del contenido de los HexA con variables de proceso como el índice kappa, sulfidez, temperatura y tiempo de cocción. Se observa que tanto para eucalipto como para pino el contenido de HexA disminuye con el aumento de la sulfidez y temperatura. Por otro lado, el contenido de HexA no sigue la misma tendencia con el aumento del tiempo de cocción atribuido a las condiciones de la cocción (temperatura, alcalinidad). Por último, se obtiene la equivalencia de 10,2 mmol HexA/kg por unidad de kappa en pulpas de eucalipto y de 5,4 mmol HexA/kg por unidad de kappa en pulpas de pino que contribuyen aproximadamente al 50 % del índice kappa en eucalipto y al 26 % en pulpas de pino. Estas relaciones permiten obtener el valor de índice kappa corregido y otorgar una

nueva herramienta de control para personal de operaciones pensando en una futura optimización de consumos químicos en Blanqueo ECF.

1. INTRODUCCION

Las industrias que producen pulpa blanqueada de eucalipto están muy interesadas en implementar y aplicar una adecuada tecnología para remover ácidos hexenurónicos (HexA).

Para poder probar y optimizar estas tecnologías es necesario contar con un método de laboratorio rápido para la cuantificación de HexA, que permita junto con el análisis de kappa realizar un adecuado control operacional de la línea de fibra del proceso Kraft.

En las pulpas crudas el índice de kappa es una suma de contribuciones de lignina, ácido hexenurónico (HexA), extraíbles y grupos carbonilos, siendo las dos principales fracciones del índice de kappa, la lignina residual y los ácidos hexenurónicos (HexA).

Ambas fracciones son sensibles a la oxidación con unidades de permanganato (RUSSUMO et al., 2008) lo que significa que el contenido de HexA contribuye en el valor del índice kappa en aproximadamente 20 % - 60 % en pulpas de eucalipto y entre un 0 % y 15 % en pulpas de pino (CHAI et al., 2001, p. 165).

La obtención de la equivalencia entre HexA y unidades de kappa es importante dado que permite corregir el valor del índice kappa medido y determinar la contribución real equivalente a lignina.

Existen varias metodologías para cuantificar HexA que se revisaron en el estudio previo a esta tesis (MUÑOZ, 2010) y de las cuales surge un método para aplicar en Planta Valdivia. Este método se denomina método UFV-Planta Valdivia y está basado en el método HUT aplicado en el laboratorio de la Universidad de Viçosa y fue definido por ser un método simple que puede ser orientado al control operacional (bajo tiempo de respuesta), no significa una mayor inversión para Planta Valdivia (materiales, equipos y reactivos) y presenta un mínimo impacto ambiental y de seguridad para las personas.

Es un método basado en hidrólisis ácida selectiva que genera el ácido 2 - furoico como medio indirecto de la cuantificación del HexA por un análisis espectroscópico UV.

Dada la importancia de implementar como control operacional este método se definen como objetivos de este estudio tres aspectos importantes:

- Definir las condiciones de tiempo disgregación, tiempo hidrólisis, temperatura y pH del método UFV- Planta Valdivia desarrollado para cuantificar los HexA y analizar cuáles de estas variables tienen efecto significativo en el método.
- Evaluar el contenido de HexA en pulpas de eucalipto y pino por medio del método UFV- Planta Valdivia y observar las tendencias del contenido de HexA con las variables operacionales índice kappa, sulfidez, temperatura y tiempo de cocción.
- Determinar la equivalencia de HexA por unidad de kappa y su contribución en el índice kappa en pulpas de eucalipto y pino, tal de poder obtener el valor de índice kappa corregido y otorgar una nueva herramienta de control para proceso pensando en una futura optimización de consumos químicos en Blanqueo ECF.

2. REVISION DE LITERATURA

2.1. Formación de Ácidos Hexenurónicos

Los ácidos hexenurónicos (HexA) se forman durante el proceso kraft a partir de grupos anionicos que se originan en la madera y que están asociados a las hemicelulosas y pectinas que constituyen en diferentes proporciones la fibra de hardwood y softwood.

Las principales hemicelulosas en hardwood son el acetato de 4-O-metilglucurónico-xilana y las glucomananas, en la madera softwood son arabino-4-O-metilglucurónico-xilana y el acetato de galactoglucomanana. Estas hemicelulosas las forman pequeñas cantidades de ácidos urónicos como 4-O-metil-*D*-ácido glucurónico (MeGlcA), ácido galacturónico y *D*-ácido glucurónico. Estos ácidos urónicos poseen grupos carboxílicos que se encuentran distribuidos aleatoriamente a lo largo de las cadenas de xilanos ubicadas en la pared secundaria (S1 y S3) y en las células del parénquima (RUUSUMO et al., 2008).

Tabla 1 - Comparación del contenido de ácido urónico en pulpas kraft hardwood y softwood

	Hardwood	Softwood
Índice kappa	18	26
Ácido 4-O-metilglucurónico ($\mu\text{mol/g}$)	42	14
Ácido hexenurónico ($\mu\text{mol/g}$)	76	54
Total	118	68

Ref: JIANG, 2000

El contenido y estructura de estos grupos carboxílicos se modifica durante el pulpaje kraft siendo la alteración más significativa la conversión de 4-O-metil-*D*-ácido glucurónico (MeGlcA) en ácidos hexenurónicos (HexA) liberando metanol (BUCHERT et al, 2001).

En el caso de softwood, el HexA es formado esencialmente durante la etapa inicial del pulpaje (calentamiento) y al final de la cocción los HexA decrecen continuamente con el tiempo debido a la degradación alcalina y disolución de

xilanos; sin embargo, para los hardwoods la literatura es menos abundante especialmente para *E. globulus* se tiene que el contenido de HexA incrementa durante el pulpaje.

Adicionalmente se ha encontrado que la razón de degradación de HexA incrementa con la concentración de $[OH^-]$ y aniones $[HS^-]$ y que un aumento en la temperatura conduce a un menor contenido de HexA en la pulpa. Se sugiere que la diferencia observada en el perfil de la formación/degradación de HexA durante el pulpaje kraft de softwood y hardwood puede no ser atribuida a la diferencia de estructura química de los xilanos sino a las condiciones del medio (álcali efectivo y temperatura) usados en el pulpaje. El menor álcali efectivo en los licores de hardwood, cuando se le compara con el softwood, puede explicar el predominio de la formación de HexA sobre la degradación en el pulpaje debido a que las pulpas hardwood contiene mayor cantidad de grupos HexA que las pulpas softwood a condiciones similares de cocción, dado que contienen más 4- O-metilglucuronoxilano (DANIEL et al., 2003).

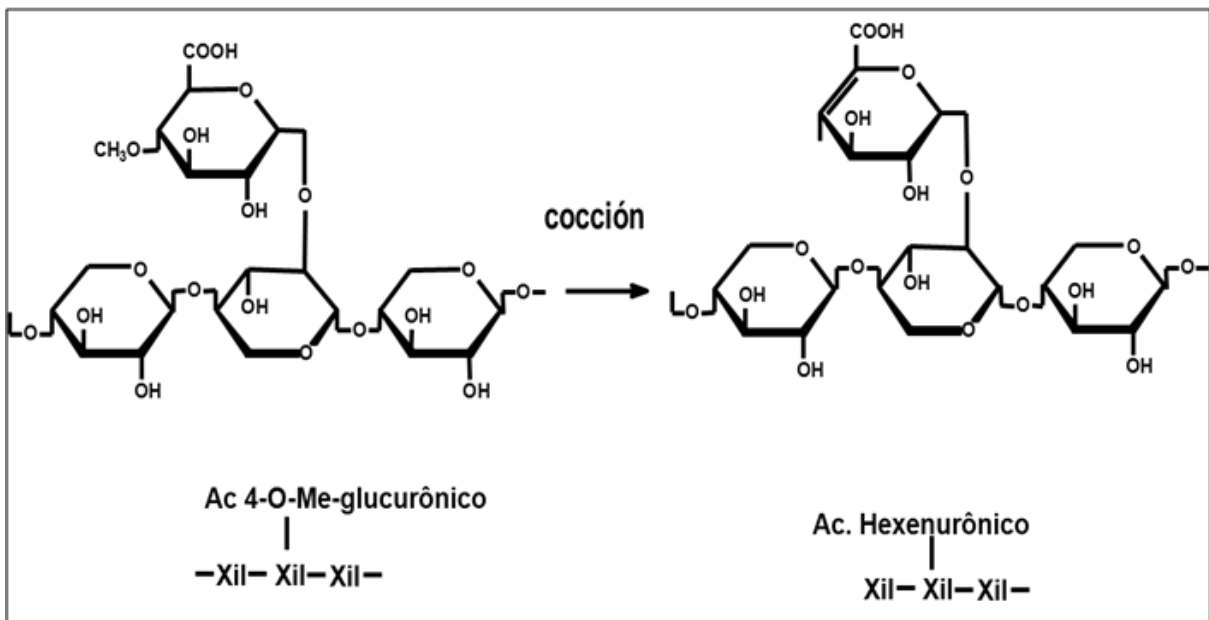


Figura 1 - Formación ácido hexenurónico catalizado por el álcali (Ragauskas, 2000)

2.2. Reactividad Química del Ácido Hexenurónico

Varios son los estudios que han concluido que los HexA reaccionan bajo varias condiciones de blanqueo y que la reactividad está relacionada con la cantidad y tipo de lignina residual y/o de los compuestos que pueden estar presente en las pulpas de blanqueo.

A pesar que los ácidos hexenurónicos protegen a las xilanas contra la reacción de depolimerización durante el proceso de pulpaje, en general los grupos HexA sufren ataques electrofílicos y nucleofílicos (JIANG et al, 2000), y no son reactivos en etapas alcalinas de blanqueamiento con oxígeno y peróxido. Los HexA forman uniones covalentes con la lignina, adicionalmente reaccionan con diferentes productos químicos de blanqueo, tales como dióxido de cloro, cloro, ozono, y perácidos, aumentando el consumo de blanqueo (RAGAUSKAS, 2000), retienen los iones metálicos en la pulpa, causan la reversión de la pulpa blanqueada y son una fuente importante de ácido oxálico el que puede precipitar como oxalato de calcio que es uno de los grandes causantes de incrustaciones en los equipos.

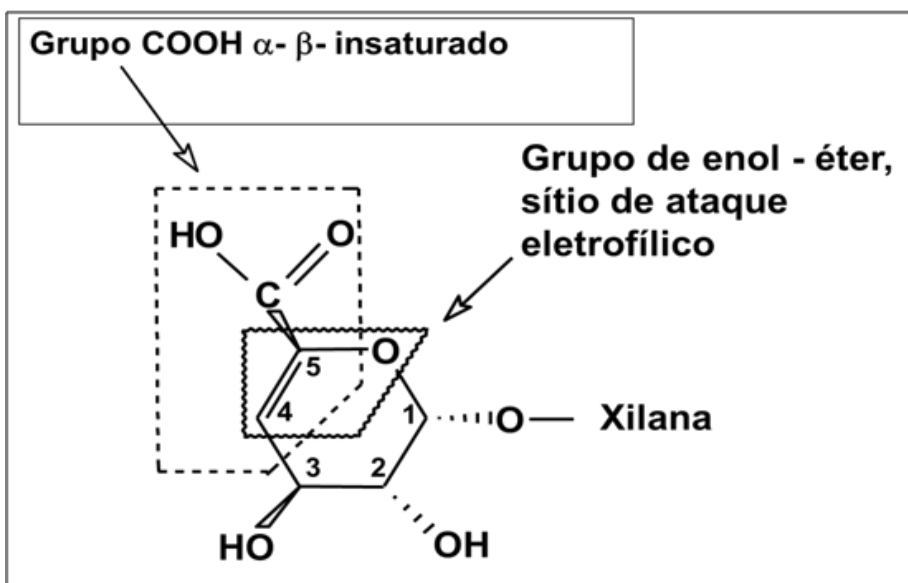


Figura 2 – Grupos funcionales del ácido hexenurónico

Los HexA contienen grupos funcionales enol-éter y ácidos carboxílicos insaturados que son inertes en condiciones levemente ácidas; pero sufren hidrólisis rápida en fuertes condiciones ácidas, generando aldehídos, cetonas y alcoholes. Se

pueden convertir en derivados de furano (ácido 2-furónico y 5-carboxi-2-furaldehído) mediante una hidrólisis ácida suave en blanqueo ECF y TCF.

La reacción de hidrólisis a pH y temperatura constante sigue la reacción de primer orden (VUORINEN et al., 1999), donde la razón de hidrólisis disminuye cuando el pH disminuye esta reacción también afecta la viscosidad de la pulpa la cual disminuye aproximadamente 50 – 100 dm³/kg para un 90 % de reducción de HexA (VUORINEN et al., 1999).

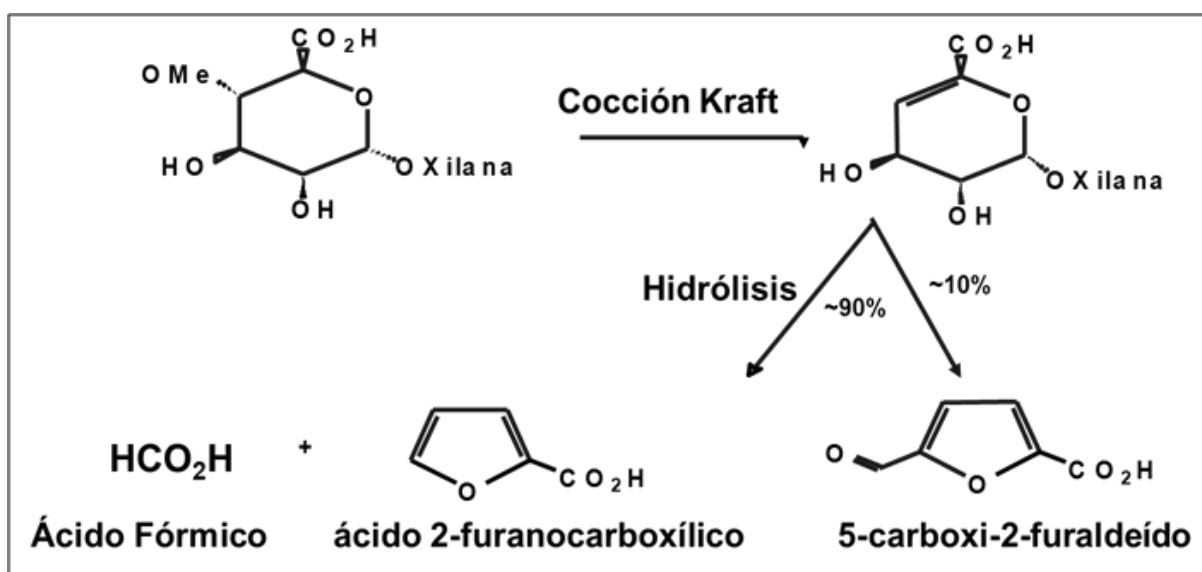


Figura 3 – Hidrólisis de ácido hexenurónico catalizado por ácido (Ragauskas, 2000)

Las unidades de HexA también son sensibles a la oxidación con unidades de permanganato contribuyendo al índice kappa de las pulpas, análisis que permite determinar la lignina residual presente en la pulpa y es directamente proporcional a ésta (LI et al., 2002).

Se ha encontrado que en pulpas crudas el índice kappa es la suma de contribuciones de lignina, HexA, extraíbles, grupos carbonil y que las dos principales fracciones son la lignina residual y los HexA.

En estudios se tiene la equivalencia para eucalipto de 10,0 – 11,9 mmol HexA/kg pulpa por 1,05 unidades de kappa (COSTA et al, 2002; PEREIRA et al., 2003) lo que significa que el contenido de HexA en eucalipto contribuye entre 3 – 6 unidades de kappa equivalente a aproximadamente 20 % - 60 % del índice kappa medido. En

pino el porcentaje de contribución es menor entre 0 % y 15 % (RAGAUSKAS, 2000), equivalente a 1- 3 puntos de índice kappa.

Dado que durante el blanqueo el consumo químico correlaciona con el índice kappa y este no distingue entre material oxidable de lignina residual y las otras estructuras oxidables como los HexA, la obtención de la equivalencia entre HexA y unidades de kappa permite corregir el valor del índice kappa y determinar con esto la contribución real en el índice kappa de la lignina residual, lo que se traduce en una opción para disminuir el consumo de reactivos como el dióxido de cloro que se utiliza en el blanqueo ECF.

2.3. Cuantificación de Ácidos Hexenurónicos

Los HexA además de incrementar el consumo de reactivos de blanqueo (ozono, dióxido, perácidos) son responsables de la reversión de pulpas de celulosa blanqueada ECF (LILIENTHAL, 2009) y también contribuye a la formación y depósitos de ácido oxálico en equipos de blanqueo.

Varios son los caminos que se han intentado con el objetivo de remover los HexA de la pulpa y así evitar que éstos consuman más dióxido de cloro del necesario en las etapas de blanqueo. Una opción es reducir su generación durante el pulpaje; por ejemplo, aumentando la concentración de álcali (DANIEL et al, 2003) o cambiando las demás condiciones de operación, desgraciadamente estas medidas afectan negativamente la calidad de la pulpa y el rendimiento del proceso.

Por lo anterior, el monitoreo del contenido de HexA es importante dado que su eliminación permite obtener mejoras en la calidad de la pulpa, ahorro de reactivos (disminución costos) y disminución de inscrustaciones de óxido de calcio.

Existen diferentes métodos analíticos para cuantificar los HexA, algunos utilizan la titulación como un análisis cuantitativo de los HexA en hexenuroxilano puro, pero en pulpas kraft la valoración por sí sola no funciona, porque ésta determina la cantidad de todos los grupos ácidos.

Tabla 2 – Metodologías analizadas teóricamente

Método	Tipo Medición	Autor	Reactivos	Tiempo	Longitud Onda
HUT	UV	Vourinen et al	Buffer Formiato de Sodio	60 min	245 y/o 285 nm
VTT	NMR - Cromatografía	Teleman et al	Xylanasa	> a 2 días	
KTH	Cromatografía HPLC	Gellerstes	CH ₃ COOCl ₂ /periodato/TBA	210 min	260 y 290 nm
AEC	Cromatografía HPLC	Jiang et al	H ₂ SO ₄	180 min	
Chai et al	UV	Chai et al	HgCl ₂ /CH ₃ COONa	45 min	260 y 290 nm
Cadoxen	UV	Evtuguin	EDA y Óxido de Cadmio	195 min	231 y 280 nm
UVRR	NIR - FTIR	Saariaho	No Aplica (VTT)	días	244 y 257 nm

Existen otros métodos que emplean hidrólisis la que se realiza utilizando diferentes agentes para obtener el medio de reacción:

- Método AECT (JIANG et al., 2001), utiliza como medio ácido diluido específicamente ácido sulfúrico y cuantifica el producto por cromatografía de intercambio aniónico (AEC).
- Método Chai (CHAI, 2001, p. 165), utiliza como medio el cloruro de mercurio y cuantifica el producto por HPLC.
- Metodo KTH (GELLERSTEDT et al., 1999) utiliza combinación de hidrólisis con buffer de acetato de mercurio, oxidación con peróxido y ácido tiobarbiturico y cuantifica el producto por espectrometría después de separación por HPLC Este método presenta valores más altos que los métodos anteriores VTT, HUT y Chai.
- Método VTT (TELEMAN et al., 1999) utiliza xylanasa en hidrólisis enzimática total combinada con espectroscopia NMR o cromatografía de intercambio aniónico. Método que requiere mucho tiempo por la baja eficiencia enzimática (más de dos días), presenta valores entre un 11 – 18 % menores que el método KTH.

Adicional a los presentados hay otros métodos que se han desarrollado para eliminar la etapa previa de hidrólisis y que cuantifican simultáneamente la lignina junto con el contenido de HexA:

- Método en Soluciones Cadoxen (EVTUGUIN et al. D, 2002): utiliza como medio una solución denominada Cadoxen (etilendiamina (EDA) y óxido de cadmio) y el producto se cuantifica por espectroscopia UV.

- Método Resonancia Raman UV (UVRR) (SAARIAHO et al., 2003): Es un método que se calibra utilizando el método de regresión de mínimos cuadrados (PLS) para obtener la concentración simultánea de lignina y HexA determinándose la concentración de HexA por el método VTT.

Como se aprecia existen muchos métodos analíticos; sin embargo, no hay método estándar disponible para medir HexA a nivel industrial que permita en forma simple, exacta y rápida cuantificar los HexA (ANDREW et al, 2008)

Dado lo anterior, se utiliza como referencia el método HUT el cual es presentado por Vounier et al. (1999) que consiste en una hidrólisis ácida selectiva con buffer de formiato de sodio seguido de detección espectrométrica UV a 245 nm y/o 285 nm de productos de hidrólisis como el ácido 2- furóico y 5-carboxi-2-furaldeido (derivados del furano). En algunos casos se ajusta pH 3.0 – 5.0 con ácido sulfúrico o fórmico y utiliza temperaturas entre 85 y 110 °C con tiempo de 0,1 a 24 horas; aunque es un método rápido, presenta interferentes por la fuerte absorción en el rango UV de la fracción ácida soluble y lignina residual.

Presenta valores entre un 14 – 25 % menores que el KTH (MONRROY et al., 2009; PETIT et al., 2002). Este método es utilizado como referencia tanto en el laboratorio de la Universidad de Viçosa como en el estudio preliminar de esta tesis (MUÑOZ, 2010) donde se define la implementación en el laboratorio de Planta Valdivia del método UFV-Planta Valdivia para cuantificar industrialmente los HexA.

3. MATERIALES Y MÉTODO

3.1. Material

Se utiliza muestras de pulpa kraft de cuatro campañas diferentes de producción con pulpas de dos especies diferentes: pino y eucalipto en diferentes mezclas de 50% *E. nitens* – 50% *E. globulus*, 70% *E. nitens* - 30% *E. globulus* y 100% *E. globulus* de la línea de fibra de Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Valdivia.

Se toma dos muestras de 500 g de pulpa por turno en digestores, post digestores (prensa 3) y post oxígeno (prensa 4), las que son lavadas, centrifugadas, pelletizadas y almacenadas.

Los puntos de muestreo se indican en el esquema adjunto.

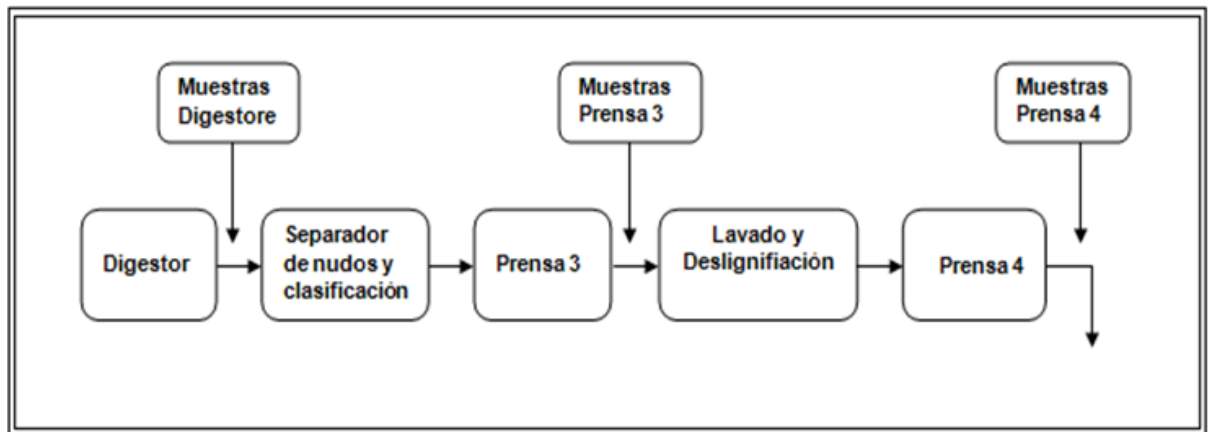


Figura 4 - Flujo de proceso y puntos de muestreo

3.1.1 Material en Etapa I

Se utiliza una muestra de pulpa kraft de cada campaña de eucalipto y pino proveniente de la prensa 3. Esta muestra es un acumulado de 2 kg formado a partir de todas las muestras individuales obtenidas por turno.

Se selecciona un número representativo de muestras necesarias para caracterizar la población. Se utiliza los estadígrafos obtenidos en el estudio preliminar de esta tesis (MUÑOZ, 2010) más el software estadístico MINITAB 15,

considerando un nivel de significancia de 5 %, con el cual se obtiene un tamaño a considerar de 16 muestras.

Tabla 3 - Tamaño muestra etapa I

Campaña	N	Diferencia	σ	n
<i>Eucalipto 70 % nitens - 30 % globulus</i>	37	8	9,15	16
<i>Eucalipto 100 % globulus</i>	33	8	9,15	16
<i>Eucalipto 50 % nitens - 50 % globulus</i>	29	8	9,15	16
Pino	41	8	9,15	16

N: número de muestras analizadas en estudio preliminar de la tesis (MUÑOZ, 2010)

σ : desviación estándar de las muestras analizadas en estudio preliminar (MUÑOZ, 2010)

n: número de muestras representativo para caracterizar la población

Tabla 4 - Caracterización muestras acumuladas pulpas crudas eucalipto y pino

Parámetro	unidad	Eucalipto 70 % nitens-30 %	Eucalipto 50 % nitens-50 %	Eucalipto 100% globulus	Pino
HexA	mmol/Kg	70,5	65,3	63,7	36,2
Hemicelulosa	%p/p	18,9	(*)	18,7	15,4
Xilanos	%p/p	16,5	(*)	16,0	7,3
Kappa		13,1	12,6	11,6	25,2
Viscosidad	cm ³ /g	1059	1113	1027	983
Ca	mg/Kg	279,9	400,1	562,36	457,69
Cu	mg/Kg	0,35	0,49	0,4	0,69
Fe	mg/Kg	6,12	7,72	5,2	5,56
Mg	mg/Kg	43,74	105,74	85,58	173,27
Mn	mg/Kg	18,02	14,63	29,28	13,21

(*): Análisis no realizados

3.1.2 Material en Etapa II

Se utiliza muestras individuales de 500 g de digestores y prensa 4 de las diferentes campañas de eucalipto y pino que representan la población según tabla 4. Se utiliza estadígrafos de estudio preliminar, con un nivel de significancia de 5 % y se utiliza software MINITAB 15 para estimar el tamaño de muestra obteniéndose una cantidad de 15 muestras en total.

Tabla 5 - Tamaño muestra etapa II

Campaña	Muestra	Diferencia	σ	n
Eucalipto	Digestores	8	6,2	10
Pino				
Eucalipto	Prensa 4	8	3,3	5
Pino				

σ : desviación estándar de las muestras analizadas en estudio preliminar (MUÑOZ, 2010)

n: número de muestras representativo para caracterizar la población

A las 10 muestras de digestores y 5 de la prensa 4 seleccionadas de cada campaña, se les realiza el índice kappa para posteriormente analizar el contenido de HexA a cada una de ellas.

Tabla 6 – Valores de índice Kappa para muestras pulpas crudas eucalipto y pino etapa II

Muestra	<i>Eucalipto 70 % nitens - 30 %</i>	<i>Eucalipto 100 % globulus</i>	<i>Eucalipto 50 % nitens - 50 %</i>	Pino
1	12,0	11,2	14,5	24,4
2	14,0	12,4	15,2	23,2
3	14,0	12,1	15,5	23,7
4	12,1	13,7	14,0	28,5
5	13,3	12,0	17,4	25,6
6	12,4	12,9	13,2	28,8
7	13,6	11,5	12,5	27,9
8	12,9	11,7	11,8	21,2
9	12,1	14,8	12,4	21,2
10	13,6	15,2	11,8	23,2
11	10,2	8,1	9,4	10,3
12	9,9	7,9	8,8	8,6
13	10,4	8,9	6,6	9,9
14	9,6	8,0	8,5	9,8
15	9,4	8,2	8,3	8,0

3.1.3 Material en Etapa III

Se utiliza las muestras acumuladas de la etapa I de este estudio más dos acumulados formados a partir de 4 muestras de digestores, con esto tenemos para esta etapa tres muestras de pulpa cruda para cada campaña.

Las 3 muestras de digestores formadas para cada campaña son caracterizadas preliminarmente con el índice kappa y viscosidad para posteriormente analizar el contenido de HexA a cada una de ellas.

Tabla 7 - Caracterización muestras de acumuladas pulpas crudas eucalipto y pino

Campaña	Muestra	Índice Kappa	Viscosidad cm³/g
<i>Eucalipto 70 % nitens - 30 % globulus</i>	1	12,9	1292
	2	13,0	1308
	3	13,1	1059
<i>Eucalipto 100 % globulus</i>	1	12,0	1255
	2	12,3	1268
	3	11,6	1027
<i>Eucalipto 50 % nitens - 50 % globulus</i>	1	16,1	1233
	2	13,3	1251
	3	12,6	1113
Pino	1	24,7	1095
	2	21,1	921
	3	25,2	983

3.2 Método

En el desarrollo experimental se tiene considerado realizar este trabajo en tres etapas:

- Etapa I - Definir las condiciones de tiempo disgregación, tiempo hidrólisis, temperatura y pH del método UFV- Planta Valdivia desarrollado para cuantificar los HexA y analizar cuáles de estas variables tienen efecto significativo en el método.
- Etapa II - Validar las condiciones experimentales encontradas en etapa I con pulpas evaluadas en estudio preliminar de esta tesis (MUÑOZ, 2010) y aplicar

estas condiciones experimentales en pulpas de las campañas de eucalipto y pino analizando las tendencias de éstas con algunas variables operacionales:

- Índice kappa
 - Temperatura
 - Tiempo cocción
 - Sulfidez
- Etapa III - Determinar la equivalencia de HexA por unidad de kappa y su contribución en el índice kappa en pulpas de eucalipto y pino, tal de poder obtener el valor de índice kappa corregido.

3.2.1 Descripción Método de Trabajo Etapa I

En esta etapa se realiza un diseño experimental factorial 2^4 que permite evaluar las variables que afectan significativamente la determinación del HexA, la matriz de diseño considera dos niveles, un nivel mínimo y un nivel máximo para cada variable controlable totalizando 16 experimentos que se realizan en triplicado.

Las variables que se miden son:

- Tiempo disgregación
- Tiempo hidrólisis
- pH
- Temperatura
-

El efecto de las variables fue observado en relación a la cantidad de HexA (mmol/kg)

Tiempo disgregación: La mayoría de los métodos sugieren un tiempo elevado de disgregación de la pulpa especialmente en hojas de celulosa. Con el objetivo de evaluar si es una variable significativa se considera un valor mínimo de 10 segundos y un máximo de 3 horas.

Tiempo hidrólisis: Se elige como variable debido a que el tiempo de la hidrólisis varía en los diferentes métodos. Se define un valor mínimo de 30 min tomado del método Chai (CHAI et al., 2001, p. 403) y 60 min como máximo en base al método HUT (VUORINEN et al, 1999).

Temperatura: La mayoría de los métodos presenta variación en la temperatura a la cual se realiza la hidrólisis, debido a esto se toma como referencia un valor mínimo de temperatura de 80 °C (CHAI et al., 2001, p. 403) y una temperatura máxima de 120 °C según el método HUT (VUORINEN et al, 1999) la cual se utiliza en los ensayos preliminares de este trabajo.

pH: Se escoge esta variable debido a que las muestras que provienen de terreno presentan un pH 10 alcalino y si se lavan estas alcanzan un valor de pH 7. Para definir si se puede trabajar con pulpas sin necesidad de lavarlas. Se considera estos valores como mínimo y máximo.

Tabla 8– Valores mínimo y máximo de los niveles variables diseño factorial

Variable		Mínimo	Máximo
Tiempo disgregación	h	0,003	3
Tiempo hidrólisis	min	30	60
Temperatura	° C	80	120
pH		7	10

3.2.2 Descripción Método de Trabajo Etapa II

En la etapa I se definen las variables que tienen un efecto significativo en el análisis de HexA y las condiciones experimentales que son más adecuadas para aplicar el método UFV- Planta Valdivia en la determinación de HexA.

Con esta información se aplica el método UFV- Planta Valdivia a parte de las pulpas analizadas en estudio preliminar (MUÑOZ, 2010) y se validan estos resultados con los obtenidos anteriormente en el laboratorio de Planta Valdivia.

Se analiza 3 muestras que se enviaron al laboratorio de la Universidad Federal de Viçosa (UFV) el cual utiliza como método de referencia el HUT (VUORINEN et al, 1999) y se referencia método UFV.

Se presenta la tendencia del contenido de HexA en las campañas de eucalipto y pino con el índice kappa, temperatura, tiempo de cocción y sulfidez de las cocciones.

3.2.3 Descripción Método de Trabajo Etapa III

En esta etapa de la experiencia se utiliza las muestras descritas en punto 3.1.3.

Se toma 500 g aproximadamente de cada acumulado formado de las diferentes campañas de eucalipto y pino al que se le aplica el método UFV- Planta Valdivia para la determinación de HexA.

Se mide el índice kappa antes y después de la determinación del contenido de HexA para obtener la razón HexA/kappa (mmol/kg)

3.2.4 Método de Análisis de la Pulpa

Se realiza los análisis a la pulpa según los procedimientos internos del laboratorio de Planta Valdivia basados en las Normas TAPPI (TAPPI, 2007):

Tabla 9 - Análisis de laboratorio y normas TAPPI de referencia

Análisis	Norma
Determinación de Índice de Kappa	Norma Tappi 236 om-06 Kappa Number of pulp
Determinación de Viscosidad Intrínseca de la Pulpa	Norma Tappi 230 om-04 Viscosity of pulp (capillary viscometer method)
Determinación de Metales en Pulpa de Celulosa	Norma Tappi 211 om-07 Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard Comustion at 525 °C Norma Tappi 266 om-06 Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy.

3.2.4.1 Ácidos Hexenurónicos (HexA)

Se utiliza método UFV-Planta Valdivia, basado en método al laboratorio de la Universidad Federal de Viçosa (UFV) el cual utiliza como método de referencia el HUT (VUORINEN et al, 1999).

Se toma una muestra representativa de pulpa del área de lavado y digestor según corresponda. Desintegrar la muestra a 300 vueltas, equivalente a 3000 revoluciones, posteriormente filtrar en equipo de filtración al vacío y lavar la pulpa tres veces con agua desmineralizada caliente y una con agua fría (el agua de lavado debe ser incolora de no ser así repetir).

Colocar el queque formado entre dos hojas de celulosa y aplicar presión con uslero metálico, dejar en plancha de secado rápido por un tiempo mínimo de 10 minutos.

Pesar 300 mg de muestra seca y llevar a frasco para autoclave de 100 ml y añadir 80 ml de ácido fórmico 0.01 M.

Llevar las muestras a autoclave por 30 minutos a 120 °C, luego de haber terminado el ciclo de autoclave, retirar las muestras y enfriar a temperatura ambiente, seguido esto filtrar con equipo de ultrafiltración NALGENE, con filtro de membrana de 45 µm, transferir a matraz aforado de 250 ml y aforar con agua desmineralizada.

Finalmente, leer en espectrofotómetro de absorción molecular a λ 245 nm. El equipo entrega la media en unidades de µmol/l de ácido 2- furano carboxílico, para convertir la concentración de ácido 2- furano carboxílico µmol/l a ácido hexenurónico (HexA) mmol/Kg se debe aplicar la siguiente ecuación:

$$\text{Ácido Hexenurónico (mmol/kg)} = \frac{((A \times (176/112)/0.9) \times 250)}{B}$$

Donde:

A : Lectura de ácido 2- furan carboxílico µmol/l que entrega el equipo

B : Masa de pulpa (base seca) en mg

176: Peso molecular HexA

112: Peso molecular ácido 2- furano carboxílico

0.9: Eficiencia de conversión del HexA en ácido 2- furano carboxílico durante la hidrólisis ácida

250: Volumen de aforo expresado en ml

Este procedimiento es una versión mejorada al utilizado en estudio preliminar (MUÑOZ, 2010) en relación al tiempo utilizado en la desintegración e hidrólisis de la muestra. Este último se basa en el método UFV aplicado en la Universidad de Viçosa el que presenta un mayor tiempo de desintegración e hidrólisis.

Tabla 10 - Comparación métodos análisis HexA aplicados en Planta Valdivia

	Método UFV- Planta Valdivia 2011	Método UFV- Planta Valdivia 2010	Método UFV
Medio de hidrólisis	Acido Fórmico 0,01 M	Acido Fórmico 0,01 M	Acido Fórmico 0,01 M
Volumen de reactivos	80 ml	80 ml	80 ml
Equipo de hidrólisis	Autoclave	Autoclave	Autoclave
Temperatura	120 ° C	120 ° C	100 - 121 ° C
Tiempo de desintegración	0	Segundos en juguera	5 h
Tiempo de hidrólisis	30 min	60 min	60 min
Tiempo de análisis	20 min	20 min	(*)
Lectura	245 nm	245 nm	245 nm

(*) sin información

3.2.5 Análisis Estadístico de Resultados

3.2.5.1 Análisis Estadístico Etapa I

Se analiza el diseño factorial de dos niveles y 4 factores por medio del software estadístico MINITAB 15, para estimar los niveles de las variables que permiten obtener los mejores resultados de acuerdo a los criterios establecidos (rapidez) y determinar los efectos significativos de las variables analizadas.

3.2.5.2 Análisis Estadístico Etapa II

Se realiza test t-pareado para un $\alpha = 0,05$ por medio del software MINITAB 15 para comparar los dos métodos utilizados en el laboratorio de Planta Valdivia, el método UFV- Planta Valdivia bajo condiciones experimentales optimizadas con el método aplicado el año 2010 en estudio preliminar (MUÑOZ, 2010), estableciendo la hipótesis nula que ambos métodos presentan resultados similares de contenido de HexA.

4. RESULTADO Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados Etapa I

Se presenta los resultados del contenido HexA en 16 muestras de eucalipto y pino al aplicar el diseño factorial establecido para dos niveles y 4 variables (tiempo disgregación, tiempo hidrólisis, temperatura y pH).

Tabla 11 - Contenido de HexA obtenidos al aplicar matriz de diseño factorial en pulpas de eucalipto y pino

Exp.	Tiempo disgregación (hrs)	Tiempo hidrólisis (min)	Temperatura (°C)	pH	HexA (mmol/ kg)			
					<i>E. 100 % globulus</i>	<i>E. 50 % nitens - 50 % globulus</i>	<i>E. 70 % nitens - 30 % globulus</i>	<i>Pino</i>
1	0	30	80	7	8,6	9,5	11,8	7,8
2	3	30	80	7	11,5	11,5	11,3	10,6
3	0	60	80	7	16,0	14,4	16,4	9,0
4	3	60	80	7	19,0	16,4	15,8	7,7
5	0	30	120	7	66,2	60,1	68,5	23,1
6	3	30	120	7	67,8	49,0	75,9	33,9
7	0	60	120	7	67,7	61,1	74,4	29,4
8	3	60	120	7	62,1	63,3	59,6	31,4
9	0	30	80	10	49,1	62,4	78,4	61,0
10	3	30	80	10	56,5	71,0	87,7	59,9
11	0	60	80	10	60,1	65,3	79,4	65,2
12	3	60	80	10	63,5	67,0	76,9	56,5
13	0	30	120	10	121,1	107,7	105,6	76,9
14	3	30	120	10	109,4	107,1	147,0	71,8
15	0	60	120	10	111,0	100,9	110,8	82,8
16	3	60	120	10	112,2	95,0	220,7	86,3

Al analizar el diseño factorial se obtiene que el modelo contiene 6 efectos de interacción de 2 variables, 4 efectos de interacción de 3 variables y 1 efecto de interacción de 4 variables (tabla B5, anexo B).

Al analizar el efecto de las variables controlables (tiempo disgregación, tiempo hidrólisis, temperatura y pH) se tiene que existe un efecto significativo del pH y temperatura en el contenido de HexA, medido en todas las mezclas de eucalipto y en el pino. Lo anterior debido a que el valor promedio del HexA cambia dependiendo

del nivel de pH y temperatura utilizado. Esto se puede concluir a través del valor de p que presenta valores menores a 0,05 (nivel de significancia) en dichas variables.

Tabla 12 – Variables con efecto significativo en el método UFV- Planta Valdivia

Especie	Tiempo	Tiempo	pH	Temperatura
	Disgregación	Hidrólisis		
Eucalipto 70 % <i>nitens</i> - 30 % <i>globulus</i>	X		X	X
Eucalipto 100 % <i>globulus</i>			X	X
Eucalipto 50 % <i>nitens</i> - 50 % <i>globulus</i>			X	X
Pino		X	X	X

Al analizar el diseño factorial aplicado según el programa MINITAB 15 para encontrar la mejor combinación entre las variables estudiadas de tiempo disgregación, tiempo hidrólisis, temperatura y pH a considerar en el método UFV, Planta Valdivia, se obtiene que la combinación de niveles más adecuada para aplicar experimentalmente en el laboratorio de Planta Valdivia, considerando los criterios establecidos para el método como rapidez, simplicidad, exactitud se presentan en tabla 12.

Tabla 13 - Valores de las variables utilizadas en método UFV- Planta Valdivia

Variable	Valor	
Tiempo disgregación	h	0,003
Tiempo hidrólisis	min	30
Temperatura	° C	80
pH		7

4.2 Resultados Etapa II

En la figura 5 se presenta los resultados del contenido de HexA obtenidos con el método UFV- Planta Valdivia desarrollado en este trabajo comparados con los

resultados obtenidos para las mismas muestras en estudio preliminar realizado el año 2010 (MUÑOZ, 2010).

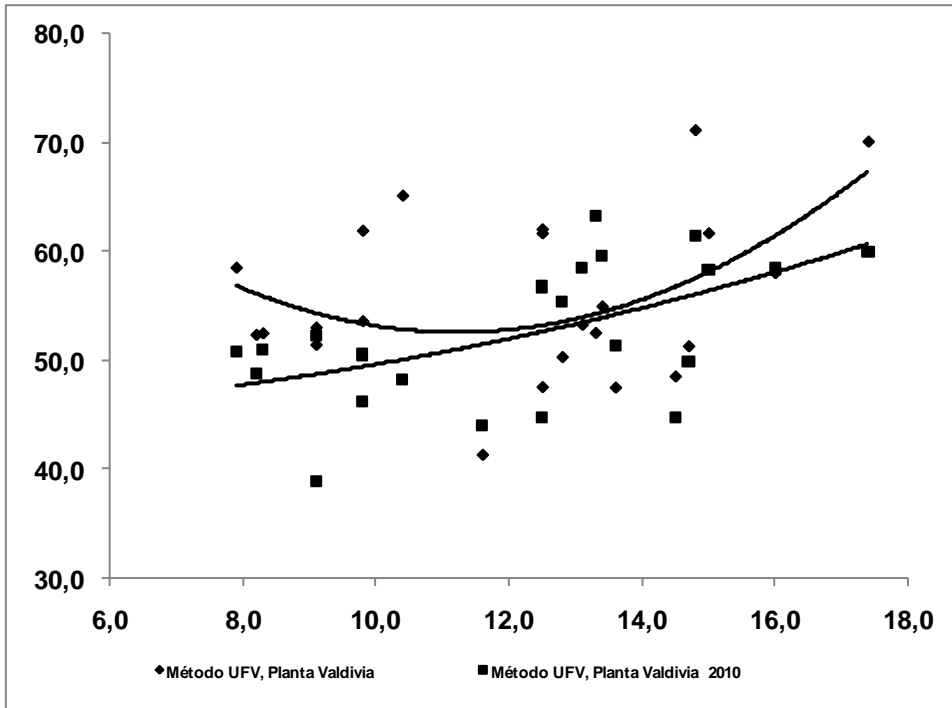


Figura 5 - Contenido de HexA por método UFV-Planta Valdivia 2010 y 2011

Tabla 14 - Estadígrafos prueba hipótesis entre método UFV- Planta Valdivia 2010 y 2011

Método	n	HexA (mmol/kg)	σ
Método UFV, Planta Valdivia (2011)	24	55,56	7,40
Método UFV, Planta Valdivia (2010)	24	52,58	6,47

$p = 0,090$
n: número de muestras analizadas
 σ : desviación de las muestras analizadas

En la tabla 14 se presenta los resultados al aplicar una prueba de hipótesis a través del test t-pareado, estableciendo la hipótesis nula que ambos métodos presentan resultados similares de contenido de HexA. Se obtiene como resultado un $p = 0,09$; $p > 0,05$ lo que indica que no se rechaza la hipótesis nula y que con un 95 % de confianza podemos decir que no existen diferencias significativas en el contenido de HexA obtenido por ambas metodologías.

Tabla 15 - Contenido de HexA por método UFV- Planta Valdivia y método UFV

Muestra	Índice Kappa	Hexa (mmol/Kg) Método UFV, Planta Valdivia	Hexa (mmol/Kg) Método UFV
1	13,6	51,0	49,4
2	13,6	51,2	49,4
3	14,7	51,2	49,0
4	14,7	51,1	49,0
5	12,8	50,1	51,0
6	12,8	50,3	51,0
7	9,1	51,5	51,5
8	9,1	51,1	51,5

En la tabla 15 se presenta los resultados del contenido de HexA obtenidos con el método UFV- Planta Valdivia desarrollado en este trabajo comparado con los resultados obtenidos para las mismas muestras en el laboratorio de la Universidad Federal de Viçosa (Método UFV).

Tabla 16 - Estadígrafos prueba hipótesis entre método UFV- Planta Valdivia y método UFV

Método	n	HexA (mmol/kg)	σ
Método UFV, Planta Valdivia	8	50,96	0,50
Método UFV	8	50,22	1,12

$p = 0,17$

n: número de muestras analizadas

σ : desviación de las muestras analizadas

En la tabla 16 se presenta los resultados estadísticos de la prueba de hipótesis realizadas a muestras pareadas, para evaluar si existen diferencias significativas en los resultados de HexA entre los métodos UFV- Planta Valdivia y el Método UFV (Universidad Federal de Viçosa). Se obtiene como resultado un $p = 0,17$; $p > 0,05$ lo que indica que no se rechaza la hipótesis nula y que con un 95 % de confianza podemos asegurar que no existen diferencias significativas entre ambas metodologías.

Luego de validar el método UFV-Planta Valdivia a través de resultados obtenidos anteriormente, se aplica el método UFV-Planta Valdivia a diferentes pulpas de eucalipto y pino, obteniéndose los resultados que se muestran a continuación:

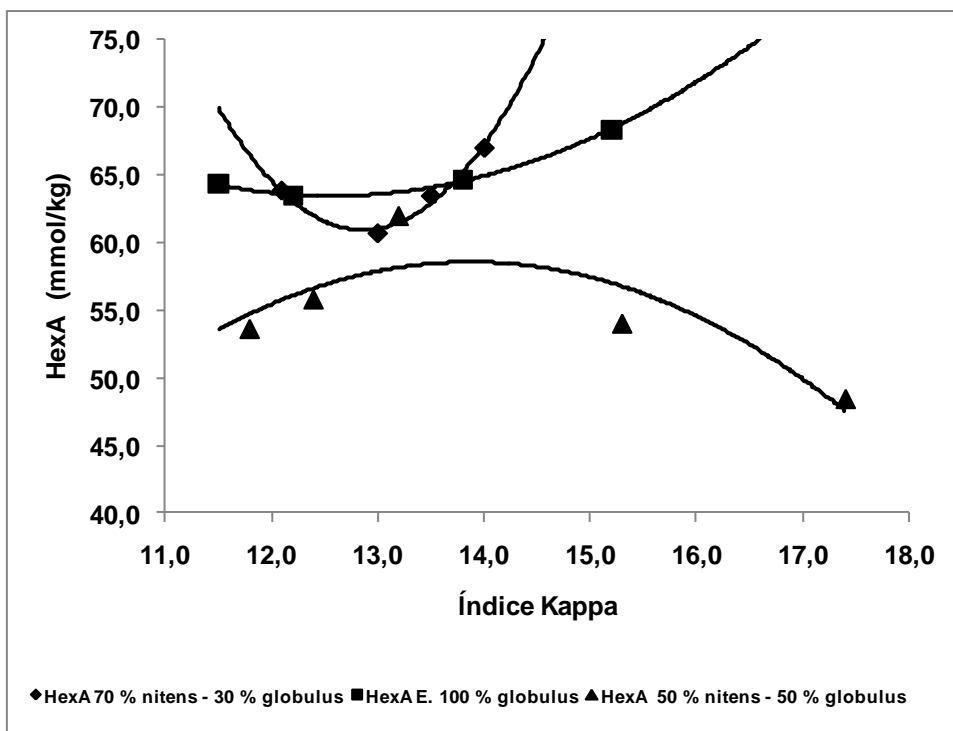


Figura 6 - Variación contenido de HexA con el índice kappa en pulpas de mezclas de eucalipto

En la figura 6 se observa como los valores de HexA obtenidos por el método UFV- Planta Valdivia para pulpas de eucalipto con mezclas de 50 % *E. nitens*, 50 % *E. globulus* aumenta con el grado de deslignificación (índice kappa) hasta un máximo para luego disminuir, esta última etapa se puede explicar por una mayor razón de degradación/disolución por sobre la formación en la etapa final de la deslignificación. Se obtiene una correlación cuadrática de un 98 %.

Las pulpas de 100 % *E. globulus* y mezcla 70 % *E. nitens* - 30 % *E. globulus* presentan un mayor contenido de HexA que las muestras de mezcla 50 % *E. nitens* y 50 % *E. globulus*, lo anterior se puede explicar debido a que las muestras de la campaña 50 % *E. nitens* y 50 % *E. globulus* eran de astillas almacenadas por varios meses en la pila de astillas, lo que se traduce en una pérdida de hemicelulosas y menor contenido de xilanos. En todos los casos se observa gráficamente que existe una mayor razón de degradación/disolución por sobre la formación de HexA a

grados altos de deslignificación. Esto concuerda con lo señalado por Chai et al. (2001) y por Daniel et al. (2003).

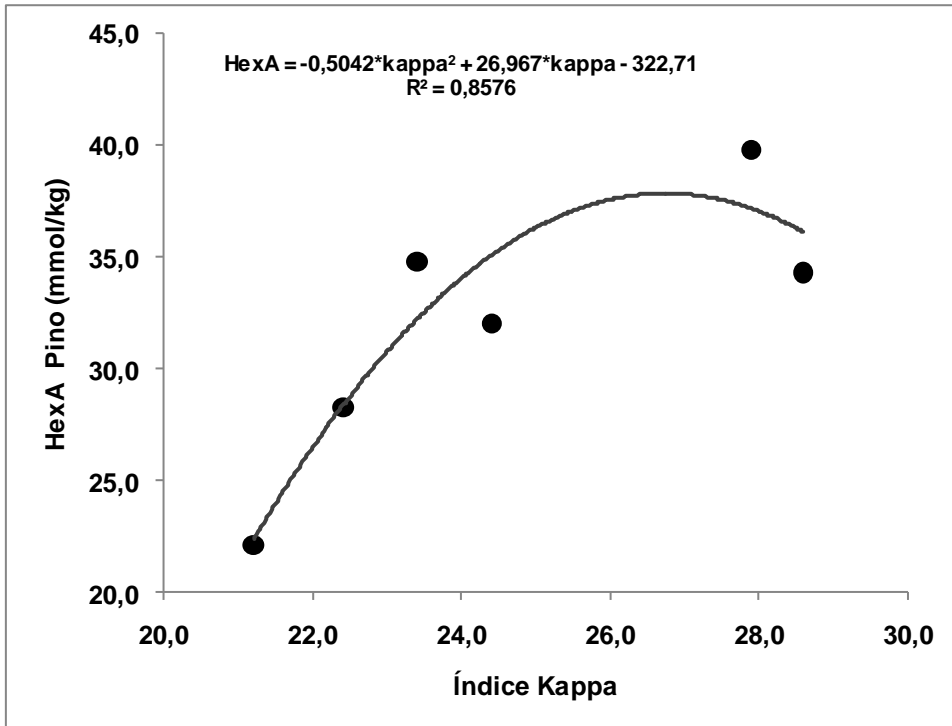


Figura 7 - Variación del contenido de HexA con el índice kappa en pulpa de pino

Se observa en la figura 7 que el contenido de HexA aumenta con el grado de deslignificación (índice kappa) más rápido que en eucalipto, para luego disminuir a kappas más altos explicándose por una mayor razón de degradación/disolución por sobre la formación en la etapa final de la cocción. Se obtiene una correlación cuadrática de un 86 %.

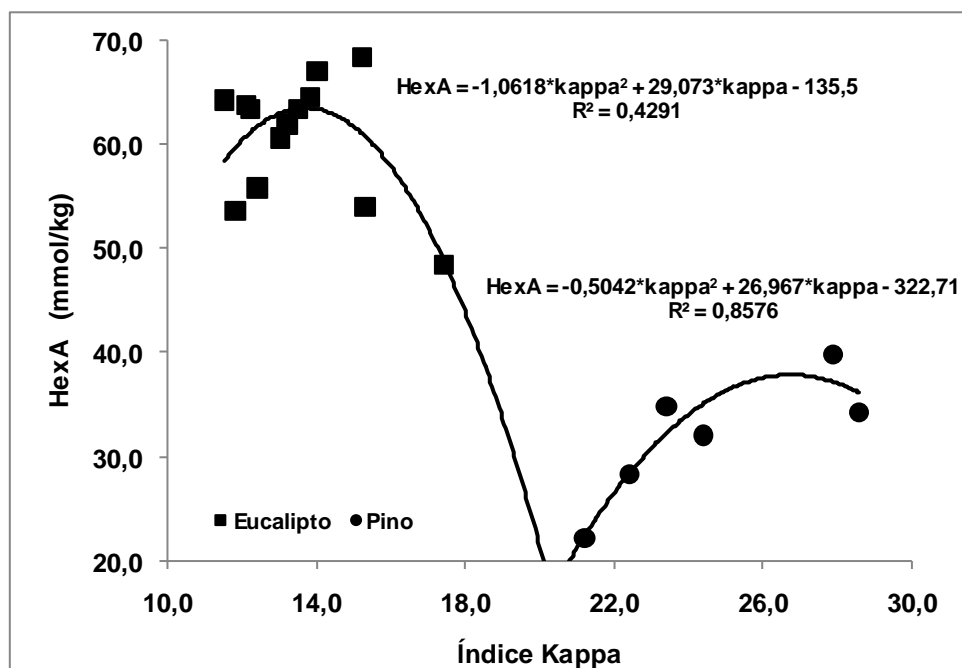


Figura 8 - Variación del contenido de HexA con el índice kappa en pulpa de eucalipto y pino

En la figura 8 se observa una diferencia en el contenido de HexA entre la pulpa de eucalipto y de pino atribuida a la diferencia topoquímica es decir a la diferencia en la estructura química de los “glucuronoxilanos” del pino y eucalipto. Adicional a esto incide las condiciones del pulpaje, la menor concentración de álcali utilizada durante la cocción de eucalipto que ocasiona una formación más lenta de HexA en comparación con el pino.

Se aprecia que el contenido de HexA para el eucalipto varía entre 48 y 69 mmol/kg y para el pino entre 22 y 40 mmol/kg.

Como parte de este trabajo se presenta la tendencia obtenida en el contenido de HexA con la variación de la sulfidez, temperatura y tiempo en las cocciones de eucalipto y pino.

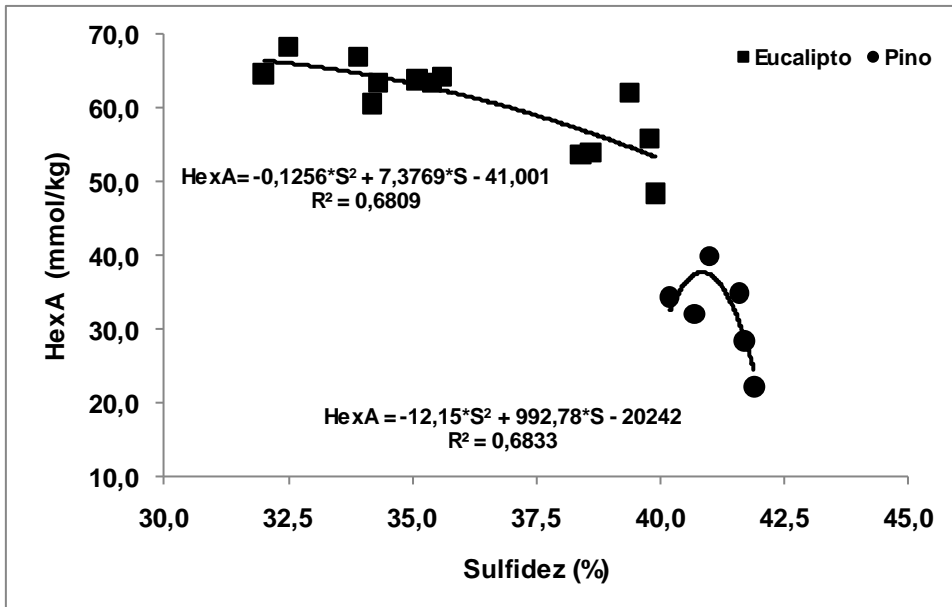


Figura 9 - Variación del contenido de HexA con la sulfidez en pulpas de eucalipto y pino

En la figura 9 se observa una disminución en el contenido de HexA de la pulpa con el aumento de la sulfidez, tanto en las cocciones de eucalipto como pino. Al aumentar la sulfidez disminuye la concentración de $[OH^-]$ y el tiempo de cocción, variables determinantes en la formación de HexA. Se obtiene para eucalipto una correlación cuadrática de 68 % y para pino de 68 %.

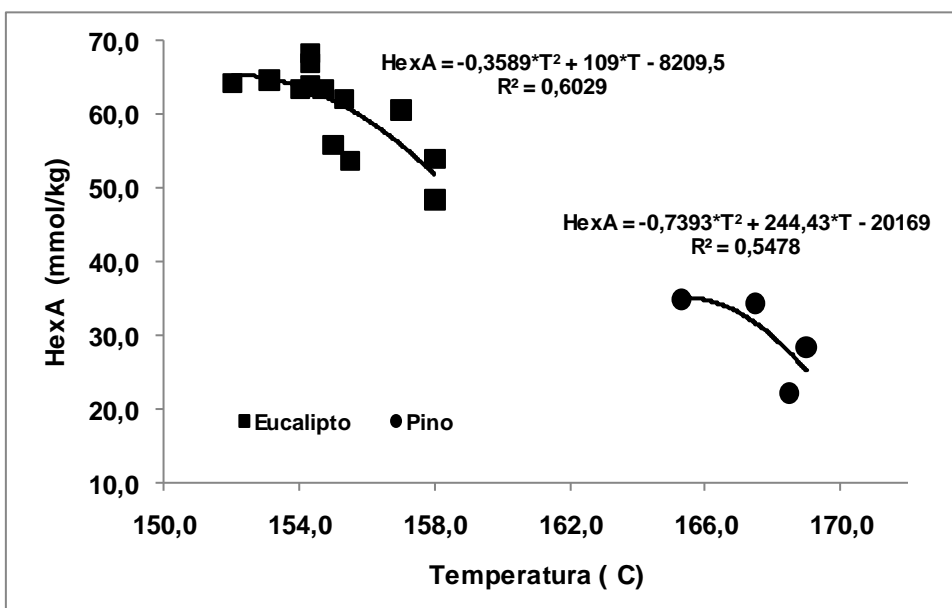


Figura 10 - Variación del contenido de HexA con la temperatura de la cocción kraft en pulpas de eucalipto y pino

En la figura 10 se observa una disminución en el contenido de HexA de la pulpa con el aumento de la temperatura, tanto en las cocciones de eucalipto como pino. Al aumentar la temperatura aumenta la reacción de degradación alcalina por sobre la formación de HexA. Se obtiene para eucalipto una correlación cuadrática de 60 % y para pino de 55 %.

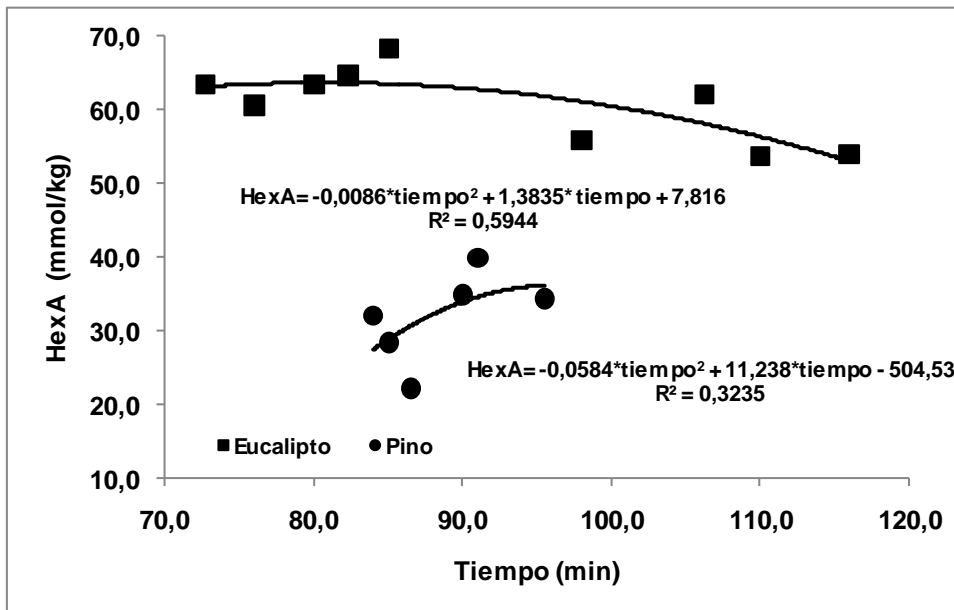


Figura 11 - Variación del contenido de HexA con el tiempo de cocción en pulpas de eucalipto y pino

En la figura 11 se observa un aumento en el contenido de HexA de la pulpa de pino con el aumento del tiempo, al disminuir el tiempo se debe aumentar la temperatura y por lo tanto el comportamiento esperado está relacionado también con la razón formación / degradación correspondiente a la alcalinidad del sistema. En las pulpas de eucalipto se aprecia un menor contenido de HexA en el rango de 100 – 120 min, esto se explica por las condiciones de la cocción donde se utiliza un mayor tiempo de cocción a una temperatura alta con lo que aumenta la degradación.

4.3 Resultados Etapa III

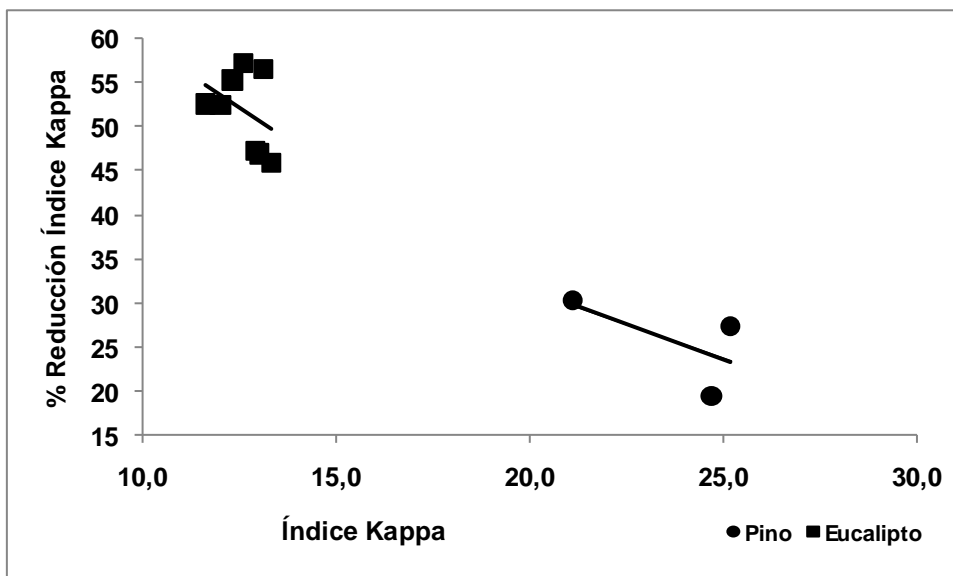


Figura 12 – Reducción relativa del índice kappa en pulpas de eucalipto y pino

En la figura 12 se observa como la reducción relativa del índice kappa en pulpas de eucalipto está entre 40 % - 57 % con un valor promedio de 50 %. Estos resultados además indican que la contribución de HexA es mayor a kappas más bajos. Estos valores concuerdan con los encontrados en otros estudios (CHAI et al, 2001, p. 165), (RAGAUSKAS, 2000). En las pulpas de pino se encontró que la reducción relativa del índice kappa está entre un 19 % - 30 % con un valor promedio de 26 %, confirmando que en las pulpas de pino la contribución de HexA en el índice kappa es menor que en las pulpas de eucalipto (CHAI et al., 2001, 403). Para las pulpas de eucalipto la reducción del índice kappa estuvo entre 6,1 y 7,4 unidades equivalentes a 66,1 mmol/kg y 70,4 mmol/kg.

En el caso del pino se observa una reducción entre 4,8 y 6,9 unidades del índice kappa equivalentes a 33,8 mmol/kg y 36,2 mmol/kg, estos valores son mayores a los encontrados en literatura donde la reducción del índice kappa está entre 1 - 3 puntos del índice kappa.

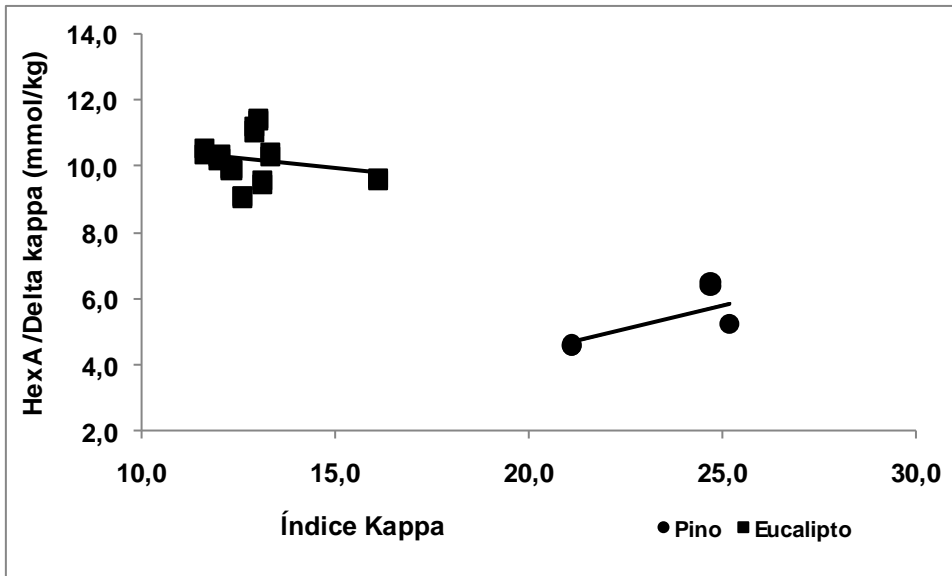


Figura 13 – Variación contenido HexA /delta kappa con índice kappa en pulpas de eucalipto y pino

En la figura 13 se observa que en promedio 10,2 mmol HexA/kg contribuye por unidad de índice kappa en pulpas de eucalipto, con valores que varían entre 9,1 – 11,5 mmol/kg, estos valores concuerdan con los reportados en otros estudios (COSTA et al., 2002).

En el pino se obtiene un valor promedio de 5,4 mmol HexA/kg que contribuye por unidad de índice kappa, con valores que varían entre 4,6 – 6,5 mmol/kg. Se observa que la contribución de HexA en el índice kappa es mayor en las pulpas de eucalipto que en el pino.

5. CONCLUSIONES

- Las condiciones más adecuadas para aplicar el método UFV-Planta Valdivia como control de proceso son: tiempo disgregación de 10 segundos, tiempo hidrólisis de 30 min, pH de 7 y temperatura de reacción 120 °C.
- El pH y la temperatura son las variables que presentan el efecto más significativo en el método UFV-Planta Valdivia en la cuantificación del contenido de HexA en pulpas de eucalipto y pino.
- El contenido de HexA aumenta con el grado de deslignificación en las pulpas de eucalipto y pino, presentándose un contenido de HexA en las pulpas de eucalipto mayor que en las pulpas de pino. En eucalipto encontramos valores en el orden de 48–69 mmol/kg y en pino 22-40 mmol/kg
- El contenido de HexA disminuye con el aumento de la sulfidez y temperatura de la cocción en las pulpas de eucalipto y pino.
- El contenido de HexA aumenta con el tiempo en las cocciones de pino, sin embargo en las cocciones de eucalipto se obtiene un comportamiento diferente atribuido a las condiciones de la cocción (temperatura y alcalinidad).
- Se observa que a una mayor reducción del índice kappa menor es la cantidad residual de HexA en la pulpa de eucalipto y pino.
- Se obtiene una equivalencia de 10,2 mmol HexA/kg por unidad de índice kappa en pulpas de eucalipto, valor que permite obtener el valor del índice kappa corregido.
- Se obtiene una equivalencia de 5,4 mmol HexA/kg por unidad de índice kappa en pulpas de pino, valor que permite obtener el valor del índice kappa corregido.
- Los HexA contribuyen aproximadamente un 50 % en el valor del índice kappa en pulpas de eucalipto equivalente a una reducción entre 6-7 unidades de kappa.

- Los HexA contribuyen aproximadamente un 26 % en el valor del índice kappa en pulpas de pino equivalente a una reducción entre 4-7 unidades de kappa.

1.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ANDREW, J.; GRZESKOWIAK, V.; KERRI Hexenuronic acid in South African Grown Eucalyptus Hybrid Clones, **TAPPI Journal**, 27 – 32 (March 2008).
- 2- BUCHERT, J.; TENKANEN, M; TAMMINEN; TARJA Characterization of Carboxylic Acids During Kraft and Superbatch Pulping, **TAPPI Journal Peer Reviewed Paper**, **84**(4), 1-9 (2001).
- 3- CHAI, X.-S.; LUO, Q.; YOON, S. H.; ZHU, J.Y. The Fate of Hexenuronic Acid Groups During Kraft pulping of Hardwoods , **JPPS**, **27**(12), 403-406 (2001).
- 4- CHAI, X.-S.; ZHU, J. Y. LI, J. A Simple and Rapid Method to Determine Hexeneuronic Acid Groups in Chemical Pulps, **JPPS**, **27** (5), 165-170 (2001).
- 5- COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. The Effect of Kraft pulp Composition on Its Bleachability, **Tappi Int'l. Pulp Bleaching Conf**, 1-19 (2002).
- 6- DANIEL, I. D. A.; NETO P. C., V; EVTUGUI, D. V; SILVESTRE, J. D. A. Hexenuronic Acid Contents of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps: Variation UIT Pulping Conditions and Effect on ECF Bleachability, **TAPPI Journal**, **2**(5), 3-8 (2003).
- 7- EVTUGUIN, D. V.; DANIEL, A. I. D.; NETO, P. Determination of Hexenuronic Acid and residual Lignin in Pulps by UV Spectroscopy in Cadoxen Solutions, **JPPS**, **28**(6), 189-192 (2002).
- 8- JIANG, Z.-H.; LIEROP, B.V.; BERRY; RICHARD Hexenuronic Acid Groups in Pulping and Bleaching Chemistry, **TAPPI Journal**, **83** (1), 167-175 (2000).
- 9- LI, J.; SEVASTIANOVA, O; GELLERSTEDT, G. The Relationship Between Kappa Number and Oxidizable Structures in Bleached Kraft Pulps, **JPPS**, **28**(8), 262-266 (2002).
- 10-LILIENTHAL, F. M.; PIGNATON, N. P. Predicção de Reversão de Alvura da Polpa de Celulose Kraft de Eucalipto por Meio da Análise de Micro Kappa, **Paper**, 1 – 11 (2009).
- 11-MONRROY M.; SANHUEZA, L.; MENDOÇA T. R.; BAEZA, J.; FREER J. Comparison Between UV Spectrophotometry and Anion Exchange Chromatography Techniques for Quantification of Hexenuronic Acid (HexA) in

- Unbleached Kraft Pulps of *Eucalyptus Globulus*, **J. Chil. Chem. Soc.**, **54**(3), 238 –243 (2009).
- 12-MUÑOZ, K. “Evaluar la Aplicación de un Método Analítico para la determinación de Ácidos Hexenurónicos en Pulpas de Eucalipto”, **Monografía Programa de Pos-Graduación Lato Sensu en Tecnología de Celulosa y Papel**, (2010).
- 13-PEREIRA, M.; MELO, R.; DAZA, C. Efecto de la Remoción de Ácido Hexenurónico en el Blanqueo de Pulpa de Kraft en Madera de eucalipto, **Celulosa y Papel**, 14-18 (2003).
- 14-PETIT-BREUILH, X.; MELO, R.; ZAROR, C. Remoción del Ácido Hexenurónico con Ácido Peroximonosulfúrico, Efectos en la Calidad de la Pulpa Kraft, **Paper**, 1-9 (2002).
- 15-RAGAUSKAS, A. J. Influence of Hexenuronic Acids on Kraft Bleaching, Overview of Hexenuronic Acids on pulp Bleaching, **Paper**, 1- 30 (2000).
- 16- RUUSUMO, P.; SACON, V.; FARDIM, P. Grupos Aniônicos em Fibras de Polpa de Eucalipto: Perfil de Concentração numa linha de Branqueamento, **O Papel**, **69**(10), 56-69 (2008).
- 17-SAARIAHO, M. A.; HORTLING, B.; VUORINEN, T. Simultaneous Quantification of Residual Lignin and Hexenuronic Acid from Chemical Pulps with UV Resonance Raman Spectroscopy and Multivariate Calibration, **JPPS**, **29**(11), Nov (2003).
- 18-TAPPI, Hexenuronic Acid Content of Chemical Pulp, **TAPPI Provisional Method**, T 282 pm-07, 1 – 4 (2007).
- 19-TAPPI, Kappa Number of Pulp, **TAPPI test Method**, T 236 om-06, 1 – 5 (2006).
- 20-TENKANEN, M.; GELLERSTEDT, G.; VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; PERTULA, M.; LI, J.; BUCHERT, J. Determination of Hexenuronic Acid in Softwood Kraft Pulps by Different methods, **CAT. INIST**, 1 - 2 (1999).

- 21-UFV, Determinación de Ácido Hexenurónico, Universidad Federal de Viçosa
Departamento de Ingeniería Forestal, Laboratorio de Celulosa y Papel,
Procedimiento de Laboratorio, 1 – 4.
- 22-VUORINEN, T. et al. Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and
Application in ECF and TCF Bleaching of Kraft Pulp, **JPPS**, **25**(5), 155 – 162
(1999).

APÉNDICES

APÉNDICE A

Tabla A1- Datos operacionales cocciones de eucalipto

Campaña	Muestra	Concen. Como AA g NaOH/L	Sulfidez %	Temperatura Cocc. ° C	Tiempo Cocc. min	Kappa
<i>Eucalipto 70 % nitens -</i>						
<i>30 % globulus</i>						
	1	145,6	36,0	154,0	91,0	12,0
	2	136,4	36,4	154,0	90,0	13,0
	3	143,2	34,9	152,0	72,0	14,0
	4	144,6	33,2	154,0	76,0	12,1
	5	135,4	35,0	154,0	78,0	13,3
	6	144,1	33,6	155,0	78,0	12,3
	7	140,2	34,0	154,0	99,0	13,6
	8	142,7	36,2	157,0	55,0	12,9
	9	139,8	31,8	154,0	87,0	12,1
	10	139,9	34,9	152,0	77,0	13,6
<i>Eucalipto 100 %</i>						
<i>globulus</i>						
	1	137,6	36,4	153,0	88,0	11,2
	2	136,5	35,2	156,0	84,0	12,4
	3	134,2	35,2	155,0	68,0	12,1
	4	138,9	35,4	155,0	62,0	13,7
	5	141,8	35,3	155,0	62,0	12,0
	6	142,4	35,5	153,0	64,0	12,9
	7	147,0	31,0	155,0	78,0	11,5
	8	142,0	31,1	154,0	58,0	11,7
	9	143,8	33,9	153,0	82,0	14,8
	10	142,9	32,5	152,0	72,0	15,2
<i>Eucalipto 50 % nitens -</i>						
<i>50 % globulus</i>						
	1	144,6	39,8	154,0	115,0	14,5
	2	145,0	37,0	157,0	105,0	15,2
	3	144,1	39,8	162,0	118,0	15,5
	4	S/M	S/M	154,0	114,0	14,0
	5	137,7	39,9	156,0	112,0	17,4
	6	137,4	39,4	155,0	105,0	13,2
	7	139,9	39,0	155,0	102,0	12,5
	8	141,0	40,1	155,0	105,0	11,8
	9	136,3	38,0	154,0	106,0	12,4
	10			155,0	94,0	11,8

Tabla A2- Datos operacionales cocciones de pino

Campaña	Muestra	Concen. Como AA g NaOH/L	Sulfidez %	Temperatura Cocc. ° C	Tiempo Cocc. min	Kappa
Pino	1	138,4	41,9	169,0	85,0	24,4
	2	138,5	41,8	168,0	88,0	23,2
	3	141,9	41,7	169,0	85,0	23,7
	4	141,7	42,8	166,0	94,0	28,5
	5	144,2	40,5	162,0	95,0	22,4
	6	141,3	41,5	168,0	81,0	28,8
	7	104,6	40,7	190,0	84,0	27,9
	8	142,4	41,0	169,0	91,0	21,2
	9	140,1	41,1	167,0	100,0	21,2
	10	144,2	39,3	168,0	91,0	23,2

APÉNDICE B

B – Datos Experimentales Etapa I

Tabla B1 – Resultados diseño factorial en pulpas de eucalipto 100 % globulus

Exp.	Tiempo disgregación (h)	Tiempo hidrólisis (min)	Temperatura (°C)	pH	Índice kappa	HexA (mmol/ kg)				
						1	2	3	promedio	Desv. estándar
1	0	30	80	7	11,8	9,5	7,1	9,4	8,6	1,4
2	3	30	80	7	11,8	8,1	12,8	13,8	11,5	3,0
3	0	60	80	7	11,8	12,6	16,9	18,6	16,0	3,1
4	3	60	80	7	11,8	14,7	19,3	23,1	19,0	4,2
5	0	30	120	7	11,8	68,4	65,9	64,2	66,2	2,1
6	3	30	120	7	11,8	68,0	70,8	64,5	67,8	3,1
7	0	60	120	7	11,8	72,8	68,6	61,7	67,7	5,6
8	3	60	120	7	11,8	71,5	56,3	58,4	62,1	8,3
9	0	30	80	10	11,8	54,5	32,4	60,4	49,1	14,8
10	3	30	80	10	11,8	57,4	48,9	63,3	56,5	7,2
11	0	60	80	10	11,8	58,3	69,6	52,5	60,1	8,7
12	3	60	80	10	11,8	62,7	64,6	63,3	63,5	1,0
13	0	30	120	10	11,8	130,3	110,5	122,6	121,1	10,0
14	3	30	120	10	11,8	119,9	108,4	100,0	109,4	10,0
15	0	60	120	10	11,8	121,6	117,5	94,0	111,0	14,9
16	3	60	120	10	11,8	115,8	104,0	116,7	112,2	7,1

Tabla B2 - Resultados diseño factorial en pulpas de eucalipto 30 % globulus-70 % nitens

Exp.	Tiempo disgregación (h)	Tiempo hidrólisis (min)	Temperatura (°C)	pH	Índice kappa	HexA (mmol/ kg)				
						1	2	3	promedio	Desv. estándar
1	0	30	80	7	13,6	10,5	13,0	12,1	11,8	1,3
2	3	30	80	7	13,6	9,6	14,6	9,7	11,3	2,9
3	0	60	80	7	13,6	13,5	17,7	18,0	16,4	2,5
4	3	60	80	7	13,6	8,5	19,9	19,1	15,8	6,3
5	0	30	120	7	13,6	66,2	72,7	66,6	68,5	3,7
6	3	30	120	7	13,6	80,1	70,3	77,3	75,9	5,0
7	0	60	120	7	13,6	78,9	74,3	69,9	74,4	4,5
8	3	60	120	7	13,6	73,7	52,9	52,2	59,6	12,2
9	0	30	80	10	13,6	79,7	78,7	76,7	78,4	1,5
10	3	30	80	10	13,6	89,7	80,3	92,9	87,7	6,6
11	0	60	80	10	13,6	79,1	80,0	79,1	79,4	0,5
12	3	60	80	10	13,6	80,2	76,9	73,4	76,9	3,4
13	0	30	120	10	13,6	105,3	106,2	105,3	105,6	0,5
14	3	30	120	10	13,6	135,9	148,8	156,3	147,0	10,3
15	0	60	120	10	13,6	111,4	109,6	111,4	110,8	1,1
16	3	60	120	10	13,6	181,4	299,2	181,4	220,7	68,0

Tabla B3- Resultados diseño factorial en pulpas de eucalipto 50 % globulus- 50 % nitens

Exp.	Tiempo disgregación (h)	Tiempo hidrólisis (min)	Temperatura (°C)	pH	Índice kappa	HexA (mmol/ kg)				
						1	2	3	promedio	Desv. estándar
1	0	30	80	7	13,5	9,6	7,1	12,0	9,5	2,5
2	3	30	80	7	13,5	9,8	11,9	12,7	11,5	1,5
3	0	60	80	7	13,5	9,9	17,5	15,8	14,4	4,0
4	3	60	80	7	13,5	17,2	16,6	15,3	16,4	0,9
5	0	30	120	7	13,5	59,9	59,9	60,4	60,1	0,3
6	3	30	120	7	13,5	51,7	46,9	48,5	49,0	2,4
7	0	60	120	7	13,5	74,6	42,8	65,9	61,1	16,4
8	3	60	120	7	13,5	68,9	58,6	62,2	63,3	5,3
9	0	30	80	10	13,5	72,9	52,8	61,4	62,4	10,1
10	3	30	80	10	13,5	68,9	72,5	71,5	71,0	1,9
11	0	60	80	10	13,5	65,9	67,9	62,2	65,3	2,9
12	3	60	80	10	13,5	66,7	72,1	62,1	67,0	5,0
13	0	30	120	10	13,5	105,4	104,0	113,9	107,7	5,4
14	3	30	120	10	13,5	119,0	98,6	103,6	107,1	10,6
15	0	60	120	10	13,5	108,2	107,4	87,0	100,9	12,0
16	3	60	120	10	13,5	100,11	90,95	93,98	95,01	4,67

Tabla B4- Resultados diseño factorial en pulpas de pino

Exp.	Tiempo disgregación (h)	Tiempo hidrólisis (min)	Temperatura (°C)	pH	Índice kappa	HexA (mmol/ kg)				
						1	2	3	promedio	Desv. estándar
1	0	30	80	7	25,3	7,5	8,1	7,8	7,8	0,3
2	3	30	80	7	25,3	10,8	10,8	10,4	10,6	0,2
3	0	60	80	7	25,3	8,5	9,3	9,1	9,0	0,4
4	3	60	80	7	25,3	7,6	7,4	8,2	7,7	0,4
5	0	30	120	7	25,3	21,9	24,6	22,9	23,1	1,3
6	3	30	120	7	25,3	31,0		35,1	33,9	2,6
7	0	60	120	7	25,3	30,2	28,1	30,0	29,4	1,1
8	3	60	120	7	25,3	31,6	32,9	29,8	31,4	1,6
9	0	30	80	10	25,3	61,6	57,4	64,1	61,0	3,3
10	3	30	80	10	25,3	61,0	58,2	60,5	59,9	1,5
11	0	60	80	10	25,3	65,4	66,6	63,6	65,2	1,5
12	3	60	80	10	25,3	53,7	51,8	64,1	56,5	6,7
13	0	30	120	10	25,3	75,7	75,0	79,8	76,9	2,6
14	3	30	120	10	25,3	69,7	72,7	72,9	71,8	1,8
15	0	60	120	10	25,3	83,1	82,1	83,1	82,8	0,6
16	3	60	120	10	25,3	86,9	86,7	85,2	86,3	0,9

Tabla B5 – Contenido de HexA por método UFV- Planta Valdivia en acumulados de pulpas de eucalipto y pino

Variables	<i>E. 70 % nitens - 30 % globulus</i>		<i>E. 50 % nitens - 50 % globulus</i>		<i>E. 100 % globulus</i>		<i>Pino</i>	
	Efecto	P	Efecto	P	Efecto	P	Efecto	P
	Tiempo Disgregación	18,69	0,00	-0,16	0,94	0,26	0,91	0,38
Tiempo Hidrólisis	8,49	0,11	0,62	0,76	2,67	0,24	2,91	0,00
pH	60,58	0,00	40,84	0,00	54,12	0,00	19,73	0,00
Temperatura	71,57	0,00	48,89	0,00	45,51	0,00	50,91	0,00
Tiempo Disgregación * Tiempo Hidrólisis	4,31	0,41	0,13	0,95	0,21	0,93	-1,48	0,03
Tiempo Disgregación * pH	17,29	0,00	-3,68	0,08	-3,92	0,09	2,42	0,00
Tiempo Disgregación * Temperatura	20,80	0,00	1,09	0,59	-0,19	0,93	-3,22	0,00
Tiempo Hidrólisis * pH	8,65	0,10	-1,55	0,45	-5,55	0,02	3,14	0,00
Tiempo Hidrólisis * Temperatura	8,81	0,10	-5,62	0,01	-0,01	1,00	2,40	0,00
pH * Temperatura	4,85	0,35	-4,57	0,03	1,99	0,38	-0,96	0,16
Tiempo Disgregación * Tiempo Hidrólisis * pH	7,28	0,17	1,87	0,36	1,20	0,60	1,43	0,04
Tiempo Disgregación * Tiempo Hidrólisis * Temperatura	9,86	0,06	-3,18	0,12	1,99	0,38	1,75	0,01
Tiempo Disgregación * pH * Temperatura	18,85	0,00	-0,50	0,81	-1,43	0,53	-0,38	0,57
Tiempo Hidrólisis * pH * Temperatura	13,52	0,01	-2,92	0,16	-0,79	0,73	1,77	0,01
Tiempo Disgregación * Tiempo Hidrólisis * pH * Temperatura	12,81	0,02	-1,42	0,48	3,02	0,19	2,60	0,00

APÉNDICE C

C – Datos Experimentales Etapa II

Tabla C1 – Contenido de HexA por método UFV- Planta Valdivia en pulpas de eucalipto evaluadas en laboratorios externos

Muestra	Índice kappa	HexA (mmol/kg)			
		Método UFV, Planta Valdivia	Método UFV, Planta Valdivia 2010	Método TAPPI (Chai), LRR	Método UFV
1	9,1	52,9	38,8	43,5	
2	14,5	48,4	44,7	66,9	
3	13,6	47,4	51,3	63,7	49,4
4	14,7	51,2	49,9	60,5	49,0
5	12,5	61,6	44,7	65,7	
6	12,8	50,2	55,4	72,2	51,0
7	11,6	41,2	44,0	71,0	
8	15,0	61,6	58,3	71,9	
9	13,4	54,9	59,6	72,7	
10	14,8	71,0	61,4	71,4	
11	13,1	53,2	58,5	68,3	
12	16,0	57,9	58,4	63,5	
13	12,5	47,5	56,7	66,8	
14	13,3	52,4	63,3	64,2	
15	17,4	70,0	59,9	100,1	
16	12,5	61,9	56,7	66,8	
17	12,9	55,4	90,7	65,8	
18	9,8	53,5	50,5	70,0	
19	10,4	65,0	48,2	63,4	
20	9,1	51,3	52,2	66,8	
21	9,8	61,8	46,2	67,6	
22	7,9	58,4	50,8	66,9	
23	8,3	52,4	51,0	65,9	
24	8,2	52,2	48,8	65,9	

Tabla C2 – Contenido de HexA por método UFV- Planta Valdivia en pulpas de eucalipto y pino

Muestra	<i>Eucalipto 70 % nitens - 30 % globulus</i>		<i>Eucalipto 50 % nitens - 50 % globulus</i>		<i>Eucalipto 100 % globulus</i>		Pino	
	Kappa	HexA Promedio mmol/kg	Kappa	HexA Promedio mmol/kg	Kappa	HexA Promedio mmol/kg	Kappa	HexA Promedio mmol/kg
	1	12,0	67,3	14,5	51,8	11,2	64,7	24,4
2	14,0	64,1	15,2	50,2	12,4	63,6	23,2	38,4
3	14,0	67,0	15,5	57,9	12,1	59,1	23,7	27,2
4	12,1	64,4	14,0	44,7	13,7	62,6	28,5	39,8
5	13,3	61,7	17,4	48,4	12,0	67,5	25,6	28,3
6	12,4	59,2	13,2	62,2	12,9	67,0	28,8	28,8
7	13,6	60,6	12,5	56,8	11,5	64,2	27,9	39,8
8	12,9	60,0	11,8	57,3	11,7	63,9	21,2	25,4
9	12,1	64,3	12,4	54,8	14,8	64,2	21,2	18,9
10	13,6	67,9	11,8	50,0	15,2	68,4	23,2	38,7
11	10,2	69,9	9,4	58,8	8,1	55,8	10,3	36,9
12	9,9	71,4	8,8	62,8	7,9	61,9	8,6	33,0
13	10,4	65,0	6,6	52,1	8,9	65,4	9,9	34,0
14	9,6	66,8	8,5	62,4	8,0	67,0	9,8	43,8
15	9,4	65,6	8,3	56,4	8,2	70,7	8,0	29,1

APÉNDICE D

D – Datos Experimentales Etapa III

Tabla D1 – Caracterización final muestras acumuladas pulpas crudas de eucalipto y pino

Parámetro	unidad	Eucalipto 70 % <i>nitens</i> - 30 % <i>globulus</i>		Eucalipto 50 % <i>nitens</i> - 50 % <i>globulus</i>		Eucalipto 100% <i>globulus</i>		Pino	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Kappa		13,1	5,7	12,6	5,4	11,6	5,5	25,2	18,3
Viscosidad	cm ³ /g	1059	561	1113	978	1027	770	983	777
Ca	mg/Kg	280	48	400	42	562	54	458	91
Cu	mg/Kg	0,4	1,7	0,5	1,9	0,4	2,5	0,7	2,7
Fe	mg/Kg	6,1	4,5	7,7	3,1	5,2	2,5	5,6	2,7
Mg	mg/Kg	43,7	6,6	105,7	8,2	85,6	8,2	173,3	12,8
Mn	mg/Kg	18,0	2,0	14,6	1,0	29,3	2,3	13,2	1,1

APÉNDICE E

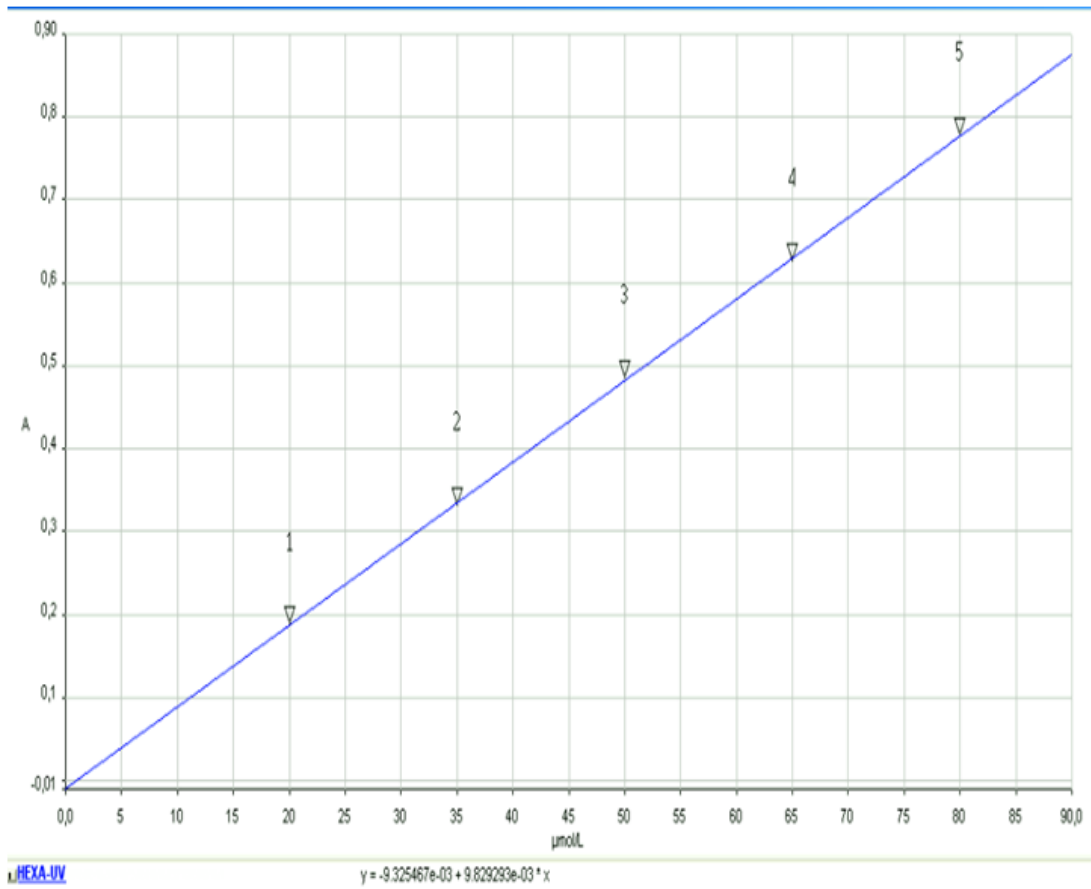


Figura 1E - Curva de Calibración Método UFV, Planta Valdivia