

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES



Desarrollo de método de análisis por espectroscopía en el infrarrojo cercano (FT-NIR) para la determinación de ácidos hexenurónicos en pulpas kraft de *Eucalyptus globulus*



Mariel Elayne Monrroy Almengor

Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en
Ciencias Forestales

Concepción, Chile

AÑO 2009

RESUMEN

Uno de los sectores industriales más importantes en el mundo es el de elaboración de pulpa celulósica y papel. La madera, es en la actualidad, la materia prima más empleada en la fabricación de pulpas celulósicas. Debido al constante incremento en la demanda de productos de papel, el uso de las latifoliadas o maderas duras ha tendido a aumentar marcadamente en los últimos años, representando dos terceras partes de la materia prima total empleada. Las especies de *Eucalyptus* están entre las principales plantaciones de maderas duras. *E. globulus* representa el principal origen de fibra corta para las industrias chilenas de celulosa y papel. El área total plantada con esta especie en Chile es alrededor de 400,000 há con productividad media de 35 m³/há/año y una producción de pulpa de aproximadamente 700,000 ton/año (25% de la producción de pulpa del país). La conversión de la madera a pulpa celulósica está en gran parte basada en el proceso kraft, que es el más ampliamente usado y que corresponde aproximadamente a 80% de la producción mundial de pulpa celulósica. Durante el proceso kraft, lignina, extractivos y parte de las hemicelulosas son solubilizadas en el licor de cocción. Otra reacción que ocurre durante la delignificación kraft es la formación de ácidos hexenurónicos (HexA) desde los ácidos 4-O-metilglucurónicos (MeGlcA) presentes en las cadenas de xilanos de la hemicelulosas, principalmente de maderas duras. La presencia de los HexA en pulpas kraft causa una sobrestimación de la lignina residual (determinada como número kappa) en las pulpas, además tienen un efecto negativo en los procesos de blanqueo, donde incrementan el consumo de reactivos químicos tales como el ClO₂ y O₃, decrecen la estabilidad de la blancura, disminuyen la remoción de los metales e incrementan el impacto ambiental de los efluentes. El descubrimiento de los HexA y sus efectos ha despertado un gran interés en las investigaciones de pulpajes, sobre la formación, eliminación y cuantificación de estos compuestos, siendo estos estudios de primordial importancia en las plantas de producción de pulpas kraft. En esta investigación se planteó el desarrollo de métodos de análisis por espectroscopía FT-NIR en conjunto con análisis quimiométricos (como PCR y PLS) para la estimación del contenido de HexA en pulpas kraft de *E. globulus*. Al mismo tiempo se desarrollaron métodos de estimación para el contenido de otros componentes en las pulpas como glucano, xilano, MeGlcA, lignina y propiedades como el rendimiento pulpable y número kappa. Para llevar a cabo este proceso se generaron pulpas kraft de *E. globulus* y se

estudió el efecto de distintas condiciones de pulpaje en el contenido de HexA. Además, se seleccionaron y optimizaron métodos de cuantificación de HexA para ser usados como métodos de referencia para la calibración por espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR). Los resultados indicaron el gran efecto que ejercen las condiciones de pulpaje, álcali activo (15% y 20% AA), factor H (130 a 2360) y temperatura de cocción (155°C y 165°C) en la formación y degradación de MeGlcA y HexA en las pulpas obtenidas. A 15% AA y ambas temperaturas estudiadas, el contenido de HexA aumentó con el incremento del factor H hasta alcanzar valores máximos de 63 y 69 mmol kg⁻¹ a factores H de 890 y 1000 a 155°C y 165°C, respectivamente. Mientras, que a 20% de AA, el contenido de HexA alcanzó, con el incremento del factor H, valores máximos de 58 y 64 mmol kg⁻¹ a factores H de 470 y 596 a 155°C y 165°C, respectivamente. Para pulpas grado blanqueable (número kappa 15) se encontró valores más altos que 60 mmol kg⁻¹ de pulpa de HexA. La contribución calculada de HexA al número kappa de pulpas de *E. globulus* varió entre 10% a 50%, y fue mucho más significativa en pulpas con números kappa bajos. En una segunda etapa se evaluaron distintas técnicas analíticas de cuantificación de HexA. En uno de ellos la hidrólisis de las pulpas se realizó con cloruro de mercurio/acetato de sodio y la cuantificación de los productos por espectrofotometría UV (técnica HgCl₂/NaAc/UV) y, en el otro la hidrólisis se llevó a cabo con ácido sulfúrico y la cuantificación de los productos por cromatografía de intercambio aniónico (AEC) (técnica H₂SO₄/AEC). Ambos procesos de hidrólisis fueron optimizados. Las condiciones óptimas para la máxima hidrólisis de HexA desde las pulpas, se determinaron a través de un diseño experimental, variando las variables tiempo, pH, y temperatura. Las condiciones óptimas para la hidrólisis por la técnica HgCl₂/NaAc/UV fueron: 45 min, pH 5,7 y 80°C. Mientras, por la técnica de H₂SO₄/AEC, las condiciones optimizadas fueron: 3,1 h, pH 0,7 y 97°C. Ambas técnicas presentaron alta precisión y buena reproducibilidad, similares a lo informado por otras técnicas. La técnica de H₂SO₄/AEC tiene la ventaja que la cuantificación se realiza midiendo directamente los productos de hidrólisis de los HexA, evitándose interferencias. Los datos de la caracterización química de las pulpas, la espectroscopía de infrarrojo cercano con transformada de Fourier (FT-NIR) y los análisis quimiométricos, fueron empleados en el desarrollo de modelos de predicción, para estimar propiedades químicas y física de las pulpas, en especial el contenido de MeGlcA y HexA en pulpas kraft de *E. globulus*. Distintos modelos fueron aplicados para correlacionar la composición química en las