

**MIGUEL ANGEL OSSES MONTECINOS**

**EFFECTOS DE TIEMPOS EXTENDIDOS DE COCCIÓN EN LA  
PRODUCCIÓN DE PULPA KRAFT DE *Eucalyptus***

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

O84e  
2011

Osses Montecinos, Miguel Angel, 1949-  
Efectos de tiempos extentidos de cocción en la produccón  
de pulpa kraft de *Eucaliptus* / Miguel Angel Osses Montecinos.  
– Viçosa, MG, 2011.  
ix, 39f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: José Lívio Gomide.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 31-33.

1. *Eucaliptus*.
  2. *Eucaliptus globulus*.
  3. *Eucaliptus nitens*.
  4. Polpa de madeira.
  5. Polpa de madeira - Branqueamento.
  6. Indústria de celulose. I. Universidade Federal de Viçosa.
- II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986

**MIGUEL ANGEL OSSES MONTECINOS**

**EFFECTOS DE TIEMPOS PROLONGADOS DE COCCIÓN EN LA  
PRODUCCIÓN DE PULPA KRAFT DE *Eucaliptus***

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: 19 de julho de 2011

---

Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa

---

Teresa Cristina Fonseca da Silva

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Orientador)

## **AGRADECIMIENTOS**

A todos aquellos que de una u otra forma ayudaron a concretar este proyecto de estudios. En particular a José Vivanco, Gerente de Operaciones de Celulosa de Arauco y Constitución S. A. – Area de Celulosa y a los diferentes profesores de la Universidad Federal de Viçosa.

Al profesor José Lívio Comide, por sus recomendaciones para mejorar la preparación y presentación de esta tesis.

A Sergio Carreño, Gerente de Planta Valdivia por su constante apoyo.

A Renate Siebert, por su siempre atenta y eficiente colaboración en los aspectos logísticos de este Curso, tanto en Chile como en su conexión con Brasil.

... y un homenaje a mi madre, fallecida durante el desarrollo de este curso en el año 2008.

## BIOGRAFIA

Nacido en la ciudad de Pitrufquen y radicado en Talcahuano. Hizo sus estudios primarios y secundarios en el Liceo La Asunción. Estudió Ingeniería Civil Química en la Universidad de Concepción, especializándose en el área de producción de pulpa y papel, desarrollando su tesis de grado en el tema de Producción de Celulosa Soluble a partir de *Pino radiata*. Ingresó a trabajar como Ingeniero de Procesos en Planta Constitución en el año 1975, ocupando diferentes cargos en las áreas técnica, de ingeniería, de medio ambiente, Sistemas de Gestión.

Posteriormente ha sido trasladado a las Plantas de Arauco y Valdivia, donde se desempeña actualmente.

Ha participado en diferentes encuentros nacionales e internacionales en temas de su especialidad, siendo becado por el gobierno sueco, para profundizar sus conocimientos, en las áreas de su especialización, en el Centro de capacitación de Markaryd.

Ha colaborado activamente con Organismos del Estado en la preparación de borradores y revisiones de la normativa ambiental que afecta a la industria de pulpa y papel en Chile y miembro activo del Consejo Consultivo en temas ambientales de la Comisión Nacional de Medio Ambiente y la Secretaría Regional de Medio Ambiente, ambas de la Región del Biobío, en representación de la Corporación Chilena de la Madera.

Fue coordinador para la dictación de este curso de magister, en representación de Arauco.

## INDICE DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS.....	v
INDICE DE FIGURAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
RESUMEN.....	iv
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. DESCRIPCIÓN DE LA LÍNEA DE FIBRA 1 DE PLANTA ARAUCO.....	3
1.2. PRINCIPALES PROBLEMAS EN LA PRODUCCIÓN DE PULPA DE <i>EUCALYPTUS</i> .....	5
1.3. PROBLEMAS DERIVADOS DE UNA MALA IDENTIFICACIÓN DE LA MADERA .....	5
1.4. PROBLEMAS ASOCIADOS A CAMBIOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN .....	6
<b>2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>10</b>
2.1. COCCIÓN KRAFT.....	10
2.2. ACIDO HEXENURÓNICO, HexA .....	12
2.3. DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO .....	14
2.4. BLANQUEO .....	15
<b>3 OBJETIVO PRINCIPAL DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>18</b>
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>4 MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>19</b>
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>21</b>
5.1. MADERA.....	21
5.2. COCCIÓN.....	21
5.3. DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO .....	23
5.4. REFINACIÓN DE PULPAS CRUDAS .....	24
5.5. BLANQUEO ECF DE LAS PULPAS.....	26
5.6. REFINACIÓN DE PULPAS BLANCAS.....	26
5.7. CONTENIDO DE ACIDO HEXENURONICO (HexA).....	27
5.8 INCREMENTO DEL COSTO DE PRODUCCIÓN .....	28
5.8.1 INCREMENTO DEL CONSUMO DE MADERA .....	28
5.8.2 INCREMENTO DEL COSTO DEL BLANQUEO Y TOTAL.....	29
<b>6 CONCLUSIONES .....</b>	<b>30</b>
<b>7 REREFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>31</b>
<b>8 ANEXOS.....</b>	<b>34</b>

## INDICE DE TABLAS

TABLA 1: PRODUCCIONES DE PULPA EN CELARAUCO .....	1
TABLA 2: ALGUNOS PARÁMETROS BÁSICOS PULPA DE GLOBULUS Y NITENS .....	3
TABLA 3: CONSTANTE DE VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN ÁCIDA DE HEXA.	14
TABLA 4: CONDICIONES DE LAS COCCIONES DE LABORATORIO.....	19
TABLA 5: PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS USADOS .....	20
TABLA 6: CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LA MADERA USADA.....	21
TABLA 7: COCCIÓN DE LA MEZCLA DE ASTILLAS DE EUCALIPTUS .....	21
TABLA 8: DESLIGNIFICACIÓN DE LAS PULPAS CRUDAS .....	23
TABLA 9: REFINACIÓN PFI DE PULPAS CRUDAS .....	24
TABLA 10: RESULTADOS DE BLANQUEOS DE LAS PULPAS.....	26
TABLA 11: RESULTADOS DE REFINACIÓN DE PULPAS BLANCAS .....	27
TABLA 12: RESULTADOS DETERMINACIONES DE HEXA .....	28
TABLA 13: INCREMENTOS DEL CONSUMO DE MADERA.....	29
TABLA 14: COSTOS DE BLANQUEO Y TOTAL .....	29

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA ÁREA DE FIBRA, EN LÍNEA 1 DE PLANTA ARAUCO .....	4
FIGURA 2: CAMBIOS EN LA DRENABILIDAD DE LA PULPA BLANCA EN MÁQUINA.....	7
FIGURA 3: ORÍGENES DE CAUSAS DE LOS PROBLEMAS INICIALES EN LA PRODUCCIÓN DE PULPA DE <i>Eucalyptus</i> .....	8
FIGURA 4: DEMETILACIÓN DEL ÁCIDO 4-O-METILGLUCURÓNICO, (FUENTE ZHI-HUA, 2000).....	12
FIGURA 5: CONTENIDO DE LIGNINA VERDADERA Y FALSA (HEXA) (FUENTE: PIKKA, 2007).....	13



## RESUMO

OSSES MONTECINOS, Miguel Angel, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Efeitos de tempos extras de cozimento na produção de polpa kraft de *Eucalyptus***. Orientador: José Lívio Gomide. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Adair José Regazzi.

Para explicar o comportamento industrial de polpas de eucalipto produzidas com tempos extras de cozimento em digestor batch convencional, foi realizado este estudo de laboratório utilizando mistura de cavacos industriais de *E. globulus* e *E. nitens*, na proporção de 80/20, para se produzir polpas com kappa constante. Os resultados indicam que nas polpas obtidas como extensão do tempo de cozimento apresentaram degradação significativa, perda de rendimento da polpação, aumento do custo da produção, aumento do consumo de madeira e aumentando o consumo de reagentes para o branqueamento, sendo este último o principal item do custo da produção da polpa. Os resultados ajudam a explicar o que ocorre em escala industrial, quando não se pode descarregar os digestores no tempo de cozimento convencional. Por exemplo, as menores alvuras da polpa marrom, produto da condensação de lignina e formação de grupos cromóforos afetaram fortemente as operações de posterior branqueamento. Também, resultaram em diminuição da porosidade Gurley, o que explicaria o entupimento produzido em diferentes equipamentos para remoção de água, tais como filtros à vácuo ou prensas desaguadoras.

## ABSTRACT

OSSES MONTECINOS, Miguel Angel, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Efects of extended cooking times in the production of *Eucalyptus* kraft pulp.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-Advisers: Jorge Luiz Colodette and Adair José Regazzi.

Trying to explain the industrial behavior of *Eucalyptus* pulps produced with extended time, a laboratory study was carried out to investigate this kind of pulp and correlate the results with the pulp mill performance. Long cooking time pulps are produced in a mill when some of the production areas stop and there is no enough capacity for storage in the high density towers of unbleached or bleached pulps. *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens* chips (80/20) were obtained directly from the pulp mill wood yard. Chips where cooked in a conventional kraft batch digester, using a laboratory MK System. Pulps produced with different cooking times where evaluated and O<sub>2</sub> delignified to obtain a constant kappa. Results showed that long cooking time pulps: i) Presented significant degradation, loosing chemical yield and affecting the production cost because of higher wood consumption. ii) Black liquor presented higher solids content. For line 1 of Arauco pulp mill, it can affect pulp production because the recovery boiler is deficient in black liquor burning capacity. iii) In spite of the pulp degradation, measured through the viscosity loss, the strength properties were not affected, but the Gurley porosity increased significantly. This behavior could explain a lot of the pulp drainage problems in the rotary filters, presses and Fourdrinier, when these pulps are involuntarily produced.

## RESUMEN

OSSES MONTECINOS, Miguel Angel, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julio, 2011. **Efectos de tiempos extendidos de cocción en la producción de pulpa kraft de *Eucalyptus***. Orientador: José Lívio Gomide. Consejeros: Jorge Luiz Colodette y Adair José Regazzi.

Para explicar el comportamiento industrial de las pulpas de eucalipto producidas con tiempos extendidos de cocción en digestor batch convencional, se efectuó un estudio de laboratorio en que se usó astillas industriales de *E. globulus* y *E. nitens* en la proporción 80/20, para producir pulpas de  $\kappa$  constante, que posteriormente se deslignificaron y se les determinaron sus parámetros típicos. Los resultados encontrados, indican que al obtener pulpas con altos tiempos de cocción, hay una degradación significativa de la pulpa, perdiéndose rendimiento pulpable, incrementando el costo de producción, por mayor consumo de madera y mayor costo de blanqueo; siendo éste el principal ítem de costo en la producción de pulpa. Los resultados además permiten explicar lo que sucede a escala industrial, cuando no se pueden descargar los digestores de cocción convencional en los tiempos de cocción. Por ejemplo, las menores blancuras de las pulpas crudas, producto de la condensación de lignina y formación de grupos cromóforos afectará fuertemente las operaciones de blanqueo posteriores, como también la disminución de la porosidad Gurley, permite explicar los sellamientos que se producen en los diferentes equipos filtrantes de extracción de agua, tales como filtros rotatorios, prensas de desaguamiento. Esto último con fuerte incidencia en la gran cantidad de cortes de hoja en la máquina de celulosa.

# 1 INTRODUCCIÓN

Celulosa Arauco y Constitución S. A., CELARAUCO, es una empresa forestal chilena que opera en Chile 5 plantas de celulosa kraft de *Pinus radiata* y *Eucalyptus* de las especies *globulus* y *nitens*. La totalidad de la producción de aproximadamente 2,5 millones de toneladas es comercializada en el mercado internacional. Estas plantas se ubican en diferentes regiones de la zona centro sur del país, donde se encuentran las principales plantaciones de bosques artificiales de propiedad de la empresa, con fines industriales.

TABLA 1: Producciones de pulpa en CELARAUCO

	<b>Producción</b>	<b>Tipo de pulpa</b>
Licancel	100.000	pino blanca
Constitución	350.000	cruda de pino
Arauco	750.000	Pino y eucaliptus blanca
Nueva Aldea	1.150.000	Pino y eucaliptus blanca
Valdivia	550.000	Pino y eucaliptus blanca
Alto Paraná	350.000	Pino blanca

Fuente: Información interna de la empresa

Las operaciones de producción de celulosa comenzaron en 1972 con la Planta de Celulosa Arauco, ubicada en el sector de Horcones de la ciudad homónima, y hasta comienzos de la década del 2000 sólo se concentró en la producción de pulpa de pino; pero se habían iniciado plantaciones de madera de eucaliptus con la finalidad de comenzar la producción de pulpa de esta especie, la que se concretó en el año 2002 en la Planta Arauco.

La planta de celulosa Arauco tiene dos líneas de producción. La línea 1 puesta en operaciones en el año 1972 con producción de pulpa de pino blanca y semiblanca, y una capacidad de 350 ADt/d y la línea 2 que comenzó su producción en el año 1991 con 1.000 ADt/d de pulpa de pino. Ambas líneas de producción fueron optimizadas y actualizadas tecnológicamente llegando a obtenerse actualmente 850 ADt/d de pulpa de eucaliptus en la línea 1 y de 1.500 ADt/d de pulpa de pino en la línea 2.

Con el objetivo de satisfacer las demandas de clientes habituales de la empresa con pulpa de eucalipto, a fines de los años 80 se inicia un programa de

plantaciones de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* en la zona de Arauco, cercana a la planta de celulosa. Estas especies de *Eucalyptus* habían mostrado excelentes condiciones de crecimiento en la zona centro sur de Chile. Especialmente el *Eucalyptus globulus*. En las zonas montañosas altas de la costa se plantó con la especie *E. nitens*, debido a su capacidad de soportar en mejor forma las bajas temperaturas y en particular las heladas de invierno.

Lo anterior llevó a que la matriz de madera de *Eucalyptus* disponible para fabricar pulpa, llegara a una proporción de aproximadamente: *E. globulus*/*E. nitens* de 80/20 %; transformándose ésta en la proporción en que se usa actualmente en planta Arauco y recientemente en planta Nueva Aldea, que está ubicada en una zona geográficamente cercana y de características de crecimiento de estas especies, similares.

El inicio de la producción de pulpa de *Eucalyptus* se efectuó en la línea 1 de la planta Arauco en el año 1998, posterior a su adecuación tecnológica, en campañas de producción de pulpas de *Pino radiata* y *Eucalyptus*. Esto con la finalidad de ir observando el comportamiento del mercado, como también ir acumulando experiencia en la producción de este tipo de pulpa. Los resultados de la calidad de la pulpa fueron buenos y también su aceptación en el mercado internacional. La producción continua se inició en año 2006.

En general la introducción en el mercado de la pulpa de *Eucaliptus* fue fácil y rápida, aprovechándose la experiencia ganada por la empresa en muchos años de ser un proveedor confiable y estable en el suministro de pulpa de pino de buena calidad.

Sin embargo, la producción misma de esta pulpa no fue fácil desde el punto de vista de proceso. Planta Arauco tenía por ese entonces mucha experiencia en la producción de pulpa de pino, pero prácticamente nada en producción de pulpa de *Eucaliptus*. Sólo un intenso trabajo de investigación de laboratorio había permitido conocer el comportamiento de estas especies de madera, que tienen características químicas y morfológicas de las fibras totalmente diferentes a las de pino. Una caracterización básica es la siguiente, obtenidas de las pruebas internas efectuadas.

TABLA 2: Algunos parámetros básicos pulpa de globulus y nitens

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b><i>E. globulus</i></b>	<b><i>E. nitens</i></b>
Lignina insoluble	% bms	22 – 23	26 - 28
Celulosa	% bms	52	50
Hemicelulosas	% bms	24	26
Extraíbles	% bms	1,5	1.0 – 1,5
Densidad básica	kg/m <sup>3</sup> s	510 - 530	450 - 460
Rend clasificado	% bms	53 -54	47 - 48
L. de fibras	mm	0,9 – 1,0	0,6 – 0,7
vasos	vasos/gr	200 -300	400 - 600

Fuente: Laboratorio de Planta Arauco

Como puede observarse de esta tabla, las características de las maderas y de las fibras de la pulpa son diferentes, de modo que una pequeña variación de la proporción de estas maderas en la mezcla alimentada a los digestores le confiere características también distintas a las pulpas, tanto desde el punto de vista de la drenabilidad en los lavadores de pulpa café y blanca, como también en la máquina Fourdrinier y prensas, previo al secado final.

Los valores están expresados como porcentaje, base madera seca (%bms) y el rendimiento clasificado está referido a un kappa 15.

### **1.1. DESCRIPCIÓN DE LA LÍNEA DE FIBRA 1 DE PLANTA ARAUCO**

Esta línea de producción cuenta con un área de preparación maderas independiente de la línea 2. Las astillas son clasificadas y transportadas por una correa hasta la pila de astillas, que está segregada para recibir de madera de *E. globulus* y *E. nitens* en forma separada. Tornillos extractores-dosificadores, de velocidad de rotación variable, permiten suministrar la mezcla requerida en la proporción de 80/20 hacia los digestores.

En la etapa de cocción hay 7 digestores batch convencionales de 200 m<sup>3</sup>, con calentamiento indirecto con vapor de 3,5 y 11 bar. El condensado es devuelto al área de calderas. La pulpa es descargada a un estanque de soplado y bombeada a un estanque de homogenización previo a la separación de nudos, lavado en tambores rotativos con pierna barométrica y clasificación. Posteriormente una prensa lavadora adecua la pulpa para la etapa de deslignificación con oxígeno del tipo Dualox.

Previo al blanqueo ECF hay dos prensas lavadoras, una a la salida de la deslignificación y otra a la salida de la torre de almacenamiento de pulpa café, que además ayuda a disminuir los efectos del “leaching” o de difusión del licor negro contenido al interior de las fibras, que se facilita por el mayor tiempo que la pulpa está contenida en la torre de pulpa café, en comparación con el tiempo en que la pulpa está en las diferentes etapas de lavado en los filtros lavadores. El blanqueo se efectúa en tres etapas (D-Ep-D) sin tratamiento ácido previo, para bajar el contenido de ácido hexenurónico.

La pulpa blanca se envía a una torre de almacenamiento, desde la que se alimenta, previo ajuste de la consistencia, a la máquina Fourdrinier, a través de un cajón de alimentación con 1,2 % de consistencia; para posteriormente ser prensada en tres prensas hasta un 55 % de sólidos y secada en un secador de bandejas tipo Fläkt, con la hoja aerotransportada. Al final una cortadora tipo layboy, permite obtener 6 fardos de 250 kg AD, para finalmente ser unitizados en paquetes de 8 fardos, con lo que se obtiene un unit de 2 ton AD.

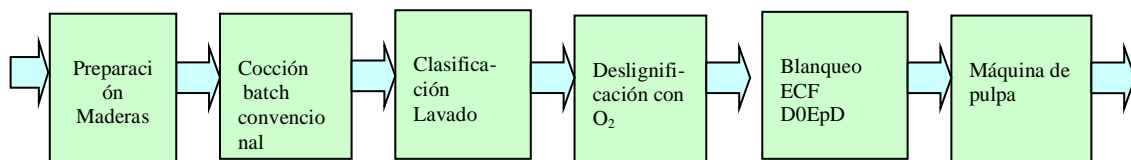


FIGURA 1: Esquema Área de Fibra, en Línea 1 de Planta Arauco

El licor negro de lavado, es concentrado desde 15,5 % sólidos en evaporadores multiefecto, hasta 70 % sólidos y quemados en una caldera recuperadora de bajo olor, para generar vapor de 45 bar y licor verde, que es posteriormente caustificado para producir el licor blanco de cocción. Un horno de cal, genera la cal viva a partir del carbonato de calcio contenido en los lodos del sistema de clarificación de licor blanco.

Desde el punto de vista ambiental, esta línea 1 incorpora precipitadores electrostáticos para sus calderas de poder, recuperadora y horno de cal. Un completo sistema de recolección y combustión de los gases TRS tanto concentrados como diluidos, permite disminuir significativamente el problema de olor. Los efluentes del proceso, son tratados en un clarificador gravitacional para la separación de sólidos suspendidos y en una laguna de aireación, con 5 días de

retención, para la biodegradación del material orgánico. Los efluentes finalmente son conducidos mediante una tubería y difusor de 1 km. en el Océano Pacífico para su dilución final.

## **1.2. PRINCIPALES PROBLEMAS EN LA PRODUCCIÓN DE PULPA DE *Eucalyptus***

Se puede señalar que los problemas iniciales que hubo que solucionar para lograr una estabilidad en la reducción fueron de dos tipos. Uno asociado a una deficiente identificación de las maderas de *E. globulus* y *E. nitens*, desde que se corta en el bosque hasta que llega a la planta, pasando por almacenamientos intermedios en canchas externas, debido a que la corta o cosecha de la madera se hace preferencialmente en época de verano por la mejor accesibilidad a los bosques. El otro grupo de problemas se centraron en el proceso de producción mismo, motivados por la deficiente caracterización de la madera o por variaciones típicas de parámetros operacionales, particularmente aquellos relacionados con la química de la producción de pulpa, como son las áreas de cocción, deslignificación con O<sub>2</sub> y blanqueo; siendo el área de cocción la más importante, por la menor selectividad de estas reacciones, en comparación con lo que ocurre en las otras áreas.

## **1.3. PROBLEMAS DERIVADOS DE UNA MALA IDENTIFICACIÓN DE LA MADERA**

Inicialmente, desde que la madera se cortaba en el bosque y se transportaba a la planta no había una correcta identificación. Estas especies de *Eucalyptus*, mientras están plantados es fácil distinguirlos, pero una vez cortados la identificación es difícil. Por otro lado, el suministro de madera a la planta se efectuó también con un porcentaje significativo de madera de proveedores externos que tampoco tenían sistemas confiables de identificación de la madera. Esto último, unido a que el precio de *E. globulus* es superior al de *E. nitens*, por la mayor densidad y mayor rendimiento en pulpa, hubo casos en que una mala identificación también fue forzada para obtener algún beneficio económico adicional.



Con una deficiente identificación de las maderas, fue también difícil lograr ajustar en forma confiable la proporción 80/20 que se necesitaba, lo que ocasionaba fuertes variaciones en la etapa de cocción, donde para las mismas condiciones operacionales de carga de álcali, ciclo de cocción y temperatura se obtenían deslignificaciones diferentes, medidas por la variabilidad del índice kappa principalmente.

En los casos, más frecuentes, en que la proporción de maderas de *E. nitens* era mayor, el rendimiento de la cocción o era inferior o el índice kappa era superior, debiendo modificarse la carga de álcali frecuentemente para lograr estabilizarlo. También los demás parámetros eran variables, tales como la viscosidad de la pulpa, las propiedades físico-mecánicas y ópticas de las fibras y en particular la drenabilidad en los diferentes equipos de filtración de las etapas siguientes.

Los cambios en la drenabilidad generaban constantes tacos de pulpa y cortes de hoja en los filtros lavadores, tanto de las etapas de lavado de pulpa cruda y blanca como en el Fourdrinier; haciendo que se produjeran constantes cortes de hoja con la discontinuidad operacional de las demás áreas e incrementos de los costos de producción.

#### **1.4. PROBLEMAS ASOCIADOS A CAMBIOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN**

Derivado, ya sea de las discontinuidades operacionales ocasionadas por la deficiente identificación de las maderas y por problemas de índole operacional y/o mantenimiento de las instalaciones, era frecuente que los digestores batch quedaran con la pulpa en su interior, sin posibilidad de ser descargada al estanque de soplado por tiempo variables, que en algunos casos podía llegar a varias horas.

Posteriormente, cuando los problemas se solucionaban y las diferentes áreas comenzaban a retomar el funcionamiento, se podían descargar los digestores que habían estado esperando hacerlo. Una vez descargados, esta pulpa iniciaba su procesamiento normal pero generando una gran cantidad de problemas que hacía muy difícil su procesamiento; ya que como había habido pérdidas de producción por algún problema, era el interés de operadores de regularizar la operación de las áreas lo más rápido posible.

Entre los problemas que se presentaban se pudo distinguir claramente los siguientes:

- Dificultades para lavar la pulpa cruda y blanca, por tacos de pulpa que se generaban en los tambores lavadores. Los tambores se sellaban sin poder hacer vacío.
- Aumentos de consumos de madera y de reactivos químicos en blanqueo.
- Dificultades para procesar la pulpa por cortes de hoja a la salida del Fourdrinier, entre las prensas, en la entrada y dentro del secador.
- Cambios en las características morfológicas de las fibras, sus propiedades físico-mecánicas.

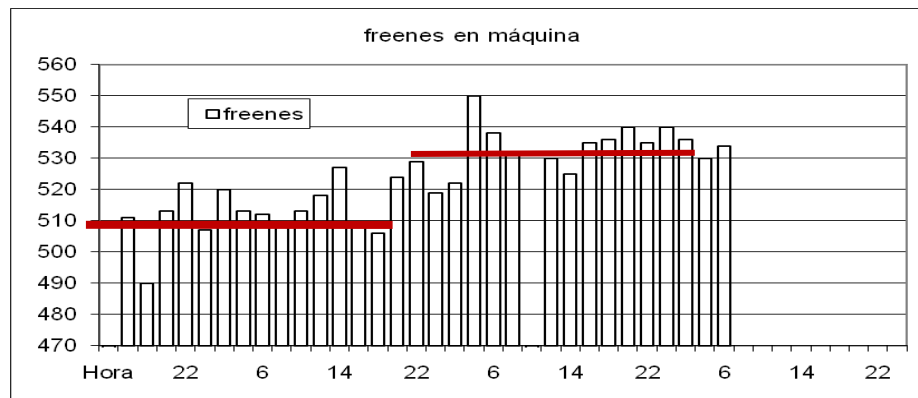


Figura 2: Cambios en la drenabilidad de la pulpa blanca en máquina

La Fig 2 es una muestra de las variaciones de drenabilidad, expresadas en ml de Canadian Standard Freeness de pulpa blanca en la máquina. Cada barra corresponde a una medición cada 2 hrs. Las mediciones corresponden a valores tomados entre las 16 hrs del día 14 de agosto hasta las 6 a.m. del día 16 de agosto del 2003. Se observan variaciones entre 490 CSF hasta 550 CSF, lo que obviamente afecta en forma significativa al Fourdrinier. Si bien es cierto que medir la drenabilidad de la pulpa sea por Schopper Riegler o Canadian Standard Freeness, no representa en forma exacta al comportamiento dinámico del escurrimiento del agua en estos equipos, su medición permite si verificar que las características de drenabilidad de la pulpa son variables.

Al comienzo no fue fácil asociar operacionalmente los variados problemas que se producían, con la pulpa que había estado esperando mucho tiempo en los

digestores y más bien se relacionaba con la dificultad propia de estar usando una línea de producción diseñada para producir pulpa de pino, y ahora con pulpa de *Eucaliptus*; así como también por los problemas que había con la identificación de la madera entre *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* y por el deterioro biológico que se observaba de ésta, derivado del excesivo tiempo de almacenamiento.

Cabe señalar que en las primeras producciones de pulpa de *Eucaliptus*, debido a una deficiente interpretación de resultados de laboratorio, se estimó que la madera de eucaliptus tenía una mayor resistencia a la biodegradabilidad después de estar cortada; por lo que se cortó, se compró y almacenó maderas, previos al inicio de la producción de pulpa de eucaliptus por un tiempo superior al recomendado técnicamente.

En resumen, la producción de pulpa de eucaliptus al comienzo no estuvo ajena a una serie de problemas, que en cierto modo también se conocían en la producción de pulpa de pino sobre la operatividad de las áreas, pero con efectos menores. Los principales problemas están asociados a las cuatro causas señaladas.

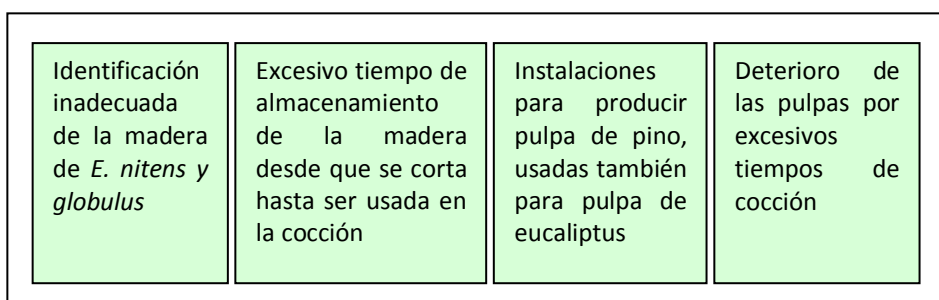


Figura 3: Orígenes de causas de los problemas iniciales en la producción de pulpa de *Eucaliptus*.

En la medida que se fue adquiriendo más experiencia en la producción de pulpa de *Eucaliptus* por una parte y un trabajo conjunto con el área forestal para obtener una mejor identificación de la madera y reducir los tiempos de almacenamiento, se logró que estos aspectos tuvieran un menor efecto en las discontinuidades operacionales. Además, se había comprobado que las instalaciones industriales, sin ser las óptimas permitían producir esta pulpa. Quedaba ahora por dilucidar el efecto que puede tener sobre el proceso de producción, las pulpas que han estado tiempos prolongados de cocción, previa a su descarga desde los digestores.

Como experimentar con las instalaciones industriales es muy caro y riesgoso, se decidió hacer una simulación de laboratorio para investigar los cambios que se producen en las pulpas producidas con altos tiempos de cocción y a partir de éstos intentar una explicación para lo que se observa en el proceso de producción industrial.

## 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. COCCIÓN KRAFT

Se revisó bibliografía que pudiera ayudar a explicar los resultados de las pruebas de cocción efectuadas y de los resultados posteriores. Específicamente a aspectos relacionados con la condensación de lignina durante la cocción, formación de ácidos hexenurónicos y deslignificación con oxígeno.

La cocción alcalina (VANCHINATHAN, 1995) comúnmente se divide en tres etapas. Inicial, Principal y Residual. En la *etapa inicial*, preferencialmente se produce la neutralización de ácidos y solubilización de carbohidratos; con un gran consumo de álcali, la *etapa de deslignificación principal* es el periodo en que la mayor parte de la lignina es removida y con mayor selectividad. La etapa de *deslignificación residual* tiene una velocidad de reacción más lenta. La transición entre la etapa principal y residual ocurre aproximadamente en el rango de 20-22 % de la lignina (VANCHINATHAN, 1995) en la madera y es independiente de la temperatura, concentración de sulfuro y concentración de álcali.

Etapa Inicial: La ruptura de las uniones  $\alpha$ - y  $\beta$ -aril éter ocurre preferencialmente en la etapa inicial de la deslignificación; la que depende solamente de la difusión. No depende de la concentración de álcali efectivo y sulfidez. La velocidad de reacción depende solamente de la temperatura si el pH es superior a 12, que es lo típico en una cocción kraft. La cinética de esta etapa queda determinada por la expresión:

$$dL/dt = A_0 (T)^{1/2} (e)^{-E/RT} (L)$$

En que:

L = contenido de lignina en la madera

T = temperatura absoluta, °K

t = tiempo, min

$A_0$  = constante

E = energía de activación

R = constante de los gases, 0,082 (atm-gr/mol °K)

Etapa Principal: La deslignificación en la etapa principal es de primer orden respecto a la lignina, lo que permite expresarla como:

$$dL/dt = KI$$

Donde:

K = constante que depende de la temperatura, concentración de álcali y concentración de sulfuro; aunque una mejor representación de la cinética es:

$$dL/dt = A(e)^{-E/RT} [OH^-]^a [HS^-]^b [L]$$

[OH<sup>-</sup>] = Concentración de álcali efectivo al comienzo de la fase de deslignificación principal, mol/L

[HS<sup>-</sup>] = Concentración de hidrosulfuro al comienzo de la fase de Deslignificación Principal, mol/L

A = factor de frecuencia

a = orden de reacción respecto de la concentración de álcali

b = orden de reacción respecto de la concentración de hidrosulfuro

Análisis efectuados en las pulpas kraft, indican que una cantidad considerable de la lignina residual en la pulpa de madera está unida a celulosa (Olov, 1994) de alto peso molecular en maderas de coníferas pero no en latifoliadas, donde está preferentemente unida a la fracción de xilanos de las hemicelulosas.

Las reacciones de condensación entre la lignina y la celulosa ocurren durante la cocción kraft. La lignina químicamente unida a la celulosa disminuye la posibilidad de bajar el número kappa.

La pérdida de resistencia (SUCKLING, 2001) durante el pulpaje se atribuye a la ruptura de las uniones glicosídicas en el polímero de celulosa.

## 2.2. ACIDO HEXENURÓNICO, HexA

Durante el pulpaje kraft, los polisacáridos generan algunas reacciones no deseables, tales como la formación (PEDROSO, 2003) del ácido hexenurónico (HexA), resultantes de la eliminación de metanol desde el ácido 4-O-metilglucurónico. Los HexA son también degradados a través de la cocción, debido a que la demetilación ocurre más rápido que la pérdida de los grupos de HexA. Entonces, al comienzo de la cocción los HexA aumentan en concentración para disminuir al final de ésta. Este perfil, dependiente del tiempo, está influenciado también por las condiciones de la cocción.

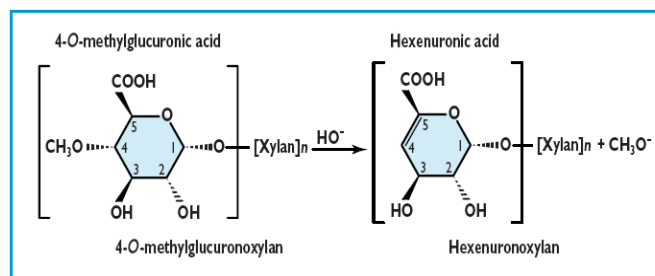


Figura 4: Demetilación del ácido 4-O-metilglucurónico, (Fuente ZHI-HUA, 2000)

Los xilanos también se degradan en medio alcalino, aunque estas reacciones son retardadas por los grupos de ácidos urónicos. La remoción de los HexA en la cocción no se efectúa solamente por su propia degradación, sino que también debido a su disolución junto con la degradación/disolución de los xilanos. Ambas reacciones son dependientes de las condiciones de cocción. Por ejemplo, en maderas de coníferas la degradación/disolución de HexA aumenta con el incremento de las concentraciones de OH<sup>-</sup> y HS<sup>-</sup>.

El ácido hexenurónico produce también efectos negativos en los procesos de blanqueo debido a su estructura con uniones insaturadas, consumiendo reactivos de blanqueo, uniéndose también a los metales lo que se traduce en un aumento de la reversión de blancura. Este hecho es de particular importancia para una empresa como Arauco que exporta la totalidad de su producción, en que para llegar hasta el cliente con la blancura especificada y por el tiempo que toma llegar hasta los clientes, es necesario blanquear más la pulpa inicialmente.

También se ha encontrado que los HexA contribuyen al número kappa porque consumen permanganato de potasio de la misma forma que lo hace la lignina; por lo cual en el caso de madera de *eucaliptus* este número no representa necesariamente el contenido de lignina residual en las pulpas.

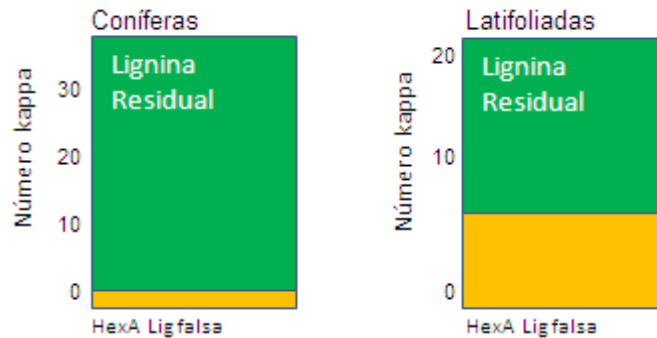


Figura 5: Contenido de lignina verdadera y falsa (HexA) (Fuente: Pikka, 2007)

Se ha encontrado que en el caso de latifoliadas, las reacciones de degradación/disolución de los HexA son más importantes que su formación, sólo al final de la cocción y no al comienzo como es el caso de coníferas; por lo cual la posibilidad de producir pulpas de latifoliadas con altos contenidos de HexA es mayor.

Los problemas señalados son más intensos en la producción de pulpas kraft de maderas de latifoliadas, como los eucaliptus, debido precisamente a su mayor contenido de xilanos.(De Almeida,1999).

Si bien es cierto que los ácidos hexenurónicos son perjudiciales para el blanqueo, son por otra parte beneficiosos para la cocción debido a que en condiciones de alcalinidad normales en la cocción estas estructuras son estables, por lo que protegen la degradación de los xilanos, mediante la disolución de grupos terminales, o reacciones de pelling-off, preservando el rendimiento de la cocción; aunque en condiciones de alcalinidad drásticas y de factor H alto, se produce degradación. Se ha encontrado que 11,9 mmol/kg de pulpa de HexA (Li, 1997), equivalen a una unidad de kappa. Específicamente consumen reactivos del tipo electrofílicos, tales como cloro, dióxido de cloro, ozono y ácido peracético.



La degradación ácida del ácido hexenurónico (HexA) es fuertemente influenciada por la temperatura y el pH, (ZHI-HUA, 2000) como puede observarse de la siguiente tabla número 3:

Tabla 3: Constante de velocidad de degradación ácida de HexA.

	Constante de velocidad de degradación x 100, h <sup>-1</sup>		
	80 °C	90 °C	100 °C
4-O-Metilglucuronoxilosa	0,43	1,58	4,57
Hexenuronoxilosa	35,6	91,8	311
Reacciones en ácido sulfúrico, 0,5 M			

Fuente: (ZHI-HUA, 2000)

La hexenuronoxilosa debido a sus dobles enlaces en C-4 y C-5 se degrada 70 veces más rápido que 4-O-Metilglucuronoxilosa y si la temperatura se incrementa hasta 100 °C la velocidad de degradación lo hace a 90 veces.

En general la disolución de los HexA se incrementa en la medida que el pH baja (VUORINEN *et al*, 1996).

### 2.3. DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO

En la cocción kraft la formación de estructuras condensadas disminuye la reactividad de la lignina y decrece la solubilidad residual desde la matriz de pulpa.

Entre las reacciones que son conocidas de interferir con el proceso de deslignificación alcalina están aquellas que involucran la formación de uniones carbono-carbono.

Los beneficios ambientales, técnicos y económicos de la deslignificación con Oxígeno incluyen menos requerimientos de reactivos químicos en el blanqueo, mayores blancuras con cantidades equivalentes de reactivos, menores rechazos y consumos de agua debido a la posibilidad de recircular los efluentes de la deslignificación. Sin embargo, la efectividad de una etapa de deslignificación está limitada a un nivel de 50 %. Sobre este valor ocurre una severa degradación de la viscosidad, y resistencia de la pulpa.

Las reacciones de condensación aromáticas han sido relacionadas con la disminución de la reactividad de la lignina. De estas estructuras condensadas la 5-5' bifenilos mostraron la mayor resistencia a la oxidación. Entre estas estructuras se encuentran el bifenilmetano y los bifenilos que son responsables de la fase lenta de la deslignificación con Oxígeno. Es más, se las asocia con el límite que tiene la deslignificación con oxígeno. Algo parecido ocurre con la formación de la estructura p-hidroxyfenil.

#### **2.4. BLANQUEO**

En las últimas décadas el blanqueo de las pulpas kraft ha sido motivo de grandes investigaciones, motivadas básicamente por razones de índole ambiental y de costo. Desde el punto de vista ambiental se ha tratado de disminuir la formación de compuestos órganoclorados y los que se forman sean de mayor biodegradabilidad y por consiguiente de menor persistencia en los ecosistemas acuáticos donde se descargan los efluentes. Estos cambios también han estado acompañados de fuertes modificaciones de la cocción misma, con la finalidad de hacerla más selectiva, con menor condensación de lignina en la superficie de las fibras y también que la lignina residual sea más reactiva.

Dado que las pulpas producidas en esta experimentación no son normales de un proceso de producción y por la dificultad del blanqueo que se ha encontrado a nivel industrial, revisaremos la literatura técnica relacionada con la lignina residual en las fibras, posterior a la cocción y a la deslignificación.

En el año 1973 se reportó (WOOD, 1973) que la lignina residual estaba distribuida uniformemente en la pared de las fibras, con algunas áreas en la superficie de éstas que correspondía a las esquinas de las fibras. Señalaban que estas pequeñas cantidades de lignina superficial no afectaban el blanqueo, pero si los enlaces interfibrilares en la fabricación de papel. Posteriormente, se encontró que la lignina estaba altamente concentrada en la pared de la fibra y que afectaba fuertemente el blanqueo(LAINE, 1994) y en el desarrollo de la blancura.

Posteriormente, otros investigadores han confirmado y reportado que la lignina residual está concentrada en la superficie de las fibras. Es más, se ha investigado las características de la lignina superficial y se ha encontrado que en

general tiene un alto peso molecular ( $PM > 150.000$ ) y una proporción menor de unidades de lignina fenólica (KLEEN, 1998).

Si la lignina está altamente concentrada en la superficie de las fibras, es razonable esperar que esta lignina tenga un impacto importante en el blanqueo de las pulpas y aún más, en la enlaces interfibras en la fabricación de papel. Se ha planteado que la alta concentración de lignina en la superficie de las fibras podría estar relacionada con lignina remanente de la lamela media y re-deposición de la lignina disuelta desde el licor negro y/o desde el lavado. En lo que respecta a la redepósito, se sabe que ésta ocurre durante toda la cocción (JANSON, 1998), en una cocción batch como es el caso de estas experiencias; situación que casi no sucede en las cocciones continuas.

La lignina residual superficial, aunque no determinada en esta experiencia, es de vital importancia para explicar posteriormente los consumos de reactivos de blanqueo. Es de suponer que a mayor tiempo de cocción, deben re-depositarse más lignina sobre la superficie de la fibras y por consiguiente los consumos de reactivos en blanqueo deben subir a mayor tiempo de cocción.

Las pruebas de blanqueo se efectuaron porque la pulpa que se produce y comercializa es blanca de modo que había que evaluar también el efecto del tiempo de cocción prolongado sobre las pulpas blancas y del blanqueo mismo.

Los ácidos HexA no son reactivos en condiciones alcalina y de peróxido de hidrógeno, pero si reaccionan con el dióxido de cloro y ozono que son reactivos de blanqueo electrofílicos (VUORINEN, 1997); siendo los principales productos de la degradación ácidos dicarboxílicos clorados y no clorados.

Bajo condiciones del test de kappa, usando permanganato de potasio, el contenido de ácido HexA es responsable de entre 3 a 6 unidades de kappa en maderas de fibra corta y de 1 a 3 kappa para pino (GELLERSTEDT, 1986). La diferencia se debe al mayor contenido de xilanos de las maderas de fibra corta y en particular los e *Eucalyptus*.

Debido a que los grupos de ácido HexA consumen reactivos de blanqueo, se han desarrollado procedimientos para removerlos en forma selectiva desde las pulpas kraft. Así por ejemplo, un tratamiento ácido suave puede remover la mayor parte de los grupos de HexA, desde estas pulpas (VUORINEN et al, 1996).

El tratamiento ácido suave de las pulpas de latifoliadas, como de eucaliptus es de interés por varias razones, como aumentar el nivel de blancura en unos 2 a 6

puntos, aumentar el grado de deslignificación sin una degradación fuerte de los demás polisacáridos y en el caso de blanqueo TCF, el tratamiento ácido de la pulpa ayuda a disminuir la concentración de metales de transición que degradan el peróxido de hidrógeno.

Debido a que el blanqueo ECF es menos selectivo, puede disminuir la resistencia de las fibras, por una degradación química no selectiva de la fracción de celulosa, bajando el grado de polimerización (ROBERT, 1998). También esta caída de resistencia puede estar afectada negativamente por el bombeo de la pulpa. A media consistencia el daño es mayor que a baja, mezcladores, prensado, etc. Esto último no es el caso de esta investigación.

### **3 OBJETIVO PRINCIPAL DE LA INVESTIGACIÓN**

Estudiar los efectos que se producen en la cocción de una mezcla de maderas de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* y en las características de las pulpas crudas y blancas.

#### **3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudiar la evolución del rendimiento pulpable de una mezcla de *Eucalyptus globulus* / *Eucalyptus nitens* de 80/20;
- Estudiar el efectos sobre el grado de cocción y producción de sólidos del licor negro;
- Estudiar el efecto sobre la viscosidad y drenabilidad de la pulpa producida;
- Estudiar la blanqueabilidad y costos asociados; y
- Usar estos resultados para explicar el comportamiento del proceso de producción de estas pulpas e intentar evaluar el efecto económico.

#### 4 MATERIALES Y MÉTODOS

Una mezcla de astillas de *E. globulus* y *E. nitens*, en la proporción 80/20, con una densidad básica *E. globulus*: 510 kg/m<sup>3</sup>ssc, densidad básica *E. nitens*: 460 kg/m<sup>3</sup>ssc, fue sometida a cocción kraft convencional en condiciones de laboratorio, manteniendo constante todas las variables de cocción, excepto el tiempo de reposo o tiempo a temperatura, que fueron 25, 60, 120, 180 y 240 minutos. El objetivo era reproducir lo que ocurre en una situación industrial de espera de las descargas de los digestores. Se usó digestores batch de laboratorio de 5 lt de capacidad, con circulación forzada y calentamiento eléctrico indirecto.

Tabla 4: Condiciones de las cocciones de laboratorio

<b>Tiempo a temperatura, min</b>	<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
Tiempo subida de temperatura, min	110	110	110	110	110
Temperatura de cocción, °C	165	165	165	165	165
Carga de Alkali Activo, % bms	15	15	15	15	15
Sulfidez, %	30	30	30	30	30
Relación L/M	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1

Muestras de astillas de la producción industrial fueron clasificadas (norma scan) en clasificador de laboratorio tipo STFI, usándose sólo la fracción de aceptado en las cocciones, para evitar las interferencias que pudieran ocasionar las fracciones de nudos, finos y sobretamaño.

Las cocciones fueron hechas en digestor MK System con recirculación de licor de cocción. Una vez producidas, las pulpas fueron lavadas y clasificadas en clasificador Bauer con ranuras de 0,005 mm de abertura. Posteriormente se determinó los parámetros que aparecen en la Tabla 4 donde se resumen las condiciones de cocción como los resultados obtenidos. Todos los ensayos fueron efectuados en base a normas TAPPI, excepto cuando se indique lo contrario.

La siguiente tabla 5 resume los procedimientos de análisis efectuados, para los parámetros que se indican.

Tabla 5: Procedimientos de análisis usados

<b>ANÁLISIS</b>	<b>NORMA</b>	
Kappa Cocción	Tappi 236 om-06	Kappa Number of Pulp
Blancura ISO	ISO 2470 1999	Paper, Board and Pulps-Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness)
Viscosidad	Tappi 230 om-04	Viscosity of Pulp (Capillary Viscosimeter Method)
Sólidos del LN	Tappi 650 om-05	Solid Content of Black Liquor
Álcali Residual	Scan-N33:94	Residual Alkali (Hydroxide Ion Content)
Rev PFI	ISO 5264-2:2002	Pulps-Laboratory Beating-Part 2 PFI Mill Method
Rasgado	Tappi 414 om-04	Internal Tearing Resistance of Paper (Elmendorf-Type Method)
Explosión	Tappi 403 om-02	Bursting Strength of Paper
Tensión	Tappi 494 om-06	Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus)
T.E.A.	Tappi 494 om-07	Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus)
Porosidad	Tappi 460 om-06	Air Resistance of Paper (Gurley Method)
Elongación	Tappi 494 om-07	Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus)
E. Efect. Refinación	ISO 5264-2:2002	Pulps-Laboratory Beating-Part 2 PFI Mill Method
Volumen Específico	Tappi 411 om-05	Thickness (Caliper) of Paper, Paper Board, and Combined Board
Absorción de Agua	ISO 8787-1986	Paper and Board-Determination of Capillary Rise-Klem Method
Opacidad	Tappi 425 om-06	Opacity of Paper(15/d Geometry, Illuminant A/2°, 89% Reflectance Backing and Paper Backing

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. MADERA

Tabla 6: Características químicas de la madera usada

Componente	M1	M2	Media	Componente	M1	M2	Media
Glucanos	46,7	46,1	46,4	Arabinanos	0,3	0,2	0,3
Xilanos	14,6	14,3	14,5	Lig Soluble	4,3	4,5	4,4
Galactanos	1,0	1,2	1,1	Lig insoluble	21,2	20,8	21,0
Mananos	1,9	2,1	2,0	Lig Total	25,5	25,3	25,4
				Extraíbles	1,7	1,8	1,8

Los resultados de esta tabla 6 fueron obtenidas en laboratorio de la Universidad de Viçosa en Brasil, sobre muestras de madera que fueron enviadas desde Chile. La muestra M2 es el duplicado de M1. El valor de lignina total encontrado en la mezcla se relaciona bien con la que contiene las maderas puras, que está entre 22 % para *E. globulus* y 28 % para *E. Nitens*.

### 5.2. COCCIÓN

Los resultados de las cocciones efectuadas en digestor MK System del laboratorio de investigación de Planta Arauco, se muestran en la siguiente tabla 7

TABLA 7: Cocción de la mezcla de astillas de *Eucaliptus*

Tiempo a Temperatura, min		25	60	120	180	240
kappa cocción	-	14,5	12,5	11,9	11,6	10,7
Rendimiento clasificado	% bms	56,1	55,9	54,8	53,9	53,4
Rechazos	% bms	0,2	0,01	0,001	0,001	0,001
Blancura	% ISO	41,2	40,0	39,2	38,1	36,0
Viscosidad pulpa cruda	cm3/gr	1412	1274	1150	1170	1070
Sólidos del LN	%	19,3	19,8	20,2	20,4	20,6
pH LN cocción		12,9	12,5	12,3	11,7	11,5
Alcali residual	gr/lt	6,7	3,6	1,4	0,0	0,0
Glucanos	% bps	80,4	80,1	80,2	80,4	80,4
Xilanos	% bps	17,1	16,9	16,9	17,1	17,3
Galactanos	% bps	0	0	0	0	0
Mananos	% bps	0	0	0	0	0



Respecto de los valores de las mediciones efectuadas en las pulpas crudas que se entregan en tabla 7 anterior se puede comentar lo siguiente.

El valor de kappa es sin corrección por el contenido de ácido hexenurónico; mientras que la nula presencia de *galactanos* y *mananos* se debió a que las cocciones fueron efectuadas a carga de álcali constante y se disuelven en las primeras etapas de la cocción. El pH al inicio de la cocción es alto y la disolución de estas hemicelulosas está relacionada directamente con el pH alto.

Los resultados de kappa, rendimiento clasificado viscosidad disminuyeron con el tiempo de cocción, indicando una degradación de la pulpa por sobre cocción.

El contenido de sólidos del licor negro, aumentó en la medida que el contenido de lignina residual en la pulpa disminuyó. Este comportamiento también es concordante con la pérdida de rendimiento químico de la cocción. Al haber más disolución de los componentes químicos, mayor es el porcentaje de sólidos en el licor negro, al mantener constante la relación líquido madera.

En este mismo sentido del aumento del contenido de sólidos del licor negro, es bastante perjudicial desde el punto de vista industrial ya que, como en el caso de la línea 1 de Planta Arauco, hay limitaciones en la cantidad de licor negro que se pueda quemar, al generarse más licor negro por ton de pulpa, se traduce en una pérdida de producción.

Veamos un ejemplo, si la línea 1 de Planta Arauco puede producir 800 ADt/d, con una generación de sólidos del licor negro de 1,3 tss/ADt, la mayor producción de sólidos llega a ser  $1,3 \times (20,6/19,3) = 1,387$  tss/ADt. Con esto los sólidos en exceso diarios son  $(1,387 - 1,3) \times 800 = 60$  tss/d. Esto equivale a una pérdida potencial de producción de celulosa de  $60/1,3 = 46$  ADt/d, lo que es mucho.

Pero esta pérdida de producción puede ser aún superior porque el licor negro, generado en cocciones con altos tiempo a temperatura, tiene una fracción orgánica superior y por consiguiente es de esperar un poder calorífico también superior.

Debido al excesivo tiempo de cocción, la degradación de holocelulosa es mayor, con lo cual el rendimiento de la cocción disminuye significativamente, incrementando el consumo de madera y el costo de producción como se verá más adelante. Esto debido principalmente a la hidrólisis alcalina de los grupos acetilos y a las reacciones de despolimerización terminal.

En la medida que el tiempo de cocción aumentó, la blancura de la pulpa disminuyó en forma apreciable, lo que está en concordancia con lo que es conocido, debido ya sea a fenómenos de reprecipitación de xilanos, de lignina o por formación de grupos cromóforos.

En el mismo sentido está la disminución del álcali residual del licor, indicando para las cocciones con el mayor tiempo de cocción, el consumo de total del licor blanco adicionado.

### 5.3. DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO

Las pulpas producidas fueron deslignificadas en una etapa, ajustando las condiciones de modo de obtener un valor de kappa constante, cercano a 10, antes del blanqueo, debido a que ese es el valor usado industrialmente. Los valores obtenidos fueron los siguientes.

TABLA 8: Deslignificación de las pulpas crudas

<b>Tiempo a Temp, min</b>		<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
Presión O2	bar	4,5	2,0	2,0	2,0	2,0
Temperatura	°C	95	85	75	75	50
Tiempo	min	60	25	20	20	10
kappa entrada		14,5	12,5	11,9	11,6	10,7
kappa salida		9,8	10,1	10,0	9,9	10,1
Deslignificación	%	32,4	21,1	16,0	14,7	6,5
Blancura	% ISO	55,6	49,3	48,0	44,7	39,9
Viscosidad deslig. O2	cm <sup>3</sup> /gr	1244	1231	1119	1100	1050

Fuente: laboratorio de Planta Arauco

De la tabla 8 anterior se puede comentar para mantener el valor de kappa a la salida de la etapa de Oxígeno fue necesario ir ajustando las variables de la deslignificación, tales como la presión de oxígeno, tiempo y temperatura. Esto se efectuó con la finalidad de iniciar el blanqueo con un contenido de lignina residual constante; aunque sin poder especificar si esta lignina está contenida en la fibra misma o es producto de una recondensación, dado que el álcali residual de la pulpa fue muy bajo, impidiendo mantener la lignina disuelta, en un medio altamente alcalino.

Respecto de las blancuras resultantes de la deslignificación, éstas fueron más altas, pero mantuvieron la misma tendencia que las pulpas sin deslignificar.

La viscosidad continuó disminuyendo indicando que la degradación de las pulpas continuó, aunque en menor proporción para las pulpas producidas con mayores tiempos de cocción.

Las mediciones de viscosidad intrínseca, mostraron valores decrecientes tal como era de esperar, debido a la fuerte degradación de holocelulosas. Así mismo, se calculó la pérdida específica de viscosidad; encontrándose similarmente que para las pulpas con mayores tiempos de reposo en la cocción, la pérdida de viscosidad, respecto de la disminución del número kappa fue significativamente superior. La pérdida específica de viscosidad PEV, o selectividad, se definió como:

$$PEV = [Vis_{cocción} - Vis_{desl. O_2}] / [Kappa_{cocción} - Kappa_{desl. O_2}]$$

#### 5.4. REFINACIÓN DE PULPAS CRUDAS

Las pulpas crudas fueron refinadas en refinador de laboratorio PFI hasta un Schopper constante de 30, mismo valor usado en la evaluación rutinaria de las pulpas industriales. Los resultados fueron los que se entregan en la siguiente tabla 9.

TABLA 9: Refinación PFI de pulpas crudas

<b>Tiempo a Temp, min</b>		<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
rev PFI para 30 °SR		625	1200	1350	1400	2200
Rasgado	mNm <sup>2</sup> /g	8,5	9,4	9,5	9,6	9,8
Explosión	kPa/g	4,5	5,2	5,9	6,3	5,7
Tensión	Nm/g	76	87	90	95	93
TEA	J/g	1,1	1,4	1,7	2,0	1,7
Porosidad Gurley	seg/100ml	7,0	10,0	13,0	18,0	21,5
Elongación	%	2,1	2,5	2,7	3,1	2,7
E. Efect. Refinación	Wh	6,0	12,5	15,0	22,5	15,0
Volumen específico	cm <sup>3</sup> /g	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5
Coef Abs de agua	mm	51,4	52	36	36,5	33
Opacidad	%	95,9	96,0	97,5	97,0	97,0
Longitud de fibras	mm	0,89	0,89	0,87	0,83	0,85

Fuente: Laboratorio de Planta Arauco

De la tabla 9 anterior se puede comentar los siguientes aspectos:

Si consideramos que la energía de refinación está fuertemente influenciada por el contenido de hemicelulosas (xilanos preferencialmente en este caso), al incrementar el tiempo de cocción la pulpa perdió más hemicelulosas y por consiguiente las revoluciones PFI, necesarias para llegar 30 grados Schopper Riesgler se incrementaron.

Entre los diferentes parámetros de resistencia física, la tensión está más relacionada con el contenido de hemicelulosas, al menos para coníferas, sin embargo en este caso la resistencia a la tensión fue incrementándose en la medida que se prolongó el tiempo de cocción. No tenemos en estos momentos una explicación a este comportamiento; sin embargo pudiera estar relacionado con un efecto pronunciado de incremento de fibrilación externa de la pared de las fibras, que permitiría un mejor entrecruzamiento fibrilar y mejorar las uniones del tipo puente hidrógeno.

Un comportamiento similar se encuentra para las resistencias a la explosión y rasgado, aunque no son significativas en las pulpas de eucaliptus, como lo son en las correspondientes de coníferas.

En el intento de explicar los problemas de sellamiento de filtros lavadores, prensas lavadoras y del deficiente desaguamiento en el Fourdrinier de estas pulpas obtenidas con altos tiempos de cocción, la medición de la porosidad, bajo condiciones estándares, es un parámetro relevante para comprender lo que sucede. En efecto, en la medida que el tiempo de cocción se incrementó, la porosidad fue disminuyendo.

Si bien es cierto que estas porosidades están medidas sobre pulpa ya refinadas, los valores no son los que corresponde una pulpa sin refinar, de todas formas permiten tener una estimación del fenómeno. La hoja se sella al drenaje, con mayor facilidad.

Una medida indirecta del sellamiento de la matriz de fibra es la medida del coeficiente de absorción de agua, el cual disminuye al estar la hoja más compactada y por consiguiente con menores espacios interfibrilares donde puede ser contenida el agua para ir ascendiendo en la cinta de papel de la prueba.

## 5.5. BLANQUEO ECF DE LAS PULPAS

Las pulpas previamente deslignificadas fueron sometidas a un blanqueo ECF con la secuencia corta D0EpD1, siendo los resultados obtenidos los siguientes resultados de la tabla 10.

Tabla 10: Resultados de blanqueos de las pulpas

<b>Tiempo a Temp, min</b>		<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
<u>Etapa Do</u>						
Tiempo	min	50	50	50	50	50
Temperatura	°C	60	60	60	60	60
Cloro múltiple	-	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Carga de ClO <sub>2</sub>	Kg/Bdt	9,0	9,2	9,1	9,0	9,3
<u>Etapa Ep</u>						
Carga de NaOH	kg/Bdt	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kg/Bt	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Micro kappa	-	2,1	2,1	2,5	2,5	2,5
<u>Etapa D1</u>						
Carga de ClO <sub>2</sub>	kg/BDt	2,1	6,4	9,0	11,0	12,0
Viscosidad	cm <sup>3</sup> /kg	1070	1052	990	915	906
Blancura	%	90,1	90,1	90,2	90,3	89,3
Residual de ClO <sub>2</sub>	kg/BDt	Trazas	Trazas	0,24	0,68	0,9
<u>Resumen de consumos</u>						
Dióxido de cloro	kg/BDt	11,1	15,6	18,1	20,0	21,3
Soda cáustica	kg/BDt	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Peróxido de hidrógeno	kg/BDt	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2

Fuente: Laboratorio de Planta Arauco

De esta tabla 10 se observa claramente la dificultad para obtener la blancura final objetivo de 90 %, tanto es así que en la cocción con 240 minutos de reposo, fue imposible obtenerla. Es más, aún así el consumo de dióxido de cloro se duplicó respecto de la cocción de referencia de 25 minutos. Este incremento del consumo de dióxido de cloro, se constituye en la segunda causa de incremento del costo de producir estas pulpas con excesivos tiempo de cocción.

## 5.6. REFINACIÓN DE PULPAS BLANCAS

Finalmente, las pulpas blancas fueron también refinadas en refinador de laboratorio PFI hasta un Schopper constante de 30, mismo valor usado en la evaluación rutinaria de las pulpas industriales y cercanas a los valores habituales de

refinación por los consumidores de estas pulpas para fabricar papeles y sus derivados. Los resultados se entregan en la siguiente tabla 11.

Tabla 11: Resultados de refinación de pulpas blancas

<b>Tiempo a Temp, min</b>		<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
rev PFI para 30 °SR		1950	2950	3000	3100	3100	3200
Rasgado	mNm <sup>2</sup> /g	9,7	9,8	10,0	9,8	9,8	10,0
Explosión	kPa/g	5,9	5,9	5,7	5,3	5,3	5,2
I. Tensión	Nm/g	83	83	81,9	80	80	78
TEA	J/g	2,2	2,2	2,1	2,0	2,1	1,9
Porosidad Gurley	seg/100ml	9,0	9,0	9,9	8,0	8,0	9,0
Elongación	%	3,9	3,7	3,5	3,5	3,6	3,4
E. Efect. Refinación	Wh	21,0	35,0	36,0	37,0	35,0	36,0
Volumen específico	cm <sup>3</sup> /g	1,49	1,46	1,43	1,43	1,41	1,41
Coef Abs de agua	mm	50	39	38	40	42	37
Opacidad	%	68	68	69,8	69,5	68,5	69,5
Longitud de fibras	mm	0,78	0,77	0,77	0,78	0,77	0,78

Fuente: Laboratorio de Planta Arauco

En esta tabla 11, se puede constatar que posterior al blanqueo, las pulpas fueron más duras de refinar, incrementándose sostenidamente la dificultad de refinar, lo que está de acuerdo con el hecho que la pérdida de hemicelulosas hace que las pulpas pierdan refinabilidad.

Respecto de la resistencia al rasgado, mantuvo la tendencia de las pulpas crudas en el sentido de incrementarse con el tiempo de cocción; mientras que las resistencias a la explosión e Índice de Tensión disminuyeron.

La porosidad Gurley se mantuvo prácticamente sin variación, probablemente la causa está relacionada con la pérdida de los finos durante el blanqueo, de modo que estos no interfieren en esta propiedad. Esto también puede corroborarse por los valores del coeficiente de absorción o absorción capilar de agua, que disminuyó.

## 5.7. CONTENIDO DE ACIDO HEXENURONICO (HexA)

Como era de esperar el contenido a HexA en las pulpas crudas se incrementó hasta un valor máximo que se dio para la cocción con 120 minutos de cocción y fue bajando para tiempos mayores. Respecto de las pulpas blancas, el contenido de HexA fue mínimo, consecuentemente con la disminución de ellos por efecto del dióxido de cloro. Esto puede observarse en la siguiente tabla 12.

Tabla 12: Resultados determinaciones de HexA

<b>Tiempo a Temp, min</b>		<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
Ac Hex pulpa café	mmol/g	45,5	47,3	47,1	46,5	46,1
Ac Hex pulpa blanca	mmol/g	6,3	2,9	1,9	2,0	3,1

Fuente: Laboratorio de Celulosa y Papel, Universidad de Viçosa – Brasil

Las mediciones del contenido de HexA dieron valores crecientes en función del tiempo de cocción para disminuir posteriormente, lo que está de acuerdo con la literatura científica en el sentido de que para tiempos extendidos de cocción, las reacciones de degradación de HexA y de Xilanos son importantes.

## **5.8 INCREMENTO DEL COSTO DE PRODUCCIÓN**

La producción de estas pulpas con mayor tiempo de cocción, aunque sea en forma involuntaria, ocasiona un significativo incremento del costo de éstas, básicamente por el incremento del consumo de madera, debido a la disminución del rendimiento de la cocción y por un incremento del costo de blanqueo, debido a que las pulpas producidas con mayores tiempo de cocción, tienen un contenido de lignina condensada mayor. Esta lignina es de menor reactividad, incrementando el consumo de madera.

### **5.8.1 INCREMENTO DEL CONSUMO DE MADERA**

Usando los rendimientos de cocción y una pérdida de rendimiento en la deslignificación y de blanqueo de aproximadamente 2 % base pulpa seca que ingresa a cada etapa (determinados en experiencias anteriores), se hizo una estimación del mayor consumo de madera, cuyos resultados se muestran abajo:

La siguiente tabla 13 resume el incremento de consumo de madera, su influencia en el costo de producción.

$$R_f = R_c \times R_{O2} \times R_b$$

R<sub>f</sub> : rendimiento final

R<sub>c</sub>: Rendimiento de cocción

R<sub>O2</sub>: Rendimiento de la deslignificación

R<sub>b</sub>: Rendimiento del blanqueo

TABLA 13: Incrementos del consumo de madera

<b>Tiempo de cocción, min</b>		<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
Rend cocción	%	55,2	52,7	52,3	51,9	51,5
Rend Oxígeno	%	98	98	98	98	98
Rend blanqueo	%	98	98	98	98	98
Rend final	%	53,0	50,6	50,2	49,8	49,5
Consumo de madera	tms/BDT	1,89	1,98	1,99	2,01	2,02
Consumo de madera	m3/BDt	3,912	4,097	4,129	4,161	4,193
Costo de la madera	US\$/BDt	154,9	162,3	163,5	164,8	166,0

Fuente: Laboratorio de Planta Arauco

Se ha usado valores de rendimiento de la deslignificación con Oxígeno y del blanqueo, desde otras experiencias de laboratorio de Arauco.

### 5.8.2 INCREMENTO DEL COSTO DEL BLANQUEO Y TOTAL

Utilizando los costos de reactivos en Chile, para marzo del año 2011 y los consumos de éstos en las experiencias de laboratorios, se obtiene los siguientes resultados en la tabla 12. El costo de los reactivos es el siguiente: (US\$/kg): ClO<sub>2</sub> = 2,24, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,874, NaOH = 0,602, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,215.

Tabla 14: Costos de blanqueo y total

<b>Tiempo de cocción, min</b>		<b>25</b>	<b>60</b>	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>240</b>
Dióxido de cloro	kg/BDt	11,1	15,6	18,1	20	21,3
Soda cáustica	kg/BDt	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Peróxido de hidrógeno	kg/BDt	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Acido Sulfúrico	kg/BDt	3	3	3	3	3
Costo blanqueo	US\$/BDt	39,0	49,1	54,7	58,9	61,8
Costo de la madera	US\$/BDt	154,9	162,3	163,5	164,8	166,0
Costo total	US\$/BDt	193,9	211,3	218,2	223,7	227,9
Incremento de costo	%	0	9,0	12,5	15,4	17,5

Fuente: Laboratorio de Planta Arauco

Esta tabla 14 muestra los resultados encontrados en el blanqueo e indican claramente la dificultad para obtener la blancura final, consumiéndose cada vez más dióxido de cloro, en la medida que se incrementó en tiempo de reposo, indicativo de la existencia de lignina de menor reactividad o lignina recondensada.



## 6 CONCLUSIONES

Respecto de los objetivos específicos de esta investigación, se puede señalar lo siguiente:

Los resultados muestran que al obtener pulpas con altos tiempos de cocción, debido a problemas operacionales, se produjo una degradación significativa de la pulpa, perdiéndose rendimiento pulpable, incrementando el costo de producción, por mayor consumo de madera.

Con los altos tiempos de cocción, se produjo sobre-cocción de la pulpa, disolviéndose una mayor cantidad de compuestos orgánicos que contribuyen a un mayor contenido de sólidos del licor negro. Esto se traduce en un incremento de las toneladas de sólidos por toneladas de pulpa; que en el caso de Planta Arauco es de la mayor relevancia porque sus calderas recuperadoras están en los límites de las capacidades de combustión de licor negro, de modo que cualquier exceso de licor negro se traduce en una pérdida de producción. Esta pérdida de producción es aún mayor si se considerara que el licor negro con una mayor proporción de material orgánico debe tener adicionalmente un mayor poder calorífico.

La viscosidad de la pulpa fue decreciendo sistemáticamente en la medida que se incrementó el tiempo de cocción, que contrariamente a lo que podría haberse esperado no se manifestó en una disminución de las resistencias, a la tensión, rasgado o explosión.

Los resultados encontrados en esta experiencia de laboratorio, permiten explicar o reproducir en parte lo que sucede a escala industrial, cuando no se pueden descargar los digestores de cocción convencional. Por ejemplo las menores blancuras productos de condensación de lignina y formación de grupos cromóforos afectará fuertemente las operaciones de blanqueo posteriores, como también la disminución de la porosidad Gurley, además permite explicar los sellamientos que se producen en los diferentes equipos filtrantes de extracción de agua, tales como filtros rotatorios, prensas de desaguamiento y el Fourdrinier mismo. Esto último con fuerte incidencia en la gran cantidad de cortes de hoja en la máquina de celulosa.

## 7 REREFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ARGYROPOULOS, D.S; Leonid Akim and Behzad Ahvazi, Salient reactions in lignin during pulping and oxygen delignification: An Overview, Journal of Pulp and Paper Science, 29(9), p.308-313, 2003.

FALMEIDA, F.S.; F. G.da Silva Junior, Influence of alkali charge on hexenuronic acids formation and pulping efficiency for Lo-Solids<sup>□</sup> cooking of eucalyptus. In: Tappi Conference, Atlanta, USA, 2004.

GELLERSTEDT, G. AND LI, J., Carbohydr. Res. 294, 1986.

ISUCKLING, I.D.; ALLISON, R.W.; CAMPION, S.H.; MCGROUTHER, K.G. and A.G. Monitoring Cellulose Degradation During Conventional and Modified Kraft Pulping. Journal of Pulp and Paper Science: Vol.27 N° 10, October 2001

JANSON, J., PALENIUS, L., STENLUND, B. AND SÄGFORS, P., "Difference of colour and strength of kraft pulps from batch and continuous flow cooking, paperii ja Puu 57(5):387-396,1998)

KARLSSON, Olov and WESTERMARK, Ulla. Condensation reactions between Wood polymers during kraft pulping. Pulping Tappi Proceedings, Tappi Pulping Conference, 1994.

KLEEN, M. TAMMINEN, T. AND HORTLING, B., "Is there a difference in the Chemical Structure of Residual Ligning Between Fibre Surface Material and Peeled Fibres", Proc 5<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulps, Aveiro, Portugal, 1998.

LAINE, J. AND STENIUS, P., "Surface characterization of Unbleached Kraft Pulps by Means of ESCA", Cellulose 1(2):145-160, 1994

LI,J; GELLERTEDT, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in chemical pulp, Carbohydrate Research 302, 213-180, 1997)

OLAVI PIKKA, and JANNE VEHEMAA, Advances in Eucalyptus Pulp Bleaching Technology, Technical Paper from Andritz Oy.

PEDROSO, A.I. and CARVALHO, M.G.. Alkaline Pulping of Portuguese Eucalyptus globulos: Effect on Hexenuronic Acid Content, Journal of Pulp and Paper Science, vol 29 N° 5, May 2003.

ROBERT W., ALLISON J., AND STEPHEN H. WRATHALL, Interaction of mechanical and chemical treatments on pulp strength during kraft pulp bleaching, Appita journal, Vol 51, n° 2, 107-113, 1988.

VANCHINATHAN and KRISHNAGOPALAN, Gopal A.. Kraft delignification kinetics based on liquor analysis. Tappi Journal, vol 78. N° 3, 1994.

VUORINEN, T., BUCHERT,J.,TELEMAN, A, *et al*,International Pulp Bleaching Conference Pproceeding, TAPPI Press, pag 43, 1996.

VUORINEN, T., BUCHERT,J.,TELEMAN, A, *et al*,International Pulp Bleaching Conference Proceeding, TAPPI Press, pag 43, 1996.

VUORINEN, T.,FAGESTRÖM, P., RÄSÄ, E., AND VIKKULA, A. Proc. 9th International Sym Wood Pulping chem, CPPA, Montreal, pag M4-1, 1997.

WOOD, J. AND GORING,D.A.I.”, The Distribution of ligning in Fibres Produced by kraft and Acid Sulphite Pulping of Spruce wood” Pulp Paper Mag. Can. 74(9): T309-T323, 1973.

ZHI-HUA JIANG, BARBARA VAN LIEROP, AND RICHARD BERRY, Hexenuronic acid groups in pulping and bleching chemistry, Tappi Journal, vol 83, N°1, January 2000.

ZHI-HUA JIANG, BARBARA VAN LIEROP, AND RICHARD BERRY, Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry, Tappi Journal, vol 83, N°1, January 2000.

## 8 Anexos

### DETERMINAÇÃO DO TEOR DE XILANAS

A análise da composição de carboidratos da madeira e da polpa, incluindo o teor de xilanas, foi realizada conforme o seguinte procedimento:

Preparação das amostras - Pesar, aproximadamente, 300mg de serragem da madeira livre de extrativos (40/60mesh) ou de polpa kraft e proceder a hidrólise com ácido sulfúrico de acordo com o método Tappi T249 cm-00 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. Tappi test methods: 1992-1993. Atlanta, 1992). O filtrado gerado pela hidrólise foi utilizado para a análise dos carboidratos.

Análise da composição de carboidratos por HPLC - Transferir o filtrado quantitativamente para um balão volumétrico de 250mL e aferir. Tomar uma alíquota de 125mL do hidrolisado, adicionar 4,8g de Ba(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O (mais 10mL de uma solução de Eritritol 10ppm) e ajustar o pH para 5,3 com solução saturada de Ba(OH)<sub>2</sub>. A solução saturada de hidróxido de bário tem a função de precipitar o sulfato como sulfato de bário, o qual é eliminado por centrifugação seguida de filtração. A seguir, a amostra é concentrada em evaporador rotativo e passada através de uma resina de octadecil-sílica para eliminação de componentes indesejáveis. Em seguida, centrifugar a amostra por 3 minutos a 5000rpm, filtrar em membrana filtrante de celulose regenerada com porosidade 0,45µm. Concentrar para 10mL e filtrar em coluna Sep-Pack C18 Plus.

Injetar a amostra no HPLC Shimadzu Class-VP V 5.02, utilizando uma coluna Aminex HPX-87P. A análise dos cromatogramas é efetuada utilizando-se padrões externos como referência, e a concentração dos vários açúcares é obtida pela integração dos picos.

A eliminação do sulfato, oriundo da hidrólise, bem como de componentes fenólicos e macromoléculas, se faz necessária porque a presença destes diminuem a resolução e danificam a coluna cromatográfica. Devido à concentração baixa de certos monômeros das hemiceluloses a amostra deve ser concentrada até que atinja o limite inferior para detecção e quantificação dos mesmos. O detector RID utilizado

detecta diferenças entre os diferentes índices de refração dos componentes de interesse.

A separação dos açúcares ocorre pelo mecanismo de troca de ligante, no qual as moléculas de água da fase móvel inicialmente ligadas ao chumbo (fase estacionária) são substituídas pelos componentes da amostra. São as cargas parciais negativas (-OH) da fase móvel e dos açúcares que se ligam aos átomos de chumbo. Antes da injeção da amostra, todos os átomos de chumbo estão saturados com moléculas de água. Ao ser injetada, a amostra é carregada pela fase móvel através da coluna, onde ocorre concorrência entre as moléculas de açúcares e as moléculas de água pelos átomos de chumbo. As moléculas de água e dos açúcares se substituem continuamente, estabelecendo um equilíbrio dinâmico, ao longo da coluna cromatográfica. Os componentes da amostra que tiverem maior afinidade com a fase móvel e menor com a fase estacionária se deslocam com maior velocidade, permitindo a separação gradativa dos mesmos.

As seguintes condições cromatográficas foram utilizadas:

Fase estacionária: Coluna Aminex HPX-87P (copolímero de estireno-divinilbenzeno, tendo chumbo como cátion trocador)

Fase móvel: Água ultrapura

Fluxo: 0,4mL/min

Temperatura da coluna = 80°C

Detector = Índice de refração (RID)

Cálculo das percentagens dos componentes:

$$\% = (C * F * 8,333E-3) / R$$

onde:

% = percentagem do componente de carboidrato na amostra, na sua forma polimérica, base peso da polpa absolutamente seca;

C = concentração, em ppm, de cada componente na amostra, determinada pelo método;

F = fator de correção das massas dos monômeros (açúcares) para as suas correspondentes formas poliméricas: F (hexoses) = 0,90 e F (pentoses) = 0,88 (XILANAS);

R = fator para a correção da perda de parte dos componentes, nas várias etapas de preparo da amostra (R = concentração do eritritol determinada pelo cromatógrafo/1000);

$8,333E-3 = (1/100^* \times 2,5/300) \times 100^{**}$ , onde:

100\* = transformação da concentração em ppm obtida pelo método em massa de CH<sub>2</sub>O nos 10mL finais (após a concentração);

2,5 = correção da massa contida no volume tomado para análise para a massa contida no volume total (250mL);

300 = massa da amostra (mg);

100\*\* = transformação em porcentagem.

## ÁCIDOS HEXENURÔNICOS:

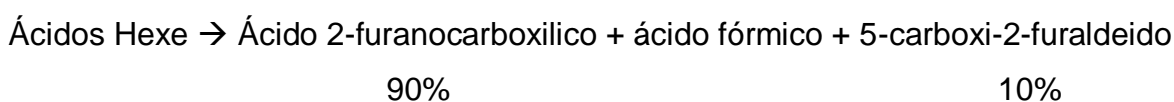
Os Ácidos Hexenurônicos (HexA) foram determinados de acordo com a seguinte referência (VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., and TENKANEN, M., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Proc. 1996 Intl. Pulp Bleaching Conf., Tappi Press 1:43-51 (1996). ).

Os HexA são o produto da conversão parcial do ácido 4-O-metil-glucurônico presente nas xilanas da madeira, durante a polpação Kraft. O conteúdo desse ácido na polpa depende das condições de polpação e do tipo de madeira. Os ácidos hexenurônicos protegem as xilanas durante a polpação, pré-O2 e estágios alcalinos de branqueamento.

Os ácidos hexenurônicos formam ligações covalentes com a lignina, consomem reagentes químicos eletrofílicos de branqueamento (cloro, dióxido de cloro, ozônio, etc.), retêm íons metálicos na polpa, causam reversão de alvura das polpas branqueadas e são umas das importantes fontes de ácido oxálico que são grandes causadores de incrustações nas fábricas. A hidrólise ácida seletiva da polpa é uma opção para a remoção dos ácidos hexenurônicos, pois aumentam a estabilidade de alvura das polpas reduzindo o custo do branqueamento ECF, sem efeito significativo no rendimento global do branqueamento. Polpas de fibra curta possuem maior quantidade de Xilanas e, portanto de ácidos hexenurônicos do que polpas de fibras longas (Por exemplo, o Pinus). Eles são ainda responsáveis por uma fração significativa do número kappa da polpa Kraft, principalmente os de fibra curta.

Os ácidos hexenurônicos são indesejáveis na polpa celulósica, devido à diminuição da qualidade do produto final. Devido ao tipo de tratamento realizado no branqueamento da polpa celulósica, podem ser quase que totalmente eliminados, pois o interesse é a completa eliminação destes agentes cromóforos.

Durante a hidrólise ácida os ácidos hexenurônicos são convertidos em furanos (ácido 2-furóico), segundo a equação abaixo:





Sabe-se que a hidrólise do ácido hexenurônico produz uma relação de 9:1 (Ácido 2-furanocarboxílico: 5-carboxi-2-furaldeído). Sendo assim determina-se os ácidos 2-furóico por espectrometria de Ultra-Violeta (UV). Levando em consideração a proporção da reação determina-se a quantidade de Hexenurônicos. Sabe se que os furanos apresentam uma alta absorção em 245 nm na região UV do espectro.

Objetivo:

Determinar a quantidade de mmols de Ácido Hexenurônico presente na polpa por espectrometria UV.

Preparação da solução de ácido fórmico 0,01 N

Pipeta-se 0,9 mL de ácido fórmico concentrado (88%) em um balão volumétrico de 2L e adiciona-se uma certa quantidade de água até a metade do balão de modo que permita o ajuste do pH com NaOH 4N para 3,5. Após o ajuste, completa-se o balão com água e guarda tudo em frascos de 1L devidamente identificados.

OBS: No ajuste de pH 3,5 geralmente gasta-se um volume de 2,5 mL de NaOH 4N

Para determinar a porcentagem de polpa absolutamente seca (A.S) da amostra deve-se recortar dois pedaços da folha (aproximadamente 0,5 g) já feita e pesar em uma balança analítica (Peso úmido) e em seguida deixar na estufa por aproximadamente 5 hs ou mais. Depois pesa-se os pedaços de folha novamente (Peso seco), deixar esfriar por 10 minutos em um dessecador e por último determina-se o teor AS pela equação abaixo:

$$\% AS = \frac{\text{Peso seco da amostra}}{\text{Peso úmido da amostra}} \times 100$$

Pesar a amostra úmida, contendo 0,3000g da amostra seca. Depois de pesada a amostra, picar de modo que se torne fácil a sua desintegração. Com uma proveta, medir 80 ml da solução de ácido fórmico 0,01 N pH 3,5. Deixar no agitador por  $\pm 3$  horas, até sua total desintegração. Colocar os frascos dentro da panela de pressão e deixar por 1 hora, fazer a contagem a partir do momento que começar a sair a pressão da panela. Retirar da panela e deixar esfriar, para ser filtrada. A

filtração é feita à vácuo em uma membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . O filtrado é transferido para o balão volumétrico com o auxílio do funil e completa-se o volume para 250 ml, com água deionizada. Transferir do balão para os frascos fazendo a ambiência destes para armazenamento da amostra até análise no Espectrofotômetro.

Fazer o branco com 80mL da solução de ácido fórmico e completar para 250mL com água deionizada.

Fazer a leitura no espectrofotômetro.