

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado. Maestrías en Madera, Celulosa y Papel

Maestranda
Olga Marina Barboza

Estudios de diferentes pretratamientos en el blanqueo al peróxido de pulpas industriales

**Tesis de Maestría presentada para obtener el título de “Magíster en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel”
OCyP**

Directora
Ing. María Cristina Area

Posadas, 2000



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES

**ESTUDIO DE DIFERENTES PRETRATAMIENTOS
EN EL BLANQUEO AL PERÓXIDO DE PULPAS
INDUSTRIALES**

OLGA MARINA BARBOZA

**Tesis presentada a la
Universidad Nacional de Misiones
como exigencia parcial de la
Maestría en Ciencias de
Madera, Celulosa y Papel**

Directora: María Cristina Area

Junio de 2000

A MI FAMILIA.

AGRADECIMIENTOS

Un especial agradecimiento a mi directora de tesis Dra María Cristina Area por su constante apoyo, asesoramiento y aliento durante estos años de estudio.

Al Ingeniero Fernando Felissia por su valiosa colaboración en el desarrollo experimental, y a todos mis compañeros del PROCYP.

A Mario Rosenberger, becario del Programa de Celulosa y Papel, por la colaboración prestada en la realización de los ensayos de laboratorio.

Al Dr Alberto Venica por su asesoramiento permanente, provisión de materiales y bibliografía, y múltiples gestiones.

A DOW Chemicals, en particular a Erika Takeda, por las determinaciones de iones metálicos con espectrofotómetro de absorción atómica, realizadas para este trabajo en forma gratuita, en los laboratorios de esa empresa en USA.

Al Ing. José Barna de Dupont, por toda la colaboración prestada en material bibliográfico y reactivos.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es estudiar el pretratamiento de pulpas de alto rendimiento con distintos quelantes de iones metálicos, a fin de optimizar el blanqueo con peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas. El pretratamiento es necesario en este tipo de blanqueo, pues la presencia de iones de metales de transición cataliza la descomposición del peróxido. Se generan así radicales libres intermediarios altamente reactivos y no selectivos que pueden degradar la celulosa y causar reacciones de oscurecimiento. Los iones más perjudiciales en este aspecto son los de Fe y Mn, presentes en la madera, e incrementados por el tipo de proceso.

Se utilizó como materia prima, pulpa quimimecánica a la soda fría de latifoliadas a partir de chips, (25 % de salicáceas y 75 % de eucaliptos), provenientes de la fábrica Zárate de Celulosa Argentina S.A.

En principio se realizaron ensayos de pretratamiento con cuatro quelantes (A: DTPA, B: DTPMPA; C: HEDTA, D:TUXON) manteniendo constantes: temperatura (60 °C), tiempo (20 min), consistencia (3 % bps), y variando el pH (4; 7; 10) y la dosificación de reactivos (0,2; 0,35; 0,5 % bps). Se adoptó un Diseño Factorial: 2^2 con 2 repeticiones del punto central. Se realizaron también ensayos con ácido glicólico a los mismos niveles de dosificación y a pH 3. En total se realizaron 27 experiencias. Se determinó el contenido de iones metálicos en la pulpa antes y después del pretratamiento.

En cuanto a la eliminación de Fe, se verificó que la eficiencia del tratamiento es dependiente del pH, produciéndose la mayor remoción en medio ácido (disminución media del 16 %). A pH = 4 aparece una diferencia significativa entre quelantes, presentando el "D" la menor efectividad. No se observaron diferencias en cuanto a la eficiencia del tratamiento realizado con diferentes cantidades de quelantes. A pH neutro y alcalino, todas las respuestas se igualan en un nivel similar al de control y todos los factores pierden significación. Con respecto al Mn, se encuentran diferencias al variar el pH. En condiciones neutras y alcalinas, la eliminación de Mn es del 80 %, no existiendo diferencias entre quelantes, pero sí cuando se varía la

cantidad adicionada (mayor eliminación a 0,5%). A pH= 4 el descenso del Mn es de 40 %, y el quelante D presenta la menor remoción.

Para evaluar el efecto del pretratamiento con quelantes sobre el blanqueo, se realizaron posteriormente dos ensayos con DTPA Y DTPMPA. Las condiciones del pretratamiento fueron: 3 % bps de consistencia, tiempo de 20 min, temperatura de 60 °C, tasa de aplicación de quelante de 0,5 % bps El licor de blanqueo consistió en peróxido de hidrógeno (6 %), hidróxido de sodio (1,6 %), silicato de sodio (5 %). El blanqueo se realizó a 75 °C, durante 2 horas. Luego del lavado se confeccionaron las hojitas para ensayos ópticos y se midieron las blancuras. Al quelar previamente la pulpa con DTPMPA se incrementó en un punto la blancura respecto a la lograda con DTPA, con un aumento de alrededor de 5% en el consumo de H₂O₂. Las diferencias entre los valores de blancura y los parámetros de color L*, a*, b* no son estadísticamente significativas.

Seguidamente se incorporó un tratamiento con ácido sulfúrico anterior a la quelación con DTPA y DTPMPA. Al terminar el tratamiento ácido, la pasta total (previo espesado), se dividió en tres porciones: en la primera se determinó el contenido de iones metálicos, con la segunda se realizó el blanqueo según las condiciones ya citadas y en la tercera, se realizó el pretratamiento con quelantes antes de blanquear las pastas. Se verificó que el pretratamiento ácido produce una importante remoción de iones metálicos, pero esa disminución no influye en la blancura obtenida.

Se realizaron ensayos de blanqueo tratando de sustituir total o parcialmente al silicato de sodio con fosfonatos en el licor de blanqueo. Para ello se siguió un diseño de mezclas binarias. Las pulpas se pretrataron con DTPMPA. En el blanqueo se mantuvieron constantes: dosificación de H₂O₂, alcalinidad, consistencia, temperatura y tiempo. Se variaron: tasa de aplicación de silicato y DTPMPA en el licor. Se midieron propiedades ópticas y químicos residuales. Los resultados indicaron que es posible reemplazar parcialmente el silicato, combinando 1 % de silicato y 0,4 % de DTPMPA. El agregado de este quelante al licor produce pulpas más blancas, de mayor estabilidad y con un menor consumo de peróxido.

ÍNDICE

<i>AGRADECIMIENTOS</i>	<i>ii</i>
<i>RESUMEN</i>	<i>iii</i>
<i>ÍNDICE</i>	<i>v</i>
<i>LISTA DE TABLAS</i>	<i>viii</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>x</i>
<i>LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS</i>	<i>xiii</i>
<i>CAPITULO 1</i>	<i>1</i>
<i>INTRODUCCIÓN</i>	<i>1</i>
1.1 GENERALIDADES DE LA INDUSTRIA DE PULPA Y PAPEL.....	1
1.2 DEFINICIONES DE PULPA, PAPEL Y CARTÓN.	2
1.3 FABRICACIÓN DE PAPEL	4
1.3.1. Materia Prima	5
1.3.2. Procesos de Pulpado	7
1.3.3. Blanqueo	10
<i>CAPÍTULO 2</i>	<i>20</i>
<i>BLANQUEO DE PULPAS MECÁNICAS Y DE ALTO RENDIMIENTO</i>	<i>20</i>
2.1. GENERALIDADES.....	20
2.2. BLANQUEO CON PERÓXIDO	21
2.3. QUÍMICA DEL PERÓXIDO	22
2.4. VARIABLES PRINCIPALES	24
2.4.1. Carga de peróxido	24
2.4.2. Consistencia	26
2.4.3. Tiempo y Temperatura.....	28
2.4.4. Alcalinidad.....	30
2.4.5. Efecto de los estabilizantes	33
2.4.6. Otros factores que afectan la respuesta de blanqueo	33

2.5.	ACCIÓN DEL PERÓXIDO SOBRE LOS CONSTITUYENTES DE LA PULPA	34
2.5.1.	Acción sobre la lignina	34
2.5.2.	Acción sobre los carbohidratos	39
2.5.2.1	Protección de la celulosa	41
CAPITULO 3		42
MANEJO DE IONES METÁLICOS		42
3.1.	GENERALIDADES	42
3.2.	CONTENIDO DE IONES METÁLICOS	43
3.3.	EFFECTO DE LOS IONES METÁLICOS	45
3.4.	REMOCIÓN DE IONES METÁLICOS	46
3.5.	NECESIDAD DE UN PRETRATAMIENTO	48
3.6.	QUELACIÓN	49
3.7.	QUELANTES	51
3.5.1.	EDTA Y DTPA	52
3.5.2.	HEDTA	55
3.5.3.	FOSFONATOS: DTPMPA	56
CAPITULO 4		59
PROPUESTA DE TRABAJO		59
4.1.	INTRODUCCIÓN	59
4.2.	JUSTIFICACIÓN	59
4.3.	OBJETIVOS	61
4.3.1.	Objetivos Generales	61
4.3.2.	Objetivos Particulares	62
4.4.	PLAN DE ACTIVIDADES	63
CAPITULO 5		65
PARTE EXPERIMENTAL		65
5.1.	MATERIA PRIMA	65
5.2.	QUELANTES EN ESTUDIO	65
5.3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	66
5.3.1.	Preparación de la pasta: desintegración	66

5.3.2. Pretratamiento con distintos quelantes (primera etapa).....	66
5.3.3. Comparación del efecto de los quelantes seleccionados sobre los resultados del blanqueo (segunda etapa)	68
5.3.4. Influencia del tratamiento ácido (tercera etapa)	71
5.3.5. Sustitución de Silicato (cuarta etapa).....	74
5.3.4. Ensayos de estabilidad de la blancura.....	75
CAPITULO 6	76
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	76
6.1. RESULTADOS DEL PRETRATAMIENTO CON QUELANTES.....	76
6.2. EFECTO DEL PRETRATAMIENTO EN EL BLANQUEO AL PERÓXIDO	81
6.3. TRATAMIENTO ÁCIDO PREVIO A LA APLICACIÓN DE QUELANTES	83
6.3.1. Determinación de iones metálicos después de un tratamiento ácido.....	83
6.3.2. Tratamiento ácido y quelación.....	84
6.4. BLANQUEO DE PULPAS CON TRATAMIENTO ÁCIDO Y QUELANTES.....	87
6.5. REEMPLAZO DE SILICATO.....	90
6.6. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA BLANCURA	94
6.6.1. Pastas con tratamiento ácido y quelación	94
6.6.2. Pastas con reemplazo de silicato.....	96
CAPITULO 7	98
CONCLUSIONES	98
7.1. CONCLUSIONES PARCIALES.....	98
7.2. CONCLUSIÓN GENERAL.....	100
CAPITULO 8	101
BIBLIOGRAFÍA	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1: Principales tipos de papeles y sus usos.....	3
Tabla 2.1: Valores usuales en el blanqueo de pulpas mecánicas con H ₂ O ₂	24
Tabla 3.1: Contenidos de iones metálicos en chips y pulpas CMP.....	44
Tabla 3.2: Contenido de iones metálicos en diferentes tipos de pulpas (ppm).	45
Tabla 3.3: Iones metálicos en pulpa TMP de <i>Pinus radiata</i> y <i>Eucalyptus regnans</i>	47
Tabla 3.4: Constante de Estabilidad para complejos de Fe con DTPMPA ..	57
Tabla 5.1: Condiciones de ensayos con quelantes.....	67
Tabla 5.2: Ensayos con Acido Glicólico (pH: 3)	67
Tabla 5.3: Código de los ensayos con quelantes.....	68
Tabla 5.4: Condiciones de blanqueo.....	69
Tabla 5.5: Pretratamiento - Códigos de ensayos	73
Tabla 5.6: Reemplazo de Silicato	74
Tabla 6.1: Contenido de Mn y Fe en Pulpa.....	76
Tabla 6.2: Resultados del blanqueo variando los quelantes en el pretratamiento	82
Tabla 6.3: Metales remanentes en pulpas después del tratamiento ácido y quelación.....	84
Tabla 6.4: Remoción de Fe de las pulpas con diferentes pretratamientos ..	86

Tabla 6.5: Resultados de los ensayos de blanqueo para la comparación de tratamiento ácido (0) + quelantes (A, B), (todas las pulpas con pretratamiento ácido)	87
Tabla 6.6: Resultados de los ensayos de blanqueo para la comparación de quelantes con y sin pretratamiento ácido.	89
Tabla 6.7: Sustitución de silicato por DTPMPA.....	90
Tabla 6.8: Propiedades ópticas de pulpas iniciales (I), almacenadas 6 meses en la oscuridad (II) y posteriormente colocadas en estufa 1 h a 105 °C (III).....	95
Tabla 6.9: Propiedades ópticas de pulpas iniciales (I), almacenadas 6 meses en la oscuridad (II) y posteriormente colocadas en estufa 1 h a 105 °C (III).....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Procesamiento básico de madera para la fabricación de papel...	4
Figura 1.2: Composición química de la madera.....	6
Figura 1.3: Esquema de trayectorias de la luz incidente sobre una superficie sólida.....	13
Figura 1.4: Espacio de color L*, a*, b* (20).....	19
Figura 2.1: Ejemplo de transformación de grupos cromóforos con H ₂ O ₂ o Na ₂ S ₂ O ₄ (12).	21
Figura 2.2: Esquema del consumo de peróxido de hidrógeno.....	25
Figura 2.3: Blancura vs. H ₂ O ₂ (carga alcalina óptima; consistencia: 15 %; tiempo: 2 h; temperatura: 60 °C (28).....	26
Figura 2.4: Efecto de la consistencia en la blancura (tiempo: 2 h; temperatura: 60 °C para diferentes cargas de peróxido (28).....	27
Figura 2.5: Efecto de la consistencia sobre la velocidad de blanqueo (28)..	28
Figura 2.6: Efecto del tiempo y la temperatura sobre la blancura (consistencia: 15 %, H ₂ O ₂ : 2 %, NaOH: 1.6 %, silicato de sodio: 2.5 % (28).....	29
Figura 2.7: Efecto del pH en la disociación del peróxido de hidrógeno (Martín, D.H., 1957) (29)	30
Figura 2.8: Efecto de la alcalinidad y carga de H ₂ O ₂ sobre la blancura en pulpas mecánicas (consistencia: 10 %, temperatura: 57 °C, tiempo: 3 h (23).....	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Procesamiento básico de madera para la fabricación de papel...	4
Figura 1.2: Composición química de la madera.....	6
Figura 1.3: Esquema de trayectorias de la luz incidente sobre una superficie sólida.....	13
Figura 1.4: Espacio de color L^* , a^* , b^* (20).....	19
Figura 2.1: Ejemplo de transformación de grupos cromóforos con H_2O_2 o $Na_2S_2O_4$ (12).	21
Figura 2.2: Esquema del consumo de peróxido de hidrógeno.....	25
Figura 2.3: Blancura vs. H_2O_2 (carga alcalina óptima; consistencia: 15 %; tiempo: 2 h; temperatura: 60 °C (28).....	26
Figura 2.4: Efecto de la consistencia en la blancura (tiempo: 2 h; temperatura: 60 °C para diferentes cargas de peróxido (28).....	27
Figura 2.5: Efecto de la consistencia sobre la velocidad de blanqueo (28)..	28
Figura 2.6: Efecto del tiempo y la temperatura sobre la blancura (consistencia: 15 %, H_2O_2 : 2 %, NaOH: 1.6 %, silicato de sodio: 2.5 % (28).....	29
Figura 2.7: Efecto del pH en la disociación del peróxido de hidrógeno (Martín, D.H., 1957) (29)	30
Figura 2.8: Efecto de la alcalinidad y carga de H_2O_2 sobre la blancura en pulpas mecánicas (consistencia: 10 %, temperatura: 57 °C, tiempo: 3 h (23).....	32

Figura 2.9: Carga óptima de reactivos químicos (consistencia: 15 %, tiempo: 2 h , temperatura: 80 °C (23).....	32
Figura 2.10: Eliminación de grupos cromóforos (estructuras quinoideas) por reacción con iones perhidroxilo (22).....	36
Figura 2.11: Eliminación de cromóforos por acción del anión perhidroxilo (22).....	37
Figura 2.12: Formación de cromóforos por acción de diferentes radicales (22).....	38
Figura 2.13: Formación de grupos carbonilo por oxidación (primera etapa de la depolimerización) (38).....	40
Figura 2.14: Formación de grupos carbonilos por acción de radicales libres en medio básico (38).....	40
Figura 2.15: Depolimerización de la celulosa (38).....	40
Figura 3.1: Estructura del DTPA.....	52
Figura 3.2: Constante de estabilidad para complejos de Mn^{+2} con distintos quelantes vs pH (66).....	54
Figura 3.3: Constante de estabilidad para complejos de distintos metales con DTPA vs pH (56).....	54
Figura 3.4: Blancura (Brightness) vs tipos de quelante (24).....	55
Figura 3.5: Estructura química del ácido dietilen triamino penta metilen fosfónico.....	56
Figura 5.1: Esquema experimental general de blanqueo.....	70
Figura 5.2: Tratamiento ácido y quelantes.....	73
Figura 6.1: Contenido de Mn y Fe vs quelantes (dosificación: 0,2 % - pH: 4).....	77

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

Ac.: ácido

bps: base pulpa seca.

CMP: pulpa quimimecánica

DTPA: dietilen triamino penta acético

DTPMPA: dietilen triamino penta metilen fosfónico

Ec: ecuación

EDTA: etilén diamino tetra-acético

HEDTA: hidroxil etilén diamino tetra-acético

H₂O_{2r} : peróxido de hidrógeno residual

H₂O_{2c}: peróxido de hidrógeno consumido

L*, a*, b*: parámetros de color del sistema CIELAB

NaOHr: hidróxido de sodio residual

NaOHc: hidróxido de sodio consumido

PROCyP: Programa de Investigación en Celulosa y Papel

RMP: pulpa mecánica de refinador

SGW: pulpa mecánica a la piedra

TMP: pulpa termomecánica

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES DE LA INDUSTRIA DE PULPA Y PAPEL

Desde sus orígenes el hombre siempre necesitó una superficie en la que volcar las expresiones de su pensamiento. Las piedras, el barro, el cobre, el plomo, las hojas, las ceras, entre otros fueron los materiales empleados a tal fin; pero ninguno le sirvió para dar solución definitiva a su problema. Esta recién llega cuando descubre el papel.

A partir de ese momento el noble producto se le quedó indisolublemente ligado. Registró su nacimiento en él y también su muerte, no habiendo día de su vida en que dejara de tomar contacto con sus distintas formas: un libro, una revista, un diario, una caja, un estuche, una carta, un naípe, un cuaderno, una bolsa, un formulario continuo, una prenda de cirugía, una toalla, un producto higiénico, una servilleta, un cigarrillo, un techado y hasta una morada porque con el papel se pueden construir resistentes paneles.

Se puede decir que el consumo de papel es, además, un adecuado índice para expresar no solo el grado de desarrollo de un pueblo sino también su expansión cultural.

La fabricación de celulosa y papel se presenta actualmente como uno de los sectores industriales más importantes en el mundo. Es difícil comparar el tamaño de esta actividad con otras, en razón de los diversos productos resultantes de su transformación, y de su participación como insumo en una vasta gama de artículos industriales.

La demanda mundial de papel, cartón y cartulina exhibe un sostenido crecimiento, a ello contribuye los masivos requerimientos de la informática, el desarrollo de las nuevas formas de envases y presentación de productos y las mayores demandas sociales de bienestar (incremento en el consumo de papeles sanitarios y de uso doméstico). También contribuye al aumento de la demanda, las exigencias crecientes de la sociedad moderna referidas a la conservación del medio ambiente; poniéndose de manifiesto en ese campo la condición biodegradable del papel y la celulosa, frente a otros materiales.

En casi todas las operaciones de fabricación de pulpa y papel se utilizan grandes cantidades de agua, por lo que se requieren fuentes abundantes de este recurso en las proximidades del emplazamiento fabril. Por sus características, debe, además, instalarse en zonas de abastecimiento de la materia prima, dado que el costo del transporte es superior al del producto. En el caso particular de la fabricación de pulpa mecánica, se requieren, además, grandes cantidades de energía.

1.2 DEFINICIONES DE PULPA, PAPEL Y CARTÓN.

El *papel* se ha definido tradicionalmente como una *hoja afieltrada de fibras formada sobre un tamiz fino a partir de una suspensión acuosa* (1).

La *pulpa* es el material fibroso para la fabricación de papel. Las fibras son normalmente de origen vegetal, pero para algunas aplicaciones especiales se usan también fibras animales, minerales o sintéticas. Las pulpas utilizadas para su conversión química en otros productos se denominan *pulpas de disolución*.

La distinción entre *papel* y *cartón* se basa en el espesor del producto. Normalmente, las hojas cuyo espesor es superior a 0,3 mm se clasifican como cartón; pero existen bastantes excepciones que hacen confusa la frontera entre ambos (1).

1.3 FABRICACIÓN DE PAPEL.

Para que las fibras sean útiles para la fabricación de papel deben poder conformarse unas con otras, produciendo una hoja uniforme. Precisan también desarrollar fuertes uniones entre ellas en los puntos de contacto.

El procesamiento básico de la madera para obtener papel se presenta en la figura 1.1.

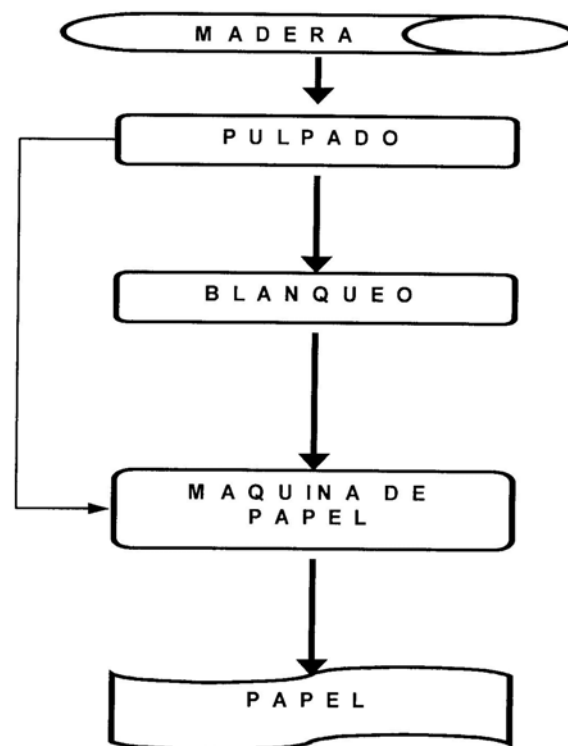


Figura 1.1: Procesamiento básico de madera para la fabricación de papel

1.3.1. Materia Prima

La obtención de pulpa se logra fundamentalmente a partir de la madera de árboles, y en menor proporción, de tallos diversos, pajas y del bagazo de la caña de azúcar. Es decir, se trata de materias primas arraigadas al suelo y renovables, de ahí el carácter agro-industrial de su transformación y la condición no contaminante de los productos finales, dado que su degradación es parte del ciclo biológico: la naturaleza que vuelve a la naturaleza, proceso que también permite el reciclaje de los papeles desechados para procurar nuevas fibras (1).

La madera es la principal fuente de fibras celulósicas para la manufactura de pulpa y papel. Ésta suministra alrededor del 93 % de los requerimientos mundiales de fibras vírgenes, mientras que las fuentes no madereras, especialmente bagazo, pajas de cereales y bambú proporcionan el resto. Aproximadamente un tercio de los productos papeleros son reciclados como fibras secundarias.

Desde el punto de vista botánico la madera se clasifica en dos grandes grupos: madera de Gimnospermas, (llamadas también maderas blandas, coníferas, perennifolias) y madera de Angiospermas (o, maderas duras, latifoliadas, frondosas, caducifolias) (2).

La estructura vertical de las coníferas está compuesta casi en su totalidad de fibras largas y ahusadas llamadas traqueidas. En algunas especies, también están presentes canales resiníferos verticales. El sistema horizontal está compuesto de radios estrechos de sólo una célula de ancho, por varias células de alto. Existen dos tipos de células especializadas en los radios: el parénquima radial presente en todas las especies, y las traqueidas radiales, presentes sólo en algunas especies (2, 3).

La estructura vertical de las latifoliadas está compuesta por fibras elongadas y de pequeño diámetro (fibras libriformes), así como otras células

más cortas y anchas llamadas elementos vasculares, que conforman los vasos. La magnitud de estos vasos es tal, que su diámetro puede apreciarse con la vista en una sección transversal en la que aparecen como poros. Las latifoliadas contienen también un sistema de parénquima vertical y un sistema horizontal o parénquima radial (2, 4).

La pared de una traqueida o de una fibra típica (a las que vulgarmente se llama "fibras") se compone de varias capas. Una *lámina media*, con un elevado contenido en lignina, separa dos fibras contiguas. Éstas poseen una pared primaria, y una pared secundaria de tres capas estructurales organizadas, conformadas por fibrilas elementales. Las fibrilas son agregados de moléculas de celulosas y su orientación posee influencia sobre las características de las fibras (2, 3, 5).

En cuanto a la composición química de la madera, encontramos básicamente dos componentes estructurales: lignina y carbohidratos, además de compuestos del metabolismo del árbol, denominados genéricamente extractivos (figura 1.2). Los carbohidratos esenciales son: *celulosa* y *hemicelulosas* (1, 6).

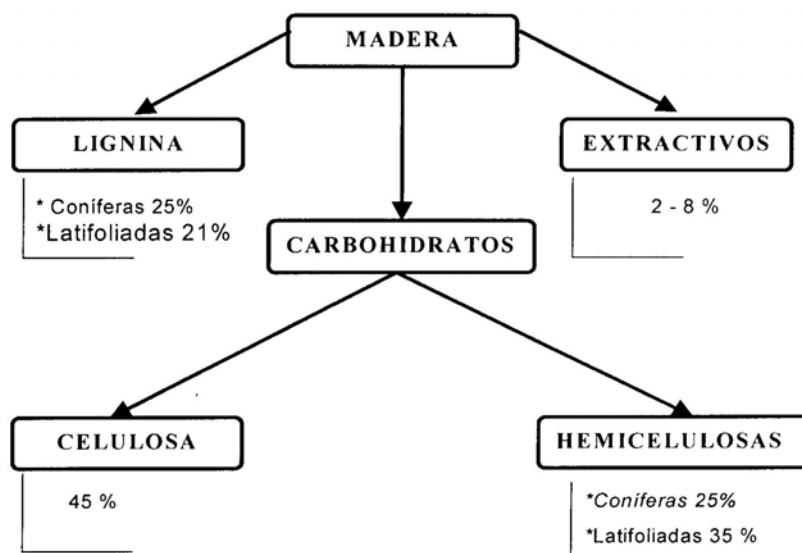


Figura 1.2: Composición química de la madera

1.3.2. Procesos de Pulpado

El **pulpado** es el proceso por el cual la madera se convierte en una masa fibrosa. Dicho de otro modo, es el proceso mediante el cual se rompen las uniones que mantienen la estructura de la madera. Esta tarea puede efectuarse mecánicamente, químicamente, o por combinación de estos tratamientos además de energía térmica. Los procesos comerciales actuales se clasifican generalmente en los siguientes grandes grupos: mecánicos, químicos, semiquímicos y quimimecánicos (7, 8).

Pulpado mecánico

El método más antiguo y tal vez más común de pulpado mecánico es el *proceso mecánico a la piedra*, donde un rollizo de madera es prensado longitudinalmente contra una piedra desfibadora rugosa que gira a una velocidad periférica de 1000 a 1200 m/min. Las fibras son arrancadas de la madera, desmenuzadas y separadas de la superficie de la piedra utilizando agua. La suspensión diluida de fibras y fragmentos de fibras es tamizada para eliminar astillas y otras partículas gruesas y a continuación es espesada por eliminación de agua para formar una pulpa adecuada para la fabricación de papel (9, 10).

Un desarrollo más reciente del pulpado mecánico consiste en el paso de las astillas a través de los discos de un molino *desfibrador-refinador*. Este producto se conoce como *pulpa mecánica de refinador (RMP)*. Estas pulpas tienen fibras más largas que las pulpas mecánicas a la piedra y proporcionan papeles más resistentes.

El proceso RMP básico ha experimentado grandes modificaciones en los últimos años. La mayor parte de las instalaciones emplean un pretratamiento térmico y/o químico para ablandar las astillas modificando las propiedades de la pulpa resultante. Esto altera asimismo los requerimientos de energía. El ejemplo más conocido es *la pulpa termomecánica (TMP)* que

normalmente es más resistente que la RMP y genera menos rechazos de depuración (7, 10).

Los procesos mecánicos presentan la ventaja de convertir hasta el 95 % del peso seco de la madera en pulpa, pero requieren cantidades considerables de energía para lograr este objetivo.

Estos procesos de máximo rendimiento, han representado siempre una parte importante en la producción mundial de pulpas celulósicas, favorecidos frente a los pulpados químicos y semiquímicos por su menor costo global, mayor aprovechamiento de los recursos fibrosos y menor carga contaminante. Por otra parte, estas pulpas producen una mejor formación de la hoja, mayor opacidad y otras propiedades específicas que las hacen virtualmente irremplazables para determinados usos como en el caso de los papeles para diarios.

Como desventajas pueden citarse sus menores resistencias, alto requerimiento de energía específica y limitada capacidad para alcanzar un cierto blancura (7, 10).

Pulpado químico

En el pulpado químico, las astillas de madera se cuecen con productos químicos adecuados en solución acuosa a temperaturas y presiones elevadas. En la práctica, los métodos de obtención de pulpas químicas son capaces de eliminar la mayor parte de la lignina; y también degradan una cierta cantidad de celulosa y hemicelulosas, por lo que el rendimiento en pulpa es bajo, usualmente entre el 40 y 50 % (1, 7).

Los dos métodos principales son: el proceso *kraft* (alcalino) y el proceso al *sulfito* (ácido). El proceso *kraft* ha llegado a ocupar una posición dominante debido a sus ventajas en la recuperación de productos químicos y la resistencia de la pulpa.

El proceso **kraft** involucra la cocción de las astillas de madera en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (SNa₂). El ataque alcalino causa una rotura de la molécula de lignina en fragmentos más pequeños, cuyas sales de sodio son solubles en el licor de cocción. Las pulpas kraft producen papeles resistentes, pero la pulpa cruda se caracteriza por un color marrón oscuro (7, 8).

En el proceso al **sulfito** se utiliza una mezcla de ácido sulfuroso (H₂SO₃) e ión bisulfito (HO₃⁻) para atacar y solubilizar la lignina. Las pulpas al sulfito son más claras que las pulpas kraft, y pueden blanquearse con mayor facilidad, pero los papeles son más débiles que sus equivalentes kraft (1, 8).

Procesos semiquímicos

Combina métodos químicos y mecánicos. Las astillas de maderas son parcialmente ablandadas o cocidas con productos químicos y la acción de pulpado restante se suministra mecánicamente, muy a menudo en refinadores de discos. Estos métodos abarcan el intervalo completo de pulpas cuyos rendimientos están comprendidos entre los métodos mecánicos puros y los químicos puros, es decir. 55-90 % de rendimiento referido a madera seca.

El proceso al sulfito neutro o NSSC (principalmente aplicado a especies latifoliadas), es el proceso semiquímico más ampliamente usado. Utiliza sulfito de sodio como licor de cocción, tamponado con carbonato sódico para neutralizar los ácidos orgánicos que se liberan de la madera durante la cocción (7, 8).

Métodos quimimecánicos

Las escasas posibilidades que desde un principio han presentado las especies de fibra corta (angiospermas) como materia prima para los procesos mecánicos, se ampliaron con el empleo de un moderado

tratamiento químico previo a la acción mecánica. Esto condujo, a partir de la última década de los 50, a los llamados pulpados quimimecánicos, que producen pulpas de resistencias aceptables.

Estos procesos también combinan métodos mecánicos y químicos, teniendo preponderancia la energía mecánica, y se aplican, como se dijo, principalmente a las especies latifoliadas (7, 10).

El proceso a la soda fría utiliza soda cáustica a temperatura ambiente para ablandar las astillas antes del refinado. El rendimiento en pulpa se sitúa entre 85 y 90 %

1.3.3. Blanqueo

1.3.3.1. Generalidades

El principal objetivo del blanqueo es incrementar la blancura de las pulpas ya sea por eliminación o por modificación de algunos constituyentes de las pulpas crudas tales como la lignina y sus productos de degradación, resinas, iones metálicos, hidratos de carbono no celulósicos y otras impurezas.

Es importante que la blancura obtenida sea estable, es decir, que no se pierda blancura o resistencia con el envejecimiento. Para ello es necesario blanquear sin introducir grupos carbonilos en la pulpa y si es posible, disminuir el contenido de tales grupos durante el proceso de blanqueo (11).

Las principales sustancias absorbentes de luz en la pulpa de madera son los componentes derivados de la lignina y resina de la madera original. Por lo tanto, para hacer una pulpa blanca, estas sustancias deben ser químicamente transformadas en estado sólido (para disminuir sus

características de absorción de luz), o bien ser oxidadas, reducidas o hidrolizadas para hacerlas solubles en soluciones acuosas y poder eliminarlas de la pulpa.

Para obtener pulpas de mayor blancura, la lignina debe ser eliminada. La eliminación de la lignina se hace en varias etapas, tanto por razones técnicas como económicas.

El blanqueo con disolución de lignina representa una continuación de la cocción, con pérdidas de rendimiento entre 3 y 10 %.

Las pulpas de alto rendimiento, tales como: mecánicas, termomecánicas y algunas semiquímicas, se blanquean sin eliminar la lignina. En este caso los grupos cromóforos de la lignina son destruidos sin considerable pérdida de sustancia (12).

Los principales agentes utilizados son peróxidos, e hidrosulfitos.

El blanqueo sin eliminación de ligninas consume grandes cantidades de reactivos y no pueden obtenerse valores muy elevados, llegándose a 70-80 % de blancura.

Existen cuatro condiciones básicas que afectan a las reacciones químicas del blanqueo y que deben tenerse en cuenta: temperatura, tiempo, concentración y pH.

El secreto de un blanqueo eficiente consiste en encontrar el adecuado equilibrio entre estos cuatro factores, para obtener el grado adecuado de blancura con el menor daño a las fibras celulósicas (1, 11, 12).

- **temperatura:** Los rangos de temperatura varían con los diferentes agentes de blanqueo. Un aumento de la temperatura acelera las reacciones.
 - **tiempo:** en general, cuanto más tiempo esté expuesta la pulpa al reactivo blanqueante, mayor será el blanqueo, siempre que permanezcan invariables los otros puntos.
-

- **concentración:** Permaneciendo constantes los otros factores, la velocidad de reacción aumenta incorporando mayor cantidad de reactivos o aumentando la consistencia. En la práctica, la concentración se establece al fijar la **consistencia y el porcentaje de reactivo sobre pulpa seca**.
- **pH:** La mayoría de los agentes de blanqueo varían su actividad con el pH del medio.

1.3.3.2. Influencia del blanqueo sobre las propiedades papeleras

El principal propósito del blanqueo es aumentar la blancura de la pulpa, pero en algunos casos la resistencia y otras cualidades de la pulpa pueden modificarse. La dirección e intensidad de estas modificaciones dependen de:

- *el tipo de proceso de pulpado,*
- *la composición química y condiciones físicas de la pulpa cruda,*
- *los agentes de blanqueo empleados y de las condiciones utilizadas,*
- *el grado de blanqueo.*

Generalmente se observa, además, un incremento de la capacidad de absorción de agua, una disminución del grado de polimerización y la alteración en la composición de los hidratos de carbono.

El término "propiedades papeleras" se refiere a las características de las pulpas y del papel terminado. Estas características varían dependiendo del uso final del papel. Por ejemplo, el papel de escritura de alta calidad requiere características de pulpa y papel diferentes a las del tisú de alta calidad o del papel secante.

El *blanqueo* juega un papel importante en la *composición* y *características* de las pulpas, pero sólo afecta algunas de las variables que conforman las propiedades finales de las mismas.

La *composición* y *características* de las pulpas papeleras pueden controlarse a través de la selección de las especies de madera u origen de las fibras y por selección de las condiciones utilizadas en las operaciones de *cocción* y *blanqueo* (11, 13).

1.3.3.3. *Propiedades ópticas de las pulpas*

Las propiedades ópticas de las pulpas para papel y para disolver son muy importantes ya que de ellas dependen las características ópticas del producto terminado. Ellas se refieren a la capacidad de la pulpa a reflejar, dispersar o absorber luz, tal como se esquematiza en la figura 1.3 (14). Las propiedades más importantes son la **blancura** (R_{∞}) y la **opacidad** (R_0)

El proceso de blanqueo de pulpas puede considerarse como una eliminación de las sustancias absorbentes de luz. El resultado del blanqueo se mide por la blancura (brightness) obtenido.

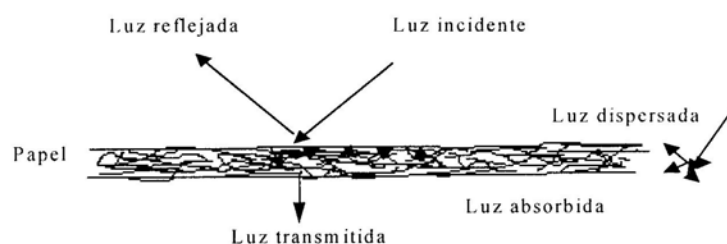


Figura 1.3: Esquema de trayectorias de la luz incidente sobre una superficie sólida

La teoría de Kubelka- Munk relaciona las propiedades ópticas de una capa delgada y homogénea de un material absorbente y difusor de la luz. De acuerdo con esta teoría, la relación entre la luz absorbida y la dispersa por una hoja de papel se calcula según las ecuaciones 1.1 a 1.3 (11, 14):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} \quad (\text{Ec. 1-1})$$

La relación k/s , se puede considerar como una medida de la cantidad de compuestos coloreados presentes (15). Los coeficientes k y s se obtienen a partir de las ecuaciones siguientes:

$$s = \frac{1}{G (1/R_{\infty} - R_{\infty})} \ln \frac{1 - R_0 * R_{\infty}}{1 - R_0/R_{\infty}} \quad (\text{Ec. 1-2})$$

$$k = s \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} \quad (\text{Ec. 1-3})$$

Donde:

- **k**: coeficiente específico de absorción de luz, es el valor límite de la energía luminosa absorbida por unidad de gramaje, cuando éste tiende a cero.
- **s**: coeficiente específico de dispersión (scattering) de luz, es el valor límite de la energía luminosa difundida por unidad de gramaje, cuando éste tiende a cero.
- **G**: gramaje de la hoja de papel (g/m^2)

- R_0 : reflectancia de una hoja de papel sobre un cuerpo negro.
- R_∞ : factor de reflectancia intrínseca. Se mide sobre una muestra de espesor suficiente para no tener transparencia

El coeficiente k depende de la longitud de onda de la luz absorbida, del índice de refracción del material y de la composición química de los componentes del medio en que es absorbida la luz. El coeficiente s aumenta con el índice de refracción y depende fundamentalmente de la estructura del papel, R_0 y R_∞ se miden con instrumental específico.

Blancura (Brightness)

La blancura es una medida de la reflectancia porcentual de la pulpa o papel en relación a un patrón, cuando se hace incidir un haz de 457 nm de longitud de onda (región azul del espectro). Como estándar se utiliza una placa de óxido de magnesio (reflectancia: 100 %) (11, 16).

Los valores de blancura no dan una descripción completamente satisfactoria del color de la pulpa, especialmente en el caso de pulpas sin blanquear o semi-blanqueadas. Sin embargo, la ventaja de la determinación de la blancura consiste en que indica una propiedad relacionada con el color de la pulpa en un solo número, que podría usarse para comparaciones entre diversos tipos de pulpas.

Existen varios métodos de medición de la blancura, que difieren en la naturaleza de la superficie tomada como patrón o en la geometría de la fuente de iluminación, y la forma de medición. Los resultados difieren en pocos puntos, y existen tablas de conversión entre ellos (14, 17).

Las pulpas al sulfito totalmente blanqueadas pueden presentar valores tan elevados como 94 % ISO y las pulpas kraft crudas tan bajos como 15 % ISO (18).

Las pulpas crudas presentan un amplio rango de valores de blancura. El proceso al sulfito produce las pulpas más blancas, hasta 65, mientras que las producidas por los procesos kraft, a la soda, y semiquímicos pueden ser realmente oscuras. La blancura de las pulpas mecánicas es principalmente una función de la especie y condición de la madera (11, 12, 14).

Opacidad

Es una de las propiedades fundamentales en papeles para escritura y para imprimir. Un papel opaco es aquel que presenta dificultad para ver a través de él. Una superficie totalmente opaca es impermeable a la luz visible.

Se mide como relación de contraste a 557 nm.

Se define la "opacidad de impresión" como R_0 / R_∞ .

En la fabricación de papel se recurre muchas veces a las cargas minerales de alta superficie específica y alto índice de refracción para aumentar la opacidad. Esta también aumenta con el gramaje y es fuertemente influenciada por la reflectancia del papel, ya que un papel puede ser opaco por tener alta superficie específica o por ser más oscuro y absorber la luz.

Un cambio en las propiedades ópticas debidas al blanqueo es la disminución de la opacidad del papel con el incremento de la blancura. La opacidad del papel se determina mediante los coeficientes de absorción y de difusión y el gramaje del papel. Se incrementa con el aumento de las tres propiedades. Como el coeficiente de absorción disminuye con el blanqueo y el coeficiente de difusión prácticamente no cambia, la pulpa blanqueada tendrá una opacidad inferior a la pulpa cruda para un mismo gramaje.

Desde el punto de vista de la teoría de Kubelka-Munk, el coeficiente de absorción de luz se reduce, mientras que el coeficiente de difusión de luz generalmente cambia poco.

Reversión

La reversión de la blancura (pérdida de blancura) que ocurre con el tiempo en pulpas y papeles ha sido atribuida en el pasado a diversos constituyentes de la pulpa: lignina, hemicelulosas, resinas, iones metálicos y aditivos. Sin embargo, en los últimos años se ha llegado a la conclusión de que un factor muy importante es la oxidación de la fracción de celulosa.

Cuando la celulosa es sometida a determinados tratamientos químicos o expuesta a una radiación altamente energética, pueden ocurrir oxidaciones en los átomos de carbono 1, 2, 3 o 6 de las unidades anhidroglucosa que conducen a la formación de grupos carbonilo (aldeídos, cetonas, o carboxilos) (11).

El efecto de estos grupos específicos y la acción ejercida por la luz, calor, humedad y composición de la atmósfera sobre el fenómeno de envejecimiento han sido objeto de innumerables estudios. Se sabe que la reversión, está relacionada con la presencia de hemicelulosas en la pulpa blanqueada y que los grupos carbonilo y carboxilo son los responsables (19).

Las pulpas con alto contenido en hemicelulosas muestran una mayor tendencia al envejecimiento debido a que son más accesibles y más fácilmente oxidables que la celulosa, para unas condiciones de tratamiento dadas.

La disminución de blancura no es sólo función de los compuestos coloreados formados sino que es, además, afectada por la blancura inicial y el coeficiente de difusión de la luz de la pulpa.

Color

Existen dos sistemas usados para caracterizar el color de un cuerpo (20).

El sistema L^* , a^* , b^* se basa en la idea del color opuesto. L es una medida de la luminosidad y varía entre 0 % (negro absoluto) y 100 % (blanco perfecto), $+a^*$ indica hacia el rojo y $-a^*$ indica hacia el verde, $+b^*$ indica hacia el amarillo y $-b^*$ indica hacia el azul. El espacio de color determinado por las coordenadas L^* , a^* , b^* se observa en la Figura 1.4.

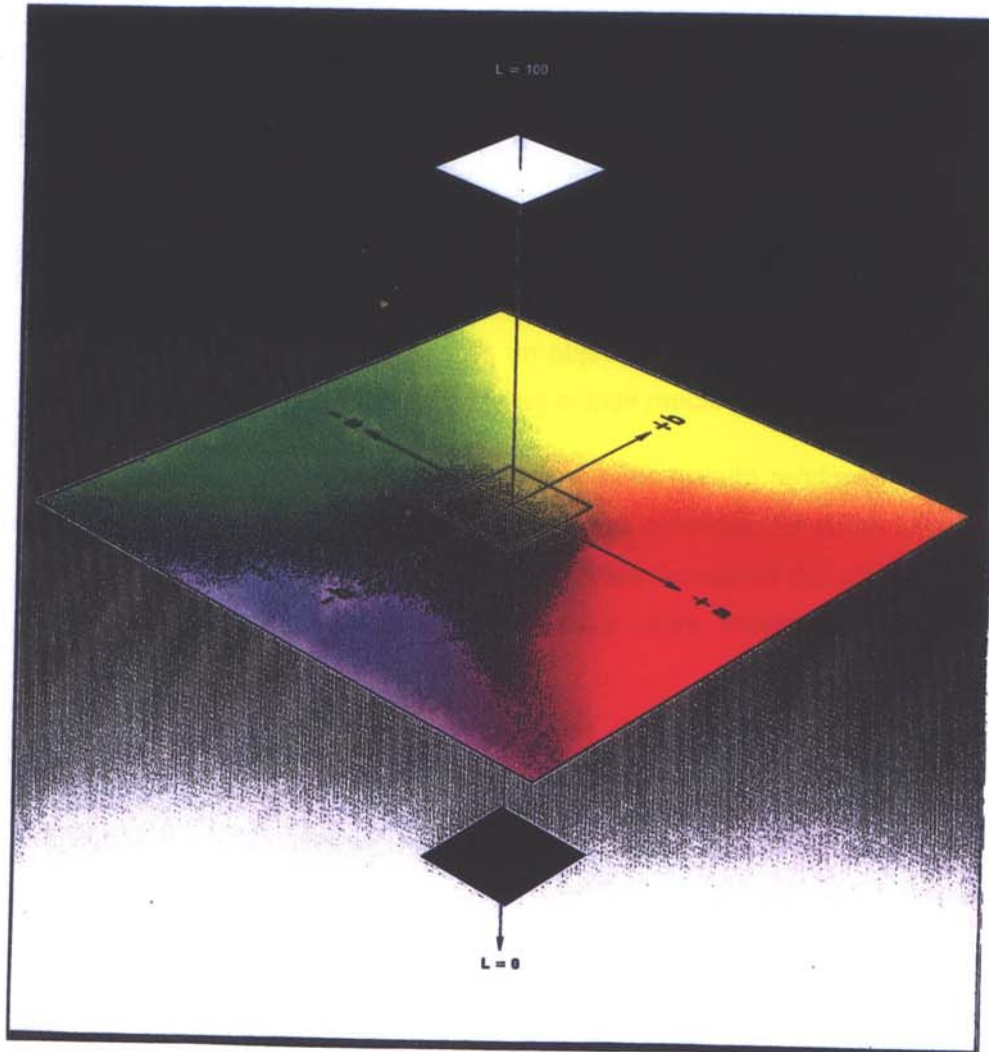


Figura 1.4: Espacio de color L^* , a^* , b^* (20)

- Sistemas CIE (Parámetro **Y**, Coordenadas cromáticas **x** e **y**).
- Sistemas CIELAB (Parámetros **L***, **a***, **b***).

En general, ambos sistemas utilizan el mismo iluminante **C**, el cual proporciona un espectro promedio de la *luz de día*.

En el sistema CIE se miden tres reflectancias:

- **X**: Reflectancia en el Rojo (595 nm).
- **Y**: Reflectancia en el Verde (557 nm).
- **Z**: Reflectancia en el Azul (455 nm).

En el sistema CIELAB, el color queda definido por los parámetros **L***, **a***, **b***:

$$L^* = 116 * (Y/100)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 * [(X/98.073)^{1/3} - (Y/100)^{1/3}]$$

$$b^* = 200 * [(Y/100)^{1/3} - (Z/118.223)^{1/3}]$$

donde **X**, **Y**, y **Z** se expresan en por ciento.

El sistema **L***, **a***, **b*** se basa en la idea del color opuesto. **L*** es una medida de la luminosidad y varía entre 0 % (negro absoluto) y 100 % (blancura perfecto), **+a*** indica hacia el rojo y **-a*** indica hacia el verde, **+b*** indica hacia el amarillo y **-b*** indica hacia el azul. El espacio de color determinado por las coordenadas **L***, **a***, **b*** se observa en la figura 1.4.

CAPÍTULO 2

BLANQUEO DE PULPAS MECÁNICAS Y DE ALTO RENDIMIENTO

2.1. GENERALIDADES

Una de las dificultades que presenta la pulpa mecánica y que impide se utilice en mayor proporción es su bajo grado de blancura. La obtención de una blancura elevada y estable es un objetivo deseado teniendo en cuenta las posibles nuevas utilidades de las pulpas mecánicas (21).

Los métodos de blanqueo de las pulpas de alto rendimiento difieren de los utilizados en el blanqueo de las pulpas químicas. En éstas últimas se persigue la total eliminación de las sustancias causantes del color: lignina y sus productos de degradación, resinas y otras impurezas de distinta naturaleza.

En las pulpas de alto rendimiento, la extracción de lignina involucraría una pérdida en rendimiento de la pulpa, eliminando así su principal ventaja sobre las pulpas químicas. Por lo tanto el blanqueo de tales pulpas se lleva a cabo mediante tratamientos que destruyen únicamente los grupos cromóforos (causantes del color), sin eliminación de lignina u otros constituyentes de la pulpa (12, 22).

En la figura 2.1. se presentan ejemplos de eliminación de grupos cromóforos por oxidación con H_2O_2 o por reducción con $Na_2S_2O_4$.

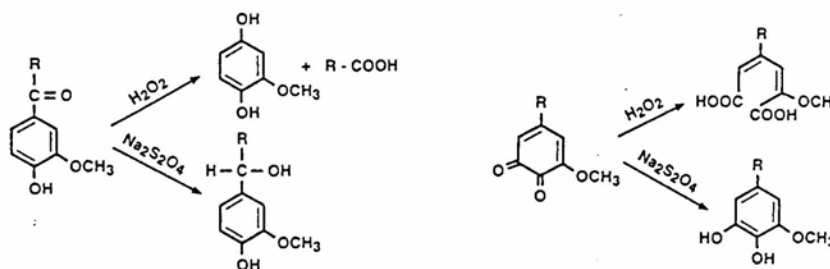


Figura 2.1: Un ejemplo de transformación de grupos cromofóricos con H_2O_2 o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (12).

2.2. BLANQUEO CON PERÓXIDO

Durante mucho tiempo, la pulpa mecánica ha sido poco utilizada para la fabricación de papeles de alta calidad debido a su baja blancura. Actualmente este obstáculo ha desaparecido en parte, gracias a la posibilidad de alcanzar altos grado de blanco, mediante la utilización de peróxido de hidrógeno. Este hecho permite, además, reducir la cantidad de pulpa química en un empaste para alcanzar una determinada blancura, o utilizar una pulpa química de blancura menos elevada (21, 23).

Cuándo el peróxido es aplicado bajo condiciones relativamente moderadas, actúa como un agente de blanqueo no deslignificante, mejorando la blancura de las pulpas con una pérdida insignificante en el rendimiento. Por ello ha sido considerado durante mucho tiempo, como el reactivo ideal para el tratamiento de las pulpas mecánicas, termomecánicas, quimicomecánicas y semiquímicas (23, 24).

Recientemente, su campo de aplicación se ha extendido considerablemente en el blanqueo de las pulpas químicas. Numerosos trabajos han demostrado que bajo condiciones más severas, el peróxido puede comportarse como un agente deslignificante, pudiendo utilizarse en una secuencia de blanqueo multietapa. Su inclusión en este campo ha

contribuido en parte a disminuir la carga contaminante de los vertidos procedentes de la planta de blanqueo. El blanqueo de pulpa de papel con peróxido de hidrógeno adquiere día a día mayor importancia debido a las restricciones ambientales a los desechos clorados.

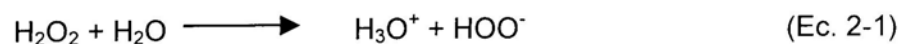
Las ventajas del peróxido se basan en su facilidad de manipulación y aplicación, su versatilidad y la naturaleza relativamente no tóxica e inocua de sus productos de reacción. Puede ser fácilmente transportado y almacenado en soluciones acuosas de hasta un 70 % de concentración. Es relativamente no volátil y da solo agua y oxígeno en su descomposición. Para obtener resultados óptimos debe ser aplicado en condiciones alcalinas (23).

Ventajas del blanqueo con Peróxido

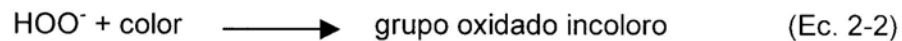
- Mayor blancura y mejor estabilidad que la lograda con los agentes tradicionalmente usados (por ejemplo, hidrosulfito).
- Disminuyen los problemas de corrosión.
- No produce olores molestos.
- Fácil manejo de aguas residuales.
- No disminuye las resistencias originales de las pulpas.

2.3. QUÍMICA DEL PERÓXIDO

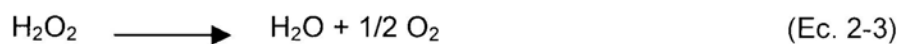
En disolución acuosa el peróxido de hidrógeno es un ácido débil que se disocia según la siguiente ecuación:



El efecto blanqueante del H_2O_2 ha sido atribuido, en general a la acción oxidativa del anión perhidroxilo HOO^- , que reacciona con los grupos carbonilos conjugados (p- y o- quinonas, coniferilaldehidos) para producir aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros (23):



El peróxido de hidrógeno es susceptible de descomponerse en oxígeno y agua, dismutación que es catalizada por ciertos iones metálicos y enzimas y que tiende a aumentar con el incremento de la alcalinidad (12).



El oxígeno liberado puede resultar perjudicial para los componentes celulósicos de la pulpa e incluso puede *formar* o al menos *estabilizar*, grupos *cromóforos* en pulpas altamente lignificadas (21, 23).

Siempre que se pretenda asegurar un blanqueo óptimo es necesario minimizar la dismutación del H_2O_2 manteniendo el pH inicial de la solución dentro de ciertos niveles y estabilizando el anión perhidroxilo.

Las soluciones de peróxido deben ser tamponadas y estabilizadas antes de ser aplicadas a la pulpa. El agente tampón más utilizado es el silicato de sodio que, además, actúa como estabilizador (25).

Antes del blanqueo generalmente se realiza un pretratamiento para eliminar los metales pesados causantes de la descomposición del peróxido (26).

Un ejemplo de condiciones de blanqueo típicas de pulpas mecánicas con peróxido de hidrógeno se presenta en la tabla 2.1 (23).

Tabla 2.1: Valores usuales en el blanqueo de pulpas mecánicas con H₂O₂

Peróxido de hidrógeno (%)	1 – 2
Consistencia (%)	20
Temperatura (°C)	40-60
Tiempo (h)	2- 4
Hidróxido de sodio (%)	1 – 2
Silicato de sodio (%)	5
pH inicial	10,5 – 11

2.4. VARIABLES PRINCIPALES

Como ya se mencionó, el blanqueo de las pulpas mecánicas supone la destrucción de los grupos cromóforos sin una degradación significativa de la macromolécula de lignina. Las condiciones del proceso, por consiguiente, deben ser las adecuadas para conseguir estos fines.

Normalmente el blanqueo se realiza en una etapa, con un licor de blanqueo tamponado y estabilizado y a temperatura moderada.

Las principales variables del proceso son: consistencia de la pulpa, carga de peróxido, alcalinidad, temperatura y tiempo de retención. Las dos primeras controlan la cantidad de peróxido en contacto con la pulpa, mientras que las tres restantes son interdependientes (21, 27).

2.4.1. Carga de peróxido

El blanqueo de pulpas de alto rendimiento con peróxido es en realidad un compromiso entre reacciones de blanqueo y reacciones de oscurecimiento.

El peróxido puede consumirse según tres vías principales (figura 2.2):

- reacciones con grupos cromóforos,
- reacciones no blanqueantes,
- por descomposición.

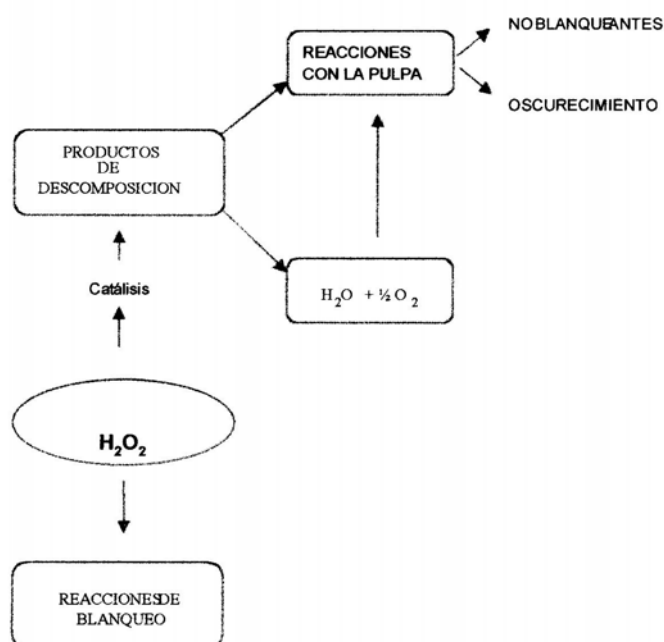


Figura 2.2: Esquema del consumo de peróxido de hidrógeno

El problema principal es determinar las condiciones óptimas que permitan obtener un máximo grado de blancura para un mínimo consumo de H_2O_2 . Dicho consumo es afectado por las condiciones de blanqueo tales como carga de hidróxido de sodio, temperatura, pH inicial y consistencia (24, 27).

Una dosis de peróxido baja, un pH inicial no demasiado elevado y altas consistencias son condiciones favorables para el blanqueo de pulpas

mecánicas, es decir, proporcionan un elevado incremento de la blancura para un consumo mínimo de peróxido.

La blancura de la pulpa se incrementa con el aumento de la dosis aplicada de peróxido (Figura 2.3). Sin embargo, en la mayor parte de las operaciones de blanqueo comercial, por consideraciones económicas, se limita la carga del reactivo a una sola etapa, con 1-2% de H_2O_2 , obteniendo ganancias de blanco de 10 a 15 unidades (12, 23).

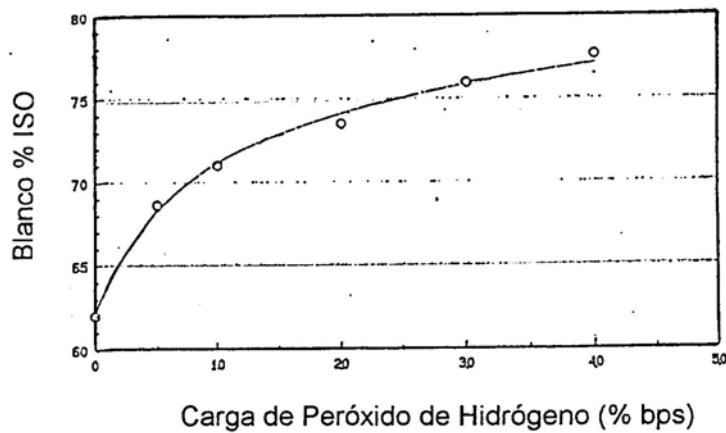


Figura 2.3: Blanco vs. H_2O_2 (carga alcalina óptima; consistencia: 15 %; tiempo: 2 hs; temperatura: 60 °C (28))

2.4.2. Consistencia

El blanqueo con peróxido puede realizarse, en teoría, a cualquier consistencia. En la práctica, se lleva a cabo en un rango de consistencias entre 15 y 30 %. No se debe trabajar a consistencias por debajo del 10-12 %, porque se producen efectos adversos en los resultados del blanqueo.

Una alta consistencia aumenta la efectividad del blanqueo (Figura 2.4), debido al aumento de la concentración de los reactivos de blanqueo en un menor volumen de fase acuosa.

Un aspecto importante del efecto de la consistencia en el blanqueo es que, para una pequeña ganancia de blanco, su efecto sobre la carga de peróxido no es significativa. Sin embargo, si se necesita un gran incremento de blanco, se logra una mayor reducción en la carga de peróxido al trabajar con altas consistencias. Por lo tanto, es importante analizar los aspectos económicos para evaluar la conveniencia de trabajar a consistencias elevadas. (23, 24, 27)

Existe un límite a partir del cual, la eficiencia de blanqueo no aumenta con el incremento en la consistencia, debido probablemente a la falta de uniformidad en el mezclado del licor con la pulpa.

Un incremento en la consistencia también aumenta la velocidad del blanqueo, es decir, un determinado blanco en la pulpa se alcanza más rápidamente a una consistencia del 20 % que a una consistencia del 8 % (Figura 2.5).

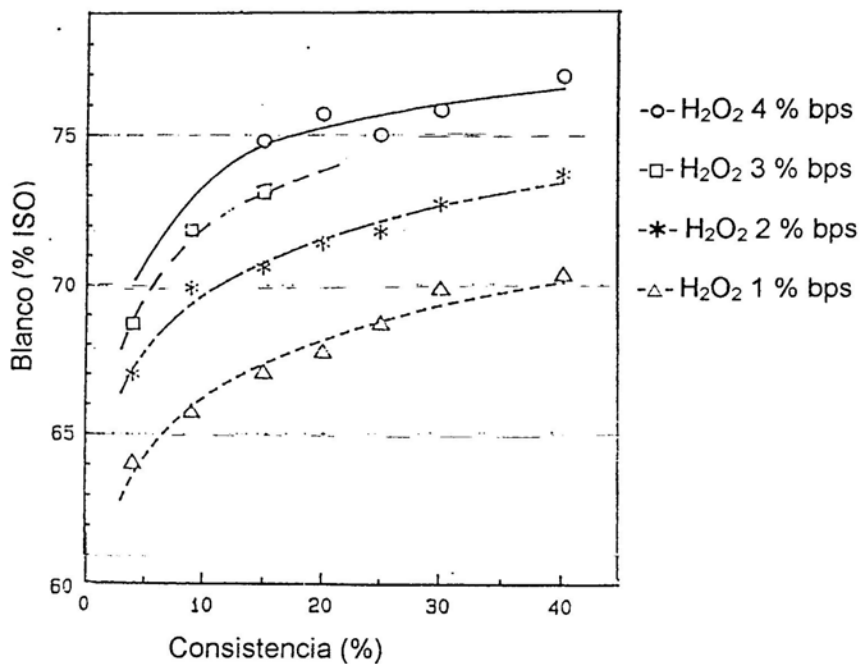


Figura 2.4: Efecto de la consistencia en el blanco (tiempo: 2 hs. ; temperatura: 60 °C para diferentes cargas de peróxido (28)

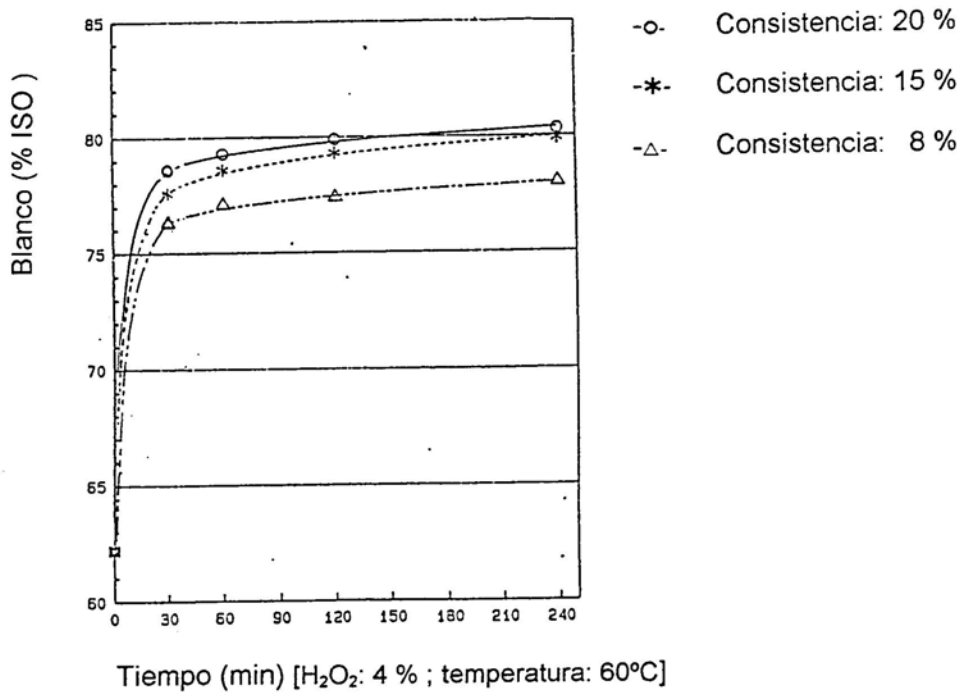


Figura 2.5: Efecto de la consistencia sobre la velocidad de blanqueo(28)

2.4.3. Tiempo y Temperatura

El tiempo y la temperatura de blanqueo se deben ajustar de modo que reste una pequeña cantidad de peróxido en la pulpa al final del tratamiento, para que no se produzca reversión de la blancura (amarillamiento en medio alcalino) en ausencia de oxidante. Este peróxido residual debe ser del orden del 10% de la cantidad inicial presente.

Los valores usuales de temperatura en las torres de blanqueo están entre 40 °C y 70 °C. No es conveniente trabajar a temperaturas mayores pues la descomposición del peróxido se ve acelerada a altas temperaturas.

Los valores usuales de tiempo varían entre 2 y 4 horas

Los efectos del tiempo y de la temperatura sobre el blanco final se muestran en la Figura 2.6.

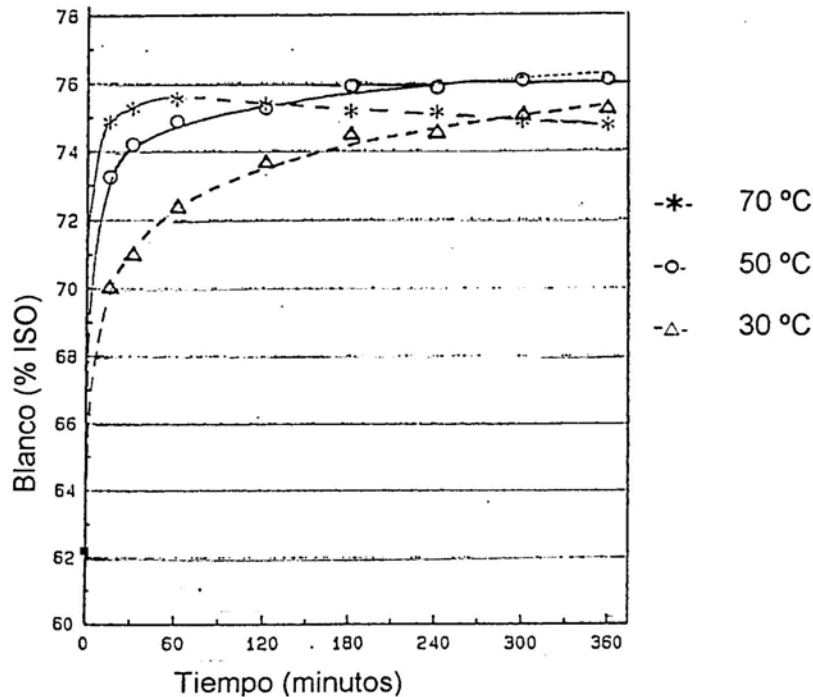


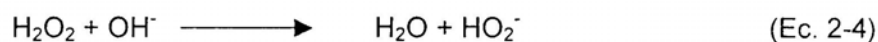
Figura 2.6: Efecto del tiempo y de la temperatura sobre el blanco (consistencia: 15 %, H₂O₂: 2%, NaOH: 1.6%, silicato de sodio: 2.5% (28)

Al final del tratamiento, se realiza una neutralización de la pulpa mediante un agente reductor, para destruir el exceso de peróxido. La adición del reductor permite, además, la transformación de los iones férricos, eventualmente presentes, en iones ferrosos menos coloreados. La neutralización permite, en ciertos casos, ganar un punto suplementario de blancura (23, 27).

La neutralización (a pH 5-6) se lleva a cabo adicionando ácido sulfúrico o anhídrido sulfuroso que al mismo tiempo desempeña el papel de reductor. El tratamiento se efectúa a baja consistencia (5%), a la salida de la torre de blanqueo.

2.4.4. Alcalinidad

La concentración del anión perhidroxilo, especie activa en la eliminación de cromóforos, puede ser regulada variando el pH (Ec 2-4).



Si bien la disociación aumenta con la temperatura, la concentración del ion perhidroxilo depende mucho más de la alcalinidad de la solución (ver figura 2.7).

El licor de blanqueo debe ser lo suficientemente alcalino como para mantener una adecuada concentración de iones perhidroxilo, pero no tanto como para originar una descomposición excesiva del peróxido, pues como ya se mencionó, el oxígeno procedente de la descomposición, reacciona con la lignina para generar nuevos cromóforos (23, 25).

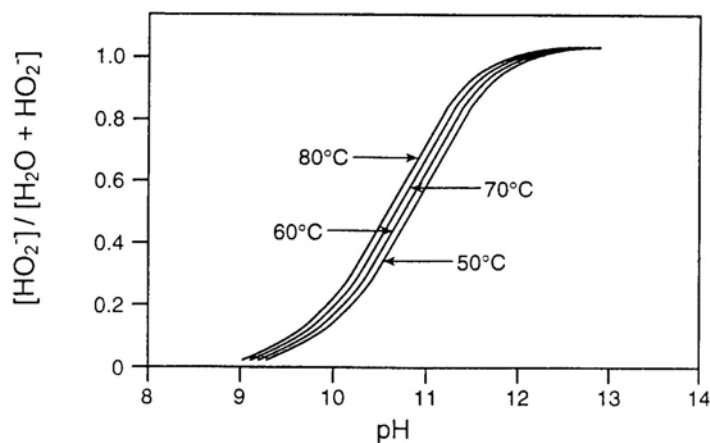


Figura 2.7: Efecto del pH en la disociación del peróxido de hidrógeno (Martín, D.H., 1957) (29)

Se ha calculado que a pH 10,5 menos del 10 % del peróxido está presente como dicho anión, pero mayores valores de pH aceleran la descomposición. No es conveniente entonces un valor superior a 11 (29).

El pH al comienzo de la reacción se fija entre 10,5 y 11,0, zona a la que corresponde una estequiometría óptima. Como fuente de alcalinidad se utiliza NaOH. Es necesario que una parte de la alcalinidad se adicione como base débil para que actúe como tampón y evite que el pH durante el tratamiento descienda hasta un punto tal que cese el blanqueo. El pH final debe situarse entre 9,0 y 9,5. Habitualmente se utiliza silicato de sodio como regulador de pH (el silicato sódico comercial - 41,5 °B - contiene aproximadamente 11,5 % en peso de NaOH libre) (21).

A consistencias y temperaturas bajas, se prefiere una alcalinidad elevada, mientras que en el caso contrario es preferible una baja carga de álcali. La cantidad de álcali a utilizar depende en gran medida de los niveles de las otras variables, más concretamente, de la dosis de peróxido y de la consistencia. La experiencia aconseja que para un nivel de 1 % de H₂O₂, el licor de blanqueo debe contener de 1,6 a 1,7 % de álcali total y 4 a 5 % de silicato sódico (23, 24).

El efecto de incrementar la alcalinidad y la dosis de peróxido sobre la blancura se puede observar en la figura 2.8. Al aumentar la alcalinidad, a un nivel dado de peróxido, la blancura pasa por un máximo y después desciende.

La carga óptima de álcali a aplicar debe determinarse para cada proceso particular. Un ejemplo se presenta en la figura 2.9.

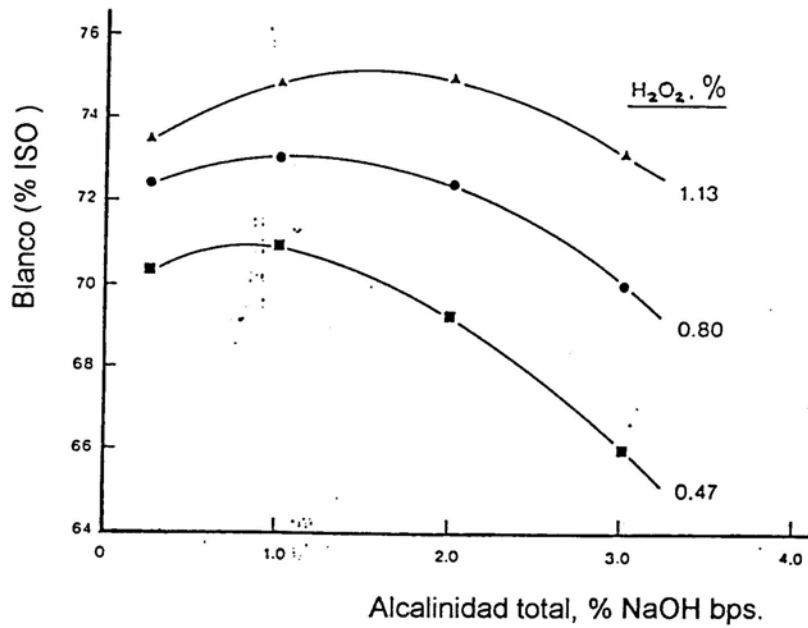


Figura 2.8: Efecto de la alcalinidad y carga de H₂O₂ sobre el blanco en pulpas mecánicas (consistencia: 10%, temperatura: 57°C, tiempo: 3 hs (23))

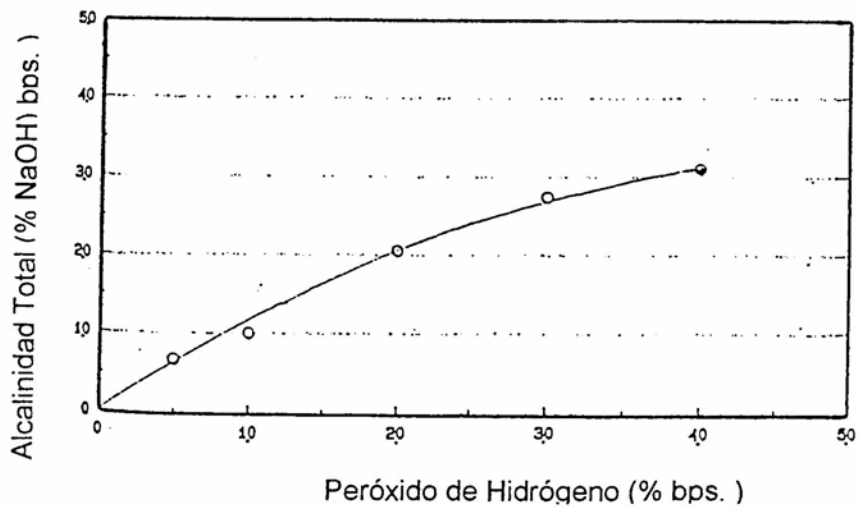


Figura 2.9: Carga óptima de reactivos químicos (consistencia: 15%, tiempo: 2 hs., temperatura: 80 °C (28)).

2.4.5. Efecto de los estabilizantes

Numerosos compuestos químicos han sido ensayados como estabilizantes del peróxido en licores de blanqueo. El más efectivo es el silicato de sodio, ya que mejora considerablemente la efectividad del peróxido de hidrógeno durante el blanqueo, aumentando la blancura de la pulpa y reduciendo el consumo de este reactivo de elevado costo (25, 30, 31, 32).

Normalmente se agregan, además, pequeñas cantidades de sulfato de magnesio (0,05 % bps) al licor de blanqueo como estabilizador. El silicato reacciona con el ión magnesio para formar una suspensión coloidal de silicato de magnesio, capaz de adsorber los iones de metales pesados que causan la descomposición catalítica del peróxido.

Sin embargo, el uso de silicato de sodio produce múltiples dificultades (33, 34, 35) por lo cual se realizan permanentemente grandes esfuerzos tendientes a sustituirlo total o parcialmente (ver capítulo 3).

2.4.6. Otros factores que afectan la respuesta de blanqueo

La respuesta de la pulpa al blanqueo, está considerablemente influenciada por otros factores, tales como el origen y la calidad de la madera utilizada, las condiciones del desfibrado, el equipamiento de preparación y limpieza utilizado, el tiempo de almacenamiento de la pulpa, etc. (23, 36).

La ganancia en blancura depende de la especie de madera utilizada, estando en general, relacionada con su contenido en extractivos. El estado sanitario de la madera también es importante. La madera fresca es inicialmente más blanca y responde mejor que la madera vieja, parcialmente deteriorada (21, 24).

El almacenamiento de la madera normalmente reduce su blancura y en consecuencia, la de la pulpa cruda. Aunque parte del color formado durante el almacenamiento se elimina durante el blanqueo, la blancura final será más baja que la correspondiente a una pulpa procedente de una madera recién cortada.

Las condiciones de desfibrado o refino pueden afectar la respuesta de blanqueo, particularmente si tiene lugar un calentamiento excesivo, o una captación de metales procedentes del equipo o del agua del proceso. La pulpa también puede contener contaminantes metálicos y bacterias productoras de enzimas (peroxidasa o catalasa), que catalizan la descomposición del peróxido y disminuyen, por consiguiente, la eficiencia del proceso de blanqueo. Trazas de metales tales como Mn^{+2} ; Fe^{+3} ; Cu^{+2} ; catalizan la descomposición del peróxido (37).

2.5. ACCIÓN DEL PERÓXIDO SOBRE LOS CONSTITUYENTES DE LA PULPA

2.5.1. Acción sobre la lignina

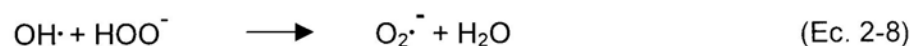
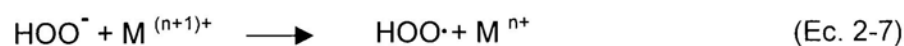
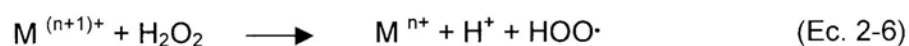
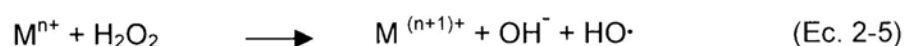
Se atribuye el efecto de blanqueo, a la reacción del peróxido con parte de los grupos carbonilos y fenólicos libres de la lignina. Se estima que la lignina es responsable de alrededor del 40 % del total del peróxido consumido, mientras que los polisacáridos de un 60 %, y los extractivos solubles en éter y alcohol de sólo un 1 a 4 % (38).

Algunas de las reacciones de eliminación de cromóforos se presentan en las figuras 2.10 y 2.11.

El desarrollo de un color amarillo durante el blanqueo de la pulpa mecánica con peróxido de hidrógeno (más pronunciado a niveles de pH mas elevados), se debe a la formación de grupos cromóforos por reacción del oxígeno (procedente de la descomposición del H_2O_2) con la lignina (22, 39).

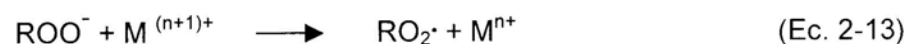
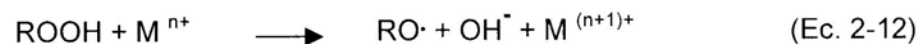
Estudios realizados por diversos investigadores han demostrado que los iones de metales de transición principalmente Mn, Cu y Fe, favorecen la descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua. Los posibles mecanismos en solución alcalina incluyen: la oxidación o reducción del oxígeno, y del peróxido de hidrógeno con la subsiguiente generación de radicales libres, como se observa en las ecuaciones 2-5 a 2-9 (40 - 43).

M = metal



El anión radical superóxido (ecuación 2-8) interviene en reacciones de oxidación y formación de nuevos grupos cromóforos, como se muestra en la figura 2.12. Un amplio estudio de la acción del $\text{O}_2^{\cdot-}$ (incluso como deslignificante), puede encontrarse en Gierer et al (39).

Los hidroperóxidos formados en las reacciones de oxidación de la lignina y carbohidratos son también susceptibles de descomponerse en especies radicales, según se observa en las ecuaciones 2-12 y 2-13, (38).



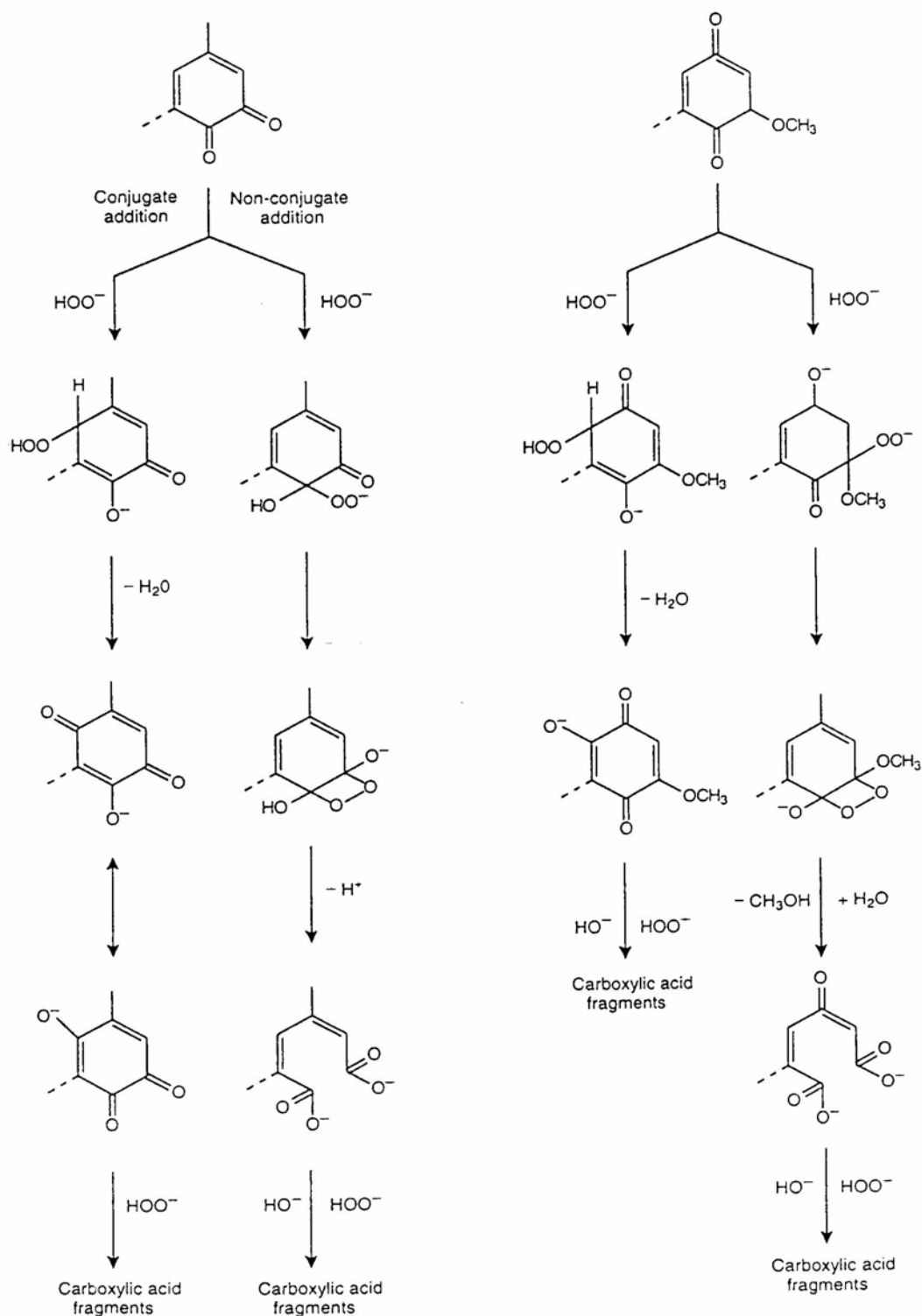


Figura 2.10: Eliminación de grupos cromóforos (estructuras quinoideas) por reacción con iones perhidroxilo (22).

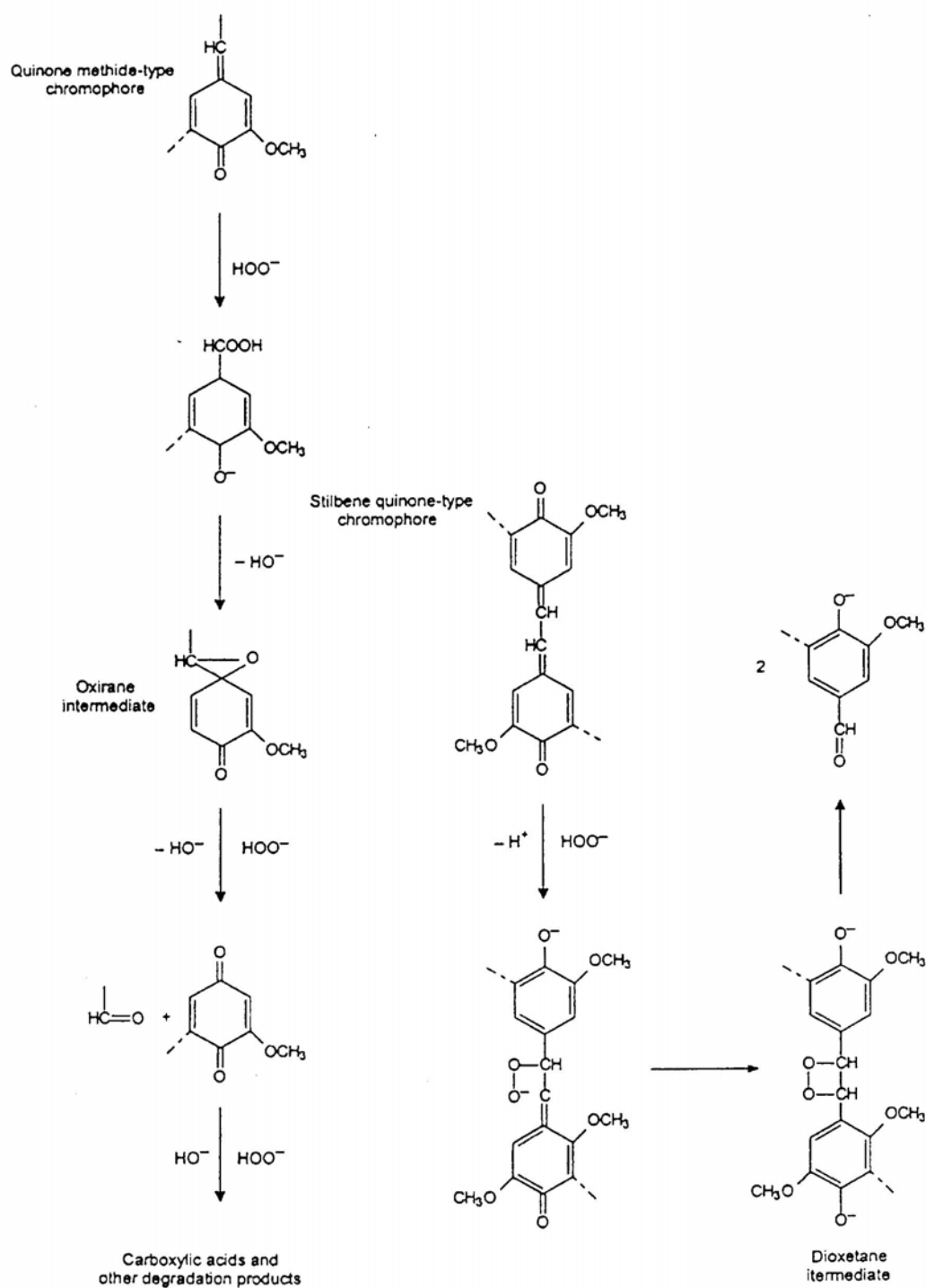


Figura 2.11: Eliminación de cromóforos por acción del anión perhidroxilo (22).

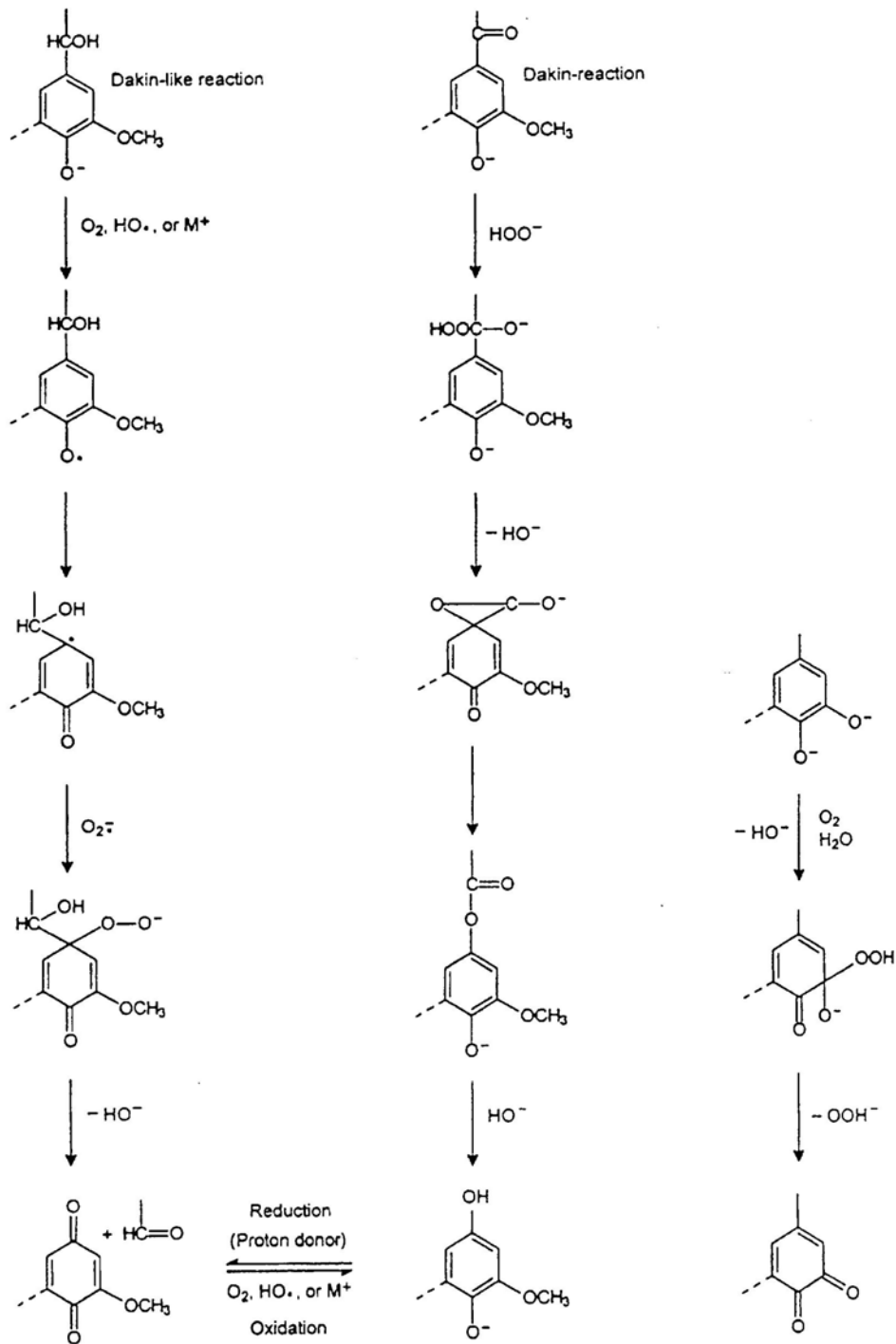


Figura 2.12: Formación de cromóforos por acción de diferentes radicales (22).

Estos radicales son oxidantes poderosos capaces de atacar a la mayor parte de los compuestos orgánicos, incluyendo los que contienen grupos hidroxilos y enlaces éter, y son los responsables de la oxidación y degradación de la celulosa y la lignina.

Es probable, que en las condiciones en que estos radicales son generados, el peróxido de hidrógeno se comporte como un eficiente agente de deslignificación. En este caso, no se necesita una fuerte estabilización del H_2O_2 , ya que las especies activas son los productos de descomposición del peróxido: oxígeno, radicales hidroxilo ($HO\cdot$) y perhidroxilo ($HOO\cdot$). La deslignificación se realiza sin la adición de silicato de sodio y sólo con el SO_4Mg , que impide la depolimerización de la celulosa (38).

2.5.2. Acción sobre los carbohidratos

Debido a las condiciones moderadas utilizadas en el blanqueo de pulpas mecánicas, las reacciones con los carbohidratos son insignificantes.

La depolimerización se debe en gran parte a la acción de las especies radicales sobre la glucosa de las cadenas celulósicas. El mecanismo de oxidación es por radicales libres y conduce, en una primera etapa, a la formación de grupos carbonilo, como se observa en la figura 2.13.

La oxidación es facilitada por el medio alcalino, que tiende a ionizar las funciones alcohol (figura 2.14).

Esta reacción se produce principalmente por acción de los radicales presentes, también con el H_2O_2 y en menor medida con el O_2 . El ataque oxidante se realiza preferentemente sobre las funciones alcohol de los carbonos en posición 2 ó 3. Los compuestos 1 y 3 de la figura 2.13 no son estables en medio alcalino, produciéndose el clivaje del enlace $-O-C-$ en posición β al carbonilo, ocasionando la depolimerización de la celulosa, como lo muestra la figura 2.15.

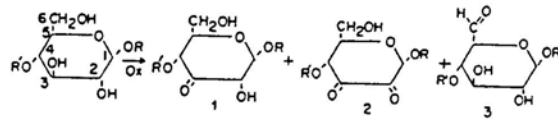


Figura 2.13: Formación de grupos carbonilo por oxidación (primera etapa de la depolimerización) (38)

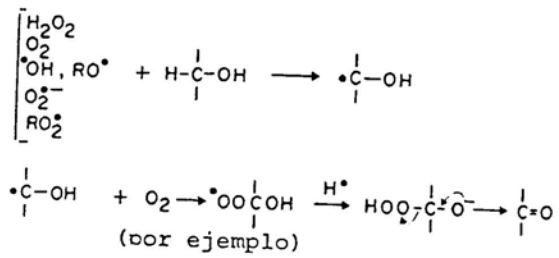


Figura 2.14: Formación de grupos carbonilos por acción de radicales libres en medio básico (38)

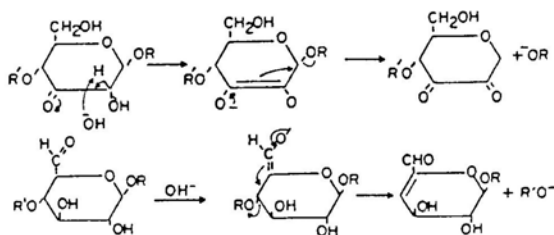


Figura 2.15: Depolimerización de la celulosa (38)

2.5.2.1 Protección de la celulosa

Los compuestos que se utilizan para proteger a la celulosa deben entonces responder a una u otra de las propiedades siguientes (38):

- Proteger a la macromolécula de celulosa contra la oxidación o la depolimerización alcalina.
 - Estabilizar los hidroperóxidos que se forman por ionización.
 - Desactivar a los iones de metales de transición responsables de la generación de radicales libres
 - Captar los radicales libres que se formen
-

CAPITULO 3

MANEJO DE IONES METÁLICOS

3.1. GENERALIDADES

Uno de los objetivos más importantes en la fabricación de pulpas celulósicas es obtener una elevada blancura en el producto final. Esto repercute, como es natural, en la calidad del papel que con ellas se fabrica, y del cual son la principal materia prima. Cuanto menos materias extrañas contenga la pulpa, mayor será su grado de blancura.

La eficiencia de blanqueo depende fundamentalmente de tres parámetros (29, 42 - 45):

- 1- Niveles de alcalinidad de la solución de peróxido en las formulaciones de blanqueo.
- 2- Eficiencia y concentración del estabilizador.
- 3- Eficiencia del pretratamiento de las pulpas.

El primer parámetro es crítico para cualquier tipo de estabilizador. El ion HOO^- , generado en soluciones alcalinas, es la especie activa de blanqueo. Estos iones no se forman si la alcalinidad es baja. Por otro lado, un exceso de alcalinidad aumentará la descomposición del peróxido y el amarillamiento de la pulpa. Como se explicó en el Capítulo 2, existe un

dosaje óptimo de NaOH específico para cada tipo de pulpa y para la concentración de peróxido aplicado.

Un incremento adicional de blancura (*brightness*) puede obtenerse optimizando la etapa de **pretratamiento**. El principal beneficio que se obtiene con un pretratamiento adecuado, es **Incremento de la eficiencia del blanqueo al peróxido**, el que puede obtenerse por:

- Mejora de la blancura con menor consumo de peróxido,
- Aumento del peróxido residual,
- Disminución del costo de blanqueo, ó
- Incremento de la ganancia de blancura.

3.2. CONTENIDO DE IONES METÁLICOS

La pulpa de madera obtenida, constituida de celulosa y lignina, contiene iones metálicos, algunos de los cuales están presentes originalmente en la madera. De estos los más perjudiciales son los de hierro, manganeso y cobre, también los alcalinotérreos, capaces de originar una serie de dificultades.

Los iones metálicos presentes en las pulpas celulósicas pueden originarse principalmente en:

- Los minerales que son absorbidos durante el crecimiento del árbol, donde algunos de ellos tienen un papel fisiológico vital.
 - Los metales que pueden ser absorbidos de las sierras, de la tierra que acompaña las toras de madera o por la erosión de
-

particular, Cu y Mn. Los valores encontrados por los autores, se presentan en la tabla 3.3 (53).

Tabla 3.3: Iones metálicos en pulpa TMP de *Pinus radiata* y *Eucalyptus regnans*.

Metales (ppm)	<i>Pinus Radiata</i>			<i>Eucalyptus Regnans</i>		
	Fe	Cu	Mn	Fe	Cu	Mn
Antes quelación	17,00	1,66	3,78	11,00	8,00	12,00
Después quelación	17,00	0,22	0,74	11,00	0,32	0,28

La industria papelera ha utilizado tradicionalmente dos métodos para la remoción de cationes metálicos de la pulpa. El primero es una etapa de quelación y remoción de los quelatos formados por espesado o lavado. El otro método es un lavado ácido a pH menor o igual a 2,5. Esto solubiliza los metales que se eliminan por lavado. Los iones férricos son muy difíciles de eliminar, y su remoción es objeto de estudios específicos de varios investigadores (58, 59, 60).

A fin de minimizar la influencia de los cationes metálicos, se utilizan ciertos compuestos que pueden formar complejos con ellos, tales como EDTA, DTPA, tripolifosfato, que actúan como secuestradores de metales.

Lidén y Öhman, investigando la forma de desactivar iones metálicos, proponen la inactivación de Fe y Mn utilizando sales de magnesio. Los autores introducen el concepto de solución sólida para referirse a la sustitución isomorfa de Fe y Mn por Mg en fase sólida, donde la parte aniónica puede ser silicato, hidróxido o carbonato (61).

3.5. NECESIDAD DE UN PRETRATAMIENTO

Al introducir una etapa de pretratamiento con quelantes (quelación) anterior al blanqueo, se logra controlar y/o remover los iones metálicos de la pulpa siendo éste, en consecuencia, un camino efectivo para maximizar la utilización de peróxido (21, 26, 47, 59).

Se realiza un pretratamiento de las pulpas con el secuestrante seleccionado, en condiciones fijadas de temperatura, concentración y tiempo de retención. La efectividad del pretratamiento depende de la eliminación de los cationes junto con el agua, por espesado de la pulpa. Los iones complejados son filtrados antes de entrar a la etapa de blanqueo, arrastrados por el agua de lavado y descargados con los líquidos efluentes. La pulpa entonces tiene bajo contenido de iones metálicos durante el blanqueo.

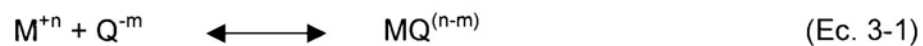
Tradicionalmente el DTPA es el producto más utilizado para el pretratamiento de las pulpas de alto rendimiento, debido a su estabilidad a la oxidación con H_2O_2 y a su habilidad para formar complejos con los cationes metálicos, con mayor estabilidad que los logrados con otros quelantes. El dosaje de DTPA se realiza en proporción a la concentración de metales en la pulpa y en el agua de proceso.

Como la remoción de metales de transición durante la quelación tradicional, presenta ciertas dificultades debido a la alta estabilidad de sus complejos con la lignina, Ni et al. sugieren agregar un agente reductor en la etapa de quelación, ya que el ión reducido formaría un complejo menos estable con la lignina lo que facilitaría su remoción por la adición de quelantes (53).

3.6. QUELACIÓN

A medida que el uso del peróxido comienza a incrementarse en el blanqueo de pulpas, la necesidad de controlar el contenido de iones metálicos adquiere mayor importancia. La remoción de los metales es frecuentemente difícil y es usualmente fácil desactivarlo con un agente quelante.

El secuestro (o quelación) consiste en utilizar un compuesto para formar un complejo con el ión metálico soluble al agua. La unión entre el agente complejante y el metal es tan fuerte que este último no se libera en ningún caso (Ec. 3-1).



Donde:

M: metal

Q: quelante

La constante de equilibrio se define (Ec. 3-2) como:

$$K_e = [MQ^{(n-m)}] / [(M^{+n})][(Q^{-m})] \quad (\text{Ec. 3-2})$$

Una forma de comparar la eficiencia de los agentes secuestrantes es teniendo en cuenta la constante de estabilidad, definida como el logaritmo de la constante de equilibrio (Ec. 3-3).

$$\text{Constante de Estabilidad} = \log K_e \quad (\text{Ec. 3-3})$$

La comparación de la magnitud de la constante de estabilidad indica la cantidad de iones metálicos no secuestrados. Cuanto mayor es el valor de la constante, menor es la cantidad de metal libre en el sistema o dicho de otra manera, mas fuerte es el enlace entre el metal y el quelante. La habilidad para quelar metales depende asimismo del pH del sistema (54, 62).

Allison, R.W., realizando el blanqueo al peróxido de pastas mecánicas de *Pinus radiata* comprobó que los quelantes son mas eficientes en un pretratamiento que agregado en el licor de blanqueo (63). Kuczynski et al. reportaron una ganancia máxima de 5 % ISO, en pulpas SGW de *Picea* con una quelación anterior al blanqueo (45).

En el caso particular de la pulpa utilizada en este estudio, el agregado de DTPA al licor no tuvo influencia sobre el blanqueo (64).

Si bien en algunas fábricas adicionan quelantes a su licor de blanqueo, (que se encuentra, en general, a pH de 10,5-11,5), esto no parece producir efectos significativos. En este caso, el quelante no es realmente efectivo, debido a que, por las condiciones del sistema, los metales están siendo oxidados al mismo tiempo. Por ejemplo, el ion Mn^{+2} es la única forma de manganeso que es quelable. Una vez que es oxidado a Mn^{+3} o Mn^{+4} , ya no es quelable y por lo tanto es perjudicial para el H_2O_2 (54). El Mn^{+3} es la especie catalíticamente activa en la descomposición del H_2O_2 (65).

Por lo antedicho, los agentes quelantes son más eficientes en el blanqueo con peróxido cuando son utilizados como un pretratamiento de pulpa, que cuando son agregados en la formulación del licor de blanqueo. Se introduce entonces en el proceso de blanqueo, una etapa de ***pretratamiento***.

3.7. QUELANTES

En la selección del quelante es sumamente importante la eficiencia y la economía. El agente quelante seleccionado debe ser apropiado para el proceso, a fin de obtener la máxima eficiencia a un mínimo costo.

Los factores principales a tener en cuenta son la constante de estabilidad, y las condiciones del sistema de blanqueo. Estas son:

- pH,
- contenido de iones metálicos en la pulpa,
- agente de blanqueo utilizado,
- temperatura de trabajo.

Los quelantes del tipo aminocarboxílicos son estables en medio ácido, soluciones alcalinas y elevadas temperaturas. Son suficientemente resistentes a la acción de agentes oxidantes y presentan baja toxicidad.

Entre los quelantes tradicionalmente utilizados en el blanqueo al peróxido de hidrógeno se pueden citar EDTA (ácido etilen di amino tetra acético) y DTPA (21, 26, 47).

El HEDTA, DTPMPA y éteres cíclicos son tres diferentes clases de agentes quelantes, recientemente introducidos en el mercado, que, dependiendo de sus funciones químicas, demuestran varios grados de eficiencia de quelación (45, 57).

Según la bibliografía consultada, los quelantes usados en la industria papelera no ocasionan problemas al medio ambiente (51, 54). En los niveles usuales de aplicación, no presentan toxicidad a la vida de microorganismos

acuáticos. El EDTA incluso se usa como conservante en muchos alimentos y como agente de limpieza de uso hogareño (54).

3.5.1. EDTA Y DTPA

Dos de los quelantes más utilizados en la industria de pulpa y papel, son el ácido etilen diamino tetraacético (EDTA) y el ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA). Este último (como sal pentasódica) es muy empleado por su estabilidad ante los agentes oxidantes de blanqueo y su habilidad para formar complejos con los metales, que presentan gran estabilidad (24, 25, 56, 63).

La figura 3.1 muestra la estructura química del DTPA.

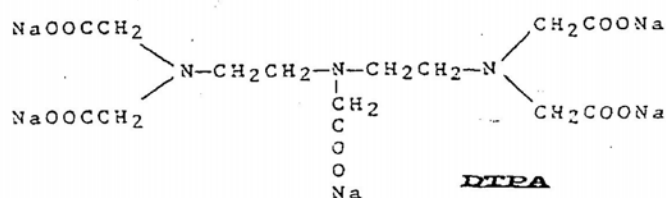


Figura 3.1: Estructura del DTPA

El EDTA (como sal tetrasódica) es otro quelante utilizado históricamente (12, 21, 57). Actualmente ha sido ampliamente reemplazado por el DTPA, pero algunas fábricas lo siguen utilizando.

Cuando estos quelantes (sales sódicas) se adicionan a la pulpa, el ión sodio es desplazado por el metal de transición presente en la pulpa.

La habilidad para quelar a los metales es muy dependiente del pH, se encuentran numerosos trabajos relacionados a la eliminación de iones, particularmente Fe, variando las condiciones de trabajo, en medio ácido y alcalino. En el caso del Fe, se obtienen mejores resultados cuando la quelación tiene lugar a pH bajo (4,5 - 5). En el caso del Mn se logra mejores resultados en medio alcalino (54, 55, 57).

En la figura 3.2 se presentan las constantes de estabilidad en función del pH, para los complejos de Mn^{+2} con los quelantes EDTA, HEDTA y DTPA y en la figura 3.3 la estabilidad de los complejos formados entre DTPA y distintos metales en función del pH. Cuanto mas alta es la constante de estabilidad, es mayor el enlace entre metal y quelante. De acuerdo con la figura 3.3, los iones de Cu, Fe, y Mn son los mas fácilmente quelados. El contenido de metales en pulpa es usualmente determinado por absorción atómica.

En la literatura consultada se encuentran distintos trabajos que estudian la efectividad de DTPA en el blanqueo al peróxido. Los investigadores reportan resultados similares. Si bien este quelante es poco efectivo en la eliminación de Fe, se logra una buena remoción del Mn, evitando así la descomposición del peróxido. Esto se pone de manifiesto por la mayor blancura obtenida y los altos residuales en el licor final de blanqueo, indicativo de un menor consumo de este reactivo (53, 56, 59).

Como se dijo en la Sección 3.2, la presencia de iones metálicos (fundamentalmente de Fe) afecta negativamente a la blancura de la pulpa, debido a la formación de complejos coloreados lignina-ión metálico. Esta caída de la blancura se puede minimizar realizando el pretratamiento con DTPA. También se reportan los beneficios de DTPA en evitar la reversión (49, 56).

En la figura 3.4 se presenta el efecto de distintos quelantes sobre la blancura de pulpa TMP de *Pinus radiata*.

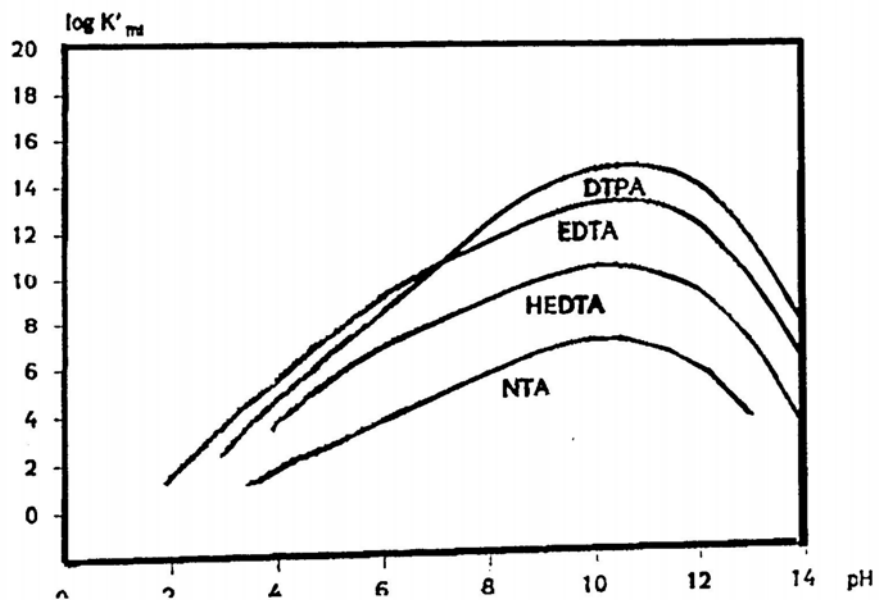


Figura 3.2: Constante de estabilidad para complejos de Mn^{+2} con distintos quelantes vs pH (65)

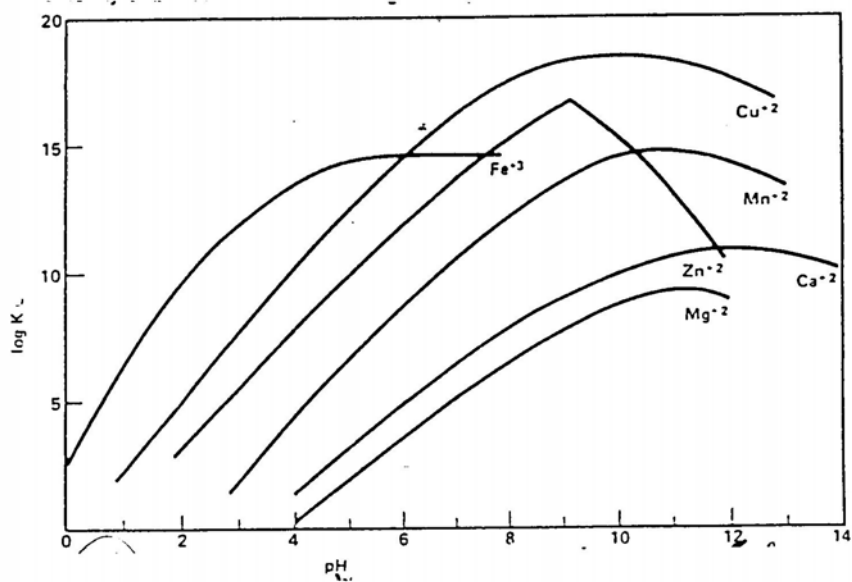


Figura 3.3: Constante de estabilidad para complejos de distintos metales con DTPA vs pH (56)

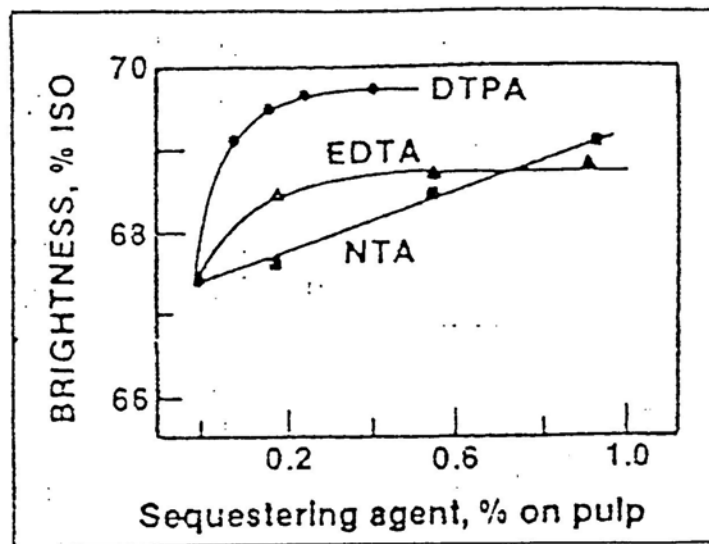


Figura 3.4: Blancura (Brightness) vs tipos de quelante (24)

3.5.2. HEDTA

Otro compuesto orgánico utilizado como secuestrante de metales, es el ácido N-hidroxi-etilendiamino triacético (HEDTA).

Según reportes de los fabricantes, debido a la presencia de grupos acético y etanol en su estructura, este compuesto quelará al hierro mas efectivamente en soluciones alcalinas que los otros agentes quelantes, que solo contienen grupos carboxilos en su estructura (EDTA, DTPA). Ensayos realizados a distintos valores de pH en la zona alcalina demuestran que tiene buena performance, siendo incluso eficiente a pH 12, pero a una dosis mayor (54, 57).

3.5.3. FOSFONATOS: DTPMPA

Los fosfonatos o ácidos fosfónicos son agentes multifuncionales para el control de los iones metálicos. Por definición contienen al menos un grupo funcional PO_3H_2 , ligado a un átomo de carbono. Esta estructura química le confiere al compuesto las siguientes propiedades:

- Fuerte carga aniónica.
- Estabilidad en sistemas acuosos a altas temperaturas, presiones y pH extremos.
- Gran poder secuestrante de iones metálicos dentro de sus complejas estructuras.
- Gran solubilidad en sistemas acuosos

La compatibilidad con otros quelantes posibilitaría asimismo el uso de mezclas de quelantes en el licor de blanqueo. En este trabajo se utilizó DTPMPA, ácido dietilen triamino penta metilén fosfónico. La figura 3.5 muestra su estructura química.

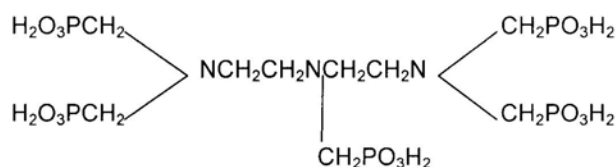


Figura 3.5: Estructura química del ácido dietilen triamino penta metilén fosfónico

formulaciones libres de silicato van mas allá del blanqueo y pueden percibirse en otras etapas del proceso de fabricación de papel, a saber:

- la eliminación de depósitos en las tuberías, fieltros, tamices, cilindros de secado y calandras de la máquina de papel,
- los ahorros relacionados al uso de una cantidad menor de auxiliares de retención,
- el aumento de suavidad en el papel, y de la imprimabilidad, y
- un secado más rápido.

Por este motivo, se han realizado grandes esfuerzos tendientes a sustituirlo total o parcialmente, por estabilizadores orgánicos (33, 34, 35).

Un problema específico debido a silicato es su incompatibilidad con los agentes catiónicos de retención, adicionados en el extremo húmedo de la máquina de papel. Cuando se utilizan silicatos, pueden producirse pérdidas de finos y material de relleno, con el consiguiente aumento de carga al sistema de tratamiento de efluentes. Por ejemplo, K. Kuczynski et al. estudiaron la influencia de los estabilizadores utilizados en el blanqueo sobre la retención de finos y reportan que la sustitución de silicato por DTPMPA incrementa la retención de finos (45, 68, 69).

CAPITULO 4

PROPUESTA DE TRABAJO

4.1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se encuadra dentro de una línea de investigación y desarrollo más amplia, llamada PASTAS DE ALTO RENDIMIENTO, existente en el Programa de Investigación de Celulosa y Papel (PROCYP) desde el año 1982. El objetivo general de esta línea es realizar investigación aplicada y desarrollo tecnológico en el campo de las pulpas de carácter mecánico y sus procesos de obtención y blanqueo.

4.2. JUSTIFICACIÓN

Los metales catalizan la descomposición del peróxido, en gas oxígeno y agua. Al mismo tiempo, se generan radicales libres intermediarios altamente oxidantes y no selectivos, tales como $\text{OH}\cdot$ y $\text{HOO}\cdot$, que pueden degradar la celulosa y causar reacciones de oscurecimiento. Además, esta descomposición resulta antieconómica, pues todo el peróxido que es convertido en oxígeno gaseoso es eliminado del proceso de blanqueo.

Para optimizar la aplicación del peróxido, es esencial que los iones de metales de transición sean controlados en las operaciones de blanqueo.

Esto se realiza mediante el uso de ácidos, silicato, agentes quelantes y sales de magnesio para controlar Fe, Mn y Cu. Con un buen manejo de los

metales, (ya sea eliminándolos o desactivándolos) pueden lograrse importantes mejoras en la eficiencia del H_2O_2 .

También los cambios en la tecnología del pulpado y el blanqueo han llevado a la necesidad de cuestionarse sobre qué productos usar, así como la forma y puntos de adición de estos compuestos, para el efectivo manejo de los iones metálicos.

Si bien el agente complejante más utilizado en la actualidad es el DTPA, es sabido que su principal acción se concentra sobre los iones de manganeso, quedando los iones de hierro retenidos en la pulpa.

En el caso de algunas fábricas (como por ejemplo la fábrica Zárate de Celulosa Argentina S.A.), la concentración de manganeso en las aguas de proceso es poco importante con respecto a la concentración de hierro. Sumado a esto, las condiciones generales de pH, tiempos de retención en piletas etc., no son las más adecuadas para el pretratamiento con DTPA y por lo tanto, dicho pretratamiento no presenta máxima eficiencia.

De aquí la importancia de verificar si dentro de la variedad de quelantes ofrecidos actualmente por diferentes proveedores, existe alguno que funcione mejor que los tradicionales EDTA Y DTPA, en este caso. Se examinarán algunos productos aminocarboxílicos, hidroxí-aminocarboxílicos y organofosfonados.

La literatura muestra investigaciones llevadas a cabo sobre pulpas procedentes de materias primas poco frecuentes en nuestro país, de composición y características generales diferentes. Además, cada producto funciona en forma diferente de acuerdo con las condiciones del proceso y las características de la pulpa, por lo cual se hace necesario optimizar las condiciones de uso de cada uno de ellos, antes de pronunciar un dictamen final sobre la eficiencia de los mismos. La eficiencia de pretratamiento puede ser evaluada fundamentalmente de dos formas: midiendo la disminución del contenido en iones metálicos después del lavado/espesado, o midiendo las

blancuras obtenidas después de cada ensayo de blanqueo con las pulpas pretratadas.

Es interesante asimismo, teniendo en cuenta los problemas mencionados en el capítulo 3, encontrar algún agente quelante que pueda sustituir al silicato utilizado como estabilizador en el licor de blanqueo o al menos disminuir su dosificación.

El estudio de la bibliografía, muestra una tendencia hacia la utilización de fosfonatos, no solo como secuestrantes, sino por su buen desempeño estabilizante en sistemas libres de silicatos. El DTPMPA parece presentar propiedades de estabilización comparables al silicato, siendo efectivo con mucho menor dosaje. La comprobación de su potencial estabilizante con el tipo de pulpas en estudio es entonces de gran interés en la industria de la pulpa y papel.

Se pretende entonces en este trabajo, estudiar el efecto de varios agentes quelantes, teniendo en cuenta su acción secuestrante y su incidencia en la respuesta al blanqueo de pastas químico-mecánicas industriales a la soda fría, así como estudiar la capacidad quelante y estabilizante de los fosfonatos. Asimismo, se intenta reemplazar el silicato de sodio, debido a los problemas que éste ocasiona en la fabricación de papel.

4.3. OBJETIVOS

4.3.1. Objetivos Generales

- Evaluar la respuesta al blanqueo de una pulpa celulósica industrial de alto rendimiento, luego de aplicar diferentes pretratamientos con productos quelantes de iones metálicos existentes en el mercado.

- Verificar la posibilidad de reemplazar total o parcialmente el silicato de sodio en los licores de blanqueo, por compuestos fosfonados.

4.3.2. Objetivos Particulares

Primera Etapa:

- Verificar cuál de los productos quelantes comerciales ensayados (A: DTPA, B: DTPMPA; C: HEDTA, D: TUXON) es más eficiente en la eliminación de iones metálicos durante el pretratamiento de pulpas químomecánicas a la soda.

Segunda Etapa:

- Evaluar el efecto de los quelantes seleccionados en la etapa anterior, sobre los resultados del blanqueo con peróxido de hidrógeno.

Tercera Etapa

- Verificar la influencia de la incorporación de un tratamiento ácido previo a la quelación y el blanqueo.

Cuarta Etapa

- Verificar si el reemplazo de silicato por quelantes fosfonados en el licor de blanqueo produce pulpas con el mismo grado de blancura y con similares consumos de peróxido.
-

4.4. PLAN DE ACTIVIDADES

- 1- Estudio bibliográfico, selección de variables y diseño del pretratamiento con quelantes. Gestiones para la obtención de quelantes y pulpa.
- 2- Realización de la etapa de quelación.
- 3- Determinación del contenido de iones metálicos en pulpas.
- 4- Ensayos de blanqueo de las pulpas pretratadas con los quelantes seleccionados.
- 5- Medición de propiedades ópticas (blancura y parámetros de color).
- 6- Valoración de químicos residuales (Consumo de H_2O_2 , álcali residual).
- 7- Aplicación del tratamiento ácido y posterior quelación.
- 8- Evaluación del contenido de iones metálicos en pulpas queladas y con tratamiento ácido.
- 9- Ensayos de blanqueo de las pulpas queladas y con tratamiento ácido.
- 10- Medición de propiedades ópticas (blancura y parámetros de color).
- 11- Valoración de químicos residuales (Consumo de H_2O_2 , álcalis residual).
- 12- Ejecución de los ensayos de blanqueo reemplazando silicatos por fosfonatos.

- 13- Determinación de las propiedades ópticas (blancura y parámetros de color) de las pulpas blanqueadas.
 - 14- Valoración de los licores residuales.
 - 15- Medición de las propiedades ópticas de las pulpas blanqueadas (tratamientos 9 y 12) y almacenadas durante 6 meses en la oscuridad.
 - 16- Medición de las propiedades ópticas de las pulpas blanqueadas (tratamientos 9 y 12), almacenadas durante 6 meses en la oscuridad y colocadas en estufa 1h a 105°C.
-
- 17- Evaluación de resultados.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATERIA PRIMA

En el trabajo se utilizó como materia prima, pulpa quimimecánica a la soda fría de latifoliadas a partir de chips, (25 % de salicáceas y 75 % de eucaliptos), obtenida en la fábrica Zárate de Celulosa Argentina S.A.

Las condiciones de fabricación de la pulpa inicial, figuran en un trabajo anterior (64)

5.2. QUELANTES EN ESTUDIO

A continuación se presentan los quelantes estudiados (estructura química y nombre comercial).

- DTPA (VERSENEX 80)
 - DTPMPA (DEQUEST 2060)
 - HEDTA (HAMP-OL 120)
 - COMPUESTO MEZCLA DE ÁCIDOS HIDROXICARBÓNICOS Y FOSFONATOS (TUXON P 12)
 - ÁCIDO GLICÓLICO
-

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.3.1. Preparación de la pasta: desintegración

Se determinó el contenido de humedad de la pulpa y se la dividió en alícuotas conteniendo a 50 g de pasta seca. Con el objetivo de conseguir una buena penetración y facilitar así la acción homogénea de los reactivos, la pulpa se desintegró en un desintegrador de laboratorio usando agua destilada como se describe en la norma TAPPI 205. A continuación se realizó el ajuste de consistencia para la etapa de *quelación*.

5.3.2. Pretratamiento con distintos quelantes (primera etapa)

Después de la desintegración se realizó la etapa de quelación. Para esto, se adicionó a la pulpa la cantidad requerida de secuestrante en cada caso, el agua necesaria para lograr la consistencia de trabajo y finalmente se agitó la suspensión obtenida.

Se realizaron ensayos con cuatro quelantes (DTPA; DTPMPA; HEDTA; TUXON) manteniendo constantes la temperatura (60 °C), el tiempo (20 min), la consistencia (3 % bps). y variando las condiciones de pH y dosificación de reactivos en los siguientes niveles:

- pH: 4 - 7 - 10
- Dosificación quelante (% bps): 0,2 - 0,35 - 0,5

Se adoptó un Diseño factorial: 2^2 . Para evaluar el error experimental se realizaron 2 repeticiones del punto central, totalizando 6 experiencias por quelante, como se muestra en la tabla 5.1.

Posteriormente se realizaron ensayos con ácido glicólico a los niveles de concentración mencionados y a pH 3, según se presenta en la tabla 5.2.

En total se realizaron 27 experiencias. Los códigos de los ensayos con quelantes se observan en la tabla 5.3.

Tabla 5.1: Condiciones de ensayos con quelantes

Ensayos	Aplicación reactivo (% bps)	pH
1	0,20	4
2	0,20	10
3	0,50	4
4	0,50	10
5	0,35	7
6	0,35	7

Tabla 5.2: Ensayos con Acido Glicólico (pH: 3)

Ensayos	Aplicación reactivo (% bps)
7	0,20
8	0,35
9	0,50

Tabla 5.3: Código de los ensayos con quelantes

00	Pulpa sin tratamiento
A	DTPA
B	DTPMPA
C	HEDTA
D	TUXON
E	Ácido Glicólico

Al finalizar el tiempo de retención se espesó la pulpa mediante filtrado a través de un embudo buchner.

Después del pretratamiento con quelantes, cada una de las 27 muestras fue enviada a los laboratorios de la firma DOW Chemicals (U.S.A.) para la determinación del contenido de Mn y Fe en pulpa.

5.3.3. Comparación del efecto de los quelantes seleccionados sobre los resultados del blanqueo (segunda etapa)

5.3.3.1. Pretratamiento

Para evaluar el comportamiento en el blanqueo se seleccionaron los quelantes DTPA y DTPMPA. Ambos funcionaron mejor en la eliminación de iones metálicos en condiciones alcalinas y según la bibliografía son los quelantes más usuales en el blanqueo al peróxido alcalino. Cabe consignar, además, que las pulpas de trabajo provienen de un proceso alcalino.

Ensayo 1: Pretratamiento con DTPA

Ensayo 2: Pretratamiento con DTPMPA

Las condiciones del **pretratamiento** fueron: 3 % bps de consistencia, tiempo de 20 minutos, temperatura de 60 °C, concentración de quelante de 0,5 % bps. La metodología se describe en el punto 5.3.2.

5.3.3.2. Blanqueo al peróxido

Terminado el pretratamiento se espesaron las suspensiones de pulpas hasta un contenido en materia seca próxima al 20 – 25 % mediante filtrado a través de un embudo buchner. Se calcularon los contenidos de agua de las tortas fibrosas para poder posteriormente ajustar la consistencia.

Se realizó el blanqueo de cada una de las 2 pulpas (pretratadas con DTPA y DTPMPA), según las condiciones que figuran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Condiciones de blanqueo

Consistencia	11 % bps
Temperatura	75° C
Tiempo	2 h
H ₂ O ₂	6 % bps
NaOH	1,6 % bps
Silicato	5 % bps
pH	10,5 - 11

El resumen de los pasos seguidos en todos los ensayos de blanqueo de pulpas realizados se presenta en la figura 5.1.

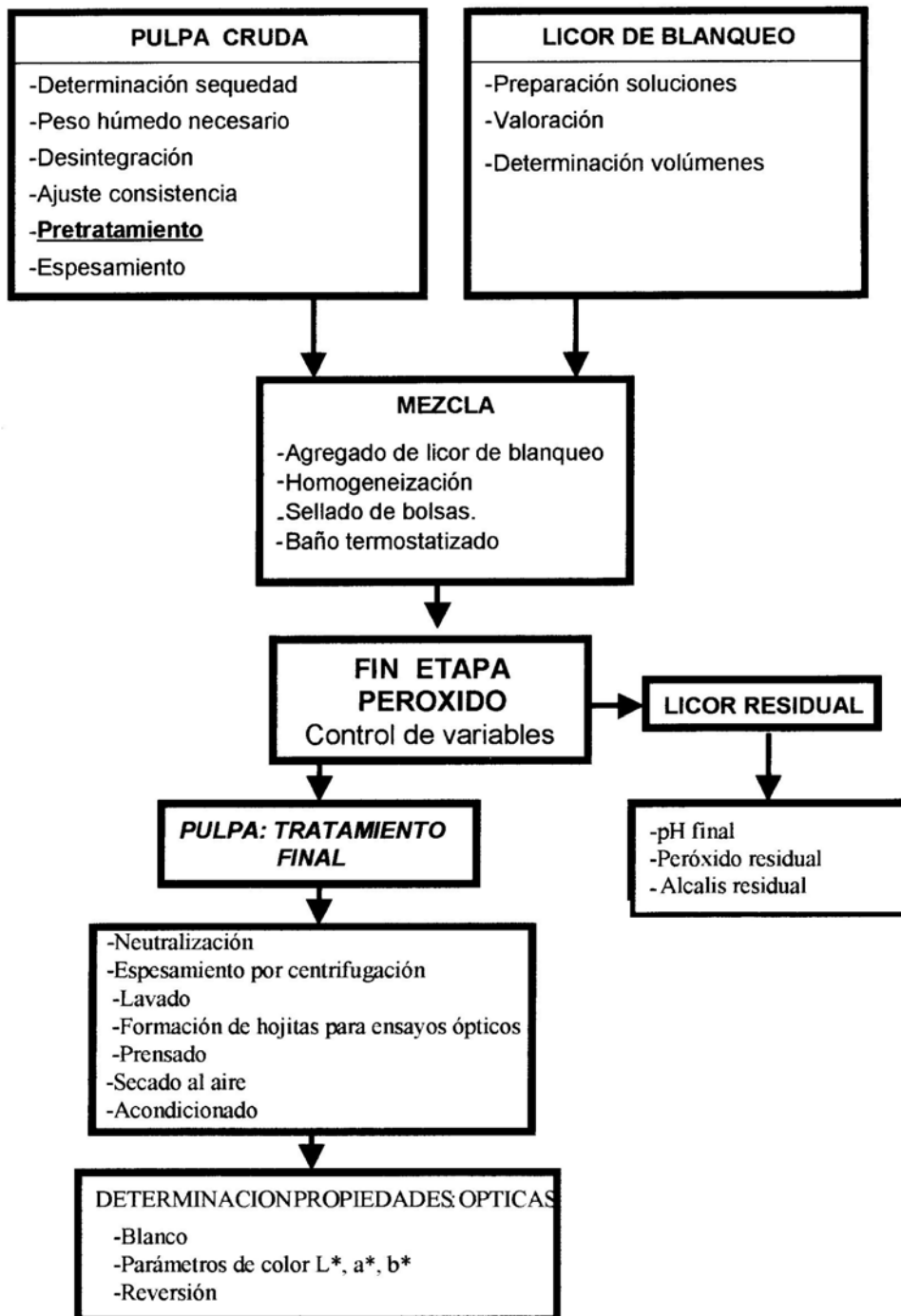


Figura 5.1: Esquema experimental general de blanqueo

El licor de blanqueo consistió en: peróxido de hidrógeno, hidróxido de sodio y silicato de sodio. Las pulpas tratadas se colocaron en bolsas de polietileno. Seguidamente se agregó el licor de blanqueo ajustando la consistencia de trabajo mediante el agregado de agua destilada. La mezcla entre la pulpa y el licor se logró eficientemente mediante una batidora de mano. Luego de una adecuada homogeneización se sellaron las bolsas y se colocaron en baño termostático a la temperatura de 75 °C y durante 2 horas.

Las pulpas se remezclaron manualmente a intervalos de 30 minutos, a fin de lograr una buena interacción licor-pasta. Al finalizar el tiempo de blanqueo, se extrajeron muestras de licor para realizar las determinaciones de pH final, álcali y peróxido residual.

A continuación las pulpas se diluyeron al 1 % de consistencia y se ajustó el pH en 5.5 con metabisulfito de sodio.

Durante los distintos pretratamientos, en la preparación de las soluciones de blanqueo y la fabricación de las hojas para los ensayos ópticos, se utilizó únicamente agua desmineralizada.

Después del lavado, se confeccionaron las hojitas para ensayos ópticos (normas TAPPI 218) y se midieron: blancuras como % ISO, parámetros de color (L^* , a^* , b^*) con aparato Technidyne.

5.3.4. Influencia del tratamiento ácido (tercera etapa)

Para la preparación de la pulpa se siguió la metodología expuesta en el punto 5.3.1., pesándose una cantidad equivalente a 120 gramos secos. A continuación se realizó un pretratamiento con ácido sulfúrico, adicionando la cantidad necesaria de este reactivo para llevar la suspensión acuosa a pH 3.

Se trabajó con la misma consistencia y tiempo que con los quelantes de la primera etapa (ítem 5.3.2).

Al terminar el tratamiento ácido (tratamiento 0) la pasta total (previo espesado), se dividió en tres porciones para realizar lo que se explica a continuación y se encuentra esquematizado en la figura 5.2 (donde **M**: determinación de Mn y Fe, y **B**: blanqueo).

1° porción: determinación del contenido de iones metálicos

Después del tratamiento ácido, la muestra fue enviada a los laboratorios de la firma DOW Chemicals (USA) para la determinación del contenido de Mn y Fe en pulpa.

2° porción: blanqueo

Se realizó el blanqueo de la pulpa con tratamiento ácido, según las condiciones que figuran en la tabla 5.4.

3° porción: pretratamiento con quelantes

En el **pretratamiento** se compararon dos quelantes a tres niveles de concentración, manteniendo constantes la temperatura (60 °C), el tiempo (20 min) y la consistencia (3 % bps).

Los quelantes en estudio fueron DTPA y DTPMPA.

En total se realizaron 6 ensayos. Los códigos de quelantes y niveles de concentraciones se presentan en la tabla 5.5.

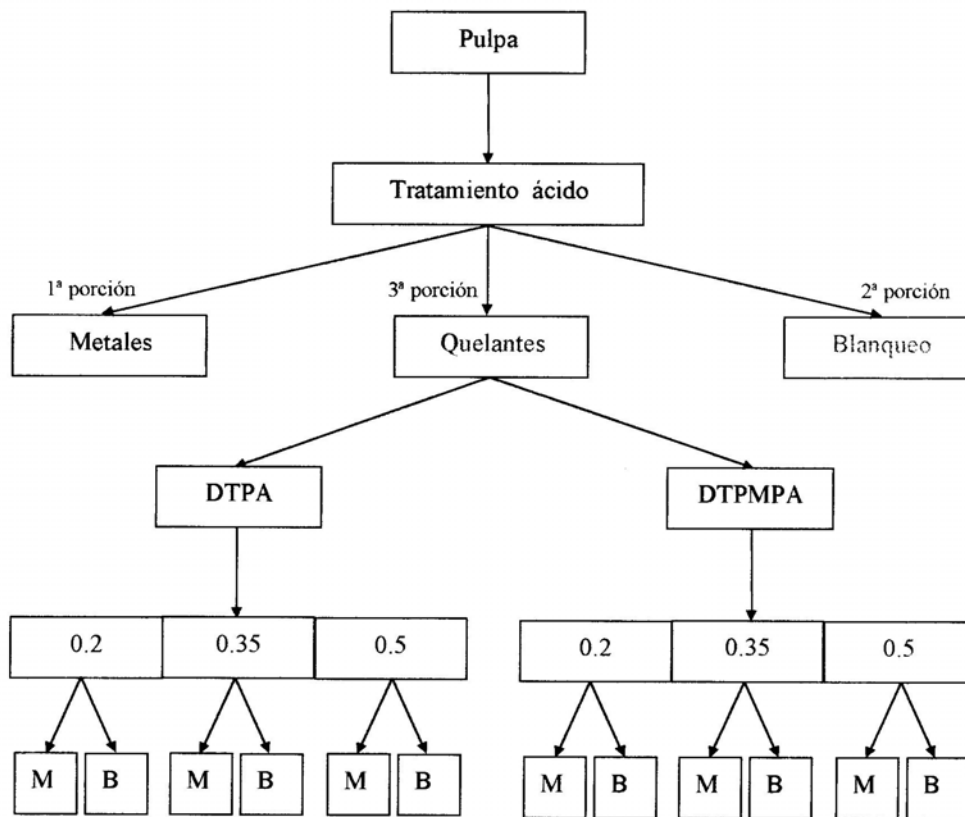


Figura 5.2: Tratamiento ácido y quelantes

Tabla 5.5: Pretratamiento - Códigos de ensayos

Ensayos	Tratamiento ácido	Quelante	Aplicación quelante (% bps)
0	Sí	-----	-----
0A1	Sí	DTPA	0,20
0A2	Sí	DTPA	0,35
0A3	Sí	DTPA	0,50
0B1	Sí	DTPMPA	0,20
0B2	Sí	DTPMPA	0,35
0B3	Sí	DTPMPA	0,50

Al completar el tiempo de reacción, se extrajeron muestras para determinación de iones metálicos y el resto de la pulpa pasó a la etapa de blanqueo.

Se realizó el blanqueo de cada una de las 6 pulpas con tratamiento ácido y quelación, siguiendo la metodología descrita en el ítem 5.3.3.2., y según las condiciones de la tabla 5.4.

5.3.5. Sustitución de Silicato (cuarta etapa)

A continuación se realizaron ensayos de blanqueo tratando de sustituir total o parcialmente al silicato de sodio con fosfonatos en el licor de blanqueo. Se realizó el *pretratamiento* con DTPMPA en las condiciones indicadas en el ítem 5.3.3.1.

Se realizaron 4 experiencias de blanqueo siguiendo la metodología explicada en el punto 5.3.3.2., y con las condiciones de la tabla 5.4. Se mantuvieron constantes dosaje de peróxido, alcalinidad, consistencia, temperatura y tiempo, pero se varió la cantidad agregada de silicato y DTPMPA en el licor según se muestra en la tabla 5.6.

Los resultados de blancura, reversión, parámetros de color y químicos residuales de las distintas secuencias se analizaron estadísticamente mediante un software específico.

Tabla 5.6: Reemplazo de Silicato

Codigo	Silicato (%bps)	DTPMPA (% bps)
1	5	0
2	3	0,2
3	1	0,4
4	0	0,6

5.3.4. Ensayos de estabilidad de la blancura

Las hojitas de pulpa blanqueada según los tratamientos indicados en las secciones 5.3.4. y 5.3.5., se almacenaron durante 6 meses en la oscuridad (70) con el fin de realizar ensayos de estabilidad de la blancura. Al cabo de ese tiempo, se efectuaron mediciones de blancura y de parámetros de color sobre las probetas.

A continuación las hojas en estudio fueron colocadas durante 1 hora en estufa a 105 °C (71) y se realizaron nuevamente mediciones de propiedades ópticas, para determinar el deterioro de estas propiedades con el envejecimiento artificial por temperatura.

CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. RESULTADOS DEL PRETRATAMIENTO CON QUELANTES

Los resultados obtenidos de contenido de Mn y Fe en la pulpa, después de realizar la etapa de quelación se presentan en la tabla 6.1 (códigos: ver tablas 5.1, 5.2 y 5.3).

Tabla 6.1: Contenido de Mn y Fe en Pulpa

Muestras	Mn (ppm)	Fe (ppm)
00	14,9	283
1A	12,7	234
1B	9,6	230
1C	5,6	233
1D	14,4	261
2A	2,8	257
2B	2,8	266
2C	3,0	277
2D	3,5	268
3A	5,0	227
3B	10,4	238
3C	2,3	227
3D	11,0	249
4A	1,8	267
4B	1,6	262
4C	2,4	292
4D	1,5	262
5A	1,4	270
5B	1,9	261
5C	1,5	267
5D	10,1	268
6A	1,5	261
6B	1,8	248
6C	0,9	223
6D	10,5	228
7E	3,2	230
8E	3,3	229
9E	1,9	205

En las figuras 6.1 a 6.6, se grafica el contenido de iones metálicos (ppm) remanente en la pulpa después del pretratamiento, en función de los quelantes en estudio. Las condiciones de pH y tasa de aplicación de quelantes (expresadas como % bps) están indicadas en cada figura.

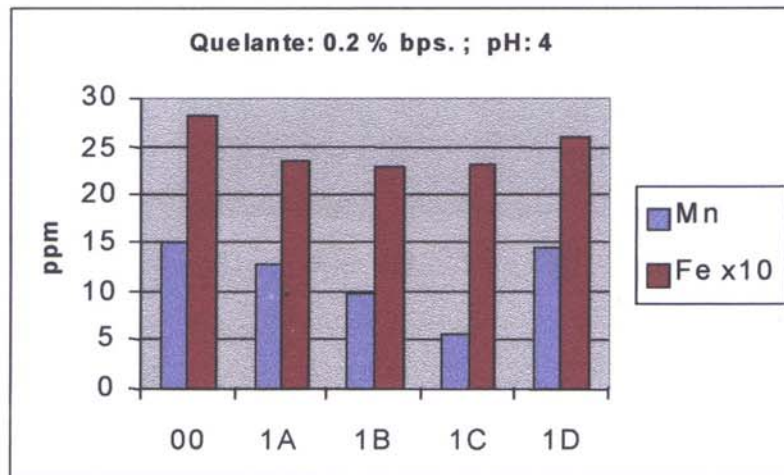


Figura 6.1: Contenido de Mn y Fe vs quelantes (dosificación: 0,2 % - pH: 4)

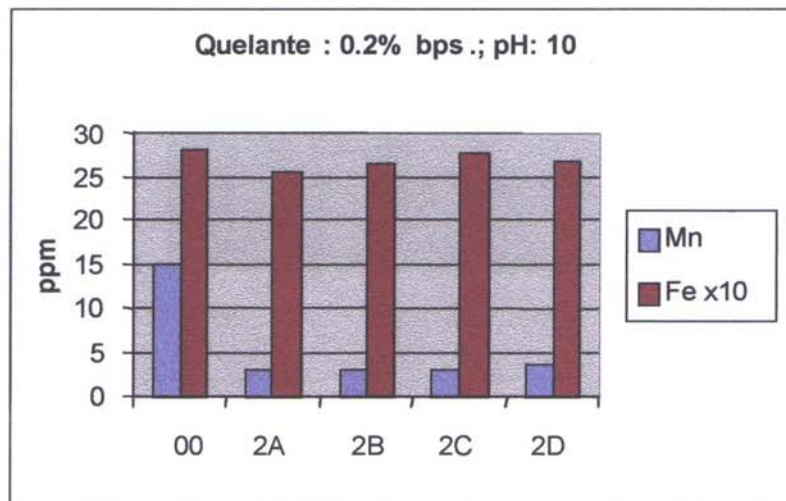


Figura 6.2: Contenido de Mn y Fe vs quelantes (dosificación: 0,2 %- pH: 10)

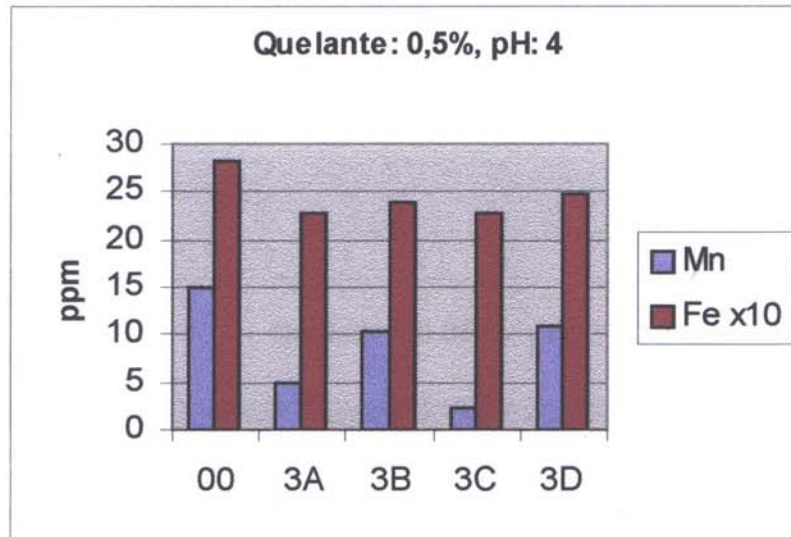


Figura 6.3: Contenido de Mn y Fe vs quelantes (dosificación: 0,5 % - pH: 4).

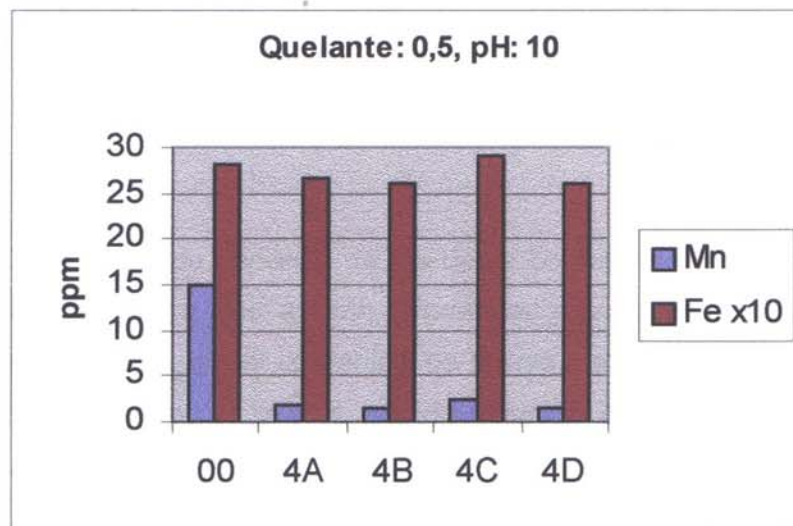


Figura 6.4: Contenido de Mn y Fe vs quelantes (dosificación: 0,5 % - pH: 10).

Donde, 00: Pulpa sin tratamiento; A: DTPA; B: DTPMPA; C: HEDTA; D: TUXON; E: Ácido Glicólico.

La figura 6.5 muestra los resultados de las repeticiones del punto central, realizadas para verificar el error experimental.

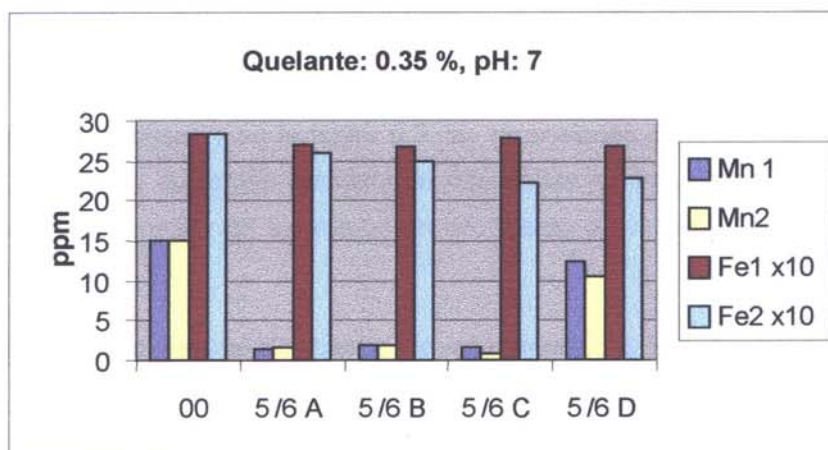


Figura 6.5: Contenido de Mn y Fe vs quelantes (dosificación: 0,35 % - pH: 7)

Del análisis de varianza de los datos correspondientes a las figuras 6.1 a 6.4, se infiere que existen diferencias significativas, a un nivel de confianza del 95 %, en el contenido de **hierro** con respecto al pH, siendo menores los valores a pH= 4. La disminución media es del 16 % con respecto al valor original. Analizando las respuestas a pH= 4, aparece una diferencia significativa entre quelantes, siendo el D el menos eficiente en la remoción del hierro. Todos los niveles de adición estudiados no presentan diferencias en la remoción de estos cationes. A pH neutro y alcalino, todas las respuestas se igualan en un nivel similar al de control (sin tratamiento) y todos los factores pierden significación.

Con respecto a la remoción de **manganeso**, se encuentran diferencias significativas (nivel de confianza del 95 %) con el pH, lográndose una eliminación de aproximadamente 80 % del valor original en condiciones neutras y alcalinas. En este caso no existen diferencias entre quelantes, pero sí entre concentraciones, siendo mayor la eliminación a concentraciones de 0,5 %. A pH= 4 el descenso global del contenido de Mn es de 40 %. También a pH= 4 existen diferencias significativas entre quelantes, siendo nuevamente el quelante D, el que presenta menor remoción.

Como se observa en la figura 6.5, las repeticiones del punto central para los distintos quelantes presentaron diferencias mínimas en hierro, y solo en una determinación exhibieron un coeficiente de variación del 35 % en manganeso.

Los porcentajes de eliminación de iones metálicos logrados en este trabajo, (a los niveles mencionados de las variables en estudio), son similares a los obtenidos por otros investigadores. Por ejemplo, Prasakis et al. (57) trabajando con pulpas TMP y con los quelantes DTPA, DTPMPA y HEDTA, reportan una remoción media de 14 a 15 % de Fe en medio ácido, y una mejor remoción de Mn con DTPMPA en medio alcalino. Por este motivo, recomiendan usar este quelante en el blanqueo al peróxido alcalino, ya sea en el pretratamiento y/o en licor de blanqueo (pH 10-11).

Mahagaonkar y Abbot comparando pulpas TMP de *Eucalyptus* y *Pinus radiata*, reportan una remoción de Mn del 80 % con DTPMPA, y ninguna eliminación de Fe en las condiciones del trabajo (53).

Al terminar las experiencias con los quelantes A, B, C y D, se realizaron ensayos de pretratamiento con ácido glicólico (E), con una tasa de aplicación de quelantes de 0,2; 0,35 y 0,5 % bps (códigos 7, 8, 9 respectivamente) y a pH 3. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.6.

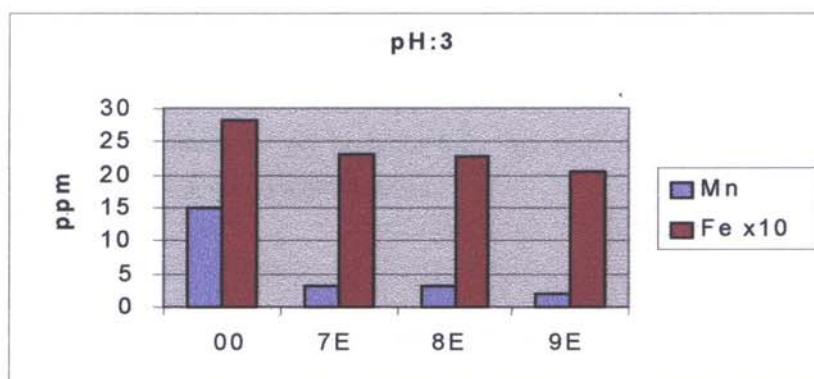


Figura 6.6: Contenido de Mn y Fe vs dosificación de ácido glicólico (pH: 3).

En el rango ensayado, se observa que existen diferencias significativas entre las diferentes tasas de aplicación de ácido glicólico sobre el contenido de Fe y Mn. En el primer caso, para una aplicación del 0,5 %, se verifica un descenso del 27 % con respecto al original, mientras que en el segundo, la disminución fue del 87 %.

Sin embargo, conociendo la influencia del pH sobre la remoción del hierro, la gran reducción que presenta con ácido glicólico podría deberse únicamente al tratamiento ácido, lo cual debe ser verificado.

Si bien las diferencias entre los quelantes A (DTPA), B (DTPMPA), y C (HEDTA) no son significativas, en los posteriores ensayos de blanqueo se trabajó con DTPA y DTPMPA por ser los de uso más corriente, y presentar buen desempeño en condiciones alcalinas.

6.2. EFECTO DEL PRETRATAMIENTO EN EL BLANQUEO AL PERÓXIDO

Como se explicó anteriormente, se decidió proseguir el estudio evaluando el efecto de los quelantes seleccionados en la etapa anterior,

sobre los resultados del blanqueo con peróxido de hidrógeno. Con este objetivo, los ensayos se realizaron por duplicado según las condiciones de la tabla 5.4, variando los quelantes en el pretratamiento. Los resultados medios del blanqueo se presentan en la tabla 6.2. Las réplicas no presentaron diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 6.2: Resultados del blanqueo variando los quelantes en el pretratamiento

Pulpa cruda (blancura 33 % ISO)	Quelante	
	DTPA	DTPMPA
Blancura (% ISO)	69,4	70,9
b*	14,1	13,4
Alcali Residual (% bps)	33,8	42,5
H ₂ O ₂ consumido (% bps)	43,3	48

Como se desprende de la tabla 6.2, al quelar la pulpa con DTPMPA se incrementó en un punto y medio la blancura con respecto a la lograda con DTPA, pero con un aumento de aproximadamente 5 % en el consumo de H₂O₂. Por esto, antes de pensar en aplicar uno u otro producto, es imprescindible la realización de un balance económico.

Si bien las diferencias entre los valores de la blancura y del parámetro de color **b** (indicativo del tono amarillento de la pulpa) obtenidas en los dos ensayos no son estadísticamente significativas, a nivel industrial la ganancia de 1 punto de blancura puede ser de gran importancia.

6.3. TRATAMIENTO ÁCIDO PREVIO A LA APLICACIÓN DE QUELANTES

6.3.1. Determinación de iones metálicos después de un tratamiento ácido

En la figura 6.7 se grafican los resultados obtenidos después de tratar las pulpas con ácido sulfúrico (tratamiento ácido), y se los compara con los obtenidos con ácido glicólico (E) a distintas dosificaciones: 0,2 %; 0,35 % y 0,5 % bps, (códigos 7, 8, 9 respectivamente).

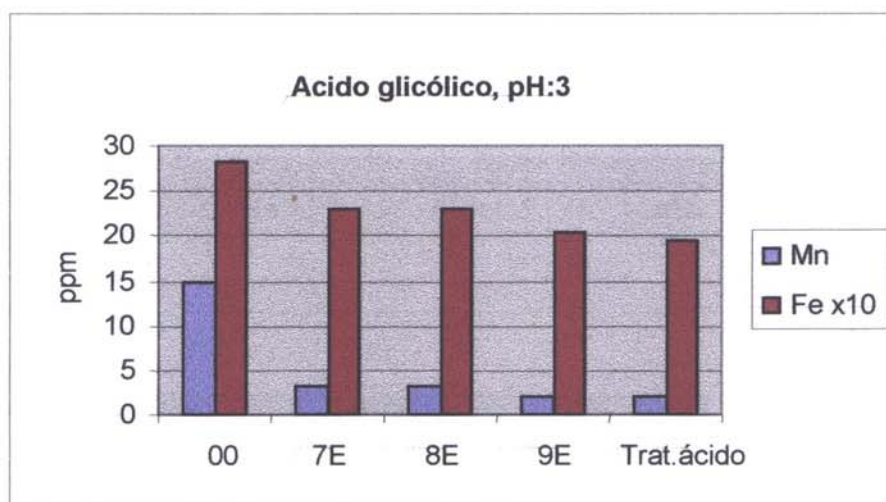


Figura 6.7: Efectos de los tratamientos con ácido glicólico y ácido sulfúrico en el contenido de Mn y Fe (pH: 3)

Puede observarse en la figura, que tal como se había supuesto, se verifica que el descenso de Fe y Mn se debe al tratamiento ácido, y no a la aplicación de ácido glicólico.

6.3.2. Tratamiento ácido y quelación

Los resultados correspondientes a la eliminación de Mn y Fe, obtenidos en los ensayos con pretratamiento ácido previo a la aplicación de quelantes en medio alcalino, se presentan en la tabla 6.3 y en las figuras 6.8 y 6.9 respectivamente.

Tabla 6.3: Metales remanentes en pulpas después del tratamiento ácido y quelación

Tasa Quelante (%bps)	Mn DTPA (ppm)	Mn Ac./DTPA (ppm)	Mn DTPMPA (ppm)	Mn Ac./DTPMPA (ppm)	Fe x 10 DTPA (ppm)	Fe x 10 Ac./DTPA (ppm)	Fe x 10 DTPMPA (ppm)	Fe x 10 Ac./DTPMPA (ppm)
0,2	2,8	1,4	2,8	1,1	25,7	17,1	26,6	15,2
0,35	-	1,1	-	1,1	-	16,2	-	14,7
0,5	1,8	1,1	1,6	1	26,7	16	26,2	14,1

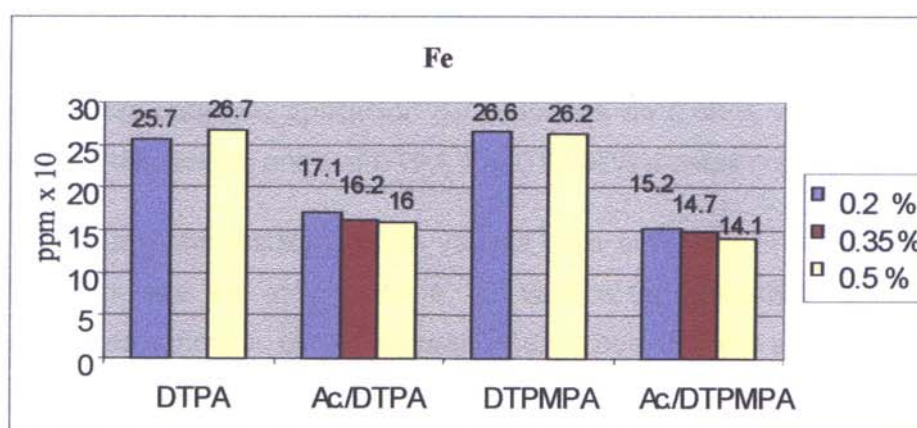


Figura 6.8: Comparación del contenido de Mn en pulpas (ppm) con quelación y tratamiento ácido + quelación a distintas dosificaciones.

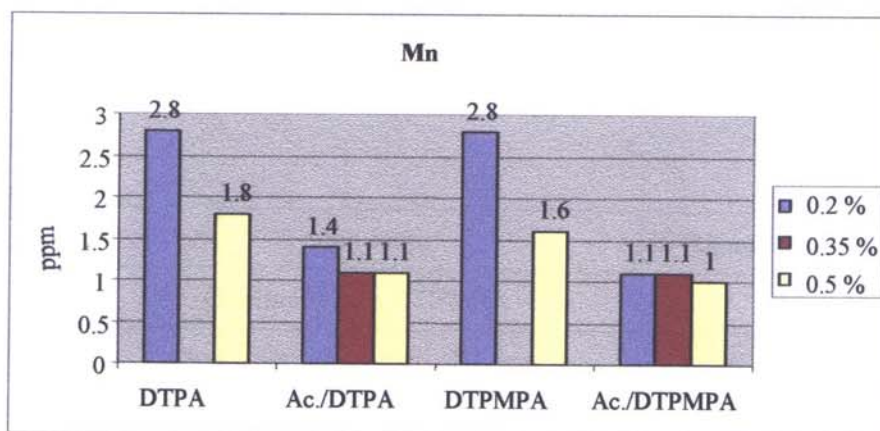


Figura 6.9: Comparación del contenido de Fe en pulpas (ppm x 10) con quelación y tratamiento ácido + quelación a distintas tasas de aplicación.

En la primera y tercera columnas de las figuras 6.8 y 6.9 se muestran los valores obtenidos al pretratar las pulpas con DTPA y DTPMPA respectivamente, a pH 10 y sin otro tratamiento. Al comparar estos valores con los logrados con el pretratamiento ácido previo a la aplicación de quelantes, se verifica un descenso significativo en los niveles de Mn en este último caso. La máxima remoción lograda fue del 93 %, con respecto al original, para tasas de aplicación de quelantes de 0,35 % y 0,5 %. No se verificaron diferencias entre el DTPA y el DTPMPA a estas concentraciones.

Los mismos resultados son válidos para el hierro. En este caso, el DTPMPA parece ser más eficiente. Se verifica un descenso máximo del 50 % con respecto a su contenido original en la pulpa. Como se sabe éste es el metal de más difícil remoción.

La tabla 6.4 presenta los porcentajes de eliminación de hierro logrados con los distintos tratamientos de este trabajo.

Tabla 6.4: Remoción de Fe de las pulpas con diferentes pretratamientos

Tratamiento	% Remoción
Quelación con DTPMPA	7
Quelación con Ácido glicólico	18
Tratamiento ácido	32
Tratamiento ácido y quelación con DTPMPA	50

Se observa que con un tratamiento ácido previo a la quelación, se logra una mayor eliminación de Fe que trabajando únicamente con tratamiento ácido (18 % superior), y con quelantes (43 % superior). Sin embargo, es necesario verificar si estas diferencias se trasladan al blanqueo, es decir, si una mayor remoción previa de iones metálicos produce pulpas más blancas y/o con blancuras más estables.

Ghosh y Ni (72) sugieren que la disminución de la blancura en pulpas con alto contenido de iones metálicos también podría deberse a la formación de un complejo altamente coloreado de lignina-metal.

La aplicación de un tratamiento ácido previo a la quelación ha sido motivo de estudio de varios investigadores también en el blanqueo de pulpas químicas (73 - 76). En este último caso, los pretratamientos (ya sea lavado ácido, quelación o combinación de ambos) ganan importancia a partir del cambio de tecnología de blanqueo a los llamados ECF (elementary chlorine free) y TCF (totally chlorine free). Los resultados indican que en lo que hace a la remoción de iones metálicos, la combinación de estos procedimientos es más eficiente que la utilización de cada uno por separado. Estos resultados válidos para pulpas químicas son coincidentes con los encontrados en este trabajo para pulpas de alto rendimiento.

6.4. BLANQUEO DE PULPAS CON TRATAMIENTO ÁCIDO Y QUELANTES

Los resultados de la determinación de propiedades ópticas y de reactivos químicos residuales de esta etapa, así como la ganancia de blancura con respecto a la blancura de la pulpa cruda (33 % ISO), se presentan en la tabla 6.5.

Tabla 6.5: Resultados de los ensayos de blanqueo para la comparación de tratamiento ácido (0) + quelantes (A, B), (todas las pulpas con pretratamiento ácido)

Códigos	Cruda	0	0A1	0A2	0A3	0B1	0B2	0B3
Quelación	-	-	DTPA (0,2 %)	DTPA (0,35 %)	DTPA (0,5 %)	DTPMPA (0,2 %)	DTPMPA (0,35 %)	DTPMPA (0,5 %)
H ₂ O ₂ f (% bps)	-	1,08	0,74	1,28	1,07	0,67	0,75	1,15
H ₂ O ₂ c (% bps)	-	82,00	87,70	78,70	82,20	88,80	87,50	80,80
NaOHr (%bps)	-	0,67	1,20	0,90	1,03	1,17	1,13	1,11
NaOHc (%bps)		58,12	25,00	43,75	35,62	26,87	29,40	30,60
L*	74,99	94,59	93,9	94,20	94,03	94,8	94,75	94,81
a*	2,95	-3,99	-3,74	-3,76	-3,9	-2,98	-3	-3,13
b*	19,13	17,11	17,49	17,23	17,61	14,36	14,3	14,51
Blancura (% ISO)	33,0	66,4	64,7	65,5	64,7	70,0	70,0	69,7
Ganancia de blancura		33,4	31,7	32,5	31,7	37,0	37,0	36,7

El resultado obtenido con tratamiento ácido y sin aplicación de quelantes (ensayo 0), muestra un incremento de blancura mayor que el pretratamiento ácido con posterior aplicación de 0,35 % de DTPA. El consumo de reactivos de blanqueo en el primer caso es obviamente mayor, por la mayor ganancia de blancura.

Como la pulpa proviene de un proceso alcalino (pH 10), la aplicación de un tratamiento ácido en vez de quelantes es también antieconómica. Mientras que en principio debe agregarse una gran cantidad de ácido para lograr las condiciones buscadas (neutralización y acidificación), posteriormente es necesario agregar nuevamente álcali, para neutralizar y alcalinizar al nivel requerido por el blanqueo.

La blancura aumenta levemente al incrementar de 0,2 a 0,35 % la aplicación de DTPA, pero luego disminuye. Dence y Omori encuentran que un dosaje de este quelante superior al 0,4 % produce una disminución de la blancura, sugiriendo que posiblemente el peróxido sea consumido por el quelante (24). Colodette et al reportan conclusiones similares (40). Esto no se evidencia con los niveles de aplicación de DTPMPA estudiados.

La blancura más alta se logra con una aplicación de 0,35 % para el DTPA, coincidiendo con los valores utilizados usualmente a nivel industrial. En el caso del DTPMPA, si bien no existe variación en la blancura al pasar de 0,2 a 0,5 % de aplicación, disminuye el consumo de peróxido. Esto indica que la utilización de 0,5 de DTPMPA debe estar sujeta a un balance económico entre el costo del quelante, y la disminución de consumo de reactivos.

Al realizar el análisis estadístico de los resultados, se encuentra que el tipo de quelante presenta una influencia significativa en la blancura (p : 0,002 al 95 % de significación), pero las diferencias de dosificación no influyen significativamente. El DTPMPA mostró el mejor funcionamiento, logrando una disminución de 5 puntos en el parámetro b^* (indicativo del color amarillo), y un incremento de 37 puntos en la blancura. Al trabajar con DTPA, el máximo incremento logrado fue de aproximadamente 32 puntos.

Ni los quelantes, ni las concentraciones estudiadas influyen significativamente en el peróxido ni en el álcali consumidos, a un nivel de confianza del 95 %.

Un resumen de los resultados del blanqueo obtenidos al comparar los pretratamientos con los dos quelantes seleccionados, con una dosificación de 0,35 %, con y sin tratamiento ácido, se resumen en la tabla 6.6.

Si bien al incorporar un tratamiento ácido anterior a la quelación se obtiene una gran remoción de iones metálicos, esa disminución no incide en las propiedades ópticas de la pulpa, ya que se observa que los incrementos de blancura logrados sin pretratamiento ácido son superiores (37,9 puntos con DTPMPA y de 37,0 con DTPA).

En el caso del DTPA, es notorio el perjuicio que produce la aplicación del tratamiento ácido previo en la ganancia de blancura y el parámetro b^* . El esclarecimiento de las causas de este comportamiento será objeto de un próximo trabajo.

Tabla 6.6: Resultados de los ensayos de blanqueo para la comparación de quelantes con y sin pretratamiento ácido.

Acido	Quelante	Blancura	Ganancia de blancura	b^*	NaOH c (% bps)	H ₂ O ₂ c (% bps)
Si	DTPA	65,5	32,5	17,2	43,8	78,7
No	DTPA	69,4	36,4	14,1	33,8	43,3
Si	DTPMPA	70,0	37,0	14,3	42,5	87,6
No	DTPMPA	70,9	37,9	13,4	29,0	48,0

Las pulpas con tratamiento ácido presentan asimismo un mayor consumo de H₂O₂, evidentemente perdido por reacciones de descomposición y no de blanqueo, ya que, como se dijo, los incrementos de blancura fueron inferiores a los obtenidos únicamente con quelación.

6.5. REEMPLAZO DE SILICATO

Teniendo en cuenta los inconvenientes que produce el uso de silicato de sodio en los sistemas de fabricación de papel, se intentó verificar si es posible la utilización de los fosfonatos como estabilizadores del peróxido.

Si bien en un trabajo anterior se verificó que la incorporación de DTPA en la formulación del licor de blanqueo no presenta influencia en la ganancia de blancura de estas pulpas (64), se desconoce el comportamiento del DTPMPA en este caso.

Los resultados obtenidos al realizar el blanqueo sustituyendo el silicato por DTPMPA en el licor de blanqueo se presentan en la tabla 6.7, y en las figuras 6.10, 6.11 y 6.12.

Tabla 6.7: Sustitución de silicato por DTPMPA.

Ensayo	1	2	3	4
Silicato / DTPMPA (% bps)	5/0	3/0,2	1/0,4	0/0,6
H ₂ O ₂ r (% bps)	3,12	0,34	3,67	3,21
H ₂ O ₂ c (% bps)	48,0	94,3	38,8	46,6
NaOHr (% bps)	0,92	0,79	0,54	0,35
L*	94,78	93,75	94,87	94,83
a*	-3,17	-3,43	-3,21	-3,33
b*	13,37	16,92	14,18	14,76
Blancura (% ISO)	70,93	64,88	70,17	69,43
Ganancia de blancura	37,93	31,88	37,17	36,43

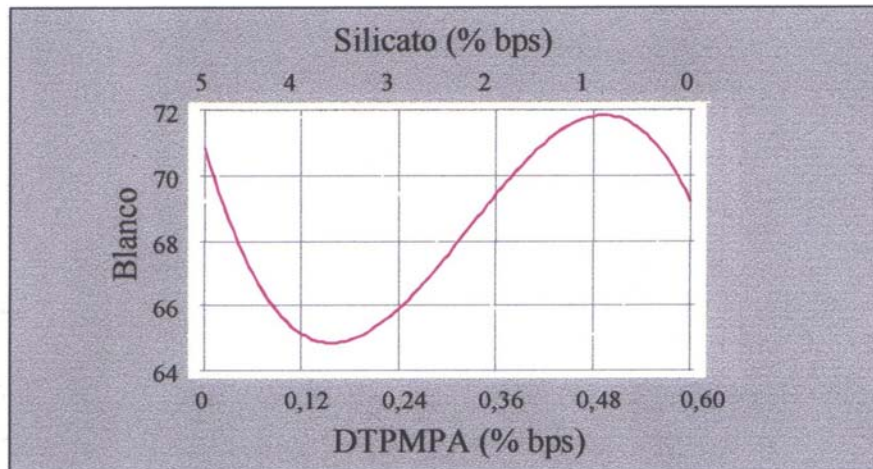


Figura 6.10: Efecto de la mezcla de silicato (% bps) y DTPMPA (% bps) sobre la blancura (% ISO) de la pulpa.

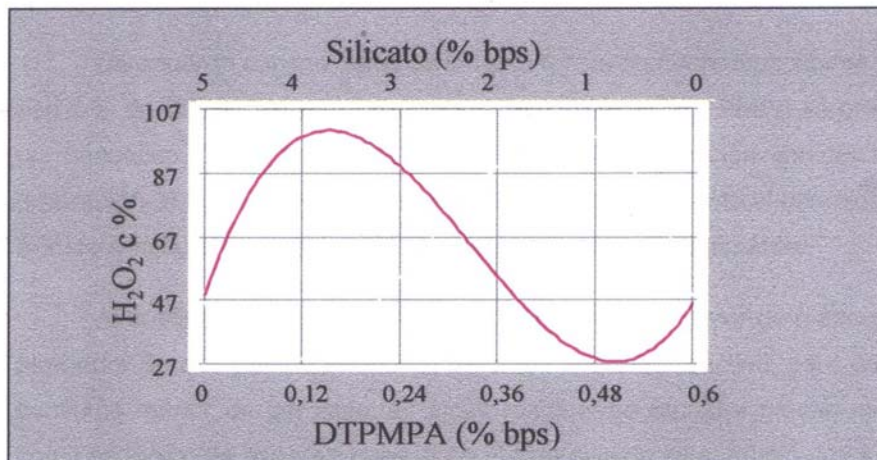


Figura 6.11: Efecto de la mezcla de silicato (% bps) y DTPMPA (% bps) sobre el peróxido consumido (%).

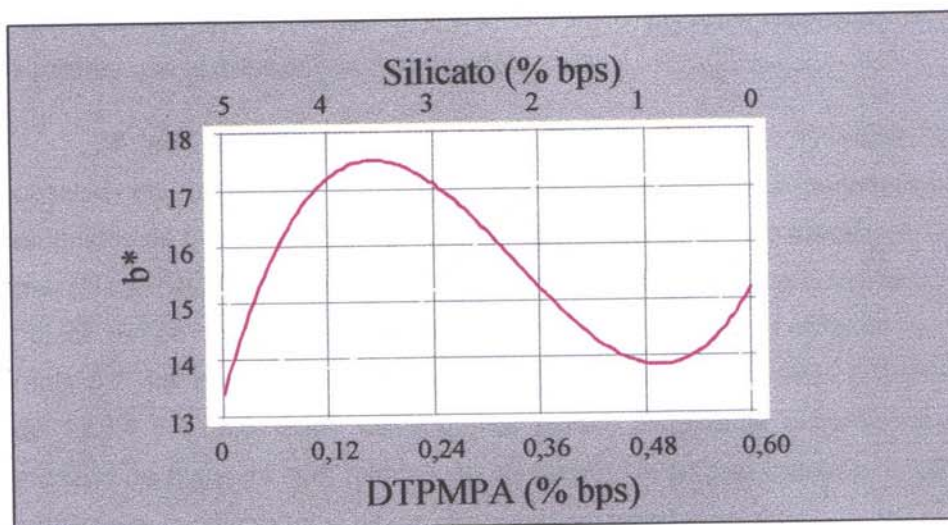


Figura 6.12: Efecto de la mezcla de silicato (% bps) y DTPMPA (% bps) sobre el parámetro de color b de la pulpa.

De acuerdo con los datos de la tabla 6.7, la blancura más alta se logró con 5 % de silicato. Al sustituir un 33 % de silicato por DTPMPA se produce un descenso de la blancura, pero cuando la sustitución es del 66 % (operación 3) la blancura llega a tener un valor muy próximo al obtenido con 5 % de silicato y el consumo de peróxido disminuye notoriamente.

Al sustituir totalmente el silicato por DTPMPA, el valor de blancura es alrededor de dos puntos inferior al obtenido con este reactivo, pero con un consumo menor de peróxido. El álcali residual se muestra mucho menor, como es lógico de esperar, pues al no utilizar silicato se suprimió una fuente de álcali del licor. Sin embargo, los pH medidos en el licor al finalizar el blanqueo indican que el álcali no se agotó durante el proceso.

Los antecedentes encontrados indican que si bien no se consigue eliminar totalmente el silicato, el uso de DTPMPA en el licor produce una buena respuesta al blanqueo con un menor consumo de H_2O_2 y un aumento

en la retención de finos (67). Otros autores indican que en pastas TMP, la aplicación de 0,5 % silicato y 0,6 % DTPMPA provoca resultados muy similares que al trabajar con 5 % de silicato (45).

Al realizar el análisis estadístico de los resultados, (y según se observa en las figuras 6.10, 6.11 y 6.12), los valores experimentales obtenidos de blancura, peróxido consumido, y parámetro **b** en función de las mezclas silicato / fosfonato, se ajustan significativamente a una curva de tipo cúbica (R^2 de aproximadamente 98). Sin embargo, como se observa en la tabla 6.7. los ensayos realizados contemplan relaciones silicato / DTPMPA de 1 / 0,4 y 0 / 0,6. Entre estos puntos parece justamente encontrarse el máximo de blancura y el mínimo de consumo. Un trabajo posterior podría contemplar la optimización de las relaciones en este rango.

Las ecuaciones de predicción de la blancura, parámetro **b** y peróxido consumido en función de las variables en estudio (en valores reales) se presentan a continuación. Todas las ecuaciones son significativas a un nivel de confianza del 95 %.

Ecuación 6.1.

$$\text{Blancura} = 70,90 * \text{silicato} + 69,20 * \text{DTPMPA} - 9,98 * \text{silicato} * \text{DTPMPA} - 40,42 * \text{silicato} * \text{DTPMPA} * (\text{silicato} - \text{DTPMPA})$$

Ecuación 6.2.

$$\mathbf{b}^* = 13,37 * \text{silicato} + 15,21 * \text{DTPMPA} + 7,74 * \text{silicato} * \text{DTPMPA} + 23,18 * \text{silicato} * \text{DTPMPA} * (\text{silicato} - \text{DTPMPA})$$

Ecuación 6.3.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ c \%} = 48,0 * \text{silicato} + 45,8 * \text{DTPMPA} + 103,05 * \text{silicato} * \text{DTPMPA} + 359,13 * \text{silicato} * \text{DTPMPA} * (\text{silicato} - \text{DTPMPA})$$

6.6. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA BLANCURA

6.6.1. Pastas con tratamiento ácido y quelación

Según el esquema metodológico presentado en el Capítulo 4, se realizaron ensayos de estabilidad de blancura sobre las pulpas pretratadas con ácido y posteriormente queladas con DTPA o DTPMPA a distintas concentraciones.

Se realizaron mediciones de blancura y de los parámetros de color a las muestras que estuvieron almacenadas durante 6 meses en la oscuridad. A continuación, las hojas en estudio fueron colocadas durante 1 hora en estufa a 105 °C y se realizaron nuevamente mediciones de las propiedades ópticas. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 6.8, y en la figura 6.13.

Las pulpas tratadas con ambos quelantes en las dosificaciones estudiadas, presentan similares niveles de reversión de la blancura (alrededor del 3 %) después de 6 meses de almacenamiento en la oscuridad. Mientras que la menor pérdida de blancura se produjo en las pulpas tratadas con 0,2 % de DTPA, la mayor se obtuvo con 0,35 % de DTPMPA. Sin embargo, se observa en la figura 6.13, que aún después de la reversión, los niveles de blancura son substancialmente más elevados con el último tratamiento mencionado. Los valores del parámetro a^* en todos los casos aumentaron con el almacenamiento entre un 16 a 19 % con el uso de DTPA y entre 16 y 23 % utilizando DTPMPA. Esto significa un desplazamiento del color de la pulpa hacia el rojo. La variación del parámetro b^* se encuentra entre 1 y 4 %, mostrando un leve desplazamiento hacia el amarillo.

Los valores que se presentan en la tabla 6.8 como "Pérdida de blancura II-III" corresponden al método de envejecimiento artificial ensayado,

(una hora en estufa a 105° C). Se observa una caída de la blancura, (adicional al envejecimiento natural), de 0,3 a 0,6 % aproximadamente. Como puede apreciarse en la figura 6.13, esta disminución no es significativa. El tratamiento incrementó el valor del a* entre 5 y 7 % adicional para el DTPA y entre 1 y 3 % para el DTPMPA. Las variaciones del parámetro b* con este procedimiento carecen de significación.

Tabla 6.8: Propiedades ópticas de pulpas iniciales (I), almacenadas 6 meses en la oscuridad (II) y posteriormente colocadas en estufa 1 h a 105 °C (III)

Tratamiento (dosajes en % bps)	Ácido / DTPA 0,20 %	Ácido / DTPA 0,35 %	Ácido / DTPA 0,50 %	Ácido / DTPMPA 0,20 %	Ácido / DTPMPA 0,35 %	Ácido / DTPMPA 0,50 %
Código	0A1	0A2	0A3	0B1	0B2	0B3
L* (I)	93,90	94,20	94,03	94,80	94,75	94,81
L* (II)	93,24	93,36	93,03	94,01	93,95	94,03
L* (III)	93,00	93,13	92,83	93,79	93,81	93,86
a* (I)	-3,74	-3,76	-3,90	-2,98	-3,00	-3,13
a* (II)	-3,05	-3,17	-3,15	-2,51	-2,54	-2,62
a* (III)	-2,87	-2,95	-2,88	-2,41	-2,46	-2,54
b* (I)	17,49	17,23	17,61	14,36	14,30	14,51
b* (II)	17,72	17,71	17,99	14,72	14,91	14,67
b*(III)	17,70	17,79	17,89	14,81	14,91	14,69
Blancura (I)	64,70	65,50	64,70	70,00	70,00	69,70
Blancura (II)	63,06	63,33	62,41	67,80	67,47	67,90
Blancura (III)	62,83	62,99	62,23	67,45	67,16	67,51
Pérdida blancura I-II (%)	2,53	3,31	3,53	3,14	3,61	2,58
Pérdida blancura II-III (%)	0,36	0,52	0,29	0,52	0,46	0,57
Pérdida blancura I-III (%)	2,89	3,83	3,82	3,66	4,07	3,15

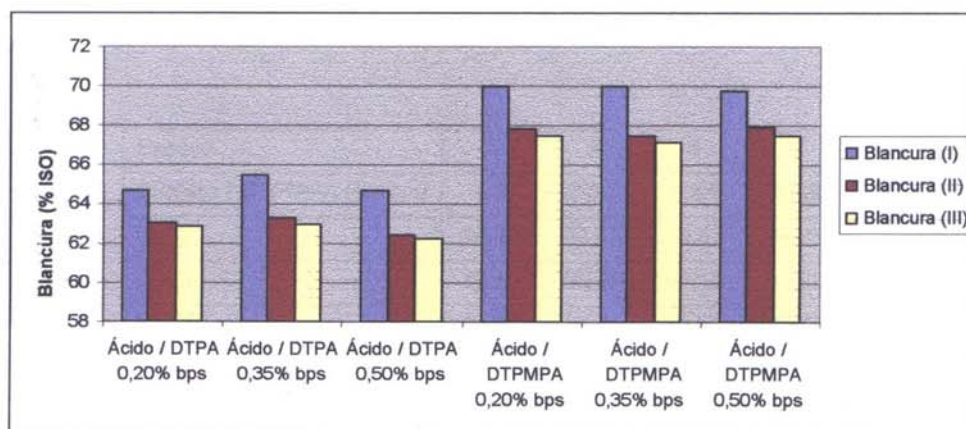


Figura 6.13: Reversión de la blancura con tratamiento ácido y quelantes.

6.6.2. Pastas con reemplazo de silicato

Siguiendo la metodología explicada en el ítem 6.6.1, se realizaron mediciones de propiedades ópticas de las pulpas que fueron blanqueadas reemplazando silicato por DTPMPA en el licor de blanqueo. Los resultados se presentan en la tabla 6.9 y en la figura 6.14.

En la mencionada figura se observa, que la pulpa blanqueada con 5 % de silicato y sin DTPMPA en el licor de blanqueo, presenta la mayor blancura inicial, pero también la mayor reversión. Esto es así, tanto en condiciones de envejecimiento natural, como en las de envejecimiento acelerado con temperatura.

Se observa asimismo, una mayor estabilidad de la blancura en las pulpas a las que se agregó DTPMPA al licor de blanqueo. Puede observarse que la pasta correspondiente al ensayo 3 (relación 1 / 0,4) presenta la menor reversión siendo el nivel de blancura inicial del orden del mejor obtenido.

Tabla 6.9: Propiedades ópticas de pulpas iniciales (I), almacenadas 6 meses en la oscuridad (II) y posteriormente colocadas en estufa 1 h a 105 °C (III)

Ensayo	1	2	3	4
Silicato / DTPMPA (% bps)	5/0	3/0,2	1/0,4	0/0,6
L* (I)	94,78	93,75	94,87	94,83
L* (II)	93,85	93,00	94,13	93,98
L* (III)	93,55	92,71	93,93	93,69
a* (I)	-3,17	-3,43	-3,21	-3,33
a* (II)	-2,59	-2,93	-2,66	-2,74
a* (III)	-2,43	-2,76	-2,42	-2,52
b* (I)	13,37	16,92	14,18	14,76
b* (II)	13,85	17,23	14,46	15,03
b* (III)	14,24	17,09	14,29	14,87
Blancura (I)	70,93	64,88	70,17	69,43
Blancura (II)	68,49	63,13	68,36	67,41
Blancura (III)	67,37	62,73	68,09	66,98
Pérdida de blancura I-II (%)	3,44	2,69	2,57	2,90
Pérdida de blancura II-III (%)	1,57	0,62	0,39	0,62
Pérdida de blancura I- III (%)	5,01	3,31	2,96	3,52

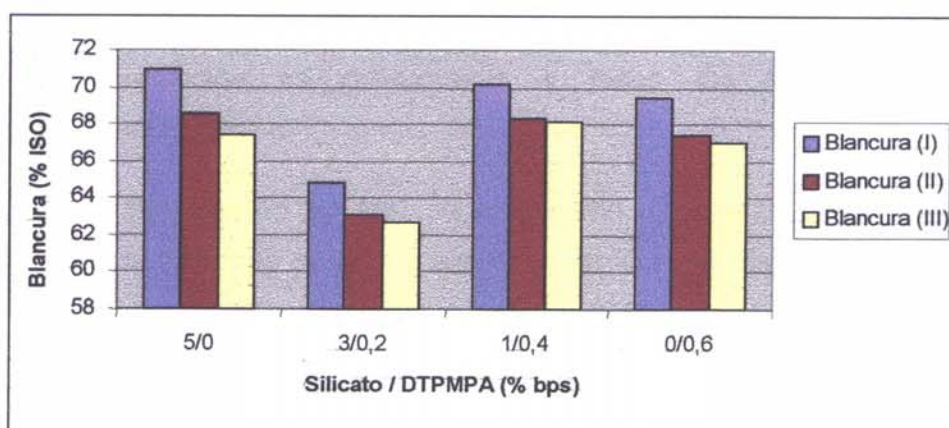


Figura 6.14: Reversión de la blancura con diferentes relaciones Silicato / DTPMPA en el licor de blanqueo.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

7.1. CONCLUSIONES PARCIALES

Primera Etapa:

- Verificar cuál de los productos quelantes comerciales ensayados (A: DTPA, B: DTPMPA; C: HEDTA, D: TUXON) es más eficiente en la extracción de iones metálicos durante el pretratamiento de pulpas químomecánicas a la soda fría.
- a. **Eliminación de Fe:** se verificó que existen diferencias significativas respecto al pH de trabajo, produciéndose la mayor remoción en medio ácido. A pH= 4 aparece una diferencia significativa entre quelantes, presentando el "D" la menor efectividad. A todos los niveles de adición de quelantes se logró el mismo efecto de remoción de cationes. A pH neutro y alcalino, la remoción es despreciable y todos los factores pierden significación.
 - b. **Eliminación de Mn:** se encuentran diferencias con el pH. En condiciones neutras y alcalinas, se logra la mayor remoción, no existiendo diferencias entre quelantes, pero sí entre concentraciones (mayor eliminación a 0,5 %). En medio ácido, el quelante D presenta la menor remoción.
 - c. **Selección de quelantes:** Si bien las diferencias no son significativas, en general el DTPA y el DTPMPA tienen mejor desempeño en condiciones alcalinas.

Segunda Etapa:

- Evaluar el efecto de los quelantes seleccionados en la etapa anterior, sobre los resultados del blanqueo con peróxido de hidrógeno.
- d. Al quelar previamente la pulpa con DTPMPA se incrementó en un punto la blancura respecto a la lograda con DTPA, con un aumento de alrededor de 5 % en el consumo de H_2O_2 . Si bien las diferencias entre los valores de la blancura y los parámetros de color L^* , a^* , b^* no son estadísticamente significativas, pueden ser de gran importancia para la industria.

Tercera Etapa

- Verificar la influencia de la incorporación de un tratamiento ácido previo a la quelación y el blanqueo.
- e. Se verificó que el pretratamiento ácido produce una importante remoción de iones metálicos, pero esa disminución no hace más eficiente el proceso de blanqueo.
- f. Las pulpas tratadas con DTPA y DTPMPA en las dosificaciones estudiadas, presentan similares niveles de disminución de la blancura después de 6 meses de almacenamiento en la oscuridad. Con DTPMPA los blancuras son sustancialmente mayores, aún después de la reversión. Los valores del parámetro a^* aumentaron (desplazamiento del color de la pulpa hacia el rojo), y la variación del parámetro b^* muestra un leve desplazamiento hacia el amarillo.

- g. Con el método de envejecimiento artificial ensayado, se observa una leve caída de la blancura. El tratamiento incrementó el valor de a^* , mientras que las variaciones del parámetro b^* carecen de significación.

Cuarta Etapa

- Verificar si el reemplazo de silicato por quelantes fosfonados en el licor de blanqueo produce pulpas con el mismo grado de blancura y con similares consumos de peróxido.
- h. Los resultados indicaron que es posible reemplazar parcialmente el silicato. Combinando 1 % de silicato y 0,4 % de DTPMPA, el agregado de DTPMPA al licor produce pulpas de blancuras similares, de mayor estabilidad y menor consumo de peróxido que los obtenidos con 5 % de silicato.
- i. La pulpa blanqueada con 5 % de silicato y sin DTPMPA como sistema estabilizante del H_2O_2 en el licor, posee la mayor blancura inicial pero presenta mayor reversión en todos los ensayos.

7.2. CONCLUSIÓN GENERAL

De acuerdo con los resultados de este trabajo, un pretratamiento con DTPA o DTPMPA, seguido de un blanqueo donde se reemplace parte del silicato de sodio por DTPMPA como estabilizante, producirá el mayor grado de blancura de la pulpa con el menor consumo de peróxido, y con la menor reversión.

Los estudios debieran proseguir en vistas de optimizar los rangos de variación de cada una de las condiciones citadas.

CAPITULO 8**BIBLIOGRAFÍA**

1. Smook, G. A.; "Manual para técnicos de pulpa y papel", Capítulo 1, TAPPI PRESS, Atlanta, GA., U.S.A. (1990).
2. Burger, L. M.; Richter, H. G.; "Anatomia da madeira", Capítulos 5-6, Nobel, GTZ, Brasil (1991).
3. Sjöström, E.; "Wood Chemistry -Fundamentals and Applications-", Chapter 1, 2° ed., Academic Press, U.S.A. (1993).
4. Russell, A. P.; Richard, L. G.; "The Practical Identification of Wood Pulp Fibers", Chapter 2-3, TAPPI PRESS, U.S.A. (1990).
5. Clark, J. d' A.; "Pulp Technology and Treatment for Paper", Chapter 6, 2° ed., Miller Freeman Publications, U.S.A. (1985).
6. Sjöström, E.; "Wood Chemistry -Fundamentals and Applications-", Chapter 2-3, 2° ed., Academic Press, U.S.A. (1993).
7. Casey, J. P.; "Pulp and Paper", Vol. 1, Chapter 4, 2° ed., Interscience Publishers, New York, U.S.A. (1961).
8. Clark, J. d' A.; "Pulp Technology and Treatment for Paper", Chapter 9, 2° ed., Miller Freeman Publications, U.S.A. (1985).
9. Strunk, W. G.; "Peroxide Bleaching", Chapter XX, en: Pulp and Paper Manufacture, Vol. 2: Mechanical Pulping, 3° ed., CPPA / TAPPI, U.S.A. (1987).
10. "Papermaking Science and Technology", Book 5: Mechanical Pulping, Chapter 1-5, TAPPI PRESS, U.S.A. (1999).

11. García Hortal, J. A.; Vidal Lluciá, T.; "Blanqueo de Pastas en la Industria Papelera", Capítulo 1, E.T.S.I.I., Terrassa, España (1984).
12. Lindholm, C.A.; "Bleaching" Chapter 11 en: Papermaking Science and Technology, Book 5: Mechanical Pulping, TAPPI PRESS, U.S.A. (1999).
13. Casey, J. P.; "Pulp and Paper", Vol. 1, Chapter 5, 2^o ed., Interscience Publishers, New York, U.S.A. (1961).
14. Reeve, D. W.; "Bleaching Technology" Chapter XIV en: Pulp and Paper Manufacture, Vol. 5: Alkaline Pulping, 3 ed., CPPA / TAPPI, U.S.A. (1987).
15. Heitner, C.; "Chemistry of Brightness Reversion and its Control", en: Pulp Bleaching -Principles and Practice-, Chapter III.5 (Dence, C. W. and Reeve, D. W., Eds.), TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).
16. Reeve, D. W.; "Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching", en: Pulp Bleaching -Principles and Practice-, Chapter I.1 (Dence, C. W.; Reeve, D. W.; Eds.), TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).
17. Clark, J. d' A.; "Pulp Technology and Treatment for Paper", Chapter 29, 2^o ed., Miller Freeman Publications, I.N.C., U.S.A. (1985).
18. Smook, G. A.; "Manual para técnicos de pulpa y papel", Capítulo 11, TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1990).
19. Pan, X.; Ragauskas, A. J.; "Photoyellowing of Mechanical Pulps: Mechanism and Prevention", 9th, Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, Poster Pres., pp. 97-1 – 97-5, Montreal, June 9 – 12, (1997).
20. Popson, S. J.; Malthouse, D. D.; "Measurement and Control of the Optical Properties of Paper", Technidyne Corporation, 2^o ed., U.S.A. (1996).
21. García Hortal, J. A.; Vidal Lluciá, T.; "Blanqueo de Pastas en la Industria Papelera", Capítulo 9, E.T.S.I.I., Terrassa, España (1984).

22. Dence, C. W.; "Chemistry of Mechanical Pulp Bleaching" en: Pulp Bleaching -Principles and Practice-, Chapter III. 4 (Dence, C. W. and Reeve, D. W., Eds.), TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).
23. García Hortal, J. A.; Vidal Lluciá, T.; "Blanqueo de Pastas en la Industria Papelera", Capitulo 7, E.T.S.I.I., Terrassa, España (1984).
24. Dence, C. W.; Omori, S.; "A Survey of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical and Chemimechanical Pulp-Factors Affecting Brightness-", Tappi J., 69 (10), pp. 120-125 (1986).
25. Colodette, J. L.; "A Estabilidade do Peróxido de Hidrogenio durante o Branqueamento de Polpa", O Papel, pp. 121-128, ANO LI (12), (1990).
26. Eric, C. Xu "Chemical Treatment in Mechanical Pulping. Part. 4: H₂O₂ Bleaching and Pulp Property Development", TAPPI Pulping Conference Proc., Vol. 1 pp. 183-187, Orlando, Oct. 31- Nov. 4 (1999).
27. "Pulp and Paper Manufacture", Vol. 2: "Mechanical Pulping", Capitulo XX: Peroxide Bleaching, 3º ed., CPPA / TAPPI, (1987).
28. "Bleaching of Mechanical Pulp with Hydrogen Peroxide", Eka Nobel, Venezuela (1990).
29. Presley, J. R.; Hill, R. T.; "Peroxide Bleaching of (Chemi)mechanical Pulps", en: Pulp Bleaching -Principles and Practice-, Chapter V.1 (Dence, C. W. and Reeve, D. W., Eds.), TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).
30. Kinrade, S. D.; Holah, D. G.; Hill, G. S., et al.; "The Peroxysilicate Question. Si-NMR Evidence for the Role of Silicates in Alkaline Peroxide Brightening of Mechanical Pulp", Journal of Wood Chemistry and Technology, 15 (2), pp. 203-222 (1995).
31. Graham, M. D.; Revol, J. F.; Fairbank, M. C.; Tay, C. H.; Whiting, P.; "The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp", IV Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, Vol. 1, pp. 337-344, París, April 27 - 30 (1987).

32. Ali, T.; Fairbank, Mc Arthur, D.; Evans, T.; Whiting, P.; "The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp". Part II: The Effects of Retention Time and Temperature, *Journal of Pulp and Paper Science*, 14 (2), pp. J23-J28 (1988).
 33. Michalowski, R. J.; Christiansen, S. H.; "New Process Allows Silicate-Free Bleaching of Mechanical Pulps" en *Bleaching Technology for Chemical and Mechanical Pulp*, Chapter 34, Edited by Ken L. Patrick, U.S.A. (1989).
 34. Michalowski, R. J.; Christiansen, S. H.; Myers, J.; Wilson, D.A.; "Bleaching of Cellulosic Pulps using Hydrogen Peroxide", Patent 4.732.650 Issued, U.S.A., March (1988).
 35. Kuczynski, K.; Nijs, H.; May, B. H.; "DTPMPA as Stabilizer in the Bleaching of Paper Pulp and Waste Paper", *IV Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Vol. 2, pp. 233-234, París, April 27 - 30 (1987).
 36. Aravamuthan, R. G.; Jensen, K. P.; Shriver, E. H.; "Survey Examines Factors Affecting Brightness of Mechanical Pulps", en *Bleaching Technology for Chemical and Mechanical Pulp*, Chapter 32, Edited by Ken L. Patrick, U.S.A. (1989).
 37. Abbot, J.; Brown, D. G.; "The Influence of Magnesium and Other Additives on Iron Catalysed Decomposition of Alkaline Hydrogen Peroxide", *Appita*, 43 (6), pp. 415-420 (1992).
 38. García Hortal, J. A.; "Contribución al Estudio sobre la Utilización del Peróxido de Hidrógeno en la Primera Fase de Blanqueo de Pastas Químicas al Sulfato de Eucalyptus Globulus", Tesis para la obtención del grado de Doctor en Ciencias, pp. 63-70, Universidad de Barcelona (1982).
 39. Gierer, J.; Erquan, Y.; Torborn, R.; "The Role of Superoxide Anion Radicals ($O_2^{\cdot-}$) in Delignification", *7th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Vol. 1, pp. 240-247, Beijing, May 25-28, (1993).
-

40. Colodette, J. L.; Rothenberg, S.; Dence, C. W.; "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps", Part I: Hydrogen Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing Systems", *Journal of Pulp and Paper Science*, 14 (6), pp. J126 - J132 (1988).
 41. Mc Closkey, J.; Sinkey, J. D.; Thompson, N. S.; "Catalytic Influence of Iron and Magnesium in Oxygen Bleaching Reactions", *Tappi J.*, 58 (2), (1975).
 42. Abbot, J.; "Catalytic Decomposition of Alkaline Hydrogen Peroxide in the Presence of Metal Ions: Binuclear Complex Formation", *Journal of Pulp and Paper Science*, 17 (1), pp. J10 - J17 (1991).
 43. Ross Anderson, J.; Amini, B.; "Hydrogen Peroxide Bleaching" en *Pulp Bleaching -Principles and Practice-*, Chapter IV. 10, (Dence, C. W. and Reeve, D. W. Eds.), TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. (1996).
 44. Xu, E. C.; Sabourn, M. J.; "Brightness and Bleachability of Thermomechanical Pulp", *Pulp and Paper Canada*, 99 (3), pp. 38-43 (1998).
 45. Kuczynski, K.; Nijs, H.; May, B. H.; "DTPMPA: Polyamino Polyphosphonic Acid and its Use in Paper Processes". Part 1: The Chemistry of Pulp Bleaching with DTPMPA and its Impact on Fines Retention, *Tappi J.*, 71 (5), pp. 171-174 (1988).
 46. Ni, Y.; Li, Z.; Van Heiningen, A. R. P.; "Minimization of the Brightness Loss due to Metal Ions in Process Water for Bleached Mechanical Pulps", *Pulp and Paper Canada*, 98 (10), pp. T396-T399 (1997).
 47. Christiansen, S. H.; Michalowski, R. J.; "Putting Metals in Their Place: A New Solution", *Pima*, pp. 21-25, December (1989).
 48. Comunicación Personal del Dr Alberto Venica. (1999).
-

49. Ni, Y.; Ghosh, A.; Li, Z.; Heitner, C; Mc Garry; P.; "Photostabilization of Bleached Mechanical Pulps with DTPA Treatment", *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (8), pp. 259-263 (1998).
 50. Abbot, J.; Brown Douglas G.; "The Influence of Manganese and Magnesium on Alkaline Peroxide Bleaching of Radiata Pine Thermomechanical Pulp", *Appita*, 45 (2), pp. 109-113 (1992).
 51. "Dequest 2060: Phosphonate in Peroxide Bleaching of Thermomechanical Pulp", Report N° 2914, pp. 1-40, Solutia, U.S.A. (1997).
 52. Ni, Y.; Li, Z.; Jang, G.; Court, G.; Burt, M.; "Improved Transition Metal Removal in a Reducing Agent-Assisted Chelation Stage: A Laboratory Study", *Pulp and Paper Canada*, 99 (8), pp. 77-80 (1998).
 53. Mahagaonkar, M.; Abbot, J.; "Peroxide Bleaching of Radiata Pine TMP and Eucalyptus Regnans Cold Caustic Soda Pulps with Sodium Hydroxide and Magnesium Oxide", *Appita*, 48 (1), pp. 40-44 (1995).
 54. Johns, D. T.; "Chelate Usage to Optimize TCF bleaching", Hampshire Chemical Corporation, 5 pp., Lexington, MA, U.S.A. (1990).
 55. Rodriguez, S. K.; Wilson, K. L.; Francis, R. C.; "Effect of Adsorbed Transition Metals on Hydrogen Peroxide Bleaching of Thermomechanical Pulp", 82 Annual Meeting, Technical Section, CPPA, Vol. B, pp. B237-B245, Montreal, Jan. 30 – 31, (1996).
 56. Bambrick, D. R.; "The Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition", *Tappi J.*, 68 (6), pp. 96-100 (1985).
 57. Prasakis, J.; Sain, M.; Daneault, C.; "Metal Management Improves Peroxide Bleaching of TMP", *Tappi J.*, 79 (10), pp. 161-166 (1996).
 58. Abbot, J.; Brown D. G.; "The Influence of Magnesium and other Additives on Iron Catalysed Decomposition of Alkaline Hydrogen Peroxide", *Appita*, 43 (6), pp. 415-420 (1990).
-

59. Basciano, C. R.; Heimburger, S. A.; "Importance of Chemical Pretreatment on the Hydrogen Peroxide Brightening of Mechanical Pulps" TAPPI Pulping Conference Proc., Book 2, pp. 657-668, Seattle, Oct. 22 - 25, (1989).
60. Rothenberg, S.; Robinson, D. H.; "Factors Influencing the Brightness and Bleachability of Mechanical Pulps: Adsorption of Ferric Iron", Tappi J., 63 (9), pp. 117-120 (1980).
61. Lidén, J.; Öhman, L.O.; "On the Prevention of Fe- and Mn-Catalyzed H₂O₂ Decomposition under Bleaching Conditions", Journal of Pulp and Paper Science, 24 (9), pp. 269-276 (1998).
62. Bronislav, H. M.; "DTPMPA: A New Sequestrant for the Silicate Free Bleaching of Paper Pulp with Hydrogen Peroxide", Paper presented at the Eucepa International Mechanical Pulping Conference, Oslo, June, (1981).
63. Allison, R. W.; "Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp from Pinus Radiata", Appita, 36 (5), pp. 362-370 (1983).
64. Area, M. C.; Barboza, O. M.; "Análisis de la influencia de las variables de blanqueo en las propiedades de pastas quimimecánicas", Investigación y Técnica del Papel, N° 125, pp.487-499, julio, (1995).
65. Ni, Y.; Ju, Y.; Ohi, H.; "Further Understanding of the Manganese - Induced Decomposition of Hydrogen Peroxide", Journal of Pulp and Paper Science, 26 (3), pp. 90-94 (2000).
66. Dissolvine Products in the Environment, Akzo Chemicals bv, Research Centre Deventer, The Netherlands, pp.1-58 (1990).
67. "2060-s, 2066 and 2066-A Phosphonates, Metal ion control agents, Solutia Pub. N° 7459369 (Supersedes N° 745WT8601), pp. 1-20 (1997).
68. Kuczynski, K.; Nijs, H.; May, B. H.; "DTPMPA: Polyamino Polyphosphonic Acid and its use in Paper Processes". Part 2: Paper Production from

- Silicate-Free Pulp Bleached with DTPMPA as a Stabilizer, Tappi J., 71 (8), pp. 142-146 (1988).
69. Sharpe, P.E.; Rothenberg, S.; "Refiner Hydrogen Peroxide Bleaching of Thermomechanical Pulps", Tappi J., 71 (5), pp. 109-113 (1988).
70. Pan, G. X.; "A Comparison of Bleaching Sequence Configurations of Aspen CTMP with Respect to Brightness Gain and Stability", TAPPI Pulping Conference Proc., Vol. I, pp. 213-219, Orlando, Oct. 31-Nov. 4, (1999).
71. Grönroos, A. J.; Pitkänen, M.; Vuolle, M.; "Radical Formation in Peroxide-Bleached Kraft Pulp", Journal of Pulp and Paper Science, 24 (9), pp. 286-290 (1998).
72. Ghosh, A.; Ni, Y.; "Metal Ion Complexes and their Relationship to Pulp Brightness". 9th, Int. Symp. Wood Pulping Chemistry, Oral Pres., pp. M6-1 - M6-5, Montreal, June 9 – 12, (1997).
73. Hill, R. T.; Walsh, P. B.; Dutton, D. B. "Transition Metal Control for Peroxygen Bleaching a Sulfite Pulp" TAPPI Pulping Conference Proc., pp. 489-500, Nov. 10, (1994).
74. Boman, R.; Mellander, P.; Norden, S. "Transition Metal Removal Before a (PO) Stage in ECF Sequences", International Pulp Bleaching Conference Proc., pp. 281-286, April 14-18, Washington, (1996).
75. Xu, C.; Jameel, H.; Chang, H. M.; Hoekstra, P. M. "New High-Efficiency Peroxide Bleaching Process and Its Use for ECF Sequences", TAPPI Pulping Conference Proc., pp. 1331-1344, Nov. 10, (1994).
76. Jameel, H.; Zhan, H.; Chang, H. M.; Hoekstra, P. M.; Amini, B. "Options for Metals Removal to Improve Peroxide Bleaching", TAPPI Pulping Conference Proc., pp. 887-896, Chicago, Oct. 1-5, (1995).