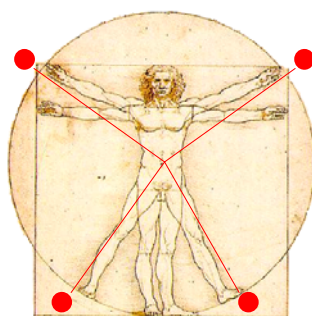


# TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

*Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*

VOLUMEN II. AÑO 2004

SEPARATA



ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL PERÓXIDO DE  
HIDRÓGENO EN CONDICIONES DE EXTREMA ALCALINIDAD

Cristina de la Macorra García, Anne Brizard, Pedro Rincón Arévalo, Rosa  
Nieves Sánchez.



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO  
Escuela Politécnica Superior

Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: Cristina de la Macorra García, Anne Brizard, Pedro Rincón Arévalo, Rosa Nieves Sánchez  
Septiembre, 2004

[http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN04\\_005.pdf](http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN04_005.pdf)

© De la edición: *Revista Tecnol@ y desarrollo*

Escuela Politécnica Superior.

Universidad Alfonso X el Sabio.

28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).

ISSN: 1696-8085

Editor: Julio Merino García [tecnologia@uax.es](mailto:tecnologia@uax.es)

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

*Tecnol@ y desarrollo. ISSN 1696-8085. Vol.II. 2004.*

# ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN CONDICIONES DE EXTREMA ALCALINIDAD

**Cristina de la Macorra García<sup>a)</sup>, Anne Brizard<sup>b)</sup>, Pedro Rincón Arévalo<sup>c)</sup>, Rosa Nieves Sánchez<sup>b)</sup>**

<sup>a)</sup>Dr. Química industrial, <sup>b)</sup> Ing. Químico<sup>c)</sup> Ing. Industrial

Departamento de Tecnología Industrial, Escuela Politécnica Superior, Universidad Alfonso X el Sabio. Avda. de la Universidad nº1, Villanueva de la Cañada, 28691 Madrid. España. Tlf.: 918109165, E-mail: cdelagar@uax.es

**RESUMEN:** El peróxido de hidrógeno, agente de blanqueo de pasta de celulosa, se ioniza en medio alcalino en ión perhidroxilo, especie activa encargada de destruir los grupos cromóforos de estas pastas. En un medio fuertemente alcalino, en el que se desarrollan las propiedades mecánicas de las pastas, y a elevadas temperaturas, este reactivo se descompone fácilmente en oxígeno gaseoso y agua. La reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno se ha estudiado desde el punto de vista cinético, para tres temperaturas de operación (90, 110 y 130°C) y en condiciones de extrema alcalinidad, con disoluciones formadas con distintos porcentajes de NaOH (0, 2, 3 y 4 %). Se obtienen órdenes de reacción de 0 respecto al peróxido de hidrógeno, así como la energía de activación y los valores de las constantes cinéticas para las distintas temperaturas ensayadas. Se puede constatar que la presencia de álcali en el medio cataliza la reacción con una influencia positiva de la temperatura sobre la velocidad.

**PALABRAS CLAVE:** peróxido de hidrógeno, quelantes, cinética, catálisis.

***ABSTRACT:** Hydrogen peroxide, bleaching agent for cellulose pulp, ionized in alkaline medium into perhydroxyle ion, active specie involved in pulp cromphores groups breakdown. In an strong alkaline medium, where mechanical properties of the pulp are completely developed, and under high temperatures, this compound is easily decomposed to gaseous oxygen and water. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition reaction were studied using three different operating temperatures (90, 110, 130°C). Extreme alkalinity conditions were obtained using four different NaOH concentrated solutions (0, 2, 3 and 4 % w/w). Zero order reactions for hydrogen peroxide are obtained, activation energy and reaction rate constant, for different temperature, are also calculated. It can be concluded that NaOH acts as reaction catalyst and temperature has a positive influence on reaction rate.*

***KEY-WORDS:** hydrogen peroxide, chelants, kinetics, catalysis*

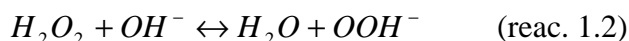
## 1. Introducción

El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) es un líquido inestable que se descompone en oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es inflamable, es un potente agente oxidante que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica. Desde comienzos de los años 40, uno de los principales usos del peróxido de hidrógeno ha sido el blanqueo de pastas de celulosa, empleándose en tecnologías libres de cloro ECF (elemental chlorine free) y TCF (total chlorine-free).

Este reactivo presenta como gran inconveniente su baja estabilidad. La velocidad de descomposición del  $H_2O_2$  aumenta con el pH del medio y con la temperatura de operación (Reichert y col., 1944). Junto a esto y a partir de un trabajo realizado por Isbell y col. (1975), diversos autores han puesto de manifiesto la sensibilidad que presenta el  $H_2O_2$  a la presencia de pequeñas trazas de iones metálicos, especialmente  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ . Estos iones que se pueden encontrar en los reactivos químicos y en las pastas de celulosa, catalizan su descomposición.

### 1.1 Efecto del pH en la estabilidad del $H_2O_2$ .

El  $H_2O_2$  es un ácido débil que se ioniza según la reacción (1.1). En medio alcalino, medio en el que se desarrollan las propiedades mecánicas de las pastas de celulosa, el peróxido de hidrógeno sigue la reacción (1.2) hasta la formación del ión perhidroxilo,  $OOH^-$ , especie activa encargada de producir el blanqueo, actuando preferentemente sobre los grupos cromóforos de la lignina. Pero en condiciones de elevada alcalinidad, el  $H_2O_2$  puede descomponerse según la reacción (1.3).



Las condiciones óptimas de actuación del  $H_2O_2$ , como agente de blanqueo, se basan en promover la reacción (1.2) limitando la (1.3). Martín (1957) observó que para valores de pH menores de 10,5, menos de un 10% del  $H_2O_2$  estaba presente como ión perhidroxilo

y por encima de este valor, se favorecía la reacción (1.2). Pero también observó que a medida que este valor aumentaba, en medio fuertemente alcalino, el  $H_2O_2$  se descomponía paralelamente según la reacción (1.3). Se fija, por tanto, un intervalo de pH, al comienzo de la reacción, entre 10 y 11,5 que asegure la efectividad y estabilidad del  $H_2O_2$ , con elevada presencia del ión perhidroxilo, cuando éste se emplee como agente de blanqueo.

### ***1.2 Efecto de la temperatura en la estabilidad del $H_2O_2$ .***

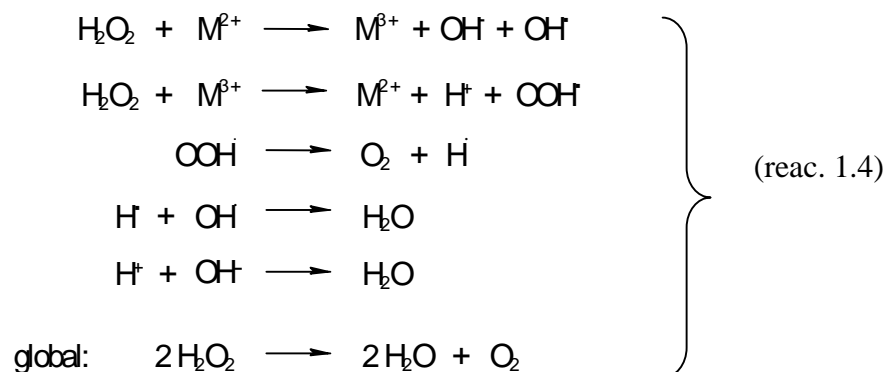
La temperatura es otro factor decisivo en la descomposición del  $H_2O_2$ , ya que un aumento de temperatura implica una mayor velocidad de actuación del agente de blanqueo, pero también mayor facilidad de descomposición del mismo mediante la reacción (1.3). Por este motivo, los blanqueos de pastas de celulosa no se suelen hacer a temperaturas por encima de 70-80°C.

Por todo ello es necesario encontrar un modo de mejorar la estabilidad del  $H_2O_2$  a temperaturas superiores a 80°C, a las que puedan obtenerse pastas de celulosa de elevada blancura.

### ***1.3 Efecto de iones metálicos***

Los iones metálicos como el  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  y el  $Cu^{+2}$ , catalizan la descomposición del  $H_2O_2$  por medio de las reacciones expresadas en el esquema de reacciones (1.4). Estos iones, no deseados, se pueden encontrar en la madera, en las instalaciones de la industria y también en el agua. Como ejemplo, decir que la madera puede contener, con frecuencia, 100 ppm de manganeso, cantidad suficiente para producir la descomposición del  $H_2O_2$  en un sistema de blanqueo.

Los procesos de control de estos iones metálicos incluyen técnicas para evitar el contacto entre el metal y el  $H_2O_2$ . Esto se lleva a cabo mediante agentes quelantes, encargados de secuestrar los cationes presentes en disolución formando quelatos, cuya estructura anular envuelve a dichos iones inhibiendo su efecto catalítico y eliminándolos posteriormente mediante lavado (Berry y Nugent, 1989).



Existe una gran variedad de agentes quelantes, pero los más efectivos son los aminocarboxilatos, dentro de los que se encuentran el DTPA (ácido dietileno triamino pentaacético), agente quelante comúnmente usado industrialmente debido a su gran estabilidad en blanqueos oxidantes y a su afinidad por el  $\text{Mn}^{+2}$  (Van Lierop y col., 1994) y el EDTA (ácido etileno diamino tetraacético), el cual presenta una gran afinidad por el  $\text{Fe}^{+3}$  (Xu y col., 1994). Estos dos agentes aseguran una elevada estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta temperaturas de  $60^\circ\text{C}$  (Kadla y col., 1997).

Hoy en día se están empezando a evaluar otros agentes quelantes con contenido en fósforo, como el DTMPA (ácido dietileno triamino pentametileno fosfónico) el cual mantiene la estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a temperaturas superiores a  $60^\circ\text{C}$  (Kadla y col., 1997; Xu y col., 1994). Este agente tiene un intervalo óptimo de pH entre 7-11,5, lo que hace que esté siendo hoy en día uno de los quelantes más efectivos en el blanqueo de pastas en medio alcalino (Prasakis y col., 1996).

Junto al peróxido de hidrógeno y el DTMPA, se emplea también otro reactivo como es el silicato sódico. Este compuesto además de actuar como tampón en este tipo de procesos, tiene función estabilizadora evitando el contacto entre los cationes metálicos, presentes en el medio, y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mediante la formación de silicatos metálicos insolubles. Se emplea, normalmente, en forma líquida, conteniendo el equivalente a un 11,5% en peso de álcali, expresado como hidróxido sódico.

Una vez resuelto el problema que plantea la presencia de iones metálicos y viendo la elevada dependencia de la estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con la temperatura y la alcalinidad del

medio, se plantea como objetivo en este trabajo la realización de un estudio cinético de la reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a elevadas temperaturas, cercanas y superiores a los  $100^\circ\text{C}$  y altas alcalinidades, que permita estimar condiciones de operación con el peróxido de hidrógeno, que proporcionen una actuación adecuada de este reactivo como agente de blanqueo de pasta de celulosa.

## 2. Metodología

Se han realizado ensayos a tres temperaturas diferentes  $90$ ,  $110$  y  $130^\circ\text{C}$  y con distintos porcentajes de  $\text{NaOH}$  (0, 2, 3 y 4%) que equivalen a concentraciones de 0, 3, 4,5 y 6 g/l respectivamente. Todos los ensayos se han llevado a cabo refiriendo las cantidades de reactivos en porcentaje en peso de madera seca (s.m.s.), simulando las cantidades de reactivos que se emplearían en procesos de blanqueo de pasta. El porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleado en todos los ensayos ha sido 4% (s.m.s) (6,0 g/l). La cantidad de disolución a emplear se ha determinado fijando un hidromódulo, relación disolución de blanqueo/madera, de 7 ml/g, adecuado para que la disolución impregne toda la madera.

Los ensayos a  $90^\circ\text{C}$  se han llevado a cabo en matraces de 1 litro sumergidos en un baño de agua a la temperatura de operación. En estos matraces se añaden 500 ml de disolución formada por  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sus agentes estabilizantes:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (3% s.m.s.) y el agente quelante: DTMPA (0,2% s.m.s.).

En los ensayos realizados a  $110$  y  $130^\circ\text{C}$  se ha empleado un reactor cerrado de acero inoxidable de 500 ml de capacidad, con 350 ml de disolución, introducido en un baño de aceite a dicha temperatura, al que le ha sido acoplado un refrigerante para la toma de muestras. Todos los ensayos se han realizado durante 60 minutos.

Cada 5 minutos se han tomado cantidades alícuotas de muestra, por duplicado, de todos los ensayos, para determinar las concentraciones de  $\text{NaOH}$  y de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a lo largo del tiempo. La cuantificación de las mismas se ha llevado a cabo mediante valoración con una disolución de ácido clorhídrico y por iodometría, respectivamente.

### 3. Resultados

La tabla 3.1 muestra el pH y las concentraciones de hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno obtenidas a lo largo de los 60 minutos que duran los experimentos, al trabajar a las tres temperaturas de operación, 90, 110 y 130°C, para los distintos porcentajes de hidróxido sódico.

Para analizar los resultados obtenidos se ha llevado a cabo un estudio de la evolución de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el tiempo (Figuras 3.1 a 3.3), mediante el cálculo de la conversión de éste reactivo (ec.3.1).

$$X_{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} \quad (\text{ec.3.1})$$

		Tiempo (s)	0	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000	3300	3600	
90°C	0% NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,22	0,23	0,23	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	
		pH	9,23	9,23	9,20	9,19	9,14	9,17	9,18	9,31	9,20	9,19	9,14	9,22	9,21	
	2% NaOH	NaOH (mol/L)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20
		pH	11,15	11,06	11,15	11,07	10,84	11,87	11,08	10,99	11,04	11,05	11,06	11,05	11,02	
	3% NaOH	NaOH (mol/L)	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,22	0,21	0,21	0,19	0,19	0,18	0,18	0,16	0,16	0,15	0,14	0,13	0,12	
		pH	11,62	11,70	11,70	11,69	11,68	11,79	11,83	11,85	11,91	11,82	11,94	12,03	12,12	
	4% NaOH	NaOH (mol/L)	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,22	0,21	0,19	0,16	0,14	0,11	0,09	0,07	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	
		pH	12,50	12,60	13,10	12,90	12,80	12,50	12,40	12,80	12,40	12,40	12,90	13,10	12,90	



110°C	0% NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	
		pH	10,44	9,32	9,18	9,23	9,07	9,06	8,97	9,03	8,98	8,99	8,95	9,02	9,02	
	2% NaOH	NaOH (mol/L)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12	0,11	0,09	0,08	0,05	0,05	
		pH	11,44	11,47	11,53	11,58	11,61	11,61	11,58	11,64	11,60	11,64	11,70	11,88	12,11	
	3% NaOH	NaOH (mol/L)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,17	0,17	0,15	0,14	0,13	0,13	0,11	0,08	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	
		pH	11,81	11,77	11,84	11,94	11,97	12,01	12,10	12,45	12,84	13,02	13,14	13,12	13,16	
	4% NaOH	NaOH (mol/L)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,17	0,17	0,15	0,14	0,10	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
		pH	11,57	11,56	11,59	11,82	12,05	12,41	12,47	12,46	12,49	12,50	12,59	12,48	12,33	
	130°C	0% NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,16	0,15	0,15	0,15	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
pH			9,18	9,14	9,18	8,94	8,86	8,76	8,67	8,66	8,53	8,54	8,46	8,40	8,26	
2% NaOH		NaOH (mol/L)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,16	0,16	0,13	0,11	0,09	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
		pH	11,09	11,11	11,22	11,30	11,42	11,76	12,36	12,38	12,36	12,37	12,37	12,38	12,51	
3% NaOH		NaOH (mol/L)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,16	0,16	0,15	0,12	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
		pH	11,67	11,68	11,70	11,84	12,45	12,69	12,69	12,80	12,76	12,89	12,91	12,84	12,79	
4% NaOH		NaOH (mol/L)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	0,15	0,15	0,15	0,09	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
		pH	12,05	12,06	12,07	12,54	12,90	12,97	12,94	12,99	12,95	12,96	12,90	12,97	12,88	

Tabla 3.1: Concentraciones medias de NaOH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y valores de pH a lo largo del tiempo, para las tres temperaturas de ensayo y diferentes porcentajes de NaOH.

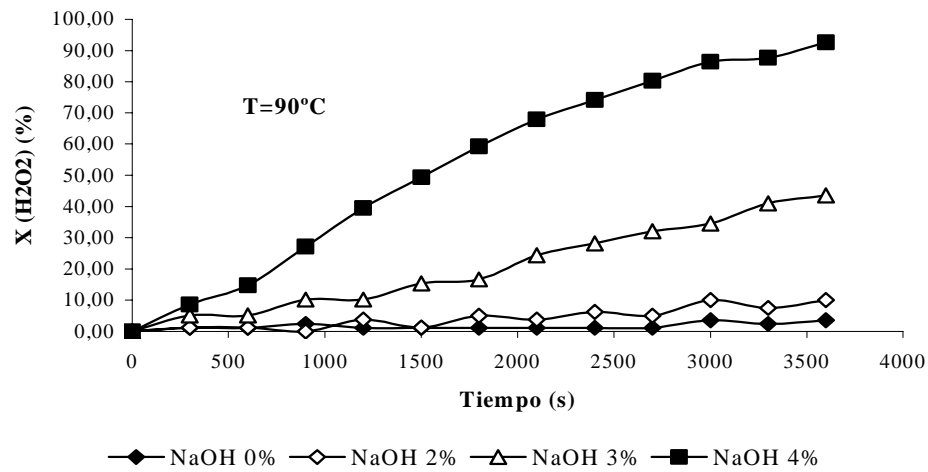


Figura 3.1: Conversión del peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo en los ensayos realizados a 90°C para distintos porcentajes de hidróxido sódico.

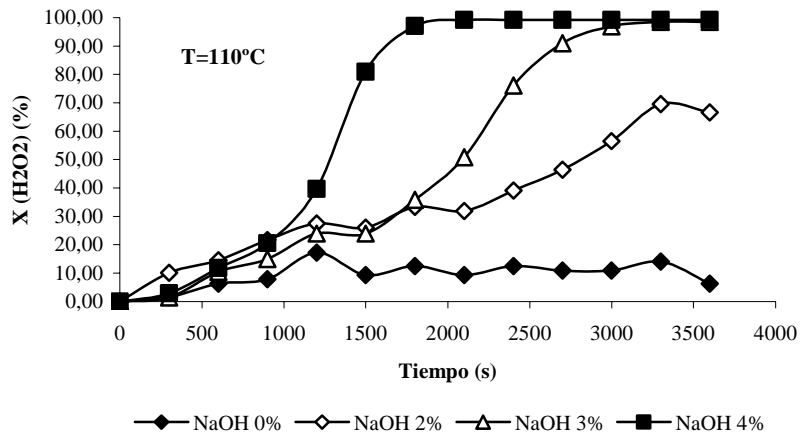


Figura 3.2: Conversión del peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo en los ensayos realizados a 110°C para distintos porcentajes de hidróxido sódico.

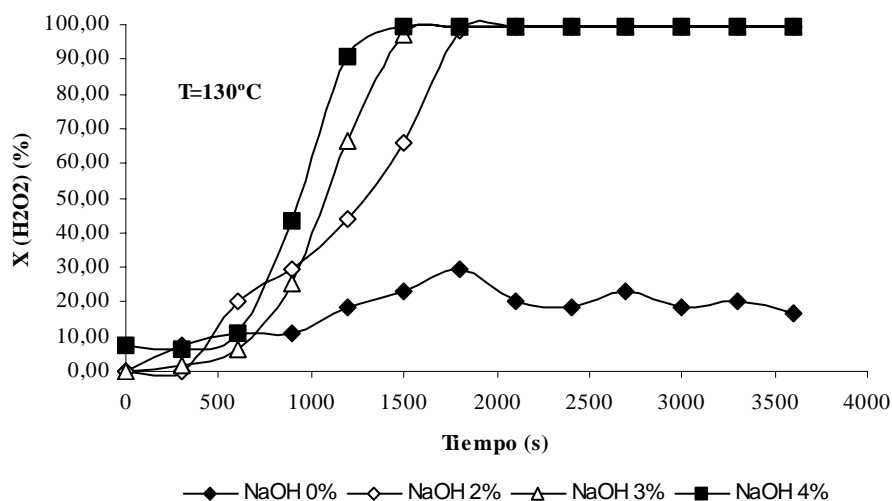


Figura 3.3: Conversión del peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo en los ensayos realizados a 130°C para distintos porcentajes de hidróxido sódico.

La cinética de descomposición del peróxido de hidrógeno, según la reacción (1.3), se ha estudiado aplicando el método integral para distintos ordenes de reacción (ecuaciones 3.2 y 3.3). Los ordenes de reacción y las constantes cinéticas, específicas y aparentes, calculadas para cada caso, se resumen en la tabla 3.2. Se ha calculado, igualmente la energía de activación del proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno en medio alcalino. Para ello se ha aplicado la ecuación (3.4) linealizándola (ecuación 3.5), siendo A: factor preexponencial o constante de Arrhenius, R: constante universal de los gases (KJ/mol K), T: temperatura de operación (K), Ea: energía de activación (KJ/mol), t: tiempo (s) (Figura 3.4).

$$-r_{H_2O_2} = K' [NaOH] [H_2O_2]^n = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} \quad (\text{ec. 3.2})$$

12. Cristina de la Macorra García, Anne Brizard, Pedro Rincón Arévalo, Rosa Nieves Sánchez.

puesto que la concentración de álcali es constante y asumiendo un orden de reacción 1 para este reactivo, se define una constante aparente  $K = K' [NaOH]$ , siendo  $K'$  la constante específica de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno gaseoso y agua. De esta manera se obtiene la ecuación (3.3):

$$-r_{H_2O_2} = K[H_2O_2]^n = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} \quad (\text{ec.3.3})$$

$$K' = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{ec.3.4})$$

$$\ln K' = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{ec.3.5})$$

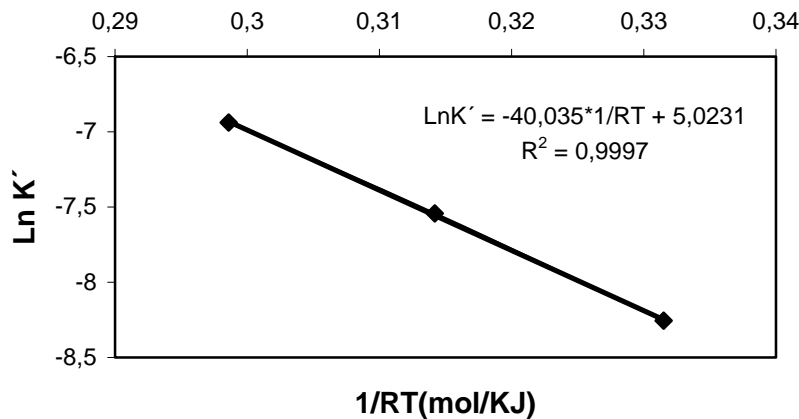


Figura 3.4: Representación gráfica para la obtención de la energía de activación de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en medio alcalino, en oxígeno gaseoso y agua, en las condiciones estudiadas.

% de NaOH en disolución	T= 90°C		T= 110°C		T= 130°C	
	Orden de reacción	Cte cinética aparente (mol/l.s)	Orden de reacción	Cte cinética aparente (mol/l.s)	Orden de reacción	Cte cinética aparente (mol/l.s)
0%	0	-	0	$7 \cdot 10^{-6}$	0	$7 \cdot 10^{-6}$
2%	0	$6 \cdot 10^{-6}$	0	$3 \cdot 10^{-5}$	0	$9 \cdot 10^{-5}$
3%	0	$3 \cdot 10^{-5}$	0	$6 \cdot 10^{-5}$	0	$9,9 \cdot 10^{-5}$
4%	0	$6 \cdot 10^{-5}$	0	$9 \cdot 10^{-5}$	0	$9,9 \cdot 10^{-5}$
Energía activación (KJ/mol): 40,03	Cte específica (s <sup>-1</sup> ): $2,6 \cdot 10^{-4}$		Cte específica (s <sup>-1</sup> ): $5,3 \cdot 10^{-4}$		Cte específica (s <sup>-1</sup> ): $9,7 \cdot 10^{-4}$	

Tabla 3.2: Ordenes de reacción, constantes cinéticas aparentes y efectivas y energía de activación obtenidas para la reacción de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxígeno gaseoso y agua distintas temperaturas y alcalinidades.

#### 4. Discusión de los resultados

Cuando no se introduce álcali en el medio o éste se introduce en cantidades pequeñas (2% s.m.s.); ensayos en los que el pH inicial es menor de 11,5; se puede apreciar claramente cual es la influencia de la temperatura en la descomposición del peróxido de hidrógeno. Como se puede observar en la Figura 3.1, a 90°C, el peróxido de hidrógeno permanece estable, durante los 60 minutos que dura el ensayo. Cuando se trabaja a temperaturas superiores a 90°C, en los ensayos donde el pH inicial del medio es el adecuado (ensayos con 2% de NaOH), se observa una descomposición del peróxido de hidrógeno hasta niveles del 40% a los 30 minutos de comenzar la reacción y, del 70% después de 60 minutos según se puede apreciar en la Figura 3.2 a 110°C. A 130°C, se produce una descomposición del 70% del peróxido de hidrógeno, pasados 25 minutos desde el comienzo de la reacción (Figura 3.3); esta descomposición es debida, principalmente, a la elevada temperatura de operación la cual, favorece la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno gaseoso y agua.

Si la proporción de álcali en el medio es superior al 2% (ensayos con 3 y 4% s.m.s.); donde el pH inicial es superior a 11,5; también se puede apreciar la influencia de la temperatura. Se observa una descomposición del peróxido de hidrógeno desde el comienzo del ensayo a cualquiera de las tres temperaturas estudiadas. La descomposición del  $H_2O_2$  es del 50% después de 60 minutos de reacción, en los ensayos realizados a  $90^\circ C$  y con un 3% de NaOH. Sin embargo, para esta misma alcalinidad, la descomposición del peróxido de hidrógeno es mas rápida en los ensayos realizados a mayor temperatura (del 50% a los 35 minutos a  $110^\circ C$  y a los 20 minutos para  $130^\circ C$ ), con descomposición de todo el  $H_2O_2$  después de 60 minutos. En los ensayos con un 4% de NaOH, la descomposición es del 100% al cabo de los primeros 20-25 minutos para temperaturas superiores a  $90^\circ C$ .

Hay que resaltar que en todos los ensayos se observa que el NaOH no desaparece del medio, por lo que se puede afirmar claramente que éste reactivo está actuando como catalizador, aumentando la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Para estudiar la cinética de descomposición descrita mediante la reacción (1.3) y aplicando para ello el método integral, se han obtenido en todos los casos velocidades de reacción de orden 0, respecto al peróxido de hidrógeno, cuando se ha trabajado con temperaturas entre 90 y  $130^\circ C$  y porcentajes de álcali entre 0 y 4% (Tabla 3.2). El peróxido de hidrógeno se descompone debido a la elevada alcalinidad del medio y a la temperatura de operación con independencia de la cantidad de reactivo que se añada al medio.

Se puede apreciar en primer lugar como la constante cinética aparente de descomposición del  $H_2O_2$  aumenta con el porcentaje de álcali presente en la disolución, cuando se mantiene la temperatura de ensayo constante. Sin embargo, para un mismo porcentaje de hidróxido sódico, la constante cinética aumenta con la temperatura, salvo para la temperatura de  $130^\circ C$ ; en este caso la constante permanece prácticamente constante independientemente de la presencia de hidróxido sódico en disolución, lo que indica que sobrepasada una cierta temperatura de operación ( $>110^\circ C$ ), la descomposición del  $H_2O_2$  se debe solamente a este parámetro y no a la alcalinidad del medio. La constante específica aumenta con la temperatura, como era de esperar, ya que un aumento de esta variable favorece la reacción de descomposición.

A la vista de los resultados obtenidos y si comparamos las constantes cinéticas específicas cuando introducimos álcali en el medio (con constantes del orden de  $10^{-4}$ ), con el experimento realizado con un 0% de NaOH (con constantes del orden de  $10^{-6}$ ), se

observa claramente un aumento considerado de la velocidad de reacción, debido a la introducción de NaOH en el medio. Se podría, por tanto, afirmar que para temperaturas de operación comprendidas entre 90 y 130°C, el hidróxido sódico actúa como catalizador de esta reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno gaseoso y agua.

## 5. Conclusiones

Para mejorar el efecto del peróxido de hidrógeno sobre los grupos cromóforos de las pastas de celulosa, se puede trabajar a temperaturas de operación de hasta 110°C, superiores a los 80°C (temperaturas comúnmente usadas en procesos de blanqueo) cuando el tiempo de tratamiento no supere los 30 minutos. De esta manera se podrá asegurar la presencia de, al menos, el 50% del peróxido de hidrógeno presente al comienzo de la reacción.

Tanto la temperatura de operación como una elevada alcalinidad (pH superiores a 11,5) aceleran la reacción (1.3) de descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno gaseoso y agua. Esta reacción catalítica homogénea es de orden 0 para cualquier temperatura de operación y cualquier porcentaje de NaOH, dentro del intervalo estudiado; no depende de la cantidad de peróxido de hidrógeno introducido en el medio.

## 6. Bibliografía citada

- BERRY, R.M. Y NUGENT, H.M.J. (1989): *Pulp and Paper Science* **15** (2).
- ISBELL, H.S., PARKS, E Y NAVES, R.G. (1975): *The Carbohydrate Research* **45**: 1975.
- KADLA, J., CHANG, H. Y JAMEEL, H. (1997): "The reactions of lignins with Hydrogen Peroxide at high Temperature" *Holzforschung* **51**(5), pp 428-434 .
- LEVENSPIELD, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Ed. Reverté, S.A, 3ª Edición.
- MARTIN, D.M. (1957): *Tappi* **40**(2), pp 65-75.

16. Cristina de la Macorra García, Anne Brizard, Pedro Rincón Arévalo, Rosa Nieves Sánchez.

- 
- PRASAKIS, J., SAIND, M. Y DANEALULT, C. (1996): "Metal management improves peroxide bleaching of TMP". *Tappi Journal* **79**(10), pp 161-172.
  - REICHERT, J.S., CAMBELL D.J. Y MILLS R.T. (1944): "Sodium peroxide bleaching of mechanical pulps". *Tech. Assoc.Papers* **27**, pp 364-370.
  - VAN LIEROP, B., LIEBERGOTT, N. Y FAUBERT, M.G. (1994): *J. Pulp and Paper Sci.* **20**(7): J193.
  - XU, C., JAMEEL, H. Y CHANG, H. (1994): "New High Efficiency Peroxide Bleaching Process and its use for ECF sequences," *TAPPI Proceedings. Pulping Conference*, pp 1331-1343.