

## INTRODUCCIÓN DE UNA ETAPA ÁCIDA EN LA SECUENCIA TCF

Francisco, J.L.\*; Romero, J.; Hernando, M.; Pisabarro, A.; Canaval, J.

Centro de Investigación y Tecnología. Grupo Empresarial ENCE, S.A.  
Ctra Campañó s/n, Ribeiro. 36157 Pontevedra. España.

\*Autores para la correspondencia: [jlfrancisco@ence.es](mailto:jlfrancisco@ence.es)

Boletín del CIDEU 4: 101-109 (2007)  
ISSN 1885-5237

---

### Resumen

El oxígeno y el peróxido no son capaces de eliminar los ácidos hexenurónicos (HexA) en gran extensión, por lo que las pastas TCF de mercado blanqueadas con la secuencia Q-P<sub>o</sub>P, tienen alta reversión. La introducción de una etapa ácida A-Q-P<sub>o</sub>P en la secuencia actual, mediante la adición de ácido fórmico y ácido sulfúrico para conseguir un pH final 3,0-3,5, elimina los HexA significativamente.

En este trabajo la etapa ácida se llevó a cabo a temperaturas elevadas 110-115°C. Los mejores resultados se obtuvieron a 115°C y una hora de tiempo de retención. En estas condiciones se consigue un índice kappa final de 2,0, un nivel de HexA de 6,0 mEq/kg y una reversión de blancura de solo el 9,4 % tras envejecimiento en cámara climática a 80°C y 65%HR durante 48 h. Las pastas obtenidas tienen menor índice de tracción pero mejor desgote, permeabilidad al aire y opacidad.

**Palabras clave:** Etapa ácida, blanqueo TCF, ácidos hexenurónicos, *Eucalyptus globulus*.

### Summary

#### Hot acid stage in a TCF bleaching sequence

To a large extent, oxygen and peroxide stages are unable to remove hexenuronic acids (HexA), so that bleached TCF market pulps, using a Q-P<sub>o</sub>P sequence, have high reversion. The introduction of an acid stage by adding formic acid and sulphuric acid at a pH of 3,0 – 3,5 improves selectivity and removes a significant amount of HexA. Optimum conditions were seen to be 115°C and a retention time of 1 hour. Such conditions were able to produce a final Kappa number of 2,0, a HexA level of 6,0 mEq/kg, and a reversion in controlled-climate chamber of only 9,4%. The pulp thus produced had lower tensile strength, but also greater dewatering, air permeability and opacity.

**Key words:** acid stage, TCF bleaching, hexenuronic acids, *Eucalyptus globulus*.

## INTRODUCCIÓN

La presencia de ácidos hexenurónicos (HexA) en las pastas crudas influye en la blanqueabilidad de las mismas (Gellerstedt *et al.* 2003, Daniel *et al.* 2004) y en el nivel de lignina residual medido como índice kappa (Li *et al.* 1997). Existe una correlación directa entre el contenido en HexA y la reversión de pastas de mercado ECF y TCF.

El CIT ha estudiado la introducción de una etapa ácida caliente en la secuencia ECF de la fábrica de Huelva (Informe interno, 2004a), basándose en la labilidad en medio ácido de los grupos HexA. Los resultados obtenidos mostraron que es posible obtener una pasta similar a la testigo en cuanto a índice kappa y blancura, introduciendo una etapa ácida a 98°C, y reduciendo el consumo de dióxido de cloro (expresado como cloro activo) en la etapa D<sub>1</sub> entre 6 y 7 kg/tOD, mejorando la reversión y la viscosidad final apreciablemente.

Químicamente, los ácidos HexA son también lábiles por oxidación con reactivos de blanqueo que actúen mediante un mecanismo electrófilo, tales como el ozono y el ácido peracético.

El objetivo del presente trabajo es estudiar en laboratorio la introducción de una etapa ácida con ácido fórmico y sulfúrico en una secuencia TCF basada en el blanqueo con peróxido. Se ha estudiado la etapa, realizada a 110 y a 115°C, en dos emplazamientos distintos: antes y después de la etapa de quelato (A-Q-P<sub>OP</sub>, Q-A-P<sub>OP</sub>). En trabajos previos (Vuorinen *et al.* 1997 y 1999, Ratnieks *et al.* 2002) se ha demostrado que la selectividad de la etapa ácida se ve favorecida por el empleo de temperaturas bajas, lo que lleva a emplear tiempos de retención largos. Nuestros resultados entre 98 y 115°C (Informe

interno, 2004b) confirman lo anterior para la pasta de salida de la etapa ácida, pero muestran también que si se compara la selectividad global de la secuencia de blanqueo las diferencias son muy pequeñas.

Se ha estudiado el efecto de la etapa ácida en cuanto a la reducción del índice kappa, del contenido en ácidos hexenurónicos y a la disminución de la reversión. En las condiciones seleccionadas se han evaluado las características papeleras respecto de la secuencia testigo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se utilizó pasta de salida del último lavador después de la segunda etapa de preblanqueo con oxígeno de la fábrica de Pontevedra (índice kappa 9,3, viscosidad 1001 mL/g y blancura ISO 63,6 %).

Las etapas de quelato se han realizado en bolsas de polietileno cerradas y sumergidas en un baño termostático que mantiene la temperatura deseada. Las etapas ácidas y las etapas de peróxido presurizado se han realizado en reactores de acero inoxidable, teflonado o no, capaces de soportar las presiones exigidas en este tipo de etapas. La temperatura se alcanza suministrando vapor en la camisa del reactor, y la pasta se homogeneiza mediante un agitador incorporado en el equipo.

A las pastas blancas seleccionadas se les han evaluado las características papeleras tras su refinado en molino PFI y preparación de hojas de laboratorio normalizadas según normas ISO. Las propiedades mecánicas y físico ópticas evaluadas fueron: °SR, gramaje (g/m<sup>2</sup>), espesor (µm), densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>), volumen aparente (cm<sup>3</sup>/g), índice de estallido (kPa m<sup>2</sup>/g), índice de tracción (N m/g), alargamiento (%), índice de rigidez a la tracción (MN m/kg), índice de rasgado

(mN.m<sup>2</sup>/g), coeficiente scattering (m<sup>2</sup>/kg), opacidad (%), resistencia al aire Gurley (s/100mL), resistencia aire Bendtsen (mL/min).

La determinación de los ácidos hexenurónicos se ha realizado por el método de Vuorinen et al. 1999. Los ácidos hexenurónicos se convierten cuantitativamente en ácido fórmico, ácido 2-furoico (90%) y 5-carboxi-2-furaldehído (10%) y los productos se cuantifican mediante espectrometría UV-visible, expresando el resultado en mEq/kg. El índice microkappa debido a los ácidos hexenurónicos, conocido como kappa falso, se calcula por la expresión: IK falso = mEq HexA/kg x 0,085.

La reversión se ha determinado tras envejecimiento acelerado en cámara climática a 80 °C y 65 % de humedad relativa durante 48 horas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Secuencia Testigo (Q-P<sub>0</sub>P)

Las condiciones de trabajo de la secuencia testigo de la fábrica de Pontevedra (O-O-Q-P<sub>0</sub>P) y en particular de las etapas Q y P<sub>0</sub>P se muestran en la Tabla 1. Los ensayos se han realizado en los reactores de laboratorio 1 y 2 y el tiempo de agitación de la etapa P<sub>0</sub>P ha sido de 1 minuto cada 30.

Los resultados obtenidos en laboratorio se muestran en la Tabla 2, donde puede verse que con esta secuencia se obtiene una pasta final con un índice kappa de 6,2 y valores altos de reversión de la blancura (29,0-30,0 %). Todos los ensayos se han realizado por duplicado mostrándose en la tabla los valores medios obtenidos.

**Tabla 1 - Condiciones de trabajo de la secuencia testigo**

	Q	P <sub>0</sub> P
Consistencia,%	10	10
Temperatura, °C	85	105
Tiempo, min.	60	120*
DTPA,%	0,3	
NaOH,%		1,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,%		3,0
SO <sub>4</sub> Mg,%		0,1
Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> ,%		0,5
Presión O <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup>		6
pH	5-6	

\* A los 120 minutos se despresuriza el reactor y se continúa 210 minutos más a 98°C

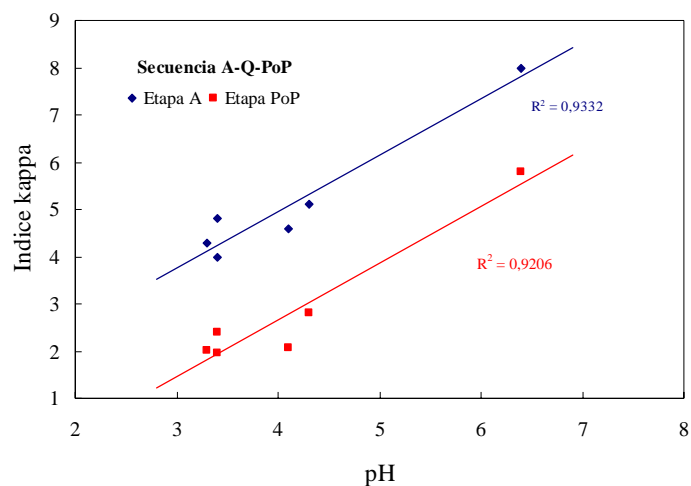
**Tabla 2 – Resultados de la secuencia Q-P<sub>0</sub>P**

Q	Indice Kappa	8,9	8,7
	Viscosidad, mL/g	1007	994
	Blancura, % ISO	64,7	64,8
	pH	5,2	5,2
P <sub>0</sub> P	Indice Kappa	6,2	6,2
	Viscosidad, mL/g	772	798
	Blancura, % ISO	88,3	89,0
	pH	10,3	10,4
	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/L	0,13	0,18
	Rev. 105°C	2,0	1,7
	Rev. CC	29,0	30,0
	Agitación 1 min. cada	30	30
Reactor	2	1	

### 2. Secuencia A-Q-(P<sub>0</sub>P)

La etapa ácida se ha realizado durante 1 y 2 horas a alta temperatura (110-115°C) con una carga de ácido fórmico entre 1 y 3 kg/t y de ácido sulfúrico entre 0 y 4 kg/t. El pH de la etapa de la etapa varió con estas dosificaciones entre 3,3 y 6,4.

Las etapas de quelato y P<sub>0</sub>P se realizaron en las mismas condiciones de la secuencia testigo.



**Figura 1 – Índice kappa en función del pH de la etapa ácida**

**Tabla 3 - Resultados de la secuencia A-Q-POP**

A	Temperatura, °C	110	110	110	110	115	110
	Tiempo, min	120	120	120	120	60	60
	HCOOH, %	0,1	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3
	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , %	0	0	0,4	0,2	0,3	0,3
	Índice Kappa	8,0	5,1	4,0	4,6	4,3	4,8
	Viscosidad, mL/g	967	798	815	826	812	849
	Blancura, % ISO	64,6	62,8	62,4	62,5	62,7	63,3
	pH	6,4	4,3	3,4	4,1	3,3	3,4
Q	Índice Kappa	7,9	5,0	4,0	4,2	4,3	4,5
	Viscosidad, mL/g	969	791	811	817	814	864
	Blancura, % ISO	65,1	63,0	63,0	62,1	63,3	63,7
	pH	5,2	5,5	5,6	5,2	5,2	5,1
PoP	Índice Kappa	5,8	2,8	2,0	2,1	2,0	2,4
	Viscosidad, mL/g	709	583	605	619	661	660
	Blancura, % ISO	86,2	86,9	87,4	88,8	89,7	89,0
	pH	10,1	9,5	9,6	9,4	9,7	9,6
	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/L	0,01	0,02	0,03	0,26	0,80	0,51
	Rev. 105°C	2,3	1,7	1,8	1,1	1,4	1,2
	Rev. CC	35,0	17,5	11,4	13,4	9,4	12,1
	Agitación, 1 min cada	5	5	5	30	30	30

Como puede verse en la Figura 1, cuanto más bajos son los valores de pH final en la etapa ácida, menores son los valores determinados para el índice kappa, tanto en esta etapa como al final de la secuencia ( $R^2 = 0,93$  y  $0,92$ , respectivamente). Con estos datos existe una buena correlación entre el índice kappa residual en las pastas blancas y la reversión en cámara climática ( $R^2 = 0,98$  N=6).

Por otra parte los mejores resultados de blancura se obtienen no alargando el tiempo de retención en la etapa ácida. Con una hora de tiempo de retención se alcanzan blancuras ISO de 89,0 y 89,7 % si la temperatura de la etapa es de 110 y 115°C respectivamente (Tabla 3).

Finalmente, para el mismo nivel de deslignificación se observa que el exceso de agitación dentro del reactor disminuye el grado de polimerización de las pastas obtenidas (50 puntos menos en la viscosidad de las pastas), a pesar de que la velocidad de giro de los agitadores es de solamente 60 rpm. Estos resultados se ratificaron con nuevos ensayos realizados “ex profeso” y no presentados en el informe.

### 3. Secuencia Q-A-(P<sub>0</sub>P)

Si la etapa ácida la realizamos después de la etapa de quelato los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4. Como puede verse, con esta secuencia se alcanzan índices kappa finales entre 1,5 y 2,0 y baja reversión en cámara climática, entre 7,1 y 10,0 %.

Se han realizado los ensayos en reactores recubiertos de una capa de teflón (n° 1) y no teflonados (n° 3), y se observa que la etapa de peróxido presurizado funciona mejor si no hay contacto del reactivo con la pared de acero inoxidable del reactor. A pesar de estar pasivada la la pared del reactor n° 3,

la descomposición radicalaria adicional del peróxido que se produce en el mismo genera radicales oxidrilo que atacan a la celulosa, ocasionando una ligera pérdida de viscosidad, y hace que se alcance menor blancura.

Con todos los ensayos realizados se concluye que con las secuencias estudiadas no es aconsejable bajar de kappa final de 2,0 por la disminución simultánea de la viscosidad de las pastas.

**Tabla 4 - Resultados de la secuencia Q-A-P<sub>0</sub>P**

<b>Q</b>	Indice Kappa	8,8	8,7	8,8
	Viscosidad, mL/g	1047	1001	987
	Blancura, % ISO	64,6	64,5	64,6
	pH	5,2	5,3	5,1
<b>A</b>	Temperatura, °C	110	110	115
	Tiempo, min	120	120	60
	HCOOH, %	0,1	0,1	0,3
	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , %	0,1	0,1	0,1
	Indice Kappa	3,2	3,3	3,5
	Viscosidad, mL/g	823	776	842
	Blancura, % ISO	62,3	62,7	64,6
	pH	3,9	3,8	3,3
<b>P<sub>0</sub>P</b>	Indice Kappa	1,5	1,6	2,0
	Viscosidad, mL/g	568	638	624
	Blancura, % ISO	87,5	88,8	89,0
	pH	9,3	9,2	9,4
	Residual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g/L	0,10	0,18	0,58
	Reversión 105°C, %	0,8	1,3	1,1
	Reversión CC, %	9,2	7,1	10,0
	Agitación, 1 min cada	30	30	30
	Reactor	3	1	1

### 4. Rendimientos en blanqueo

Se ha elegido como secuencia más adecuada para un posible escalado a nivel industrial la A-Q-P<sub>0</sub>P realizando la etapa ácida a 115°C durante 60 minutos y con una mezcla de ácido fórmico y ácido sulfúrico

(0,3+0,3 %) para alcanzar un pH de 3,3. Con esta secuencia y en estas condiciones se obtiene la blancura más alta de todas las alternativas probadas. Como puede verse en la Tabla 3 el índice kappa obtenido es 2,0, la viscosidad 661 mL/g y la blancura 89,7%.

La introducción de la etapa ácida de blanqueo hace disminuir el índice kappa desde 6,2 hasta 2,0. Esta bajada está causada principalmente por la disolución de ácidos hexenurónicos. Además se produce una solubilización de hemicelulosas y otros materiales que provoca una reducción del rendimiento. Los resultados medios del rendimiento en blanqueo de la secuencia actual y la elegida se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5 – Rendimientos en blanqueo de las etapas seleccionadas**

	Q-P <sub>0</sub> P	A-Q-P <sub>0</sub> P
Rendimiento total, %	96,8	95,5

Como puede verse, la pérdida de rendimiento en blanqueo por la

introducción de la etapa ácida es del 1,3 %. Esta pérdida de rendimiento solamente se justifica si se evitan las no conformidades y reclamaciones de clientes al disminuir la reversión de las pastas de mercado.

### 5. Metales y ácidos hexenurónicos

Una de las ventajas añadidas de la etapa ácida selectiva es la disminución de algunos iones metálicos presentes en la pasta y que se encuentran fundamentalmente ligados a los grupos urónicos ácidos.

En la Tabla 6 se muestran los valores medios y sus desviaciones típicas, entre paréntesis, de los metales analizados por espectroscopia de absorción atómica antes y después de la etapa ácida. Los valores obtenidos muestran una reducción aproximada de un 20 % en el contenido en manganeso, calcio y magnesio y un 10 % en el hierro, resultados inferiores a los esperados.

El microkappa debido a los hexenurónicos, kappa falso, se calcula por la expresión:  $IK_{falso} = mEq\ HexA/kg \times 0,085$ .

**Tabla 6 - Contenidos en metales (mg/kg) antes y después de la etapa ácida**

	Fe	Mn	Cu	Ca	Mg
Último lavador post-oxígeno	7,0 (0,1)	12,0 (0,5)	2,6 (0,1)	390 (2)	54 (1)
Lavador post etapa ácida	6,3 (0,2)	9,1 (1,3)	2,3 (0,2)	311 (4)	43 (4)

**Tabla 7 - Contenidos en ácidos hexenurónicos y reversión de las pastas seleccionadas**

	Q-P <sub>0</sub> P	A-Q-P <sub>0</sub> P
Hexenurónicos, mEq/kg	33,0 (0,6)	6,0 (0,2)
$\mu$ kappa inicial	6,3	2,0
$\mu$ kappa pasta hidrolizada	2,5	1,3
$\mu$ kappa debido HexA	2,8	0,5
Reversión CC, %	30,0	9,4

Como se observa en la Tabla 7 el contenido en HexA de las pastas blanqueadas exclusivamente con oxígeno y peróxido es alto, 33,0 mEq/kg, ya que estos reactivos de blanqueo no son capaces de eliminar los ácidos hexenurónicos. La introducción de la etapa ácida disminuye el valor a 6,0 mEq/kg y la reversión en cámara climática al 9,4 %.

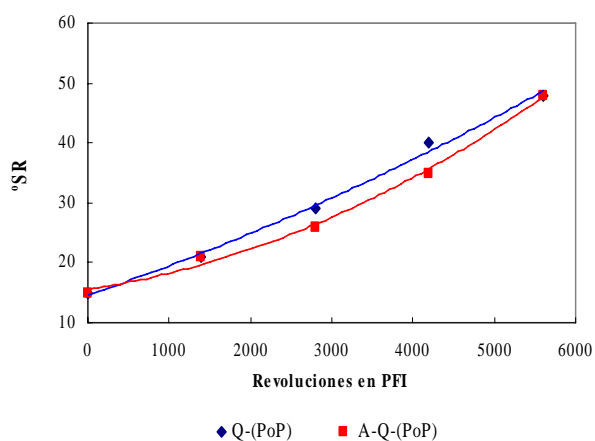
## 6. Características físicas

Para evaluar la viabilidad de la nueva secuencia de blanqueo introduciendo una

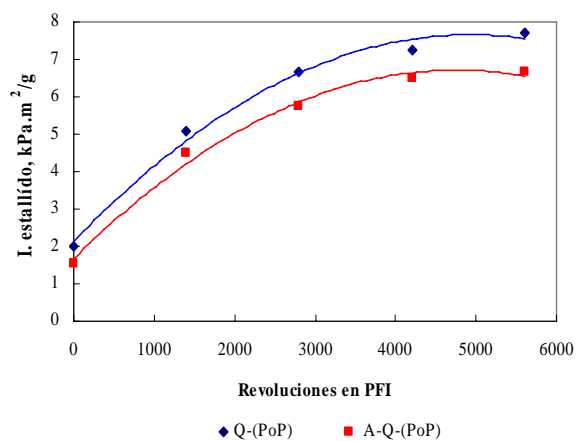
etapa ácida es fundamental comparar las propiedades físicas de las pastas obtenidas respecto del testigo.

El refinado se llevó a cabo a 0, 1400, 2800, 4200 y 5600 revoluciones en molino PFI. A estas pastas se les determinó la drenabilidad, y se prepararon hojas normalizadas para determinar las características mecánicas y ópticas.

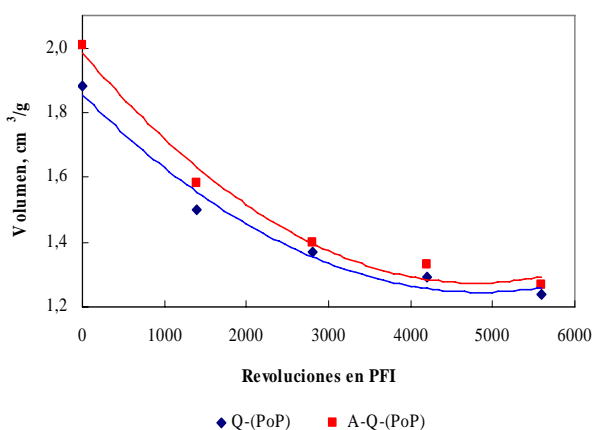
Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras:



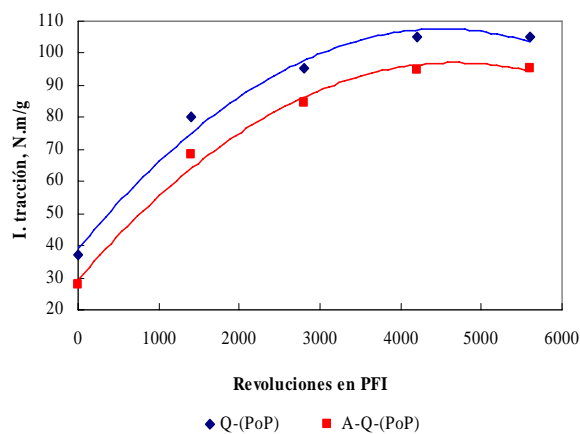
**Figura 2:** Desgote para las pastas de las dos secuencias de blanqueo objeto de estudio.



**Figura 3:** Índice de estallido



**Figura 4:** Volumen aparente



**Figura 5:** Índice de tracción

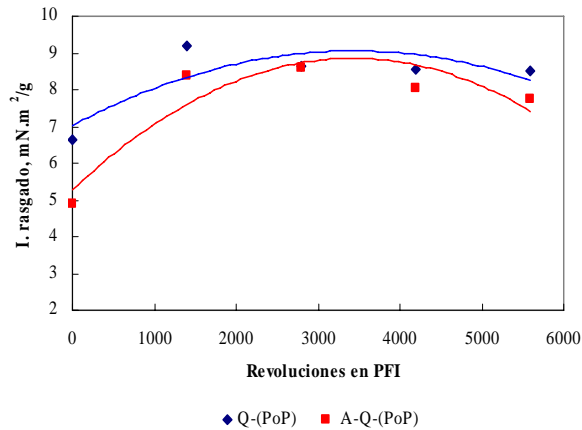


Figura 6: Índice de rasgado

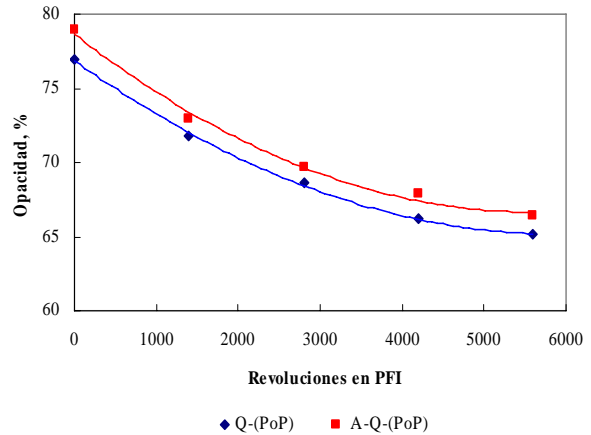


Figura 7: Opacidad

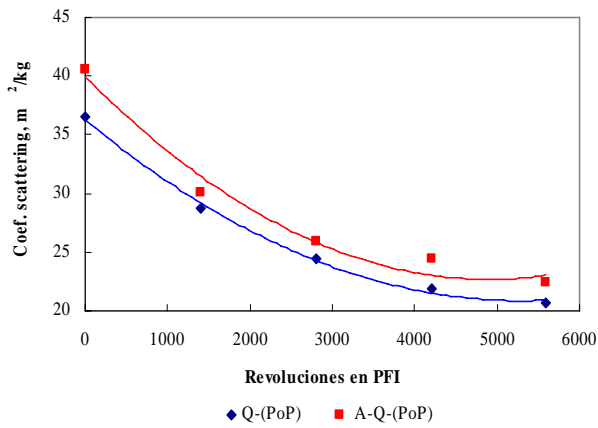


Figura 8: Coeficiente de dispersión de la luz

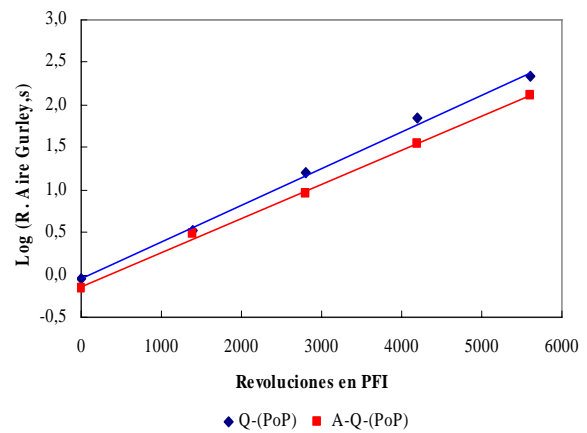


Figura 9: Resistencia al aire Gurley

Como puede verse en la Figura 2, la etapa ácida mejora el desgote de las pasta con valores de 26 y 29 °SR para 2800 revoluciones en PFI para las secuencias A-Q-PoP y Q-PoP, respectivamente. Las pastas producidas con etapa ácida muestran también un mayor volumen aparente (Figura 4).

Las resistencias mecánicas (tracción,

estallido y rasgado) disminuyen con la etapa ácida. A 2800 revoluciones en PFI se obtienen una tracción menor en 11 N m/g (Figura 5) y 0,90 kPa m<sup>2</sup>/g menos en el índice de estallido (Figura 3). Se observa asimismo una mayor permeabilidad al aire (Figura 9) y opacidad (Figura 7) de las pastas con la introducción de la etapa ácida selectiva.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Daniel A I D; Evtuguin D V; Silvestre A J D; Pascoal Neto C (2004). Chemical features of hardwood unbleached kraft pulps and their ECF bleachability. *J. Pulp Pap. Sci.* 30(4), 94-98.
- Gellerstedt, G; Dahlman, O (2003). Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps. International colloquium on Eucalyptus kraft pulp, Vicosa, Brazil, 4-5 September, pp 313-327.
- Informe interno. Proyecto I+D+I 2004. ENCE 068/0037/04. T6 Etapa ácida en secuencias ECF (Huelva).
- Li J, Gellerstedt G (1997): The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohydr. Res.* 302(3-4), 213-218
- Ratnieks, E; Ventura, J; Mensch, M; Zanchin, R. (2002). O estagio ácido aprimora a produçao na linha de fibras de eucalipto. *O Papel*, Outubro, 101-106
- Vuorinen,T; Fagerström, P; Rasanen, E.; Vikkula, A. (1997). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups open new possibilities for development of bleaching processes. The 9th Int. Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Montreal, Canada, 1 M4-1.M4-4
- Vuorinen,T; Fagerström, P; Buchert, J;; Tenkanen, M; Teleman, A (1999). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *J. Pulp Pap. Sci.* 25 (5), 155-162.