

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

*Maestrando*  
**Fernando E. Felissia**

## **Estudio de aplicación de quelantes en la obtención de pulpas Kraft blanqueadas TCF**

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

*Directora*  
**Dra. María Cristina Area**

**Posadas, 2004**



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**

**Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales**

**ESTUDIO DE APLICACIÓN DE QUELANTES EN LA  
OBTENCIÓN DE PULPAS KRAFT BLANQUEADAS TCF**

**Fernando E. Felissia**

**Tesis presentada para optar a la**

**Maestría en Ciencias de la Madera Celulosa y Papel**

**Orientación Celulosa y Papel**

**Directora: Dra. María Cristina Area**

**- Julio 2004 -**

A mi familia

A Cristina

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi directora de Tesis, Dra. María Cristina Area, por todo el apoyo brindado.

A Javier Clermont, Olga M. Barboza, Dora I. Bengoechea, Susana E. Aguilar, María E. Vallejos, Claudio A. Pavlik, Sergio Wolfart y Pedro Meza, por la colaboración técnica prestada. Al resto de mis compañeros del PROCYP, por su apoyo en la realización de la Maestría.

A Celulosa Argentina S. A., Capitán Bermudez, por la provisión de chips de Eucalyptus.

A Solutia Inc. por financiar la realización de este trabajo.

## RESUMEN

Es sabido que el pulpado kraft ocupa un lugar preponderante en Argentina y en el mundo. Debido al gran desarrollo del mismo, podría suponerse que queda poco espacio para mejorar el proceso. Sin embargo, las presiones existentes para transformar a los procesos en más "amigables" para el medio ambiente han hecho surgir las alternativas de blanqueo libre de cloro, y con ellas, la posibilidad de desarrollo de nuevas aplicaciones para los productos quelantes.

El presente trabajo consiste en el estudio de aplicación de quelantes en la obtención de pulpas kraft de eucaliptos con blanqueo totalmente libre de cloro (TCF). Se aplica el quelante fosfonado ácido dietilen triamino pentametilen fosfónico (conocido como DTPMPA: Dequest 2066) en las etapas de digestión, lavado y blanqueo TCF en medio alcalino, y se compara su performance con el complejante clásico, ácido etilen diamino tetra acético (EDTA) en medio ácido.

La secuencia TCF de blanqueo elegida fue O-Q-Op-P (Oxígeno - Quelante-Oxígeno con peróxido de hidrógeno- Peróxido de hidrógeno). El diseño final (16 pulpas finales) incluyó secuencias de lavado de pulpa marrón con DTPMPA, etapas Q con EDTA (control), combinaciones de EDTA y DTPMPA y secuencias sin etapa Q.

Los resultados muestran que el contenido de Mn y Fe en pulpas no difieren estadísticamente cuando se aplica una etapa Q con la misma cantidad de EDTA o DTPMPA. La extracción de metales es más eficiente cuando la carga de quelante está distribuida entre etapas que cuando se la aplica solamente en la etapa Q. La incorporación de quelante en el agua de lavado de la etapa O mejora notablemente la blancura. La mejor secuencia incluye la incorporación de DTPMPA en el lavado de la pulpa marrón, eliminación de la etapa Q, DTPMPA en la etapa Op, y DTPMPA en la etapa P. La

optimización de la etapa P en esta secuencia puede resultar en un 50% de peróxido residual, el cual puede ser reciclado a la etapa Op.

Este trabajo de investigación aplicada fue financiado parcialmente por la empresa multinacional Solutia (productora de fosfonatos para múltiples aplicaciones), mediante un convenio suscrito al efecto, con la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales.

## CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>III</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>IV</b>
<b>CONTENIDO .....</b>	<b>VI</b>
<b>INDICE DE TABLAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>XIV</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. <b>HIPÓTESIS .....</b>	<b>1</b>
1.2. <b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.3. <b>OBJETIVOS GENERAL .....</b>	<b>1</b>
1.4. <b>OBJETIVOS PARTICULARES .....</b>	<b>1</b>
1.5. <b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>6</b>
<b>EL BLANQUEO DE PULPAS KRAFT.....</b>	<b>6</b>
2.1. <b>GENERALIDADES DEL BLANQUEO TCF.....</b>	<b>6</b>
2.1.1. TCF vs. ECF.....	7
2.1.2. Cerramiento de circuitos de agua.....	9
2.1.3. Carga aniónica y DQO .....	11
2.1.4. Resistencias .....	11
2.1.5. Rendimiento y blanqueabilidad.....	11
2.2. <b>NUEVAS TENDENCIAS EN EL PULPADO KRAFT.....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Variaciones del número kappa.....	13
2.2.2. Nuevas tecnologías de cocción kraft .....	14
2.3. <b>QUÍMICA DEL BLANQUEO DE PULPAS KRAFT.....</b>	<b>18</b>
2.3.1. Agentes de blanqueo .....	18
2.3.2. Blanqueabilidad .....	20

<b>2.4.</b>	<b>DESLEIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO .....</b>	<b>20</b>
2.4.1.	Química de la desleignificación con oxígeno .....	22
2.4.2.	Selectividad del proceso .....	27
2.4.3.	Variables del proceso .....	28
2.4.4.	Procesos de media y alta consistencia .....	29
<b>2.5.</b>	<b>BLANQUEO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO .....</b>	<b>30</b>
2.5.1.	Química del blanqueo con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	30
2.5.2.	Descomposición del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	35
2.5.3.	Selectividad del proceso .....	36
2.5.4.	Variables del proceso .....	36
2.5.5.	Aplicaciones del peróxido de hidrógeno.....	37
<b>2.6.</b>	<b>MANEJO DE IONES METÁLICOS .....</b>	<b>38</b>
2.6.1.	Quelación como pretratamiento de la pulpa.....	38
2.6.2.	Fosfonatos.....	41
2.6.3.	DTPMPA.....	42
2.6.4.	Usos de DTPMPA en la industria de celulosa y papel.....	42
2.6.5.	Efecto de los aditivos sobre el peróxido de hidrógeno .....	43
2.6.6.	Quelantes y medio ambiente .....	43
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>45</b>	
<b>ENSAYOS PRELIMINARES.....</b>	<b>45</b>	
<b>3.1.</b>	<b>Materia prima.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2.</b>	<b>Cocción.....</b>	<b>46</b>
3.2.1.	Lavado post-cocción.....	47
3.2.2.	Etapa O.....	47
3.2.3.	Lavado post-oxígeno .....	48
3.2.4.	Etapa Q.....	48
3.2.5.	Etapa Op .....	49
3.2.6.	Etapa P.....	49
3.2.7.	Ensayos.....	50
3.2.8.	Diseños .....	50
<b>3.3.</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>51</b>
3.3.1.	Materia prima.....	51
3.3.2.	Cocciones .....	52
3.3.3.	Ensayos de repetibilidad y discriminación de errores.....	54
3.3.4.	Oxígeno I (Q en la etapa O y en el lavado post-cocción).....	55
3.3.5.	Oxígeno II (Q en el lavado post-cocción y en el lavado post-oxígeno) .....	57
3.3.6.	Oxígeno III (Q en la etapa O y en el lavado post-oxígeno).....	60
3.3.7.	Análisis global para la continuidad del trabajo .....	62

3.4.	Comparación de pulpas con y sin $MgSO_4$ en las etapas de $O_2$ .....	63
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>		<b>68</b>
<b>ENSAYOS DEFINITIVOS .....</b>		<b>68</b>
4.1.	Nuevo esquema experimental .....	68
4.1.1	Propiedades de las pulpas iniciales (C y O, diseño final) .....	71
4.2	Etapa Q .....	72
4.2.1	Diseño .....	72
4.2.2	Resultados.....	73
4.2.3	Conclusiones parciales (etapa de quelación).....	74
4.3	Etapas Op, Lavado post-Op y P .....	74
4.3.1	Diseño .....	74
4.3.2	Resultados.....	76
4.3.3	Análisis de resultados.....	83
4.3.4	Análisis comparativo de tratamientos.....	88
4.3.5	Conclusiones parciales (etapa Op, lavado post-Op) .....	91
4.3.6	Resultados de la aplicación de la etapa P.....	91
4.3.7	Análisis de resultados.....	99
4.3.8	Análisis comparativo de tratamientos.....	102
4.3.9	Secuencias seleccionadas.....	109
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>		<b>113</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>113</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>115</b>

## INDICE DE TABLAS

TABLA 1: RANGOS DE OPERACIÓN TÍPICOS PARA DESLIGNIFICACIÓN CON O <sub>2</sub> DE PULPAS KRAFT DE CONÍFERAS (12)	30
TABLA 2: CARGA ÓPTIMA DE NAOH COMO UNA FUNCIÓN DE LA CARGA DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EN LA DESLIGNIFICACIÓN DE PULPAS KRAFT DE CONÍFERAS Y LATIFOLIADAS	37
TABLA 3: CONDICIONES DE COCCIÓN KRAFT	46
TABLA 4: CONDICIONES DE TRATAMIENTO CON OXÍGENO (ETAPA O)	48
TABLA 5: CONDICIONES DE LA ETAPA Q	49
TABLA 6: CONDICIONES DE LA ETAPA OP	49
TABLA 7: CONDICIONES DE LA ETAPA P	50
TABLA 8: CONTENIDO DE IONES METÁLICOS DE CHIPS INDUSTRIALES DE <i>EUCALYPTUS SPP.</i>	51
TABLA 9: DISEÑO FACTORIAL 2 <sup>2</sup> PARA LA REALIZACIÓN DE LAS COCCIONES	52
TABLA 10: PULPAS 1, 2, 3, 4 (Q EN LA COCCIÓN Y EN EL LAVADO POST-COCCIÓN)	53
TABLA 11: CODIFICACIÓN DE PULPAS TRATADAS EN EL LAVADO POST-COCCIÓN Y EN LA ETAPA DE OXÍGENO	56
TABLA 12: PULPAS 5-6, 7-8, 9-10 (Q EN LA ETAPA O Y EN EL LAVADO POST-COCCIÓN)	56
TABLA 13: DISEÑO FACTORIAL 2 <sup>2</sup> PARA LA APLICACIÓN DE SECUENCIAS DE LA ETAPA O (SERIE II)	58
TABLA 14: PULPAS 5, 6, 7, 8 (Q EN EL LAVADO POST-COCCIÓN Y EN EL LAVADO POST-OXÍGENO)	59
TABLA 15: DISEÑO FACTORIAL 2 <sup>2</sup> PARA LA APLICACIÓN DE SECUENCIAS DE LA ETAPA O (SERIE III)	60
TABLA 16: PULPAS 7, 8, 9, 10 (Q EN LA ETAPA O Y EN EL LAVADO POST-OXÍGENO)	61
TABLA 17: DETALLE DE LA RELACIÓN ENTRE LOS METALES EN PULPAS Y LA CANTIDAD DE QUELANTE APLICADO	62
TABLA 18: VISCOSIDAD DE LAS PULPAS CON Y SIN AGREGADO DE MGSO <sub>4</sub>	63
TABLA 19: RESULTADOS SIN MG SO <sub>4</sub>	64
TABLA 20: RESULTADOS CON MG SO <sub>4</sub>	65
TABLA 21: APLICACIÓN TOTAL DE QUELANTES POR PULPA (IDENTIFICADA POR NÚMERO SEGÚN LA FIGURA 21)	70
TABLA 22: RESULTADOS DE LAS COCCIONES Y DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO	71
TABLA 23: PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PULPAS 1, 2, 5 Y 7	71
TABLA 24: CONTENIDO DE IONES METÁLICOS EN PULPAS 1, 2, 5 Y 7, CON INCORPORACIÓN 0,05% DE MGSO <sub>4</sub> (BASE CATIÓN MG <sup>+2</sup> ) A LAS PULPAS EN LOS TRATAMIENTOS CON O <sub>2</sub>	71
TABLA 25: CODIFICACIÓN DE PULPAS TRATADAS EN LA ETAPA DE QUELACIÓN (Q)	73

TABLA 26: RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA ETAPA Q	73
TABLA 27: DISEÑO DEL ANÁLISIS DE LAS ETAPAS OP Y P	76
TABLA 28: RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA ETAPA OP	76
TABLA 29: PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PULPAS LAVADAS CON Y SIN QUELANTES, POST-OP	77
TABLA 30: CONTENIDO DE IONES METÁLICOS DE PULPAS LAVADAS CON Y SIN QUELANTES, POST-OP	77
TABLA 31: POSICIONAMIENTO DE LAS PULPAS SEGÚN SUS PROPIEDADES LUEGO DE LA ETAPA OP	89
TABLA 32: RESUMEN DE LA CALIDAD DE PULPAS LUEGO DE LA ETAPA OP	90
TABLA 33: RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA ETAPA P CON Y SIN QUELANTES	92
TABLA 34: PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PULPAS AL APLICAR LA ETAPA P CON Y SIN QUELANTES	93
TABLA 35: POSICIONAMIENTO DE PROPIEDADES DE PULPAS FINALES	103
TABLA 36: RESUMEN CALIDAD DE PULPAS FINALES	104
TABLA 37: RESUMEN DE RESULTADOS CON APLICACIÓN DE 0,125% QUELANTE	105
TABLA 38: RESUMEN DE RESULTADOS CON APLICACIÓN DE 0,150% QUELANTE	106
TABLA 39: RESUMEN DE RESULTADOS CON APLICACIÓN DE 0,175% QUELANTE	107
TABLA 40: RESUMEN DE RESULTADOS SECUENCIAS SELECCIONADAS	110

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA GENERAL OQ(OP)P PROPUESTO PARA LA OBTENCIÓN DE PULPAS TCF, ENSAYOS A REALIZAR Y PUNTOS DE TOMA DE MUESTRAS.	3
FIGURA 2: ESQUEMA PROPUESTO DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE PULPAS BLANQUEADAS TCF DE EUCALYPTUS.	4
FIGURA 3: ESQUEMA FINAL DE ELABORACIÓN DE LAS PULPAS TCF (% DE EDTA Y DTPMPA BASE ÁCIDO ACTIVO SPS)	5
FIGURA 4: REACCIONES DE LOS INTERMEDIARIOS HIDROPERÓXIDOS DE LA LIGNINA	25
FIGURA 5: REACCIONES DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON LA LIGNINA	31
FIGURA 6: REACCIONES DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON LOS NÚCLEOS SIRINGILO/GUAYACILO NO ETÉRIFICADOS DE LA LIGNINA	33
FIGURA 7: REACCIONES DEL RADICAL HIDROXILO CON LA LIGNINA	34
FIGURA 8: ÁCIDO DIETILEN TRIAMINO PENTA ACÉTICO	40
FIGURA 9: ÁCIDO DIETILEN TRIAMINO PENTAMETILENFOSFÓNICO	42
FIGURA 10: ESQUEMA PROPUESTO DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE PULPAS BLANQUEADAS TCF DE <i>EUCALYPTUS</i> .	45
FIGURA 11: PULPAS 1, 2, 3, 4 (Q EN LA COCCIÓN Y EN EL LAVADO POST-COCCIÓN)	52
FIGURA 12: PULPAS 5-6, 7-8, 9-10 (Q EN LA ETAPA O Y EN EL LAVADO POST-COCCIÓN)	55
FIGURA 13: PULPAS 5, 6, 7, 8 (Q EN EL LAVADO POST-COCCIÓN Y EN EL LAVADO POST-OXÍGENO)	58
FIGURA 14: PULPAS 7, 8, 9, 10 (Q EN LA ETAPA O Y EN EL LAVADO POST-OXÍGENO)	60
FIGURA 15: VISCOSIDAD DE LAS PULPAS CON Y SIN AGREGADO DE $MgSO_4$	64
FIGURA 16: VISCOSIDAD DE LAS PULPAS SIN Y CON AGREGADO DE $MgSO_4$	65
FIGURA 17: VOLUMEN ESPECÍFICO DE LAS PULPAS SIN Y CON AGREGADO DE $MgSO_4$	66
FIGURA 18: ÍNDICE DE TRACCIÓN DE LAS PULPAS SIN Y CON AGREGADO DE $MgSO_4$	66
FIGURA 19: ÍNDICE DE RASGADO DE LAS PULPAS SIN Y CON AGREGADO DE $MgSO_4$	67
FIGURA 20: BLANCURA DE LAS PULPAS SIN Y CON AGREGADO DE $MgSO_4$	67
FIGURA 21: ESQUEMA DE ELABORACIÓN DE LAS PULPAS (% DE EDTA Y DTPMPA BASE ÁCIDO ACTIVO SPS)	69
FIGURA 22: APLICACIÓN DE LA ETAPA DE QUELACIÓN	72
FIGURA 23: CONTENIDO DE MN EN PULPAS LUEGO DE APLICAR VARIANTES DE LA ETAPA Q	74
FIGURA 24: ESQUEMA DE ANÁLISIS DE LAS PULPAS (PLAN DE ANÁLISIS DE VARIANZA ANIDADO)	75

FIGURA 25: PERÓXIDO CONSUMIDO (%) VS. TRATAMIENTOS OP	78
FIGURA 26: BLANCURA VS. TRATAMIENTOS OP	78
FIGURA 27: B* VS. TRATAMIENTOS OP	78
FIGURA 28: PÉRDIDA DE BLANCURA (POST-REVERSIÓN) VS. TRATAMIENTOS OP	79
FIGURA 29: VISCOSIDAD VS. TRATAMIENTOS OP	79
FIGURA 30: VOLUMEN ESPECÍFICO (BULK) VS. TRATAMIENTOS OP	79
FIGURA 31: I. TRACCIÓN VS. TRATAMIENTOS OP	80
FIGURA 32: I. EXPLOSIÓN VS. TRATAMIENTOS OP	80
FIGURA 33: I. RASGADO VS. TRATAMIENTOS OP	80
FIGURA 34: ABSORCIÓN DE ENERGÍA A LA TRACCIÓN (TEA) VS. TRATAMIENTOS OP	81
FIGURA 35: MN EN PULPAS VS. TRATAMIENTO OP	81
FIGURA 36: MG EN PULPAS VS. TRATAMIENTO OP	81
FIGURA 37: ÍNDICE DE TRACCIÓN EN LOS TRATAMIENTOS O Y OP	82
FIGURA 38: ÍNDICE DE RASGADO EN LOS TRATAMIENTOS O Y OP	82
FIGURA 39: COMPONENTES DE LA VARIANZA DE BLANCURA	83
FIGURA 40: COMPONENTES DE LA VARIANZA DEL ÍNDICE DE TRACCIÓN	85
FIGURA 41: MN EN PULPAS POST-OP	86
FIGURA 42: MG EN PULPAS POST-OP	86
FIGURA 43: MN EN PULPAS POST-OP	86
FIGURA 44: MG EN PULPAS POST-OP	87
FIGURA 45: COMPONENTES DE LA VARIANZA DEL MAGNESIO	87
FIGURA 46: COMPONENTES DE LA VARIANZA DEL MANGANESO	88
FIGURA 47: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CONSUMIDO VS. TRATAMIENTO P	94
FIGURA 48: EFICIENCIA DEL BLANQUEO (% INCREMENTO DE BLANCURA SOBRE % CONSUMO DE PERÓXIDO) VS. TRATAMIENTO P	94
FIGURA 49: BLANCURA VS. TRATAMIENTO P	94
FIGURA 50: PARÁMETRO DE COLOR B* VS. TRATAMIENTO P	95
FIGURA 51: PÉRDIDA DE BLANCURA (POST-REVERSIÓN) VS. TRATAMIENTO P	95
FIGURA 52: COEFICIENTE DE DISPERSIÓN DE LA LUZ (SCATTERING) VS. TRATAMIENTO P	95
FIGURA 53: VISCOSIDAD VS. TRATAMIENTO P	96
FIGURA 54: VOLUMEN ESPECÍFICO (BULK) VS. TRATAMIENTO P	96
FIGURA 55: I. TRACCIÓN VS. TRATAMIENTO P	96
FIGURA 56: I. EXPLOSIÓN VS. TRATAMIENTO P	97
FIGURA 57: I. RASGADO VS. TRATAMIENTO P	97
FIGURA 58: ABSORCIÓN DE ENERGÍA A LA TRACCIÓN VS. TRATAMIENTO P	97
FIGURA 59: BLANCURA (%ISO) EN LOS TRATAMIENTOS C - O - OP - P	98
FIGURA 60: ÍNDICE DE TRACCIÓN EN LOS TRATAMIENTOS C - O - OP - P	98
FIGURA 61: ÍNDICE DE RASGADO EN LOS TRATAMIENTOS C - O - OP - P	99

FIGURA 62: COMPONENTES DE LA VARIANZA DEL CONSUMO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EN LA ETAPA P	100
FIGURA 63: COMPONENTES DE LA VARIANZA DE LA EFICIENCIA	100
FIGURA 64: COMPONENTES DE LA VARIANZA DE LA BLANCURA	101
FIGURA 65: SECUENCIAS CON APLICACIÓN DE 0,125% QUELANTE	105
FIGURA 66: SECUENCIAS CON APLICACIÓN DE 0,150% DE QUELANTE	106
FIGURA 67: SECUENCIAS CON APLICACIÓN DE 0,175% DE QUELANTE	107
FIGURA 68: SECUENCIAS SELECCIONADAS	109

## NOMENCLATURA

C:	Etapa de cocción
DQO:	Demanda química de oxígeno
DTPMPA:	Ácido dietilen triamino penta metilen fosfónico
EDTA:	Ácido etilen di amino tetra acético
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (%):	$100[(\text{peróxido inicial} - \text{peróxido final})/\text{peróxido inicial}]$
I.E.:	Índice de explosión
I.T.:	Índice de tracción
I.R.:	Índice de rasgado
L:	Etapa de lavado
L+Q = LQ	Etapa de lavado con quelante
O:	Etapa de deslignificación con Oxígeno
Op:	Etapa de O <sub>2</sub> reforzada con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Op+Q = OpQ	Etapa de O <sub>2</sub> reforzada con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con quelante
P:	Etapa de aplicación de peróxido de hidrógeno
P+Q:	Etapa de aplicación de peróxido de hidrógeno con quelante
pcn:	Número pos-color: $100[(k/s)_{\text{revenido}} - (k/s)_{\text{inicial}}]$ Con k/s calculado a partir de la ecuación de Kubelka Punk con R <sub>∞</sub> a 457 nm.
Pérdida blanca (% ISO):	Indicativa de la reversión, medida como el blanco inicial de la etapa correspondiente, menos el blanco final de dicha etapa, luego de un envejecimiento térmico acelerado
Po:	Etapa de peróxido reforzado con O <sub>2</sub>
ppm:	Partes por millón de pulpa seca 100% = mg/kg
Q:	Etapa de aplicación de quelantes (EDTA o DTPMPA)
TCF:	Blanqueo totalmente libre de cloro
Δ Blanco:	Incremento de blancura medido con respecto a la blancura inicial de la pulpa
Δkappa (%):	Disminución porcentual del número de kappa producido en la etapa que se consigna, calculado como: $[(\text{kappa inicial} - \text{kappa final}) / \text{kappa inicial}] * 100$
Δkappa/Δviscosidad:	Selectividad del tratamiento. Es un índice de la relación entre la deslignificación y la degradación de la celulosa, calculado como el cociente entre el porcentaje de variación de cada propiedad en la etapa consagrada
Δviscosidad (%):	Disminución porcentual de la viscosidad producida en la etapa que se consigna, calculada como: $[(\text{viscosidad inicial} - \text{viscosidad final}) / \text{viscosidad inicial}] * 100$
%sms:	Porcentaje sobre madera seca 100%
%sps:	Porcentaje sobre pulpa seca 100%

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

### **1.1. HIPÓTESIS**

Es posible, a través del uso de quelantes fosfonados, la eliminación de metales de transición de las pulpas en etapas tempranas del proceso de obtención de pulpas TCF.

### **1.2. JUSTIFICACIÓN**

Se plantea este trabajo debido a que el DTPMPA es un quelante fosfonado con características de ser eficiente en medio fuertemente alcalino y capaz de soportar temperaturas elevadas.

Sus antecedentes indican que podría producirse una reducción del consumo de reactivos de blanqueo (costos) como  $H_2O_2$ , pudiendo, a su vez, mantener o mejorar las propiedades mecánicas y ópticas de las pulpas TCF.

### **1.3. OBJETIVOS GENERAL**

Optimizar el uso de quelantes fosfonados (DTPMPA) en la obtención de pulpas kraft blanqueadas TCF.

### **1.4. OBJETIVOS PARTICULARES**

Verificar si la eliminación temprana (etapas de digestión y lavado) de iones metálicos produce mejoras significativas en el blanqueo TCF posterior de las pulpas kraft.

Comparar la performance del quelante fosfonado DTPMPA en medio alcalino con el complejante clásico EDTA en medio ácido.

Encontrar la mejor secuencia de empleo del quelante fosfonado DTPMPA en la obtención de pulpas kraft blanqueadas de eucalyptus, mediante su aplicación en las etapas de digestión, lavado y blanqueo TCF.

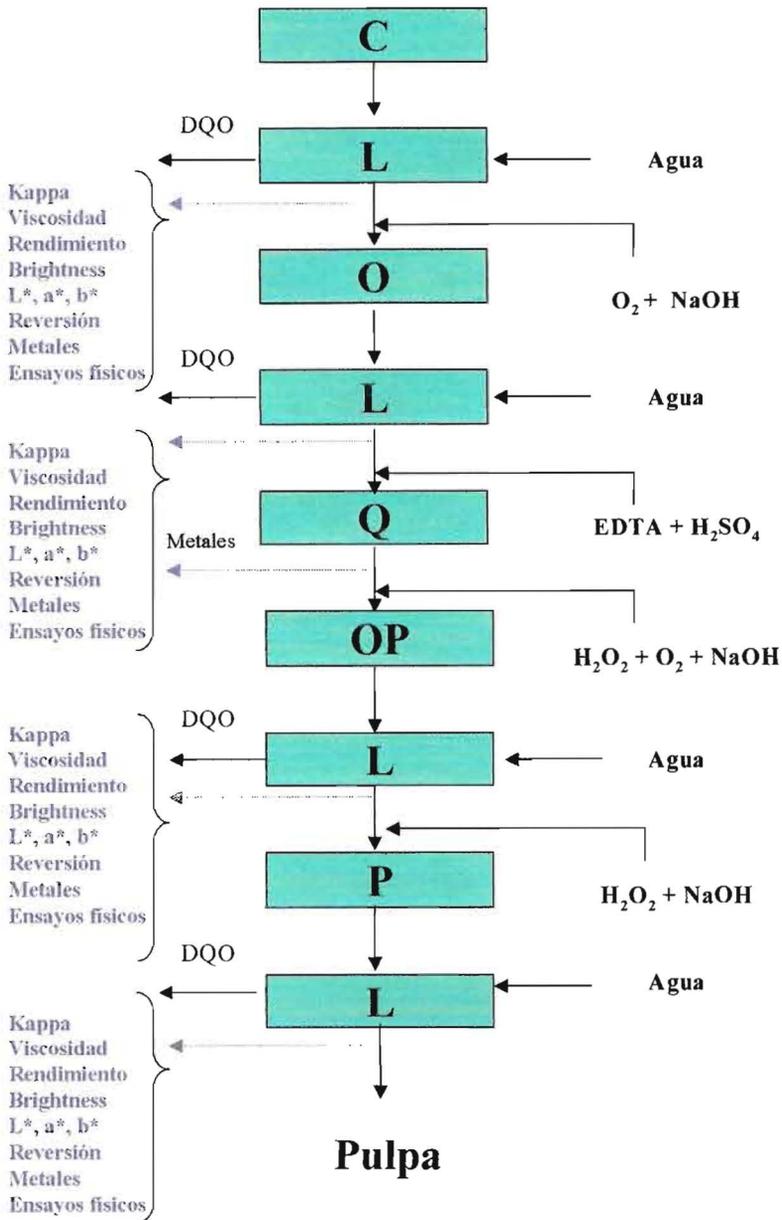
### **1.5. METODOLOGÍA**

La propuesta consistió en realizar un pulpado convencional con una determinada secuencia de blanqueo TCF, y otro similar con el agregado de DTPMPA. El esquema general del proceso se muestra en la figura 1, así como las determinaciones que se realizaron y los puntos de toma de muestra.

En la primera parte de este trabajo, el DTPMPA se incorporó al sistema desde las etapas iniciales del tratamiento de la madera, con el fin de verificar si la eliminación temprana de iones metálicos produce mejoras significativas en el blanqueo TCF posterior. A partir de allí, se continuó la secuencia de referencia presentada en la figura 1, pero con alternativas de agregado de DTPMPA en todas las etapas marcadas en la figura 2. Las etapas de incorporación de quelantes se encuentran señaladas como Q en la figura 2.

Se analizaron en total 26 pulpas (figura 2), a saber: 4 después de la primera etapa de lavado, 6 después de la segunda etapa de lavado post-oxígeno, y 8 después de la tercera etapa de lavado (post-Op) y 8 al final del proceso.

En todos los casos los resultados fueron analizados y comparados estadísticamente mediante tests de análisis de varianza y comparaciones de rangos múltiples.

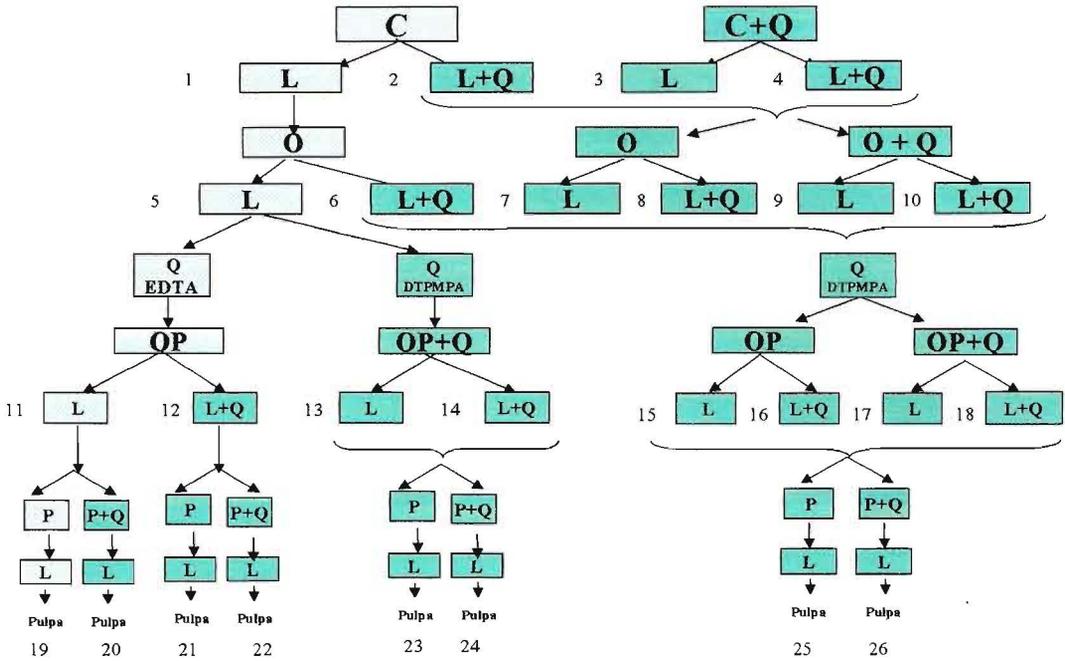


**Figura 1: Esquema general OQ(OP)P propuesto para la obtención de pulpas TCF, ensayos a realizar y puntos de toma de muestras.**

Explicaciones sobre la Figura 1:

Flecha de línea llena: Determinaciones sobre corrientes de lavado

Flecha de línea punteada: Determinaciones sobre pulpas



**Figura 2: Esquema propuesto de las diferentes alternativas para la obtención de pulpas blanqueadas TCF de eucalyptus.**

Explicaciones sobre la Figura 2:

Se presenta en verde claro la secuencia de referencia (pulpas de control), y en verde oscuro, las alternativas a estudiar.

En el caso en que se colocan llaves ( $\{\}$ ), significa que se elegirá la pulpa que presente la mejor respuesta para seguir el proceso.

A partir de este punto, se decidió replantear la validez del esquema inicial propuesto por dos motivos. En principio, la cantidad de iones metálicos era ya muy baja en la pulpa 7, por lo cual quizás fuera posible eliminar la etapa Q.

Además, como todas las pulpas estudiadas presentaban diferentes particularidades, surgió como una alternativa interesante, la ampliación del diseño original.

Se realizó entonces un cambio de la estrategia del trabajo, eliminando algunas etapas y las decisiones intermedias. Esto involucró mayor carga de trabajo experimental, pero mejoró el conocimiento global de todas las secuencias.

El nuevo esquema se presenta en la figura 3.

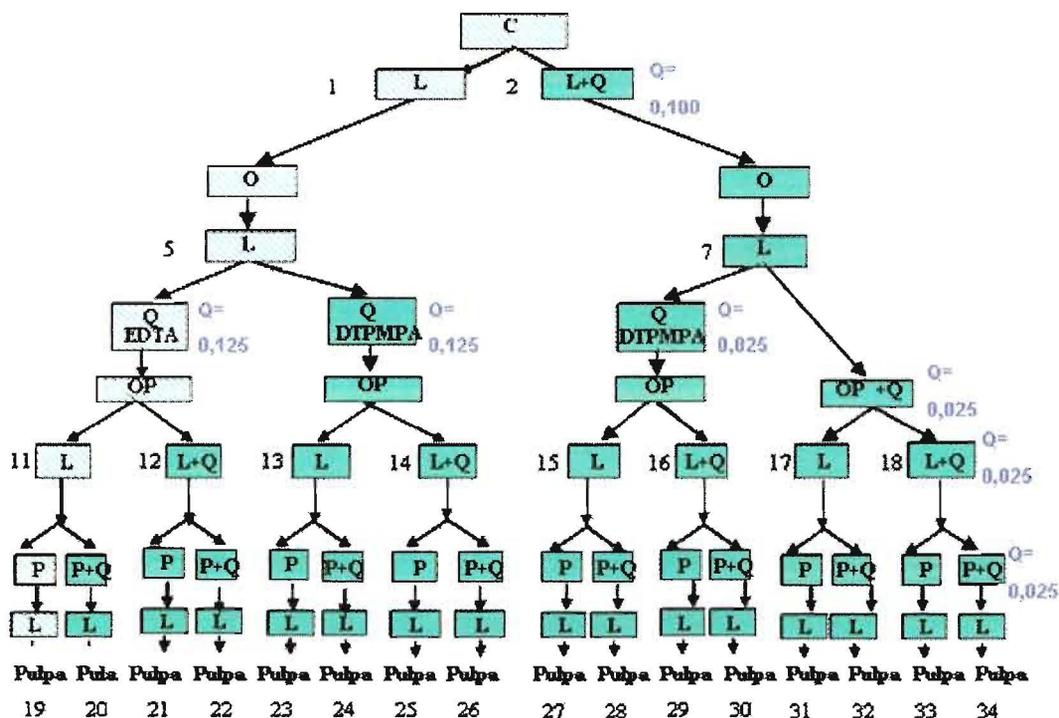


Figura 3: Esquema final de elaboración de las pulpas TCF (% de EDTA y DTPMPA base ácido activo sps)

## CAPÍTULO 2

### EL BLANQUEO DE PULPAS KRAFT

#### 2.1. GENERALIDADES DEL BLANQUEO TCF

El pulpado Kraft, debido a su continuo desarrollo, se ha establecido por sí mismo como el método de producción totalmente dominante para pulpas químicas.

El desafío que la industria de la pulpa y el papel está enfrentando hoy, es cumplir con las demandas medioambientales, mientras se mejora la calidad del producto, la productividad y la economía en la producción.

Es por ello que la meta actual es una fábrica de pulpa de ciclo totalmente cerrado, "eco-ciclo", cuyas emisiones no impacten negativamente sobre el medio ambiente, haciendo un uso mínimo de recursos y proporcionando al mismo tiempo una sostenida rentabilidad a las empresas papeleras. Con este fin se han desarrollado nuevos procesos de cocción y de blanqueo, que han asegurado el futuro para las pulpas totalmente libres de cloro (TCF).

Una forma de optimizar la producción de pulpa blanqueada TCF es estudiar la influencia que los diferentes parámetros del proceso de cocción y deslignificación con O<sub>2</sub> pueden tener sobre los resultados del blanqueo.

La rigurosa reglamentación impuesta a la Industria por los organismos gubernamentales a efectos de proteger el medio ambiente, se está volviendo una regla universal. Esta situación ha originado una creciente actividad de investigación y desarrollo en el campo del diseño y la implementación de nuevos procesos para la fabricación de pulpas químicas blanqueadas, benignos desde el punto de vista del medio ambiente.

Es sabido que las plantas de blanqueo convencional (con cloro elemental), crean alta contaminación y que la descarga de tales plantas contiene

productos peligrosos del cloro, incluyendo dioxinas, furanos, etc. En América del Norte, después del descubrimiento de las dioxinas en 1985, éstas fueron virtualmente erradicadas de los efluentes. En Suecia se produjo la extinción del blanqueo con cloro. El uso del mismo pasó de 150.000 t (métricas) en 1987 a cero en 1993 (1).

En consecuencia, existe una activa investigación para secuencias de blanqueo ECF (libre de cloro elemental) que emplea dióxido de cloro en lugar de  $\text{Cl}_2$ , o TCF (totalmente libre de cloro), que incluye el uso de químicos no clorados.

El blanqueo TCF se realiza con reactivos químicos basados en  $\text{O}_2$  (oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno). La opción que ha sido principalmente implementada es el refuerzo de la etapa de extracción alcalina (E) con  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eop). Sin embargo, el blanqueo TCF brinda variadas posibilidades, dependiendo del tipo de proceso, del blanco final buscado, y del equipamiento disponible. Las claves son: la disminución del número de kappa inicial de las pulpas, un mejoramiento de las etapas de depuración y lavado, y una efectiva aplicación de los reactivos de blanqueo. El desafío consiste en obtener pulpas de altos blancos y buenas resistencias físico-mecánicas.

### **2.1.1. TCF vs. ECF**

La fuerza impulsora en el desarrollo de nuevos procesos de cocción y blanqueo es la reducción de la contaminación, de manera de satisfacer los requerimientos de regulaciones gubernamentales sobre el medio ambiente.

Los compuestos orgánicos clorados se miden con un concepto único, el AOX (Adsorbable Organic Halogenate), que indica la cantidad de cloro contenida en los compuestos orgánicos adsorbibles, medido en la práctica según un método estandarizado.

A mediados de los años 80, las sustancias orgánicas cloradas se revelaron como problema ambiental. En esa época se blanqueaba con una gran

cantidad de gas cloro, de lo que resultaban diferentes compuestos, desde sustancias altamente cloradas, como los clorofenoles, furano, tetraclorodibenzodioxina, etc., hasta compuestos más simples conteniendo poco cloro, y se desechaban unos 8 kg de AOX por tonelada de pulpa producida (2).

La medida de AOX se ha establecido como una unidad aceptada para indicar la carga tóxica del blanqueo. En la actualidad, las secuencias de blanqueo están libres de  $\text{Cl}_2$  y las modificaciones de los procesos apuntan a sustituir gradualmente el dióxido de cloro. En este caso, los compuestos orgánicos clorados que se originan se asemejan, en su carácter, a productos biodegradables de humus que se hallan en la naturaleza y no a compuestos clorados producidos artificialmente. Como las reacciones son oxidantes, y no de sustitución, no se originan compuestos con más de dos átomos de cloro. Así, no se eliminan compuestos altamente clorados en el efluente, por lo que cambian drásticamente sus cualidades tóxicas.

La inexistencia de cloro y de AOX no es total, ya que la madera contiene en forma natural 0,1 kg de compuestos clorados por tonelada de pulpa. Por esto, una definición de papel adaptada al medio ambiente, presenta una medida de AOX de casi cero, pero no-cero (2).

La producción de pulpas TCF comenzó en 1990 y a partir de allí el mercado de pulpas ECF y TCF ha crecido rápidamente, pasando de 4,3 a 27,9 millones de toneladas métricas en 1994, de los cuales el 85%, corresponde a ECF. Virtualmente toda la producción TCF corresponde a Europa (1).

En Brasil, Japón, China y América del Norte, las tecnologías ECF parecen imponerse en la actualidad. El concepto general es que los beneficios económicos y del medio ambiente no justifican el costo de inversión.

Al notar las menores resistencias para el mismo grado de blancura en las pulpas TCF, la industria parece estar perdiendo interés en este proceso. Sin embargo, todavía tiene un fuerte apoyo en Europa, donde se mantiene la postura de eliminar de sus procesos de blanqueo todo tipo de compuestos clorados.

Las empresas suecas, alemanas y finlandesas siguen apostando al blanqueo TCF, y opinan que hay una insignificante desventaja en la calidad de las pulpas, pero que este inconveniente podrá ser superado en el corto plazo.

La implantación de la tecnología TCF se incrementa lentamente a medida que la industria de pulpa kraft se moderniza, y se avanza indiscutiblemente hacia el cerramiento de los circuitos de agua de las fábricas, con efluentes de blanqueo reducidos a 5-8 m<sup>3</sup> por tonelada de pulpa (3).

El interés de la industria ha trasladado el debate ECF vs.TCF hacia la cuestión del cierre del proceso total de la fábrica, incluyendo la planta de blanqueo. Las reglamentaciones también parecen ser causantes del cambio de énfasis, que antes se acentuaba sobre los organoclorados, y actualmente se orienta hacia el cerramiento de circuitos de agua en la fábrica por la introducción de límites en el valor de DQO en la descarga.

La nueva regulación australiana es de 25 kg/t pulpa (promedio mensual) para la DQO en la descarga de fábricas nuevas hacia agua salada. Esto, sumado al mejoramiento de las tecnologías, y a la disminución del precio del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es razón suficiente para apostar al estudio del blanqueo TCF (4).

Las pulpas TCF cumplen con las demandas ecológicas actuales. El pulpado TCF está todavía en el comienzo de su desarrollo, el cual comenzó hace una década, y los trabajos apuntan a igualar a las pulpas ECF en calidad.

### **2.1.2. CERRAMIENTO DE CIRCUITOS DE AGUA**

La gran ventaja de las fábricas TCF es que ofrecen un mejor punto de partida para el cerramiento de los circuitos de agua de la fábrica de pulpa. También es posible cerrar los circuitos de agua de una planta de blanqueo ECF, pero es mucho más complicado y el costo es muy alto.

El blanqueo con reactivos químicos basados en O<sub>2</sub> (oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno) en el proceso TCF, da por resultado efluentes que

están libres de componentes corrosivos (5). Ello hace posible el uso de equipos de acero inoxidable menos costosos y más disponibles como el SS-316 y SS-304, comparados con el blanqueo convencional (etapas de cloro y dióxido de cloro). En estos casos la excesiva corrosión requiere el uso de equipos de acero inoxidable más caros que tienen un mayor contenido de molibdeno, o de titanio.

Por otra parte, el mayor ahorro de capital con el blanqueo TCF se debe a que no es necesaria la construcción de la planta de generación de  $\text{ClO}_2$  o del sistema de manejo de cloro.

Debido a que las tecnologías de blanqueo forman parte de un proceso complejo, los costos se deben examinar teniendo en cuenta que el objetivo actual de las fábricas vanguardistas, en cuestiones de impacto ambiental, es el de cerrar los circuitos de sus plantas de blanqueo.

El blanqueo TCF requiere una modificación de los procesos de pulpado: cocción extendida y deslignificación con oxígeno. Esto permite la reducción del contenido de lignina residual en la pulpa. De ese modo disminuyen los volúmenes de efluentes de las plantas de blanqueo, (que deben ser inferiores a  $10 \text{ m}^3/\text{t}$  de pulpa), pudiendo así recircular el efluente dentro del sistema de recuperación de químicos (6).

Para reducir los efluentes de una planta de blanqueo ECF también se requiere una modificación de la línea de pulpado, para producir un mínimo volumen de efluente, que se concentra en un evaporador especial. El concentrado, que contiene sustancias orgánicas cloradas, se incinera entonces en un incinerador especial. Este tipo de incineración requiere de un control medioambiental muy estricto. El problema es que desaparece la contaminación en el agua pero se traspassa al aire y, además, representa un costo significativo. Al final de la línea esta técnica resulta más cara que una planta TCF en ciclo cerrado, si se respetan los mismos parámetros medioambientales (6).

### **2.1.3. CARGA ANIÓNICA Y DQO**

El blanqueo con  $H_2O_2$  se realiza a un pH superior que el blanqueo con  $ClO_2$ , lo que produce una diferencia entre la carga aniónica del ECF y el TCF. Este último tendrá una carga aniónica mayor, lo que puede influir en el encolado o en el sistema de retención (6).

En la producción de pulpa según el concepto TCF, la demanda química de oxígeno en la pulpa (cantidad de materia orgánica disuelta) es ligeramente superior, tanto para las coníferas como para las latifoliadas. Esto se debe al blanqueo con  $H_2O_2$ , y a que la pulpa se lava con un pH de 9 a 11, lo que dificulta su lavado en comparación con una pulpa ECF (pH de lavado: 4 - 5). Por lo tanto, se hace necesario optimizar el lavado para que desaparezcan estas diferencias.

### **2.1.4. RESISTENCIAS**

Desde un punto de vista general se puede decir, que las diferencias en las resistencias entre pulpas ECF son mínimas en el caso de coníferas. En cuanto a las pulpas de latifoliadas de alto blanco (mayor a 88% ISO), se puede decir que las TCF tienen, en general, una menor resistencia al rasgado (6).

En cuanto al índice de tracción, como las fibras cortas se utilizan principalmente para papeles sin pulpa mecánica, la resistencia no es un factor crítico.

### **2.1.5. RENDIMIENTO Y BLANQUEABILIDAD**

El blanqueo TCF requiere un bajo número de kappa, por lo que pareciera que el rendimiento es menor después de la etapa de oxígeno, y como consecuencia, el rendimiento global sería inferior (6).

La blanqueabilidad (blanco alcanzado para un dado consumo de agente de blanqueo por número de kappa) es sensible a la cantidad de lignina en la pulpa. Un bajo contenido de lignina favorece una blancura elevada, especialmente luego del blanqueo con  $H_2O_2$ . El cambio en el contenido de lignina genera diferentes modelos de blanqueabilidad (7).

## **2.2. NUEVAS TENDENCIAS EN EL PULPADO KRAFT**

Las investigaciones hacia una fábrica libre de efluentes han sido continuas desde hace más de tres décadas. En una fábrica típica de pulpa kraft blanqueada, el efluente proveniente de la planta de blanqueo constituye un 50-75% del efluente total.

Entre las propuestas desarrolladas para minimizar los efluentes de las plantas de blanqueo están las siguientes (8):

- Secuencias de blanqueo totalmente libre de cloro (TCF).
- Reducción del número de kappa entrante a la planta de blanqueo mediante el uso de aditivos químicos (antraquinona, polisulfuros), o mediante la modificación de la cocción (extendida, isotérmica, impregnación con licor blanco, etc.).
- Mejoras en el lavado de la pulpa cruda.
- Optimización del uso de corrientes líquidas con diferentes concentraciones.
- Uso de deslignificación con  $O_2$  siguiendo a la cocción.
- Nuevas configuraciones de depuración y lavado, tales como tamizado después de la etapa de oxígeno, reduciendo los rechazos.

### **2.2.1. VARIACIONES DEL NÚMERO KAPPA**

El blanqueo TCF requiere un bajo número de kappa de ingreso al proceso. Si bien una primera aproximación se logra aumentando los niveles de deslignificación durante el pulpado (a valores aproximados de kappa 18 en pulpado de pinos y 12 en el caso de eucaliptos), esta tendencia se ha ido revirtiendo últimamente debido al gran deterioro que esto produce sobre las resistencias de las pulpas.

Las nuevas tecnologías ponen el énfasis en lograr mayor número de kappa a la salida del digestor, seguido por un mejor lavado del stock marrón, deslignificación con O<sub>2</sub> y una efectiva aplicación de los agentes de blanqueo.

La industria se ha inclinado hacia la combinación del pulpado kraft extendido y la deslignificación con oxígeno en dos etapas. Esta tendencia hace que las fábricas dependan más de la depuración y el lavado por cada etapa de deslignificación. El control de costos de operación e inversión es el que maneja esta tendencia.

El número kappa de cocción en fábricas modernas varía de 25 a 30 para coníferas. Para algunas fábricas puede ser conveniente un valor más alto. Con latifoliadas, el número kappa de cocción va de 16 a 22 (3).

Mediante la deslignificación con O<sub>2</sub>, se logra reducir el número de kappa en un 50%, y, por consiguiente, disminuir drásticamente la cantidad de productos orgánicos e inorgánicos a ser tratados durante el blanqueo y descargados en los efluentes, sin un deterioro equivalente de calidad de las pulpas (3). Si se avanza más en la deslignificación, el O<sub>2</sub> pierde selectividad, atacando a los carbohidratos (10).

Si el sistema de deslignificación con O<sub>2</sub> es equipado con lavadores intermedios, es posible alcanzar una reducción del número kappa mayor del 70% y mantener las resistencias de las pulpas (3).

La DQO es utilizada como medida de transporte orgánico y performance de lavado. El bajo número de kappa con que la pulpa entra a la planta de

blanqueo resulta en bajas descargas de efluentes, que después del filtrado pasan a la etapa de recuperación (3).

### **2.2.2. NUEVAS TECNOLOGÍAS DE COCCIÓN KRAFT**

Las fábricas nuevas y las modernizadas, están tomando ventajas de los últimos avances técnicos, para alcanzar sus metas de producción, comerciales y medioambientales.

El uso de aditivos en el pulpado, cambios en la composición del licor blanco y mejoras en los conocimientos de la deslignificación con oxígeno, serán importantes para los desarrollos futuros.

Durante los últimos 15 años se han introducido mejoras en la cocción para incrementar la resistencia de la pulpa. Estas incluyen (1):

- Extensión de la cocción kraft en equipos existentes mediante el uso de antraquinona (AQ) y polisulfuros (PS).
- Modificación de las condiciones de pulpado en los procesos discontinuos (Batch), incluyendo la preimpregnación con licor negro, el desplazamiento del licor y el soplado en frío.
- Modificaciones en los digestores continuos, incluyendo la adición de licor blanco en puntos múltiples, introducción de una zona de cocción en contracorriente, cocción isotérmica, y otras.

### **USO DE ADITIVOS**

La adición de AQ a digestores Kraft y la simple extensión de la cocción mediante el manejo de las variables de pulpado, permiten obtener reducciones significativas en el número kappa de las pulpas crudas, sin el costo sustancial de capital requerido por la modificación o el reemplazo del digestor. A una sulfidez del 25%, la adición de 0,1% de AQ reduce el número

kappa de la pulpa kraft cruda de coníferas en un 18%. No se produce pérdida de rendimiento y, en consecuencia, no se incrementa la carga a la caldera de recuperación. La reducción aumenta al disminuir la sulfidez y es menor para latifoliadas (1).

El uso combinado de PS y AQ para reducir el número kappa de las pulpas crudas desde 30 hasta aproximadamente 18, mediante la conversión parcial del azufre en el licor blanco con sulfidez del 30%, a azufre como PS, no produce pérdida de rendimiento. El grado de conversión requerido corresponde a una reducción de la sulfidez al 12%. La carga resultante de azufre como PS es mayor que el 1% (base madera seca 100 %). En digestores modificados a cocción extendida, el uso combinado de PS y AQ puede disminuir el número kappa de 20 a 12 sin pérdida de rendimiento, pero con una pequeña disminución de la resistencia al rasgado. La pérdida de resistencia es la misma que la producida con una cocción a número kappa 12 sin PS ni AQ, (1).

#### **DESIGNIFICACIÓN EXTENDIDA EN REACTORES DISCONTINUOS**

Las modificaciones de los digestores para designificación extendida se basan en cuatro principios (1):

- a. Concentración de ión hidróxido en un nivel tan bajo como sea posible, especialmente al principio de la cocción.
- b. Concentración de  $\text{SH}^-$  tan alta como sea posible, especialmente en las primeras etapas de la cocción.
- c. Concentración de lignina disuelta tan baja como sea posible, especialmente en las últimas etapas de la cocción.
- d. Temperatura lo más baja posible a través de la cocción.

Es necesario seguir cada uno de estos principios tan ajustadamente como sea posible de acuerdo al nivel de deslignificación deseado en un tiempo razonable.

Un requerimiento adicional para sistemas discontinuos es la provisión de algún método para descargar suavemente el digestor, a fin de conservar la resistencia de la pulpa. Tal método incluye el "soplado en frío" (desplazamiento con aire comprimido o vapor, del contenido del digestor enfriado) y la descarga mediante bombeo.

Existen sistemas de cocción extendida, tanto continuos como discontinuos que incorporan algunos o todos estos principios. Se encuentran disponibles modificaciones de digestores discontinuos para deslignificación extendida bajo diferentes nombres comerciales: Rapid Displacement Heating (RDH), SuperBatch, Enerbatch, etc. Todos incorporan acumuladores múltiples de licor, y una serie de cambios de licor en cada cocción mediante los cuales un licor de diferente composición y temperatura, desplaza el licor del digestor hacia un acumulador.

El sistema RDH emplea un licor negro de temperatura moderada para la impregnación de los chips crudos, desplazamiento de este licor mediante licores blancos y negros calientes, calefacción, cocción y desplazamiento del licor negro en dos etapas mediante filtros lavadores.

El sistema SuperBatch difiere básicamente en las condiciones de la preimpregnación con licor negro. Utiliza condiciones más severas para mejorar la selectividad.

El sistema Enerbatch sacrifica la preimpregnación con licor negro a favor de una preimpregnación con licor blanco de baja temperatura, para mejorar la uniformidad en la concentración del álcali.

La planta Enocell OY en Finlandia, utilizó digestores SuperBatch, para alcanzar una producción de pulpas de coníferas a número kappa 15 con una conservación de la resistencia del 90%, comparado con el 75% de los sistemas convencionales. El blanqueo en laboratorio de esta pulpa ha

mostrado que las pulpas blanqueadas SuperBatch pueden alcanzar 90% ISO de blancura en una secuencia TCF, con una resistencia equivalente a las pulpas blanqueadas convencionales.

### **DESLIGNIFICACIÓN EXTENDIDA EN REACTORES CONTINUOS**

Las conocidas modificaciones de los digestores continuos a "digestores continuos modificados" (MCC), incluyen la adición de licor blanco en puntos múltiples para reducir la concentración máxima de álcali y suavizar el perfil de concentración. También se cuenta con flujo de licor en contracorriente en la parte final de la zona de cocción, para reducir la concentración de lignina disuelta al final de la cocción.

En la cocción isotérmica (ITC), se aplica la misma temperatura a lo largo del digestor, mientras se agrega álcali, para obtener el número kappa deseado, manteniendo la viscosidad. La temperatura de las zonas de cocción en co-corriente y la primera en contracorriente disminuye, mientras que la de la segunda zona en contracorriente (anteriormente la zona de lavado), aumenta el mismo valor. Esto proporciona una temperatura baja y uniforme a través de la cocción. La cocción de los chips se realiza por períodos más largos y a una temperatura alrededor de 10°C más baja que con los métodos convencionales. Este proceso evita la reprecipitación de lignina sobre las fibras, produciendo fibras más fuertes y fáciles de blanquear que los métodos convencionales.

La "cocción continua modificada extendida" (EMCC), cuenta con una zona adicional en contracorriente. Esto lleva a un perfil de álcali más uniforme comparado con la cocción convencional.

El proceso podría ser dividido en:

Entrada del digestor.

Zona de cocción en co-corriente.

Zona de cocción en contracorriente.

Zona de alta temperatura.

El sistema se caracteriza también por el uso de impregnación con licor blanco (tecnología de pre-tratamiento de chips desarrollado por Kvaerner Pulping). De acuerdo con Kvaerner, el proceso combinado de impregnación con licor blanco y cocción isotérmica, incrementa la resistencia de la pulpa en un 10% comparado con el proceso convencional y produce mejores cocciones, resultando en un menor contenido de rechazos (aproximadamente 0,2%), mientras que el convencional produce alrededor de 0,8%.

El final de la cocción se realiza a un pH de aproximadamente 12 (alto) con bajo contenido de lignina disuelta (cerca de 2%), bajando el número de kappa a 14, mientras se retiene la resistencia de la pulpa. El material queda en el digestor cerca de 5 horas: 1 hora en la zona de cocción en cocorriente, 1 hora en la zona en contracorriente y 3 horas en la zona de alta temperatura. El lavado con licor baja la temperatura de la pulpa (aproximadamente a cerca de 90°C). Debido a la adición final de álcali en esta zona, es necesario un buen lavado externo.

El sistema de cocción con rápido desplazamiento de calor (RDH), suministrado por Beloit Corp. involucra un pretratamiento de chips con licor blanco para mejorar la eficiencia de la deslignificación. El proceso mejora la resistencia al rasgado en un 20-30% sobre el proceso de pulpado convencional.

### **2.3. QUÍMICA DEL BLANQUEO DE PULPAS KRAFT**

#### **2.3.1. AGENTES DE BLANQUEO**

El blanqueo de pulpas kraft consiste en la remoción de lignina residual (deslignificación) y la eliminación de cromóforos residuales. El proceso de

blanqueo, entonces, puede dividirse en dos fases: deslignificación y remoción de cromóforos (10).

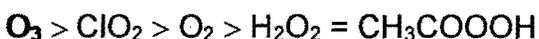
A escala industrial, la deslignificación es realizada por cloro, dióxido de cloro, oxígeno, peróxido de hidrógeno, ozono, y ácido peracético. Cada agente de blanqueo desarrolla su propia química con la lignina residual. Algunos actúan en condiciones alcalinas, y otros en medio ácido. No obstante todos los reactivos de blanqueo tiene un factor común: son oxidantes.

Durante la cocción la remoción de lignina se debe a la rotura de uniones éteres. Los fragmentos fenólicos resultantes se disuelven y la cocción se termina cuando la lignina residual no reacciona en el medio kraft o lo hace muy lentamente. A partir de aquí, son necesarias reacciones de otro tipo para degradar la lignina residual.

Durante el blanqueo la degradación y solubilización de la lignina residual es el resultado de un ataque sobre el anillo aromático. Para todos estos reactivos de blanqueo, la delignificación puede describirse por un mecanismo global simple que es la apertura de anillo de una unidad aromática, la cual necesita intercambiar 4 electrones. Suponiendo que todos los agentes de blanqueo conducen a la misma reacción con la lignina, la mayor diferencia entre ellos será el número de electrones que pueden intercambiar por molécula.

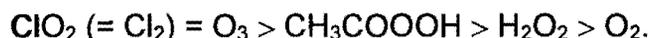


Sobre la base de un mol, el número de electrones que puede ser intercambiado por molécula decrece en el siguiente orden:



**La eficiencia** en el intercambio de electrones en un proceso de blanqueo **real**, considerando (arbitrariamente) una eficacia de 100% para el dióxido de **cloro**, es de 70 % para el ácido peracético, del 50 % para el peróxido de **hidrógeno** y del 30 % para el oxígeno.

En orden decreciente de eficiencias los oxidantes pueden clasificarse como:



Esto indica que con el  $\text{O}_2$ , P y Pa, algo de reactivo se pierde o que algunos electrones se usan en otras reacciones no delignificantes. En el caso de P y Pa podría deberse a la descomposición en oxígeno inactivo o en reacciones que no participan en la disolución de lignina como con los productos en solución. En estos casos, al agregar un catalizador se busca equiparar la eficiencia de estos agentes de blanqueo a la del dióxido de cloro. (10)

### **2.3.2. BLANQUEABILIDAD**

Para una dada secuencia de blanqueo, la blanqueabilidad de una pulpa no blanqueada puede definirse como la cantidad de reactivos de blanqueo necesarios para alcanzar una blancura dada, dividido por el número de Kappa inicial. Para comparar diferentes secuencias de blanqueo, se ha desarrollado el concepto de OXE (Equivalente de Oxidación): 1 OXE es igual a la cantidad de sustancia que recibe 1 mol de electrones cuando ésta es reducida.(11)

### **2.4. DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO**

Para alcanzar altos niveles de deslignificación y bajo número kappa final manteniendo la resistencia de la pulpa, es necesario desarrollar técnicas para que la lignina sea activada y convertida en fracciones de lignina menos resistentes (12).

La delignificación con oxígeno puede definirse como el uso de  $O_2$  y álcali para remover una fracción importante de lignina en pulpas no blanqueadas. El proceso se realiza usualmente a presión y el rango de delignificación es normalmente de 35 a 50%. Se aplica a pulpas kraft, sulfito, fibras secundarias, fibras no madereras, etc.

La principal ventaja es medioambiental ya que los productos químicos aplicados a la pulpa y los materiales removidos a partir de la misma son compatibles con el sistema de recuperación química del proceso Kraft. Esto posibilita el reciclo de efluentes de oxígeno al sistema de recuperación disminuyendo el impacto ambiental en forma proporcional a la cantidad de delignificación alcanzada en la etapa de  $O_2$ . Significa, no sólo una disminución de compuestos organoclorados en los efluentes, sino también reducción de parámetros como DQO, DBO y color. Un menor consumo de  $Cl_2$  y  $ClO_2$ , en etapas de blanqueo posteriores, determina una menor formación de AOX. Cuando el agente oxidante es  $ClO_2$ , es menor la producción de AOX, ya que genera menos compuestos organoclorados que el  $Cl_2$ .

Otra ventaja es el menor costo de reactivos químicos, ya que el  $O_2$  es más barato y disminuyen los requerimientos de  $ClO_2$ ,  $Cl_2$ , y  $O_3$ . Si se usa licor blanco oxidado, que se provee en fábrica, es menor el costo de la etapa de  $O_2$ . Una ventaja adicional, consecuencia de la disminución de la cantidad de  $ClO_2$ , es que se necesita un equipo generador de  $ClO_2$  de menor tamaño. Otra reducción de costos proviene de la menor cantidad de NaOH necesaria en la primera etapa de extracción alcalina.

La principal desventaja de la delignificación con oxígeno es el mayor costo de capital: en 1987 un sistema de media consistencia costaba 14,1 millones de dólares. Más recientemente con dos etapas de lavado los costos se encuentran entre 13-26 millones de dólares.

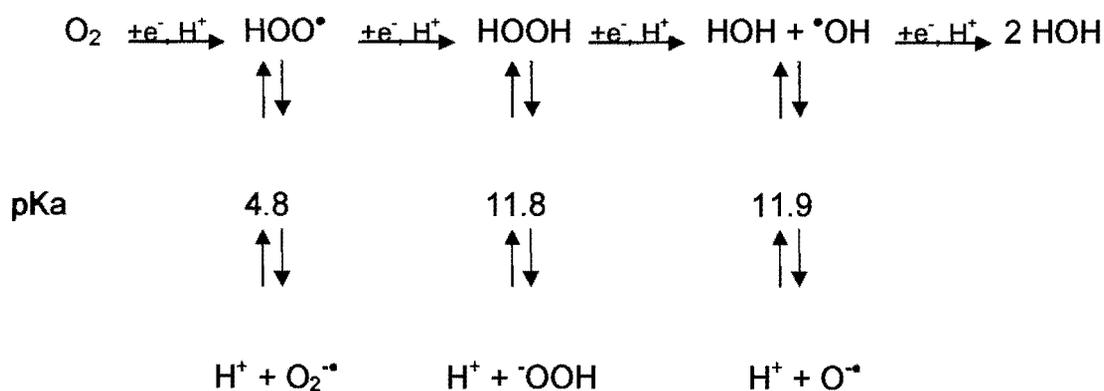
Por otro lado, a altos grados de delignificación el  $O_2$  deja de ser selectivo. Aún cuando se emplee un protector de carbohidratos, no se puede superar el 50% de delignificación.

Los esfuerzos de investigación se orientan a mejorar la selectividad del proceso y reducir la pérdida de resistencia de la pulpa. Esto involucra la deslignificación con  $O_2$  en dos etapas, el mejoramiento por la adición de  $H_2O_2$  y activadores, el uso de óxido de magnesio, una etapa abierta de  $O_2$  para permitir un blanqueo con bajo AOX, y la aplicación de mezcladores estáticos para la adición de  $O_2$ .

#### 2.4.1. QUÍMICA DE LA DESLIGNIFICACIÓN CON OXÍGENO

El oxígeno molecular es un diradical en su estado normal, menos reactivo que otros radicales. De ello surge la tendencia a reaccionar con sustratos apropiados en regiones de alta densidad electrónica. Contiene dos electrones desapareados, ya que sus spines son paralelos, y cada uno tiene afinidad por otro electrón de spin opuesto. El resultado es la etapa inicial de un proceso en cuatro etapas en donde el oxígeno es reducido a agua y el sustrato es oxidado (12).

Pueden presentarse las etapas de reducción del Oxígeno como sigue:



El complejo proceso de oxidación que ocurre en el reactor de blanqueo con  $O_2$  incluye reacciones en cadena de radicales, involucrando a una variedad de especies orgánicas tanto de carbohidratos como de lignina.

El  $O_2$  en su estado normal es un agente oxidante débil, de modo que es necesario promover la reacción ya sea elevando la temperatura o suministrando un sustrato reactivo.

En el blanqueo con  $O_2$  el sustrato es activado por la provisión de condiciones alcalinas para ionizar los grupos -OH fenólicos libres en la lignina residual.

Los sitios aniónicos resultantes son ricos en electrones y por lo tanto vulnerables al ataque del  $O_2$ .

En este sentido la fase de iniciación es la toma de un electrón por el  $O_2$  para formar un anión superóxido y un radical fenóxido. Una alternativa de fase de iniciación es la toma de un átomo de H a partir de un grupo -OH fenólico no ionizado u otro grupo funcional para dar el radical orgánico correspondiente.

La fase de propagación ocurre por reacción entre el  $O_2$  y un radical orgánico para formar un radical peróxido, el cual puede tomar un átomo de H y regenerar un nuevo radical orgánico.

Las reacciones en cadena finalizan por reacción entre dos radicales libres o por desproporción.

Las etapas del mecanismo del blanqueo con Oxígeno (reacciones con la lignina) pueden representarse como sigue.

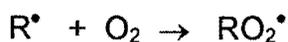
Iniciación:



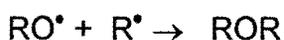
ó



Propagación:



Terminación:

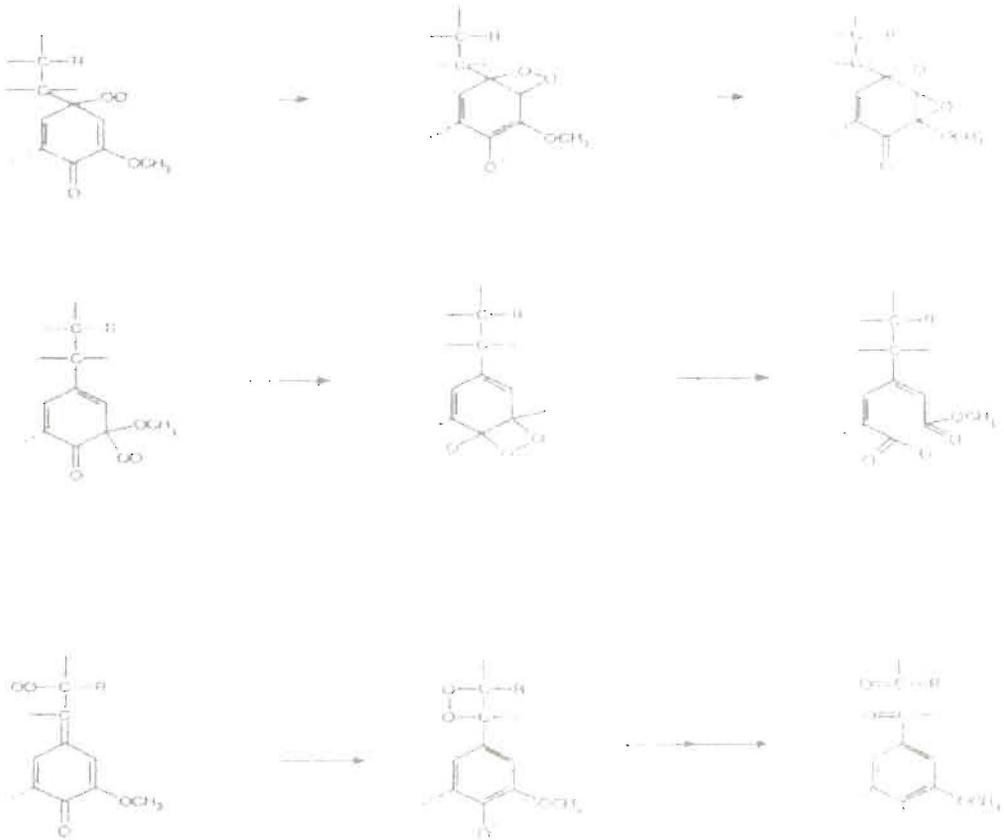


**Donde:**

**R=** grupo arilo

**Una** complicación adicional y de gran importancia es la referente a los **metales** de transición, que si bien se encuentran en trazas, actúan como **catalizadores** de la descomposición del peróxido. Esta descomposición **catalítica** forma radicales  $\text{OH}^\bullet$ , que es una especie indiscriminadamente **reactiva** y es la fuente de mayor daño a la celulosa que ocurre en el **blanqueo** con  $\text{O}_2$ . Como consecuencia de esto, el manejo de las **concentraciones** de metales de transición es una consideración importante **en** el aumento de la selectividad del blanqueo con  $\text{O}_2$ . Entre las **consecuencias** de las reacciones con radicales libres pueden citarse (figura **4**):

- Introducción de grupos hidrofílicos impartándole un carácter polar. Se crean estructuras tipo oxirano y por apertura del anillo aromático, ácido mucónico
- Rotura del enlace entre dos unidades monoméricas de la lignina, lo que conduce a la fragmentación de la misma. La rotura se produce en enlaces  $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$  con formación de estructuras carbonílicas.



**Figura 4: Reacciones de los intermediarios hidroperóxidos de la lignina**

Ambas reacciones aumentan la solubilidad de la lignina en medio alcalino.

Los radicales fenoxilo formados, son capaces también de unirse formando nuevos enlaces C-C entre unidades de lignina. Estas reacciones de condensación no son deseables porque aumentan el tamaño molecular y decrece la solubilidad de la lignina. Debido a la movilidad restringida de los radicales fenoxilo en la lignina, es poco probable que esta reacción se produzca extensivamente.

Los carbohidratos son atacados durante el curso de la delignificación con  $O_2$  más que durante la cloración y la extracción alcalina. Por esta razón la deslignificación está limitada a la remoción de no más del 50% de la lignina en la pulpa entrante a la etapa de  $O_2$ .

**Las** reacciones que degradan a la celulosa pueden dividirse en dos categorías:

- Ataque al azar de la cadena de celulosa (ocurre en cualquier punto a lo largo de la cadena de celulosa).
- Ataque a grupos finales de la cadena en la cual las unidades finales son atacadas y sucesivamente removidas (*peeling*).

Si bien ambas reacciones pueden ocurrir con  $O_2$ , el ataque al azar es el más significativo.

Los metales de transición presentes como trazas en las pulpas no blanqueadas, promueven el ataque al azar. Los iones metálicos, sobre todo Fe, Cu y Mn, catalizan la formación de radicales reactivos basados en  $O_2$ . El decrecimiento de la longitud promedio de la cadena de celulosa se manifiesta en una disminución de la viscosidad y de las resistencias mecánicas.

La reacción de *peeling*, causante de pérdidas de rendimiento en medio alcalino, es la menos importante en la etapa  $O_2$ . Para que una unidad terminal sea susceptible de remoción por *peeling* debe contener un grupo carbonilo. Esta reacción conduce a la formación de un nuevo grupo reductor, y este proceso continúa hasta que se produce una reacción de detención (*stopping*), que convierte a la unidad terminal en no reductora.

En el blanqueo con  $O_2$ , las pérdidas de rendimiento no son serias por dos razones:

- La pulpa kraft, sometida a una exposición prolongada en condiciones alcalinas fuertes en el digestor, contiene pocas unidades terminales que no hayan sufrido reacciones de *stopping* (oxidación del grupo aldehído).
- El  $O_2$  convierte los grupos finales reductores en formas estables oxidadas.

No obstante, el *peeling* puede ser un problema si el ataque al azar es excesivo, porque estas dos nuevas cadenas creadas tienen dos grupos terminales nuevos, uno de los cuales es reductor.

#### 2.4.2. SELECTIVIDAD DEL PROCESO

La selectividad del proceso se define como la relación entre el ataque a la lignina y el ataque a los carbohidratos. Numéricamente el ataque a la lignina puede expresarse como la diferencia entre el número de kappa de la pulpa a la entrada y a la salida de la etapa, mientras que el ataque a los carbohidratos se mide como la diferencia de viscosidad de la pulpa entre esos puntos.

La selectividad es afectada por las condiciones de proceso y por la presencia de contaminantes en la pulpa.

Uno de los factores más importantes que gobiernan la selectividad, son los metales de transición. La mayoría de las pulpas contienen cantidades apreciables de Fe, Cu, y Mn.

Las estrategias que contrarrestan la acción de estos metales son:

1. Lavado ácido antes de la etapa de  $O_2$ .
2. Agregando compuestos a la pulpa, que inhiben la degradación de los carbohidratos (protectores de carbohidratos). El protector de mayor importancia comercial es el ión  $Mg^{+2}$ . Muchos compuestos de magnesio se han encontrado efectivos, pero ninguno es tan económico como el  $MgSO_4$  o su heptahidrato (sal de Epsom). Normalmente se aplican niveles bajos, como 0,05-0,1 %  $Mg^{+2}$  sobre pulpa seca.

Algunos factores que afectan la selectividad son:

- El agregado de  $H_2O_2$ , que puede aumentar la selectividad porque tiene efecto favorable sobre la composición de especies reactivas presentes.

- El arrastre de licor negro (producto de un lavado deficiente) por la pulpa a la etapa de  $O_2$ , puede afectar adversamente la selectividad.

### 2.4.3. VARIABLES DEL PROCESO

#### Tiempo y temperatura:

A una concentración de álcalis fija, el decrecimiento en el número de kappa muestra dos etapas, las cuales son procesos de 1<sup>er</sup> orden. Una consecuencia del proceso de 1<sup>er</sup> orden es que la disminución en el número de kappa puede extenderse indefinidamente, siempre que exista álcali suficiente.

A 130 °C el consumo total de álcali se alcanza más rápidamente que a 85 °C.

La selectividad no sufre cambios si la temperatura no aumenta más allá de los 120 °C o si se consume todo el álcali.

#### Carga de álcali:

El incremento de la concentración de álcalis por aumento de la carga alcalina, acelera la deslignificación y la degradación de la celulosa.

#### Presión de $O_2$ :

Por encima de un valor mínimo de 4 atm., el efecto de la presión de  $O_2$  sobre la selectividad es pequeño en comparación con los efectos de la carga de álcalis y la temperatura.

#### Consistencia:

El efecto de la consistencia sobre la deslignificación y la degradación de los carbohidratos, a una dada carga de álcali, es relativamente pequeña.

#### 2.4.4. PROCESOS DE MEDIA Y ALTA CONSISTENCIA

La baja solubilidad del  $O_2$  en agua hace necesario que exista una gran cantidad de agua presente para disolver todo el  $O_2$  necesario para la deslignificación. La tecnología de media consistencia utiliza mezcladores de alto esfuerzo de corte, que hacen posible dispersar el  $O_2$  como burbujas muy pequeñas en la pulpa con consistencias entre 10 y 14 %. Después que el  $O_2$  es dispersado, la pulpa es transferida al reactor donde se producen las reacciones de deslignificación.

Cuando se inició la deslignificación con  $O_2$  la única posibilidad tecnológica era el proceso a alta consistencia. Para esto, se debía utilizar una pequeña cantidad de agua y proveer las condiciones que facilitarían el continuo reemplazo del  $O_2$  disuelto, por  $O_2$  de la fase gaseosa. Una vía para lograrlo era llevar la pulpa a alta consistencia (20-27%) y desmenuzarla (*fluffer*) para separar las fibras antes del blanqueo, generando una dispersión de fibras en la fase continua gaseosa.

La tabla 1 muestra los rangos de operación típicos para deslignificación con  $O_2$  de pulpas kraft de coníferas en procesos a media y alta consistencia.

**Tabla 1: Rangos de operación típicos para deslignificación con O<sub>2</sub> de pulpas kraft de coníferas (12)**

	Media Consistencia	Alta Consistencia
<b>Consistencia (%)</b>	14 -15	25 – 28
<b>Tiempo de retención (min.)</b>	50 - 60	30
<b>Temperatura inicial (°C)</b>	85 - 105	100 – 115
<b>Presión en la entrada (kPa)</b>	700 - 800	415 – 600
<b>Presión de salida (kPa)</b>	450 - 550	415 – 600
<b>Delignificación (%)</b>	40 - 45	45 – 55
<b>Consumo de álcalis (kg/t)</b>	18 - 28	18 – 23
<b>Consumo de Oxígeno (kg/t)</b>	20 - 24	15 – 24

## 2.5. BLANQUEO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno en medio alcalino es ampliamente utilizado en la industria para blanquear pulpas mecánicas (con altos contenidos de lignina) a niveles de blanco de 80-83 % ISO, sin una disolución sustancial de lignina. Su uso en el blanqueo de pulpas químicas estuvo, en principio, limitado a la última etapa, para aumentar no solamente la blancura final sino también su estabilidad. Posteriormente se comenzó a usar en etapas de deslignificación extensiva.

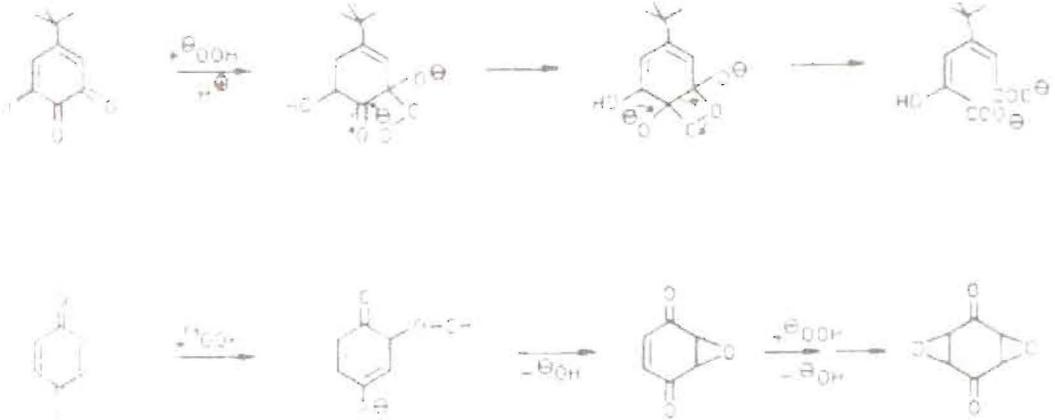
Las ventajas de la deslignificación con peróxido de hidrógeno son los bajos costos de inversión y su fuerte efecto blanqueante (13).

### 2.5.1. QUÍMICA DEL BLANQUEO CON H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El blanqueo de pulpas químicas a alta blancura requiere:

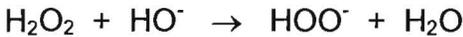
- La eliminación de grupos carbonilos conjugados en la estructura de la lignina, producida por el anión perhidroxilo;
- Una remoción importante de lignina, a través de la degradación y disolución, por reacción con los radicales hidroxilo y anión superóxido.

Estos producen una descomposición oxidativa del anillo aromático, lo que incrementa la hidrofiliidad y la solubilidad de la lignina (figura 5).



**Figura 5: Reacciones del peróxido de hidrógeno con la lignina**

En disolución acuosa el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un ácido débil que se disocia, formando una serie de compuestos y radicales. El efecto blanqueante del  $\text{H}_2\text{O}_2$  ha sido atribuido, en general, a la acción oxidativa del anión perhidroxilo  $\text{HOO}^-$ . La ecuación que genera el anión activo en el blanqueo es:



$\text{pka} = 11.6$  a  $25^\circ\text{C}$ .

El anión perhidroxilo actúa vía una reacción nucleofílica con los grupos cromóforos de la lignina (grupos carbonilos conjugados, p- y o- quinonas, coniferilaldehídos) para producir aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros.

En la delignificación de pulpas kraft, la lignina residual es un sustrato poco reactivo ya que no contiene enlaces éteres fáciles de romper. Se requieren temperaturas del orden de los  $90^\circ\text{C}$  para lograr un descenso importante en el número de kappa.

**Para** una efectiva deslignificación con reactivos químicos basados en **oxígeno**, los grupos fenólicos de la lignina deben ser primeramente **ionizados**, lo que sucede a un elevado valor de pH.

**Además** de la reacción aniónica, los productos de descomposición del **peróxido** de hidrógeno en medio alcalino, como los radicales hidroxilo y **anión superóxido**, causan la oxidación de estructuras de lignina lo cual **conduce** a la introducción de grupos hidrofílicos (carboxilos), la rotura de **algunos** enlaces entre unidades y, eventualmente la disolución de lignina.

La primera reacción de la lignina con el radical hidroxilo conduce a la **formación** de radicales fenoxilo a partir de iones fenolatos por sustracción de **un** electrón. El anión superóxido no reacciona con los iones fenolatos, no **obstante**, reacciona con el radical fenoxilo intermedio, para formar un **hidroperóxido** orgánico, el cuál es luego degradado a compuestos de bajo **peso** molecular. Similarmente, el oxígeno reacciona con los radicales **fenoxilo**. Paralelamente, la celulosa puede sufrir depolimerización por **reacción** con dichos radicales.

**Las** reacciones con los núcleos siringilo/guayacilo no eterificados de la **lignina** (mediante mecanismos: Intermediario O-Quinona, Reacción de Dakin y Reacción tipo Dakin), tienen por resultado (figura 6, (14)):

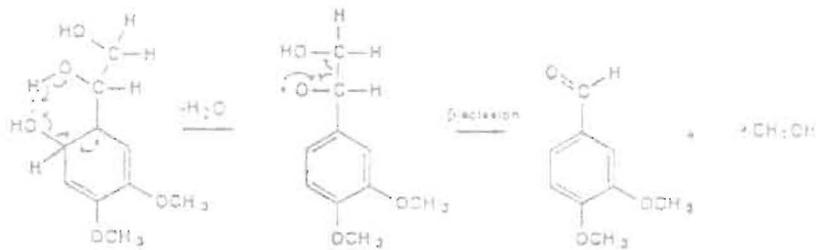
- La formación de derivados del ácido mucónico.
- La generación de ácidos dibásicos de bajo peso molecular y metanol.
- El desprendimiento de una unidad terminal de lignina.

**Figura 6: Reacciones del peróxido de hidrógeno con los núcleos siringilo/guayacilo no eterificados de la lignina**

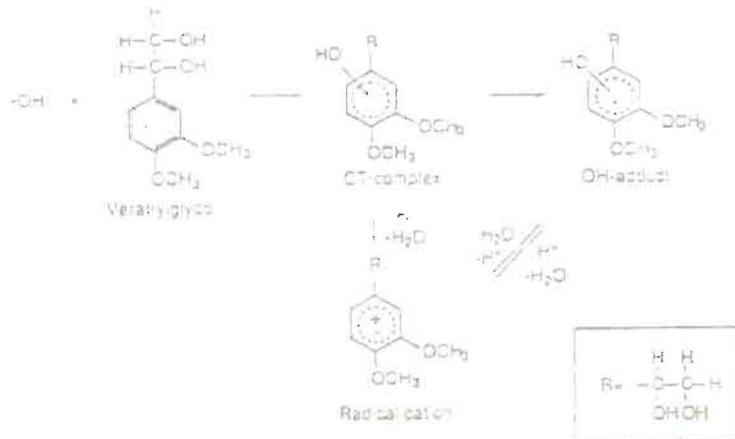
Las reacciones del radical hidroxilo con la lignina (Demetoxilación, Rotura enlace  $C\alpha$ - $C\beta$  y Adición a estructuras aromáticas) producen (figura 7):

- Formación de metanol, formaldehído, etc.
- Degradación de la lignina.
- Generación de unidades fenólicas adicionales.
- Formación de nuevos cromóforos.

## DEMETHOXYLATION

 $\alpha$ -C $\beta$  CLEAVAGE:

## ADDITION TO AROMATIC STRUCTURES:



**Figura 7: Reacciones del radical hidroxilo con la lignina**

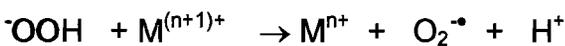
Los radicales hidroxilos, altamente reactivos, atacan a la molécula de celulosa por dos caminos, similarmente a lo que ocurre con el oxígeno:

- Rotura de cadena al azar: produciendo, en este caso, pérdida de viscosidad en la pulpa.
- Eliminación del grupo aldehído terminal (peeling): produciendo pérdidas de rendimiento.

### 2.5.2. DESCOMPOSICIÓN DEL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El peróxido de hidrógeno es susceptible de descomponerse en oxígeno y agua. Esta dismutación es catalizada por iones metálicos tales como Mn<sup>+2</sup>; Fe<sup>+2</sup>; Cu<sup>+2</sup> y enzimas (peroxidasa o catalasa), disminuyendo la eficacia del proceso de blanqueo. La descomposición tiende a aumentar con un incremento excesivo de la alcalinidad.

El mecanismo de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizado por exceso de álcalis y por la presencia de metales de transición puede describirse como sigue:



Los radicales formados como intermediarios de descomposición del peróxido de hidrógeno en medio alcalino tienen una alta reactividad hacia las estructuras aromáticas de la lignina y de la celulosa.

Una ligera descomposición del peróxido de hidrógeno sería beneficiosa, ya que pueden degradarse las estructuras aromáticas de la lignina, mientras que los carbohidratos son levemente atacados. El delicado balance entre la oxidación de la lignina y la degradación de los carbohidratos es controlado a través de un pretratamiento de la pulpa con un agente quelante (15).

Siempre que se pretenda asegurar un blanqueo óptimo, es necesario **minimizar** la dismutación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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.

### 2.5.3. SELECTIVIDAD DEL PROCESO

La selectividad de la delignificación con peróxido de hidrógeno es menor que en el caso de la delignificación con oxígeno. La depolimerización de la celulosa es producida por reacción con los radicales hidroxilos. Si en la matriz de celulosa están presentes metales de transición, la formación de éstos radicales puede tener lugar en las proximidades de la cadena de celulosa y reaccionar con la misma. En el blanqueo con oxígeno, por el contrario, los peróxidos se forman durante la reacción del oxígeno con la lignina y por lo tanto los radicales hidroxilos son generados en las proximidades de los sitios de la lignina. Esto puede explicar la diferencia de selectividades de ambos procesos (13).

### 2.5.4. VARIABLES DEL PROCESO

Las principales variables que afectan la deslignificación con peróxido de hidrógeno son (13):

**Metales:** El perfil de metales de transición debe reducirse mediante una etapa de quelación o lavado ácido y el remanente debe ser inactivado agregando aditivos al licor de blanqueo ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{SiO}_3^{-2}$ , quelantes)

**Temperatura:** La descomposición del peróxido de hidrógeno está fuertemente influenciada por la temperatura. Se ha demostrado que un descenso en la temperatura de  $120^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  aumenta la calidad de la

**pulpa** sin afectar la disolución de la lignina. Una temperatura de 90°C **representa** un buen compromiso con la selectividad cuando las pulpas son **pretratadas**, con el beneficio adicional de que no se requiere equipamiento **presurizado**.

**Tiempo:** Se consiguen resultados satisfactorios en 120 min a 90°C.

**Carga de reactivos:** Para cada carga de peróxido existe una carga óptima de **hidróxido de sodio** (tabla 2). Con cargas de hidróxido de sodio por encima de **este valor óptimo**, se reduce la efectividad del peróxido de hidrógeno y se **observa reversión** de la blancura.

**Consistencia:** El aumento de la consistencia de 10 a 25% tiene un efecto **positivo** sobre la extensión de la delignificación con peróxido. La mayoría de las plantas trabajan a una consistencia de alrededor del 10% en esta etapa.

**Tabla 2: Carga óptima de NaOH como una función de la carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la delignificación de pulpas kraft de coníferas y latifoliadas**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% sobre pulpa seca)	NaOH (% sobre pulpa seca)
1	2 – 2.5
1.5	2 – 3
2	2 – 3
3	2.5 – 3.5
4	3 – 4

Condiciones de operación: 90°C, 2 h, 10-15% de consistencia

### 2.5.5. APLICACIONES DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

- En etapas de extracción alcalina Ep y Eop de secuencias de blanqueo ECF.

El agregado de peróxido de hidrógeno en la primera etapa de extracción, puede utilizarse para disminuir la cantidad de oxidante clorado en la primera

etapa de blanqueo. Constituye una estrategia alternativa para aumentar la sustitución de dióxido de cloro, cuando se trata de reducir la carga de AOX de los efluentes, o cuando el generador de dióxido de cloro es de baja capacidad. En la extracción alcalina reforzada con oxígeno (Eo), en la reforzada con peróxido (Ep), o con peróxido y oxígeno (Eop), la acción del oxidante se suma al efecto del álcali sobre la pulpa. El resultado es la reducción del número de kappa para igual carga de cloro activo.

Secuencias: ODE<sub>OP</sub>D, DE<sub>OP</sub>DED, DE<sub>OP</sub>DE<sub>P</sub>D, etc.

#### – En secuencias de blanqueo TCF

Se utiliza en la mayoría de los procesos sin Ozono, tales como:

LIGNOX (Lignin Oxidation) : OQP, OQPP, OQPQP, etc.

Clones del LIGNOX: OAPP, OAE<sub>OP</sub>P, OAE<sub>OP</sub>PP, etc.

MINOX (mini - oxygen)

Con perácidos (OQPP<sub>x</sub>P, OQP<sub>x</sub>PP, etc.)

Asimismo, suele aplicarse como última etapa en procesos con Ozono:

Secuencias OQPZP, OZQP, OZEZP, etc.

## 2.6. MANEJO DE IONES METÁLICOS

### 2.6.1. QUELACIÓN COMO PRETRATAMIENTO DE LA PULPA

La descomposición del peróxido de hidrógeno es necesaria para la delignificación de pulpas, pero la descomposición en intermediarios reactivos (radical hidroxilo y radical anión superóxido) debe ser controlada de modo de alcanzar todos los objetivos del blanqueo con peróxido.

**Algunos metales de transición aceleran la descomposición del peróxido (por ej.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ), mientras que otros iones que se encuentran en la madera y en la pulpa kraft (por ej.  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{SiO}_3^{-2}$ ) inhiben esta aceleración.**

Como se mencionó anteriormente, el principal problema de las pulpas TCF radica en sus menores resistencias. Esta degradación (depólimerización de la celulosa), es producida principalmente por los radicales hidroxilos, generados por la descomposición del peróxido.

Un blanqueo óptimo con peróxido requiere de un cuidadoso manejo del perfil de iones metálicos en la pulpa.

Se utilizan dos métodos de control del contenido de metales en pulpa kraft previos a la etapa de blanqueo con peróxido:

Etapa de quelación a pH 4-7, seguido por un lavado estándar.

Lavado ácido a pH 1,5-3,0 seguido de incorporación de ión magnesio.

En la tecnología del blanqueo convencional o ECF, la etapa ácida de cloración remueve los iones metálicos de la pulpa. En el blanqueo TCF se necesitan otros medios para cumplir esta función. La etapa de quelación representa una parte integral del blanqueo TCF. Un blanqueo eficiente con peróxido de hidrógeno requiere un nivel óptimo de metales alcalino-térreos (por ej. Mg y Ca) y el menor nivel alcanzable de metales de transición.

Durante el pulpado kraft, los metales de la pulpa son reducidos y convertidos a sus respectivos sulfuros e hidróxidos y permanecen fuertemente unidos a las fibras. La presencia de un agente quelante puede desplazar estos metales, haciéndolos solubles y fácilmente extraíbles mediante el lavado de la pulpa.

Entre los quelantes más utilizados en la industria papelera se pueden citar el EDTA (ácido etilen di amino tetra acético) y el DTPA (di etilen triamino penta acético, figura 8). Otros quelantes incorporados más recientemente son el HEDTA y el DTPMPA.



## 2.6.2. FOSFONATOS

Los fosfonatos o ácidos fosfónicos son agentes multifuncionales para el control de los iones metálicos. Por definición contienen al menos un grupo funcional  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , ligado a un átomo de carbono. Esta estructura química fundamental le confiere 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 estructuras complejas.
- Elevada solubilidad en sistemas acuosos.
- Compatibilidad con otros quelantes (posibilidad de usar mezclas).

Debido a su buena solubilidad en agua y estabilidad se agregan frecuentemente a productos de limpieza y lavandería como secuestrante de metales. En aplicación como detergentes se utilizan 4 fosfonatos: HEDP (ácido 1-hidroxietileno-1,1-difosfónico), ATMP (ácido amino trimetileno fosfónico), EDTMP (ácido etilendiaminotetra (metileno fosfónico)), y DTPMP (ácido dietilentriamino-pentametileno fosfónico). El ATMP, EDTMP y DTPMP (o DTPMPA) son quelantes de metales de transición y se utilizan en la protección de la descomposición de agentes de blanqueo como el peróxido de hidrógeno, etc.

También son utilizados en el tratamiento de aguas residuales durante la floculación, y como inhibidor de formación de incrustaciones en aguas de procesos para enfriamiento industrial y en agua para calderas.

El uso de fosfonatos en Europa se está incrementando por las restricciones impuestas por las agencias de regulación sobre otros quelantes como DTPA y EDTA, debido a su potencial de removilización de metales pesados.

Últimamente, los fosfonatos han reemplazado en gran parte a los fosfatos inorgánicos en el tratamiento de agua de procesos.

### 2.6.3. DTPMPA

El DTPMPA (ácido dietilen triamino pentametileno fosfónico, figura 9) es un quelante selectivo y eficiente de iones metálicos. Este quelante fosfonado posee, además, la característica de ser eficiente en medio alcalino, y soportar las temperaturas elevadas del proceso kraft (17).

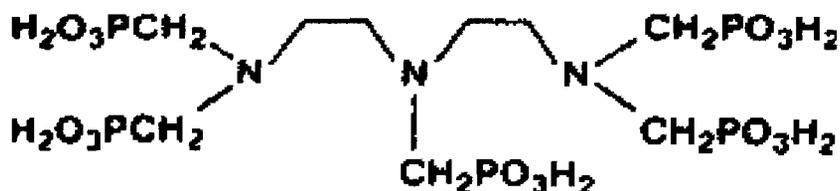


Figura 9: Ácido dietilen triamino pentametileno fosfónico

Basado en estas propiedades, su funcionamiento ha sido evaluado en diferentes procesos de blanqueo de pulpas. Como resultado de la efectiva estabilización que produce, se obtiene una blancura elevada con menor consumo de peróxido.

### 2.6.4. Usos de DTPMPA en la industria de celulosa y papel

Los ácidos fosfónicos han sido ampliamente utilizados en el tratamiento de pulpas, como etapa anterior a la de peróxido, y en la estabilización de licores de blanqueo, reemplazando al silicato en el blanqueo de pulpas mecánicas (18, 19, 20, 21, 22, 23).

Debido a sus propiedades quelantes, es aplicado como aditivo en etapas de blanqueo de pulpas kraft, como protector de carbohidratos en etapas de oxígeno (24), y como estabilizante del peróxido de hidrógeno en etapas P u OP de secuencias ECF y TCF (25, 26, 27, 28.).

También ha sido estudiado como aditivo en el pulpado kraft (29) y como aditivo orgánico para inhibir la precipitación de carbonato de calcio durante el pulpado kraft (30).

#### 2.6.5. EFECTO DE LOS ADITIVOS SOBRE EL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La adición al peróxido de hidrógeno de  $Mg^{+2}$  y/o  $SiO_3^{-2}$ , quelantes o sus combinaciones, aumenta la eficiencia de blanqueo. Durante la etapa de quelación o de lavado ácido no se eliminan todos los metales de transición que descomponen al peróxido de hidrógeno, y en particular, no se extrae todo el hierro. Durante la deslignificación con peróxido de hidrógeno estos metales remanentes son acomplejados por el  $Mg^{+2}$ ,  $SiO_3^{-2}$ , o con quelantes, limitando sus efectos.

El resultado de la aplicación de aditivos es un aumento de la blancura y de la viscosidad, particularmente en pulpas pobremente pretratadas.

#### 2.6.6. QUELANTES Y MEDIO AMBIENTE

Los patrones de uso de fosfonatos en Estados Unidos y Europa son diferentes. En Estados Unidos los fosfonatos son utilizados en enfriamiento industrial y en agua para calderas, mientras que, en Europa, se utilizan predominantemente en formulaciones de limpieza. Debido a estos diferentes patrones de uso, también las descargas al medio ambiente difieren en Estados Unidos y Europa. En Estados Unidos estas descargas son limitadas e intermitentes, mientras que en Europa, son continuas (31).

Los ácidos aminocarboxílicos son difíciles de extraer en las plantas de tratamiento de efluentes y, particularmente el EDTA, aunque también el DTPA, muestran alta habilidad de removilización de metales pesados tóxicos como Cd, Zn, Cu y Pb de los suelos. Con la excepción del NTA (ácido nitrilo tri acético), existe un problema ambiental mayor, porque los ácidos aminocarboxílicos son virtualmente no-biodegradables. Un estudio sobre plantas de tratamiento de efluentes de blanqueo ECF y TCF indican que el tratamiento con barros activados no elimina el EDTA (27).

En cuanto a los fosfonatos, pese a ser rápida la fotodegradación de los complejos-Fe(III), no se observa biodegradación durante el tratamiento del agua. Los aminopolifosfonatos son también rápidamente oxidados en presencia de Mn(II) y oxígeno.

Los ácidos fosfónicos son probablemente biodegradables en ambientes deficientes en fósforo. Los fosfonatos tienen una muy fuerte interacción con las superficies, lo cual resulta en una remoción significativa en sistemas naturales y técnicos. Debido a esta fuerte adsorción, se puede esperar una leve o nula removilización de metales. Una vía de eliminación particular, de alrededor del 50%, puede obtenerse por adsorción en barros y sedimentos, lo que conlleva a reducir la contaminación de aguas subterráneas por movilización de metales pesados.

Con el conocimiento actual sobre especiación (la especiación concierne a la identificación y cuantificación de formas específicas de un elemento), se puede concluir que los fosfonatos presentes en aguas naturales son principalmente complejos de Ca y Mg y por lo tanto no afectan la especiación o transporte de metales.(32)

# CAPÍTULO 3

## ENSAYOS PRELIMINARES

En la figura 10 se muestra la totalidad de las secuencias inicialmente planteadas.

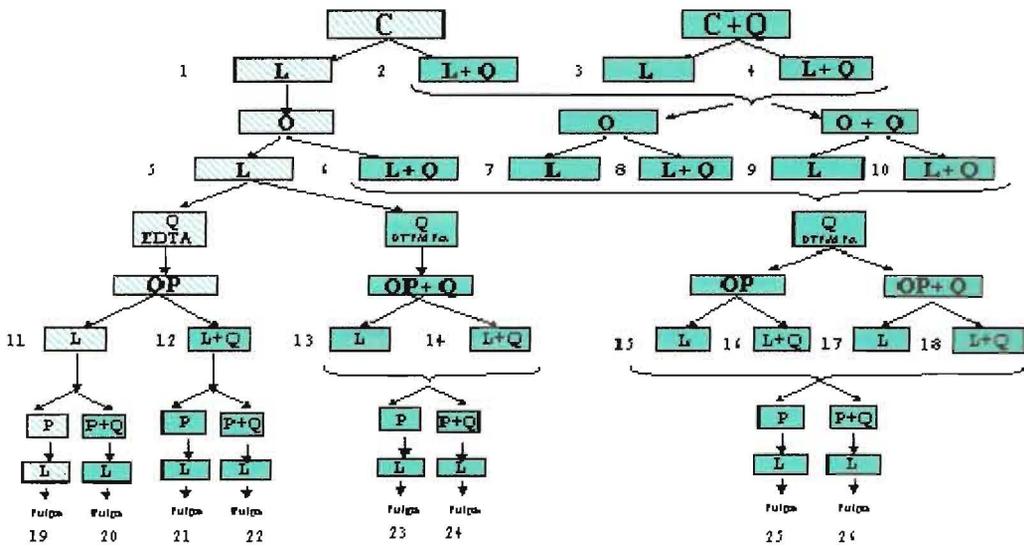


Figura 10: Esquema propuesto de las diferentes alternativas para la obtención de pulpas blanqueadas TCF de *Eucalyptus*.

### 3.1. Materia prima

Se trabajó con chips secos al aire de *Eucalyptus spp.*, provistos por la empresa Celulosa Argentina, Capitán Bermúdez.

El DTPMPA (Dequest 2066) fue provisto por Solutia Inc.

Los chips fueron clasificados con malla cuadrada, separando la fracción que pasa 25 mm y queda retenida en 5 mm. Los nudos evidentes se retiraron a mano.

### 3.2. Cocción

El peso de chips utilizado en cada cocción fue de 900 g secos 100%. Las cocciones se realizaron en un digestor M/K de 7 L con recirculación del licor hasta un número de Kappa 16-17. El calentamiento se programó para ascender de 70 a 168°C en 90 minutos. Las condiciones ensayadas figuran en la tabla 3.

**Tabla 3: Condiciones de cocción kraft**

<b>Sequedad madera (%)</b>	69,6
<b>Alcali activo/madera (%)</b>	22
<b>Sulfidez (%)</b>	28
<b>Relación licor/madera</b>	4/1
<b>Temperatura máxima (°C)</b>	168
<b>Tiempo hasta T máx. (min)</b>	90
<b>Factor H</b>	600

Los porcentajes sobre madera están expresados sobre madera seca 100%.

En la cocción con quelante (C + Q) se agregó 0,1%, sobre madera seca, de DTPMPA (base ácido activo).

### 3.2.1. Lavado post-cocción

El lavado se estandarizó para obtener similares valores de DQO antes de la etapa de oxígeno. Se aplicaron tres etapas de lavado:

- Luego de finalizada la cocción se extrajo el licor negro, y se realizó un primer lavado en el digestor, agregando 3,6 L de agua y recirculando durante 10 minutos a 70°C.
- Posteriormente los chips se colocaron en el recipiente de lavado-desfibrado (pulper plástico de 40 L), se llevaron a una consistencia del 3,0% y se desfibraron agitando durante 20 minutos a 58°C.
- Por último, se realizó una etapa de lavado-depuración, en un aparato Somerville de acero inoxidable, utilizando 26 L de agua con recirculación. Las pulpas se centrifugaron a 30% de consistencia.

### 3.2.2. Etapa O

Para la realización de la deslignificación con oxígeno se adaptó un reactor de 4,6 L construido totalmente en acero inoxidable, incorporándole un sistema de agitación y un sistema de calefacción. Se le incorporó un sistema de recirculación de glicerina por una camisa calefactora, calentada por medio de 4 resistencias eléctricas de 400 W c/u, activadas mediante un controlador digital de temperatura.

El sistema de agitación (especialmente diseñado para cumplir con los requisitos de mezclado de la etapa O) es de paletas múltiples, y gira a una velocidad constante de 500 rpm. El O<sub>2</sub> se inyecta por la parte inferior del recipiente.

La pulpa lavada y centrifugada (300 g secos 100%), a una consistencia del 30%, se precalentó en horno de microondas hasta 95°C.

Simultáneamente, se calentó una cantidad de agua a la misma temperatura, a la cual se le agregó la dosis de NaOH correspondiente a la experiencia. El volumen total de la solución se calculó para que la consistencia final de la

pulpa fuera del 10%. La pulpa se colocó en el reactor precalentado con una temperatura en la camisa de 105 °C. Se cerró el reactor, y se presurizó con O<sub>2</sub> a 6 kg/cm<sup>2</sup>. Las condiciones de tratamiento se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4: Condiciones de tratamiento con oxígeno (etapa O)**

<b>Presión O<sub>2</sub> (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	6
<b>Temperatura (°C)</b>	100
<b>Tiempo (min)</b>	30
<b>NaOH (% sps)</b>	2
<b>Consistencia (%)</b>	10

sps: sobre pulpa seca

Finalizado el tiempo de tratamiento, se despresurizó el reactor, y se descargó la pulpa, la cual fue centrifugada hasta 30% de consistencia.

### 3.2.3. Lavado post-oxígeno

Luego del centrifugado, las pulpas se dividieron en dos partes iguales, y se aplicó el lavado con y sin quelantes. Todos los lavados se realizaron en un recipiente plástico de 14 L, durante 15 minutos, con agitación manual, a una temperatura media de 60 °C, y a una consistencia del 3 %.

### 3.2.4. Etapa Q

La etapa de quelación (Q) se realizó en recipientes plásticos de 14 L con agitación manual. Las condiciones aplicadas figuran en la tabla 5.

Al finalizar la etapa, las pulpas se centrifugaron hasta 30% de consistencia.

**Tabla 5: Condiciones de la etapa Q**

	<b>EDTA</b>	<b>DTPMPA</b>
<b>Consistencia (%)</b>	3	3
<b>Temperatura (°C)</b>	60	60
<b>Tiempo (min)</b>	30	30
<b>Concentración de quelante (%sps)</b>	0,125	0,125
<b>SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (%sps)</b>	0,3	-
<b>pH</b>	5,5	9,5

### 3.2.5. Etapa Op

La segunda etapa de oxígeno se reforzó con peróxido (Op). La metodología utilizada fue la misma que se aplicó en la etapa O. Las condiciones figuran en la tabla 6.

**Tabla 6: Condiciones de la etapa Op**

<b>Presión O<sub>2</sub> (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	6
<b>Temperatura (°C)</b>	100
<b>Tiempo (min)</b>	120
<b>NaOH (% sps)</b>	1
<b>Consistencia (%)</b>	10
<b>Dosaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%sps)</b>	1

### 3.2.6. Etapa P

La etapa de aplicación de peróxido se realizó en bolsas plásticas con 50 g (secos 100%) de pulpa. Las condiciones figuran en la tabla 7.

**Tabla 7: Condiciones de la etapa P**

<b>Temperatura (°C)</b>	90
<b>Tiempo (min)</b>	120
<b>Consistencia (%)</b>	10
<b>NaOH (% sps)</b>	1,5
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (% sps)</b>	3

La pulpa se centrifugó para extraer el licor residual. Luego se neutralizó con metabisulfito de sodio en un recipiente plástico de 14 L, con agitación manual a una consistencia del 1,5 %, y posteriormente se lavó exhaustivamente.

### **3.2.7. Ensayos**

Las normas Standard TAPPI se utilizaron en la mayoría de las determinaciones (número Kappa, viscosidad, y propiedades físicas), excepto blancura (Brightness), L\*, a\*, b\* (ISO 2470:1997) y opacidad (ISO 2470:1997). La pérdida de la blancura se determinó colocando las hojas en estufa a 100 °C durante 1h.

El contenido de iones metálicos (Fe, Cu, Mg, y Mn) en pulpas se analizó por espectroscopia de absorción atómica (TAPPI T266 om-94).

La DQO se determinó en los licores residuales y aguas de lavado para estimar la carga orgánica entrante a la etapa siguiente (CPPA st. H.3P).

### **3.2.8. Diseños**

La gran complejidad de este trabajo, además de la cantidad de experiencias y análisis que involucró, consistió en que se debió decidir la secuencia siguiente sobre la base de los resultados de la secuencia anterior. Es por

eso que los diseños experimentales y test estadísticos que se aplicaron en el análisis de los resultados variaron de una secuencia a otra, y se presentan en conjunto con éstos.

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las diferentes secuencias se presentan junto con las metodologías de análisis aplicadas en cada serie de datos. En todos los casos, la identificación de las pulpas corresponde a la numeración de la figura 4.

#### 3.3.1. Materia prima

Se determinó el contenido de iones metálicos en la madera de *Eucalyptus* spp. por calcinación de chips no molidos para evitar la contaminación. Los resultados se presentan en la tabla 8.

**Tabla 8: Contenido de iones metálicos de chips industriales de *Eucalyptus* spp.**

<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
ppm	ppm	ppm	ppm
124,9	0,74	8,90	54,9

### 3.3.2. Cocciones

#### 3.3.2.1. Diseño

La aplicación de quelantes en la cocción y lavado de pulpa marrón se evaluó de acuerdo con un diseño factorial  $2^2$ . El esquema de las cocciones se presenta en la figura 11 y tabla 9.

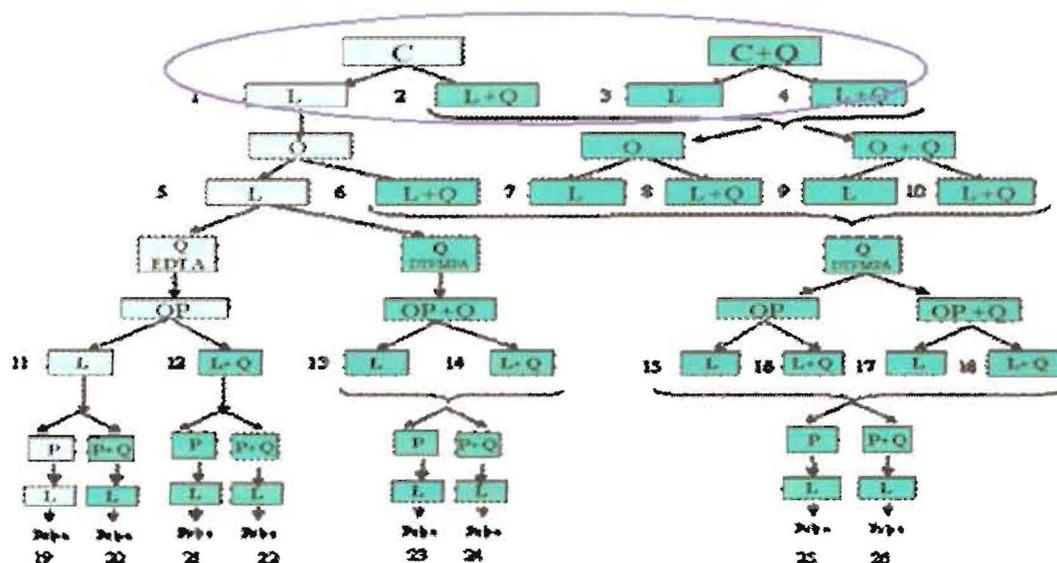


Figura 11: Pulpas 1, 2, 3, 4 (Q en la cocción y en el lavado post-cocción)

Tabla 9: Diseño factorial  $2^2$  para la realización de las cocciones

Código	Q en cocción	Q en lavado post-cocción	Q total (% sps)
1	Sin Q	Sin Q	0,000
2	Sin Q	Con Q	0,100
3	Con Q	Sin Q	0,200
4	Con Q	Con Q	0,300

### 3.3.2.2. Resultados

La tabla 10 muestra los resultados de las características químicas y físicas de las pulpas.

**Tabla 10: Pulpas 1, 2, 3, 4 (Q en la cocción y en el lavado post-cocción)**

Código	Cocción	Lavado	Rendimiento	Rendimiento Depurado	Rechazos	Viscosidad	Kappa	DQO pulpa
			(% sms)	(% sms)	(% sms)	(cp)		kg/t
1	s/Q	s/Q	50,5	50,2	0,34	47,7	16,1	0,76
2	s/Q	c/Q	50,9	50,8	0,27	46,3	15,7	0,73
3	c/Q	s/Q	50,8	50,7	0,12	47,3	15,9	0,76
4	c/Q	c/Q	51,0	50,9	0,13	47,9	15,9	0,73

Código	Bulk	I.R.	I.E.	I.T.	Resistencia aire	Blancura	L*	a*	b*	Opacidad
	cm <sup>3</sup> /g	mNm <sup>2</sup> /g	kPam <sup>2</sup> /g	Nm/g	s	%ISO				%ISO
1	1,81	7,13	1,67	36,4	2,46	43,2	80,0	2,62	14,65	98,6
2	1,69	7,38	1,98	37,0	3,43	43,3	79,7	2,54	14,06	98,1
3	1,80	7,14	1,84	37,5	2,50	44,1	80,5	2,42	14,49	98,6
4	1,75	7,12	2,03	38,2	2,94	42,5	79,5	2,51	14,60	98,2

Pulpa	Mg	Cu	Fe	Mn
	ppm	ppm	ppm	ppm
1	20,85	0,63	7,69	7,06
2	21,45	0,21	6,87	2,17
3	21,05	0,86	6,25	3,51
4	20,50	0,71	7,42	0,71

### **3.3.2.3. Conclusiones parciales (resultados de la cocción y lavado post-cocción)**

La adición de DTPMPA en la cocción reduce el Mn a un nivel bajo, preservando o incrementando las propiedades físicas con respecto al control (sin ninguna adición).

La aplicación de DTPMPA en el lavado de la pulpa marrón es muy efectiva en la disminución de metales (en particular del manganeso) al principio de la secuencia de blanqueo, produciendo mejores niveles de propiedades físicas con respecto al control (sin ninguna adición).

Se considera conveniente continuar con la línea de cocción sin quelante y lavado post-cocción con quelante (tratamiento 2), considerando la relación costo/beneficio (menor carga de quelante y resultados aceptables para la etapa).

### **3.3.3. Ensayos de repetibilidad y discriminación de errores**

Llegado a este punto, y para verificar la repetibilidad del sistema, se decidió realizar repeticiones de cocciones, de lavados, de tratamiento de muestras y de lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Se verificó que la concentración de Mn varía significativamente con los distintos tratamientos, mientras que en Mg y Fe las diferencias se enmascaran por la baja repetibilidad y en el caso del Cu, las concentraciones son muy bajas para detectar una variación.

Se decidió, que si bien se seguirían determinando todos los metales, para la evaluación de los resultados de este trabajo se observaría la evolución del Mn.

### 3.3.4. Oxígeno I (Q en la etapa O y en el lavado post-cocción)

#### 3.3.4.1. Diseño

Para evaluar el efecto de la etapa O sobre las propiedades químicas y físicas de las pulpas, se extrajeron muestras salidas del reactor luego del centrifugado. Sobre el licor residual se determinaron la DQO y el pH final.

Los resultados se analizaron mediante análisis de varianza de 1 factor (tratamiento).

El esquema identificador se presenta en la figura 12, y la codificación de las pulpas en la tabla 11.

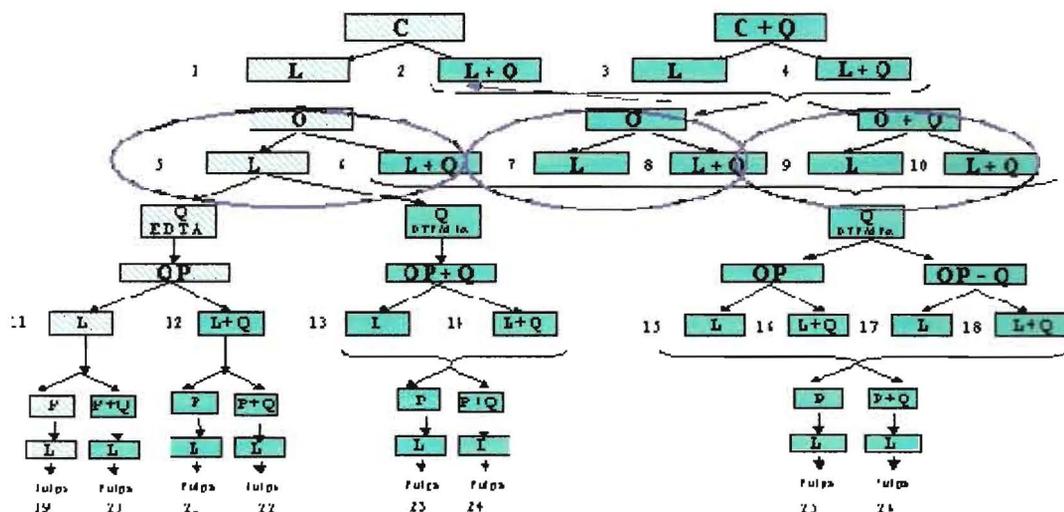


Figura 12: Pulpas 5-6, 7-8, 9-10 (Q en la etapa O y en el lavado post-cocción)

**Tabla 11: Codificación de pulpas tratadas en el lavado post-cocción y en la etapa de oxígeno**

Pulpa	Tratamiento
5-6	Control (sin quelante)
7-8	Quelante en lavado post-cocción
9-10	Quelante en lavado post-cocción y en oxígeno

### 3.3.4.2. Resultados

Los resultados de las pulpas tratadas en el lavado post-cocción y en la etapa de oxígeno se presentan en la tabla 12.

**Tabla 12: Pulpas 5-6, 7-8, 9-10 (Q en la etapa O y en el lavado post-cocción)**

O	pHf	Kappa	$\Delta$ kappa	Viscosidad	$\Delta$ Viscosidad	$\Delta$ kappa / $\Delta$ Viscosidad	DQO Licor residual
			%	cp	%		kg/t
5/6	11,8	10,2	36,3	24,1	49,4	0,73	31,8
7/8	11,8	10,6	34,2	28,9	38,8	0,88	28,8
9/10	11,8	10,4	35,4	27,1	42,6	0,83	28,3

Código	Bulk	I.R.	I.E.	I.T.	Resistencia aire	Blancura	L*	a*	b*	Opacidad
	cm <sup>3</sup> /g	mNm <sup>2</sup> /g	kPam <sup>2</sup> /g	Nm/g	s	%ISO				%ISO
5/6	1,59	6,30	2,23	31,4	2,40	60,7	89,60	40,40	13,2	90,9
7/8	1,66	9,45	2,27	31,3	2,19	61,0	89,80	38,38	13,2	90,8
9/10	1,72	9,13	2,10	32,6	1,89	61,3	89,90	37,37	13,0	91,3

### **3.3.4.3. Conclusiones parciales (quelante en la etapa O y en el lavado post-cocción)**

Las pulpas no presentaron diferencias significativas en  $n^{\circ}$  de kappa, blancura y parámetros de color, al agregar DTPMPA en la etapa O y en el lavado post-cocción.

Existen diferencias significativas de viscosidad entre las tres pulpas. La de referencia (cocción y lavado sin quelante), presenta el valor más bajo.

De las provenientes de la cocción lavada con quelantes, la etapa O sin quelantes, presentó la mayor viscosidad.

La resistencia al rasgado repitió este comportamiento.

El resto de las propiedades no evidenciaron diferencias marcadas.

Los mejores valores correspondieron a la pulpa 7, sobre todo considerando la relación costo/beneficio.

### **3.3.5. Oxígeno II (Q en el lavado post-cocción y en el lavado post-oxígeno)**

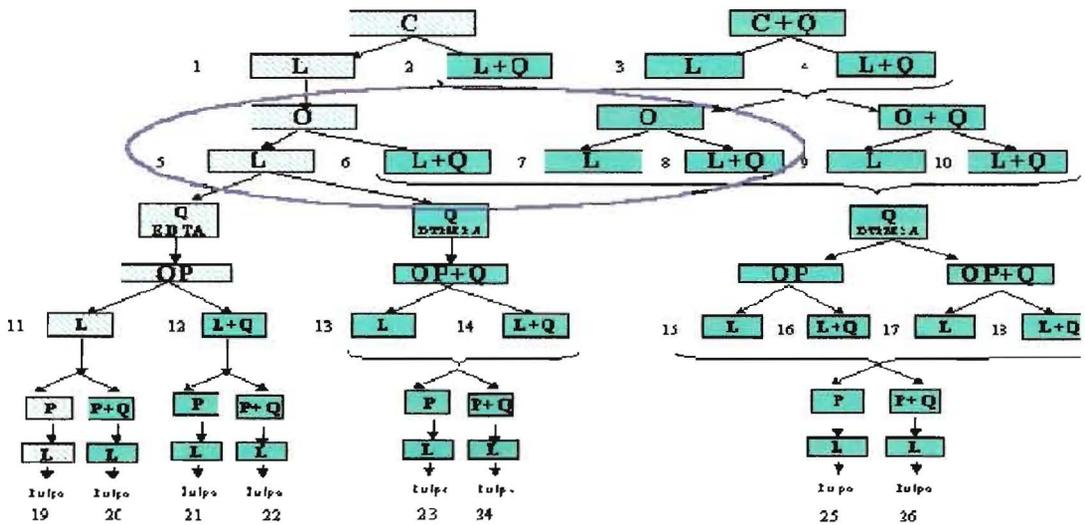
#### **3.3.5.1. Diseño**

Para verificar la acción del compuesto quelante, se realizaron las determinaciones de iones metálicos sobre las pulpas luego de la aplicación de los diferentes lavados post-oxígeno.

Para el análisis se utilizaron dos diseños factoriales  $2^2$ . El primero responde al esquema presentado en la tabla 13 (esquema identificadorio en figura 13).

**Tabla 13: Diseño factorial  $2^2$  para la aplicación de secuencias de la etapa O (serie II)**

Código	Q en lavado post-cocción	Q en lavado post-oxígeno	Q total (% sps)
5	Sin Q	Sin Q	0,000
6	Sin Q	Con Q	0,150
7	Con Q	Sin Q	0,100
8	Con Q	Con Q	0,150



**Figura 13: Pulpas 5, 6, 7, 8 (Q en el lavado post-cocción y en el lavado post-oxígeno)**

### 3.3.5.2. Resultados

Los resultados de esta secuencia se presentan en la tabla 14.

**Tabla 14: Pulpas 5, 6, 7, 8 (Q en el lavado post-cocción y en el lavado post-oxígeno)**

<b>Código</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>
<b>5</b>	12,32	0,36	7,93	4,87
<b>6</b>	3,43	0,33	9,50	1,61
<b>7</b>	14,73	0,24	4,30	1,48
<b>8</b>	6,83	0,37	4,91	0,51

### **3.3.5.3. Conclusiones parciales (análisis del lavado post-cocción y lavado post-oxígeno)**

La presencia de Q en el lavado post-cocción conservó el tenor de Mg en las pulpas, mientras que el agregado de Q en el lavado post-oxígeno lo hizo disminuir a la mitad.

Tanto el agregado de Q en el lavado post-oxígeno como la presencia de Q en el lavado post-cocción hizo disminuir el contenido de Mn en las pulpas.

La interacción producida al agregar Q en el lavado post-cocción y en el lavado post-oxígeno también fue significativa. Cuando se agregó solo en la cocción, los niveles de Mn descendieron a valores inferiores a 2ppm, mientras que si al agregarlo en ambas etapas, el nivel final de Mn fue menor a 1ppm.

De este subgrupo, los mejores valores correspondieron a la pulpa 7, considerando la relación costo/beneficio.

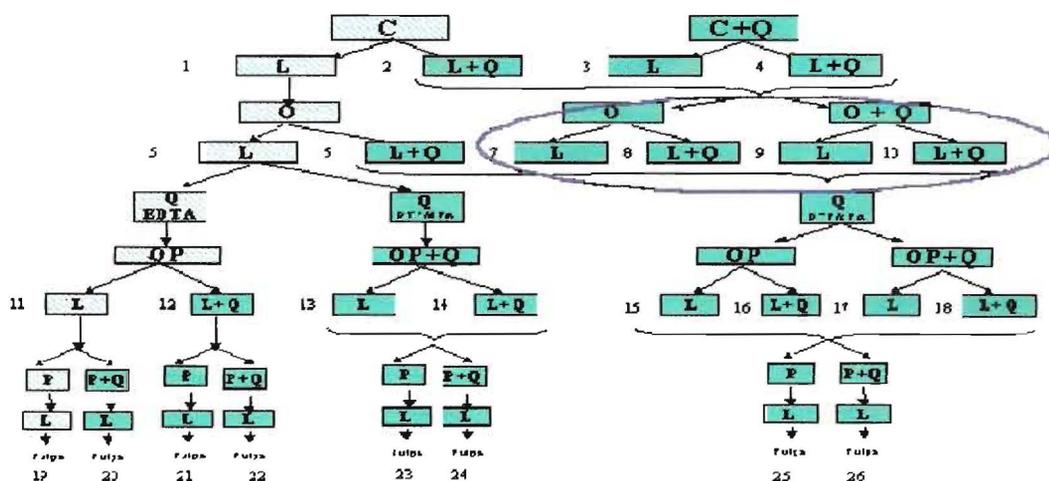
### 3.3.6. Oxígeno III (Q en la etapa O y en el lavado post-oxígeno)

#### 3.3.6.1. Diseño

El segundo diseño factorial  $2^2$  correspondiente al análisis de la pulpa tratada con oxígeno se muestra en la tabla 15 (esquema identificador en figura 14).

**Tabla 15: Diseño factorial  $2^2$  para la aplicación de secuencias de la etapa O (serie III)**

Código	Q en etapa de oxígeno	Q en lavado post-oxígeno	Q total (% sps)
7	Sin Q	Sin Q	0,100
8	Sin Q	Con Q	0,150
9	Con Q	Sin Q	0,125
10	Con Q	Con Q	0,150



**Figura 14: Pulpas 7, 8, 9, 10 (Q en la etapa O y en el lavado post-oxígeno)**

### 3.3.6.2. Resultados

Los resultados de esta secuencia se presentan en la tabla 16.

**Tabla 16: Pulpas 7, 8, 9, 10 (Q en la etapa O y en el lavado post-oxígeno)**

<b>Código</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>
<b>7</b>	14,73	0,24	4,30	1,48
<b>8</b>	6,83	0,37	4,91	0,51
<b>9</b>	9,22	0,28	4,51	0,41
<b>10</b>	6,80	0,26	3,85	0,43

### 3.3.6.3. Conclusiones parciales (quelante en la etapa O y en el lavado post-oxígeno)

El agregado de Q en la etapa O y en el lavado post-oxígeno hizo disminuir el contenido de Mg en las pulpas.

El agregado de Q en la etapa O y en el lavado post-oxígeno hizo disminuir el contenido de Mn en las pulpas. La interacción producida al agregar Q en la etapa O y en el lavado post-oxígeno también fue significativa. Cuando se agregó sólo en la etapa O, los niveles de Mn descendieron a valores similares que cuando se agregó Q solamente en el lavado post-oxígeno, o en ambas etapas a la vez.

Los niveles finales de Mn cuando se aplicó quelante junto con el oxígeno o en el lavado posterior fueron siempre inferiores a 0,5 ppm.

### 3.3.7. Análisis global para la continuidad del trabajo

Los valores compendiados de iones metálicos en pulpas se presentan en la tabla 17.

**Tabla 17: Detalle de la relación entre los metales en pulpas y la cantidad de quelante aplicado**

<b>Pulpa</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Q total</b>
	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>% sps</b>
<b>1</b>	20,85	0,63	7,69	7,06	0,000
<b>2</b>	21,45	0,21	6,87	2,17	0,100
<b>3</b>	21,05	0,86	6,25	3,51	0,200
<b>4</b>	20,50	0,71	7,42	0,71	0,300
<b>5</b>	12,32	0,36	7,93	4,87	0,000
<b>6</b>	3,43	0,33	9,50	1,61	0,150
<b>7</b>	14,73	0,24	4,30	1,48	0,100
<b>8</b>	6,83	0,37	4,91	0,51	0,150
<b>9</b>	9,22	0,28	4,51	0,41	0,125
<b>10</b>	6,80	0,26	3,85	0,43	0,150

Marcados: Cu: valores < 0,5 ppm; Fe: valores < 5 ppm; Mn: valores < 1,5 ppm

Para decidir con qué pulpa continuar la secuencia (aplicación de la etapa Q), se realizó el análisis de todos los resultados de las pulpas, incluyendo un análisis global de metales, teniendo sobre todo en cuenta la cantidad de quelante aplicado (relación costo-beneficio).

Dentro de los iones estudiados, se decidió seguir la evolución del Mn, ya que el Cu se encontraba desde el principio en valores muy bajos, y el Fe no variaba significativamente.

La presencia de quelante fue siempre beneficiosa en el descenso de iones, y en las propiedades físico-mecánicas.

Se resolvió seleccionar la pulpa 7 para continuar el trabajo por los siguientes motivos:

- ✓ La relación costo/beneficio (menor aplicación de quelante y propiedades similares).
- ✓ No habría razón para continuar agregando quelante a las pulpas 8, 9, y 10, ya que los niveles de metales fueron suficientemente bajos.

#### **3.4. COMPARACIÓN DE PULPAS CON Y SIN $MgSO_4$ EN LAS ETAPAS DE $O_2$**

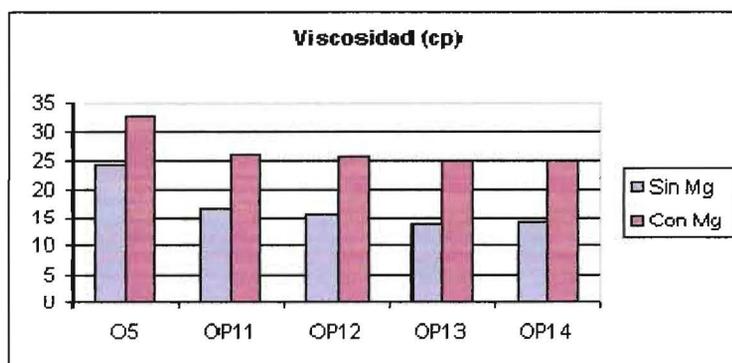
En los ensayos preliminares se aplicaron los tratamientos previstos como 19 a 26 con las pulpas tratadas en las etapas O y Op, para verificar si el agregado de quelante producía algún efecto sobre la caída de la viscosidad.

Es importante resaltar el bajo contenido de Mg que presentó la materia prima de este estudio.

Se observó que sin agregado de Mg, las viscosidades de la etapa Op se mostraban bajas (13-15 cp), y las finales, luego de la etapa P, eran de una magnitud inaceptable en pulpas de mercado (alrededor de 6 cp). Es oportuno señalar que la viscosidad límite aceptable se encuentra alrededor de 15 cp. La tabla 18 y la figura 15 muestran los resultados de viscosidad con y sin agregado de  $MgSO_4$ .

**Tabla 18: Viscosidad de las pulpas con y sin agregado de  $MgSO_4$**

	<b>Visc.sin Mg</b>	<b>Visc. con Mg</b>
<b>O5</b>	24,2	32,7
<b>OP11</b>	16,4	25,9
<b>OP12</b>	15,7	25,6
<b>OP13</b>	13,5	24,9
<b>OP14</b>	13,8	24,8



**Figura 15: Viscosidad de las pulpas con y sin agregado de  $MgSO_4$**

Por este motivo, y teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos existentes, se decidió incorporar 0,05% de  $MgSO_4$  (base catión  $Mg^{+2}$ ) a las pulpas en los tratamientos con  $O_2$  (O y Op), y 0,1% de  $MgSO_4$  (base catión  $Mg^{+2}$ ) en los tratamientos P.

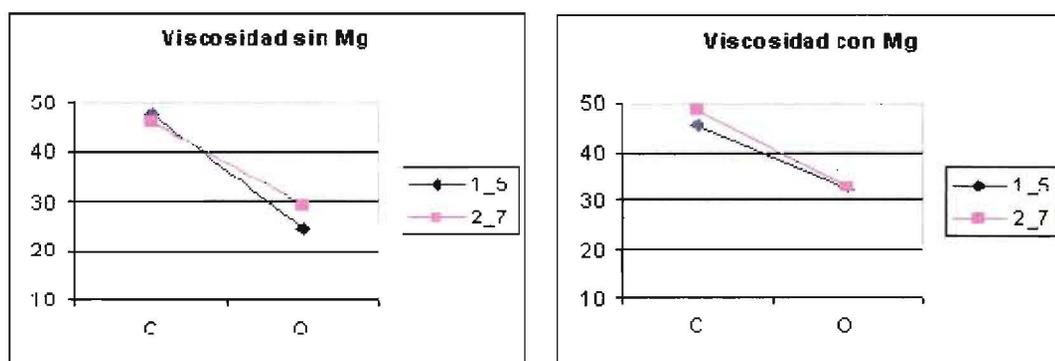
Se muestran a continuación las tablas y gráficos (figuras 16 a 20) comparativos de las propiedades obtenidas sin utilizar  $MgSO_4$  (tabla 19), y las producidas con agregado de  $MgSO_4$  (tabla 20).

**Tabla 19: Resultados sin  $MgSO_4$**

	CÓDIGO	BULK	I.R	I.E	I.T	BLANCURA	VISCOSIDAD
		$cm^3/g$	$kPa\ m^2/g$	$mN\ m^2/g$	$N\ m/gr$	% ISO	cp
C	1	1,81	7,13	1,67	36,40	43,2	47,7
O	5	1,59	6,30	2,23	31,40	60,7	24,2
C	2	1,69	7,38	1,98	37,00	43,3	46,3
O	7	1,66	9,45	2,27	31,30	61,0	28,9

**Tabla 20: Resultados con Mg SO<sub>4</sub>**

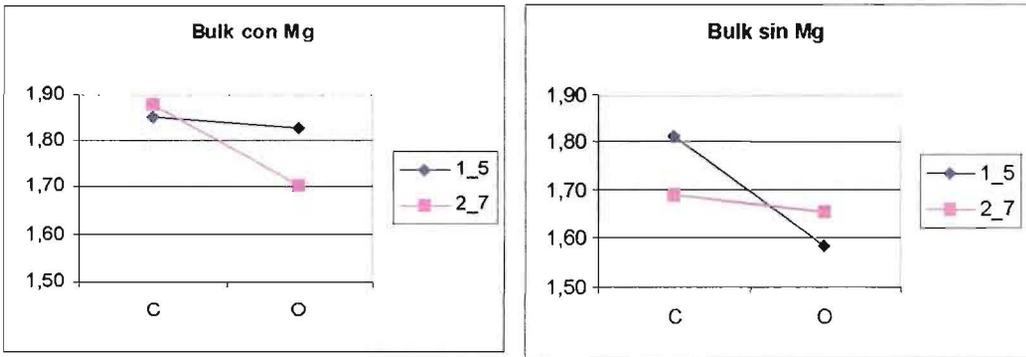
	CÓDIGO	BULK	I.R.	I.E.	I.T.	BLANCURA	VISCOSIDAD
		cm <sup>3</sup> /g	mN m <sup>2</sup> /g	kPa m <sup>2</sup> /g	N m/gr	% ISO	cp
C	1	1,85	8,61	2,16	46,3	41,0	45,8
O	5	1,83	7,93	1,81	32,9	49,1	32,7
C	2	1,88	7,68	1,87	42,8	42,0	48,7
O	7	1,71	7,17	1,43	29,0	52,6	33,1



**Figura 16: Viscosidad de las pulpas sin y con agregado de MgSO<sub>4</sub>**

Se observa en la figura 16, que sin el MgSO<sub>4</sub> el quelante pareciera proteger la viscosidad, pero la caída es igualmente pronunciada. En el segundo caso, los valores se emparejan a una viscosidad post-O superior.

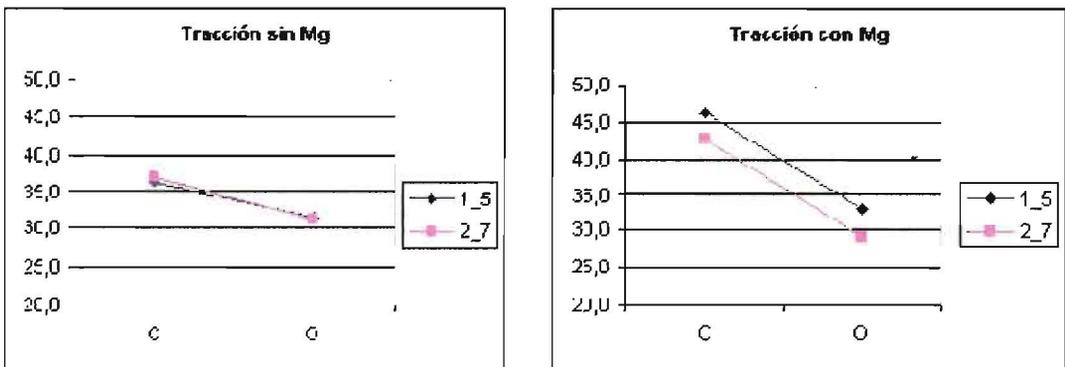
Esta diferencia tiene gran repercusión en las viscosidades finales de las pulpas blanqueadas (19 a 34).



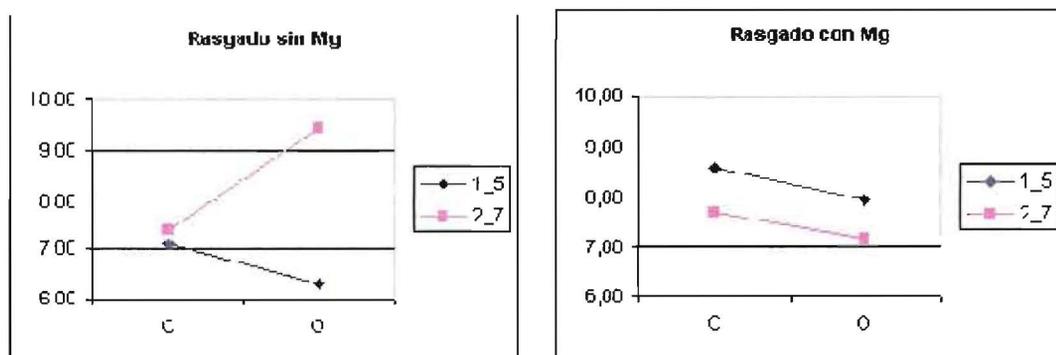
**Figura 17: Volumen específico de las pulpas sin y con agregado de  $MgSO_4$**

Los volúmenes específicos obtenidos con agregado de  $MgSO_4$  (figura 17) fueron aparentemente más elevados (menor densidad de la hoja). Por algún motivo sería posible que la hoja desarrolle menores uniones interfibras en esta etapa, lo que repercute en un descenso de las propiedades físico-mecánicas (figuras 18 y 19).

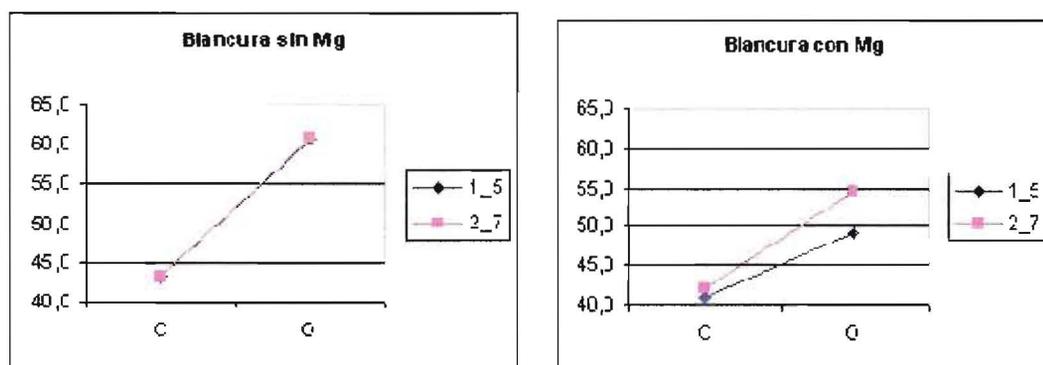
Es sabido que las resistencias físicas son producto de una combinación de efectos: la unión interfibras (bonding) y la resistencia individual de las fibras (medido por la viscosidad). Con este nivel de viscosidades, es evidente que el factor dominante en las resistencias es la unión interfibras.



**Figura 18: Índice de tracción de las pulpas sin y con agregado de  $MgSO_4$**



**Figura 19: Índice de rasgado de las pulpas sin y con agregado de  $MgSO_4$**



**Figura 20: Blancura de las pulpas sin y con agregado de  $MgSO_4$**

Con agregado de Mg en la etapa O, las pulpas que se lavaron con DTPMPA luego de la cocción (2\_7) presentaron una ganancia de blancura 5 %ISO superior a las que no fueron tratadas (1\_5).

Las blancuras aumentaron menos en la etapa O con el agregado de  $MgSO_4$  (figura 20), pero se recuperaron con creces en las etapas posteriores, como lo demuestran las blancuras finales (post-peróxido).

## **CAPÍTULO 4**

### **ENSAYOS DEFINITIVOS**

#### **4.1. *NUEVO ESQUEMA EXPERIMENTAL***

A partir de este punto, se decidió replantear la validez del esquema inicial propuesto por dos motivos. En principio, la cantidad de iones metálicos era ya muy baja en la pulpa 7, por lo cual quizás fuera posible eliminar la etapa Q.

Además, como todas las pulpas estudiadas presentaban diferentes particularidades, surgió como una alternativa interesante, la ampliación del diseño original.

Se realizó entonces un cambio de la estrategia del trabajo, eliminando algunas etapas y las decisiones intermedias. Esto involucró mayor carga de trabajo experimental, pero mejoró el conocimiento global de todas las secuencias.

El nuevo esquema se presenta en la figura 21.

La tabla 21 muestra el tipo y cantidad de quelante aplicado en cada pulpa final.



**Tabla 21: Aplicación total de quelantes por pulpa (identificada por número según la figura 21)**

Nº	EDTA	DTPMPA 2066 % sps b.a.a. (acumulativo)	DTPMPA 2066 kg/t prod. comercial (acumulativo)
1	-	-	
2	-	0,100	4
3	-	0,200	8
4	-	0,300	12
5	-	-	-
6	-	0,150	6
7	-	0,100	4
8	-	0,150	6
9	-	0,125	5
10	-	0,150	6
11	0,125	-	
12	0,125	0,025	1
13	-	0,125	5
14	-	0,150	6
15	-	0,125	5
16	-	0,150	6
17	-	0,125	5
18	-	0,150	6
19	0,125	-	
20	0,125	0,025	1
21	0,125	0,025	1
22	0,125	0,050	2
23	-	0,125	5
24	-	0,150	6
25	-	0,150	6
26	-	0,175	7
27	-	0,125	5
28	-	0,150	6
29	-	0,150	6
30	-	0,175	7
31	-	0,125	5
32	-	0,150	6
33	-	0,150	6
34	-	0,175	7

#### 4.1.1 Propiedades de las pulpas iniciales (C y O, diseño final)

Las tablas 22 y 23 muestran las propiedades de las pulpas iniciales de los ensayos definitivos y la tabla 24, el contenido de iones metálicos de las mismas.

**Tabla 22: Resultados de las cocciones y deslignificación con oxígeno**

Código	Kappa	$\Delta$ kappa	Viscosidad	$\Delta$ Viscosidad	$\frac{\Delta\text{kappa}}{\Delta\text{Viscosidad}}$	DQO pulpa	DQO licor residual
		%	cp	%		kg/t	kg/t
1	16,3	--	45,8	--	--	0,70	
2	15,9	--	48,7	--	--	0,68	
5	11,3	30,7	32,7	28,6	1,07	0,30	23,0
7	10,9	31,4	33,1	32,0	0,98	0,30	23,3

**Tabla 23: Propiedades físicas de las pulpas 1, 2, 5 y 7**

Código	Bulk	I.R.	I.E.	I.T.	Resistencia aire	Blancura	L*	a*	b*
	cm <sup>3</sup> /g	mNm <sup>2</sup> /g	kPam <sup>2</sup> /g	Nm/g	s	%ISO			
1	1,85	8,61	2,16	46,3	2,27	41,0	78,5	3,09	14,67
2	1,88	7,68	1,87	42,8	1,79	42,0	79,7	2,63	15,53
5	1,83	7,93	1,81	32,9	1,71	49,1	84,3	0,61	15,65
7	1,71	7,17	1,43	29,0	1,99	52,6	86,2	0,66	14,23

**Tabla 24: Contenido de iones metálicos en pulpas 1, 2, 5 y 7, con incorporación 0,05% de MgSO<sub>4</sub> (base catión Mg<sup>+2</sup>) a las pulpas en los tratamientos con O<sub>2</sub>**

Pulpa	Mg	Cu	Fe	Mn
	ppm	ppm	ppm	ppm
1	19,42	0,44	5,26	9,13
2	24,2	0,29	2,29	1,00
5*	222	0,16	4,22	4,98
7*	224	< 0,1	3,41	1,01

Se observa que, salvo en el caso del Mg, el resto de los resultados es similar a los obtenidos en la primera parte (tabla 17).

## 4.2 ETAPA Q

### 4.2.1 Diseño

La aplicación de la etapa de quelación se evaluó mediante un análisis de varianza de 1 factor. El esquema se presenta en la figura 22 y tabla 25.

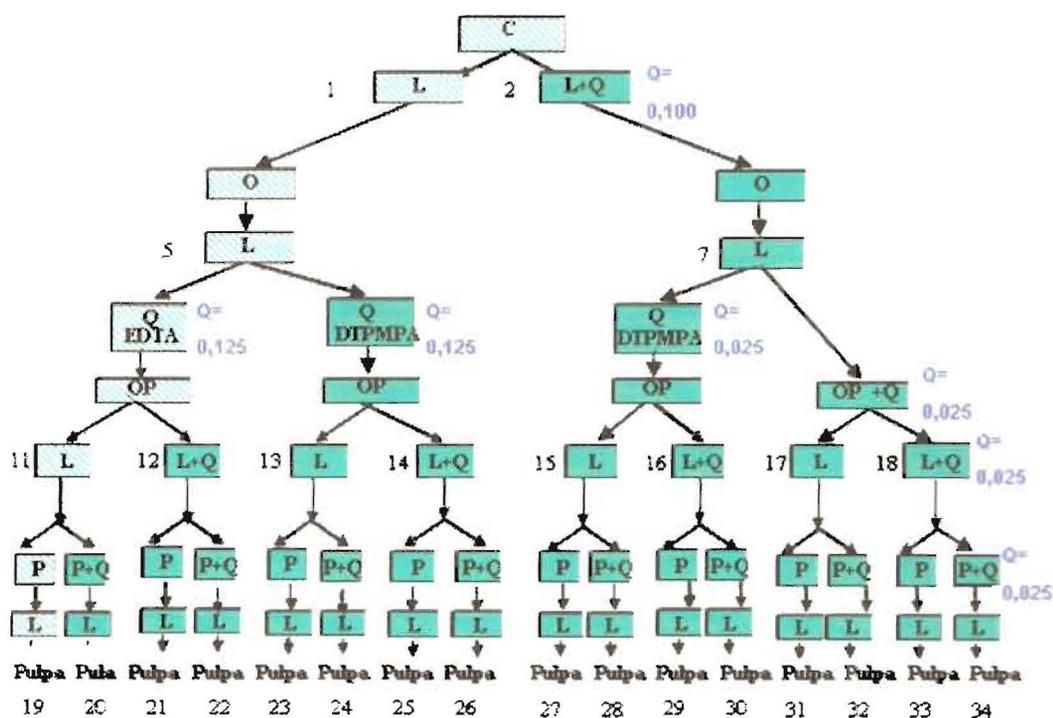


Figura 22: Aplicación de la etapa de quelación

**Tabla 25: Codificación de pulpas tratadas en la etapa de quelación (Q)**

<b>Pulpa previa</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Código</b>
5	Pulpa control con EDTA en la etapa Q	C1-05-Q <sub>EDTA</sub>
5	Pulpa control con DTPMPA en la etapa Q	C1-05-Q <sub>DTPMPA</sub>
7	DTPMPA en lavado post-cocción y etapa Q	C2-07-Q <sub>DTPMPA</sub>

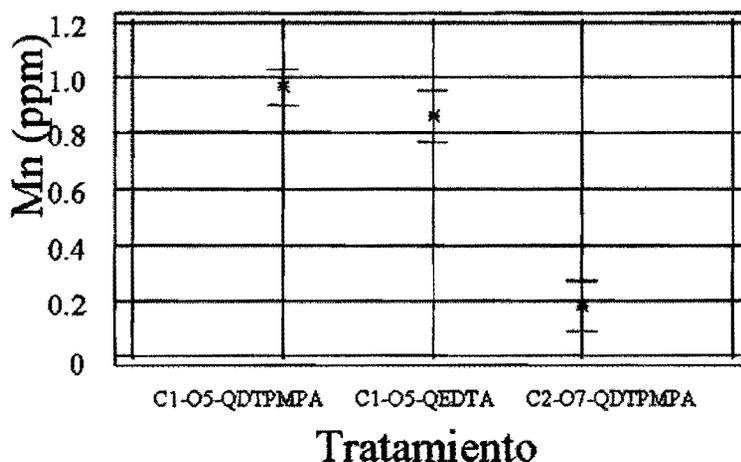
#### 4.2.2 Resultados

Los resultados de contenido de metales en pulpas luego de la aplicación de estas secuencias se presentan en la tabla 26.

La figura 23 muestra el contenido de manganeso en las pulpas.

**Tabla 26: Resultados de la aplicación de la etapa Q**

<b>Código</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Q etapa</b>	<b>Q total</b>
	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>%sps</b>	<b>%sps</b>
<b>C1-05-Q<sub>EDTA</sub></b>	202	< 0,1	3,80	0,86	0,125	0,125
<b>C1-05-Q<sub>DTPMPA</sub></b>	175	< 0,1	3,84	0,96	0,125	0,125
<b>C2-07-Q<sub>DTPMPA</sub></b>	225	< 0,1	2,99	0,18	0,025	0,125



**Figura 23: Contenido de Mn en pulpas luego de aplicar variantes de la etapa Q**

#### 4.2.3 Conclusiones parciales (etapa de quelación)

El análisis de varianza indica que no existen diferencias significativas en el contenido de Mn y Fe al aplicar una etapa Q con la misma cantidad de EDTA y DTPMPA, en pulpas sin tratamiento previo con quelante.

Es más eficiente la remoción de estos metales al repartir la carga de quelante entre el lavado de la pulpa marrón y la etapa Q.

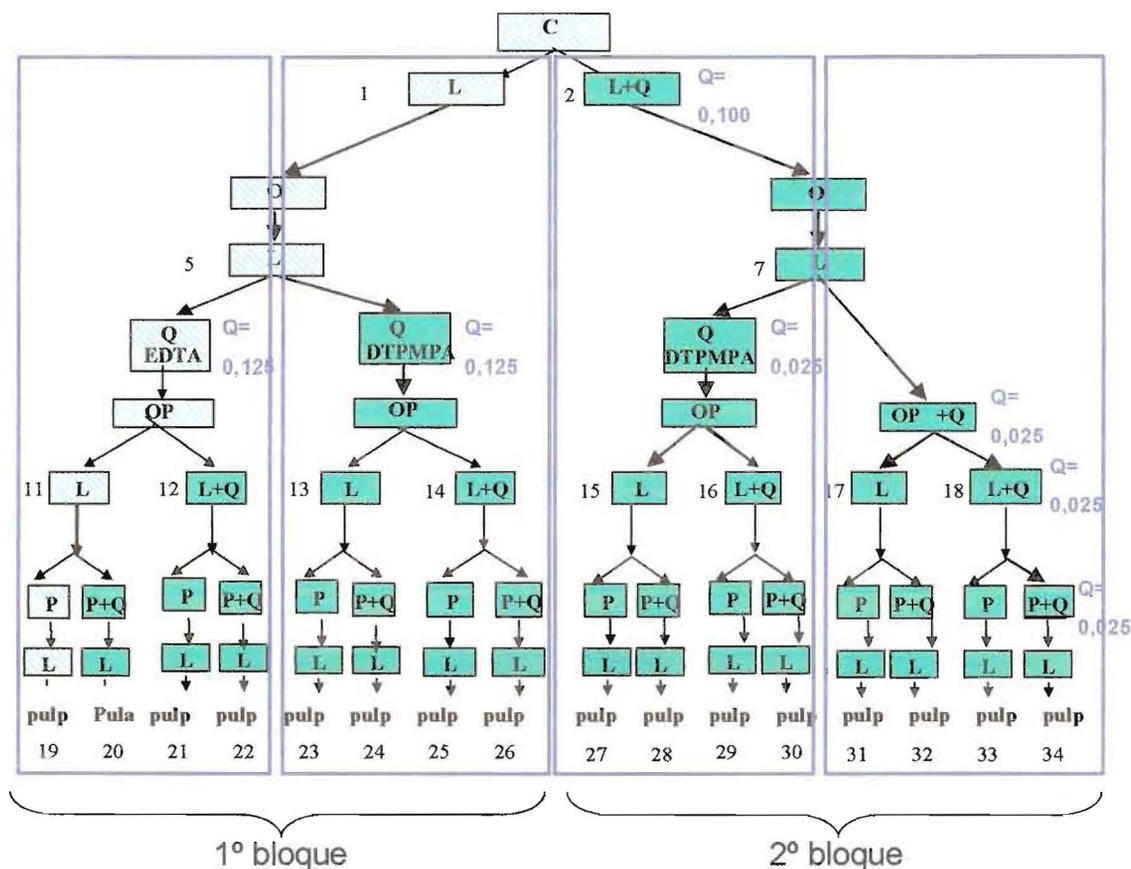
Esta última estrategia preserva el Mg en mayor medida.

### 4.3 ETAPAS OP, LAVADO POST-OP Y P

#### 4.3.1 Diseño

A partir de la quelación, las etapas siguientes se evaluaron mediante un análisis de componentes de la varianza, ya que el diseño es un típico plan jerárquico o anidado. El diseño se organizó anidando las determinaciones realizadas sobre las pulpas tratadas con peróxido, dentro de los lavados, y

éstos dentro de las etapas Op. Estas corresponden a diferentes tratamientos de etapa Q, y éstas, a su vez, a diferentes tipos de pulpa (5 o 7, según la numeración de la figura). El esquema se presenta en la figura 24 y en la tabla 27. A partir de este punto, todas las etapas se evaluaron con este diseño.



**Figura 24: Esquema de análisis de las pulpas (plan de análisis de varianza anidado)**

Tabla 27: Diseño del análisis de las etapas Op y P

Nº	5				5				7				7			
Q	EDTA				DTPMPA				DTPMPA				-			
Op	OP1				OP2				OP3				OPQ4			
LOp	L11		LQ12		L13		LQ14		L15		LQ16		L17		LQ18	
P	P19	PQ20	P21	PQ22	P23	PQ24	P25	PQ26	P27	PQ28	P29	PQ30	P31	PQ32	P33	PQ34

### 4.3.2 Resultados

Las propiedades de las pulpas resultantes de las secuencias de aplicación de las etapas Op y lavados con y sin quelantes se presentan en las tablas 28 y 29.

Los resultados de la etapa se grafican en las figuras 25 a 36. Se marcaron en azul bandas arbitrarias representando zonas de mejores propiedades.

En la figura 25 se presenta el consumo de peróxido de la etapa, como porcentaje del inicial. Al ser tan bajo el nivel de peróxido agregado (1%), este parámetro no se toma en cuenta en la evaluación de la etapa.

Tabla 28: Resultados de la aplicación de la etapa Op

Código	pHf	Álcalis residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido	Kappa	ΔKappa	Viscosidad	ΔViscosidad	Δkappa / ΔViscosidad	DQO pulpa	DQO licor residual
		% sps	% sps	%		%	cp	%		kg/t	kg/t
11	10,4	0,14	0,24	76,0	8,6	23,9	25,9	20,7	1,15	0,06	9,3
12	10,4	0,14	0,24	76,0	8,6	23,9	25,6	21,7	1,10	0,06	9,3
13	11,0	0,35	0,15	85,0	8,6	23,9	24,9	23,8	1,00	0,07	10,0
14	11,0	0,35	0,15	85,0	8,7	23,0	24,8	24,2	0,95	0,07	10,0
15	11,2	0,29	0,23	77,2	8,5	22,7	24,9	25,0	0,91	0,08	11,0
16	11,2	0,29	0,23	77,2	8,4	23,6	24,8	25,3	0,93	0,08	11,0
17	11,1	0,3	0,18	82,4	8,4	23,6	24,2	27,1	0,87	0,07	10,5
18	11,1	0,3	0,18	82,4	8,4	23,6	24,3	26,8	0,88	0,07	10,5

**Tabla 29: Propiedades físicas de las pulpas lavadas con y sin quelantes, post-Op**

Código	Bulk	I.R.	I.E.	I.T.	TEA	Resist. aire	Blancura	L*	a*	b*	Opacidad	Pérdida blancura
	cm <sup>3</sup> /g	mNm <sup>2</sup> /g	kPam <sup>2</sup> /g	Nm/g	J/m <sup>2</sup>	s	%ISO				%	% ISO
11	1,83	7,02	1,69	30,1	44,1	1,65	75,3	94,9	-0,70	9,63	85,1	0,66
12	1,83	7,34	1,76	30,2	48,2	1,28	77,8	95,5	-0,51	8,62	85,0	1,05
13	1,83	7,11	1,84	30,6	43,7	1,55	75,9	95,1	-0,59	9,44	84,9	0,56
14	1,82	6,78	1,92	31,5	49,8	1,62	78,6	95,9	-0,63	8,61	84,8	1,13
15	1,65	7,39	1,78	29,2	35,8	1,93	79,8	96,1	-0,66	8,05	83,3	0,86
16	1,69	6,61	1,64	28,3	34,2	1,75	78,0	95,6	-0,68	8,62	82,9	0,59
17	1,64	6,76	1,78	30,1	35,8	1,85	77,3	95,4	-0,68	8,90	83,9	0,78
18	1,70	7,84	1,68	30,7	37,1	1,80	77,8	95,5	-0,64	8,71	83,9	0,60

La tabla 30 muestra el contenido de iones metálicos en las pulpas luego del tratamiento Op.

**Tabla 30: Contenido de iones metálicos de pulpas lavadas con y sin quelantes, post-Op**

Pulpa	Mg	Cu	Fe	Mn
	ppm	ppm	ppm	ppm
11	359	< 0,1	3,79	0,89
12	378	< 0,1	4,30	0,65
13	427	< 0,1	3,52	1,09
14	445	< 0,1	4,71	0,64
15	422	< 0,1	3,65	0,54
16	420	< 0,1	3,11	0,18
17	509	< 0,1	3,53	0,75
18	487	< 0,1	4,06	0,29

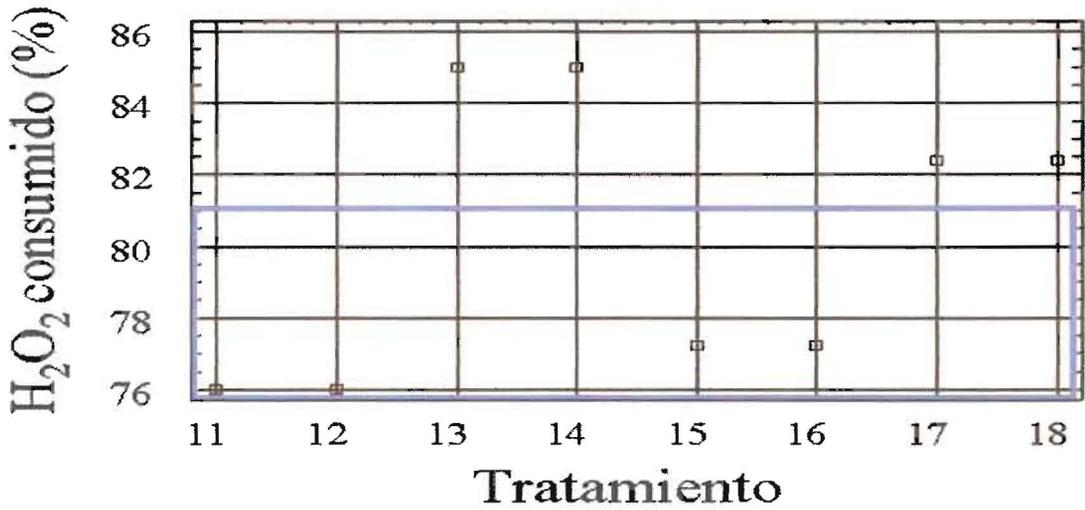


Figura 25: Peróxido consumido (%) vs. tratamientos Op

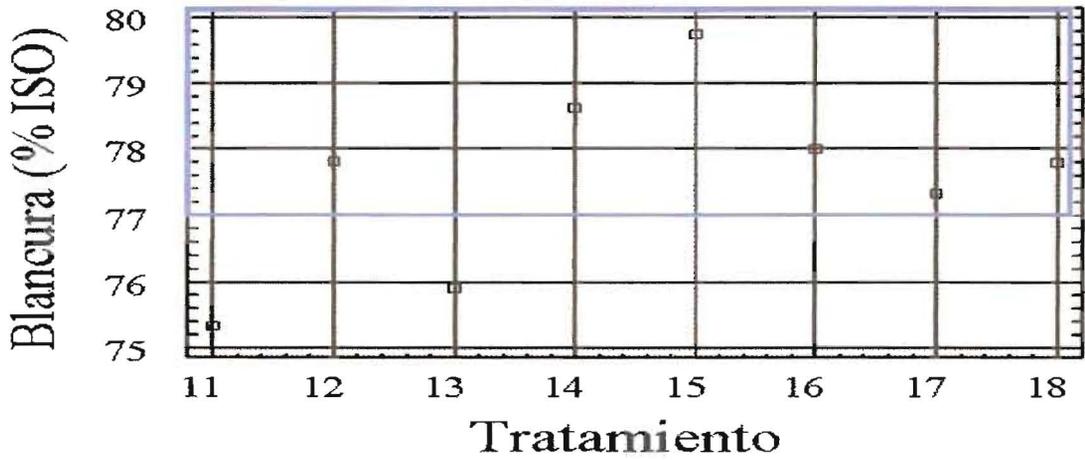


Figura 26: Blancura vs. tratamientos Op

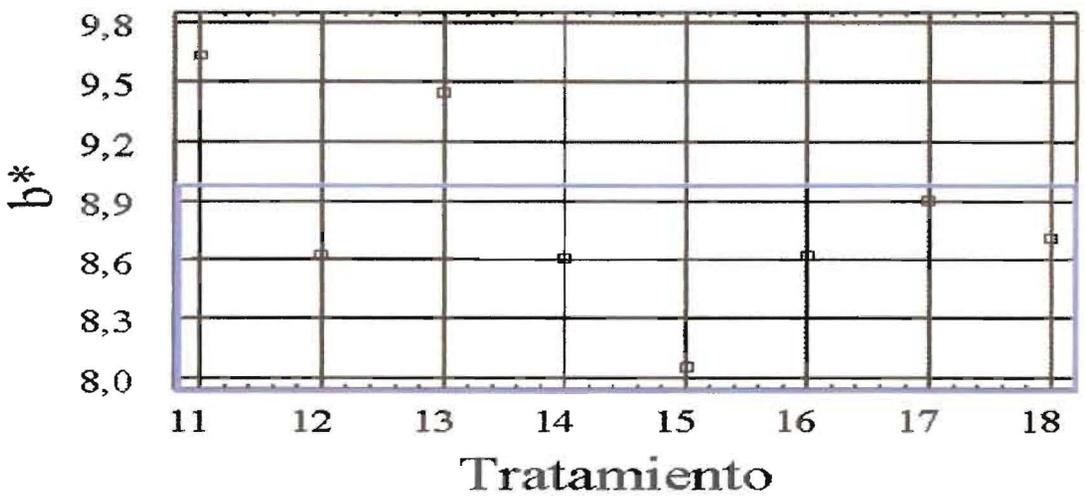


Figura 27:  $b^*$  vs. tratamientos Op

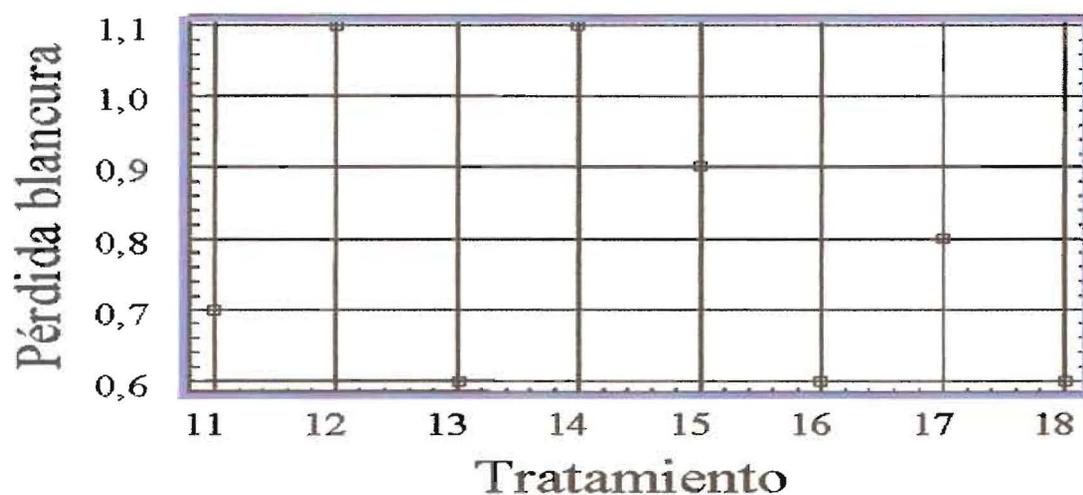


Figura 28: Pérdida de blancura (post-reversión) vs. tratamientos Op

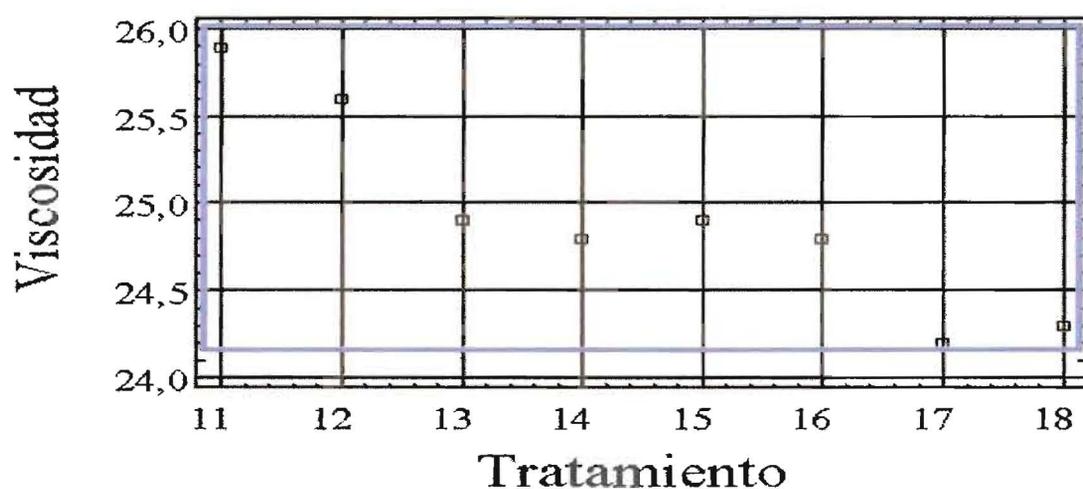


Figura 29: Viscosidad vs. tratamientos Op

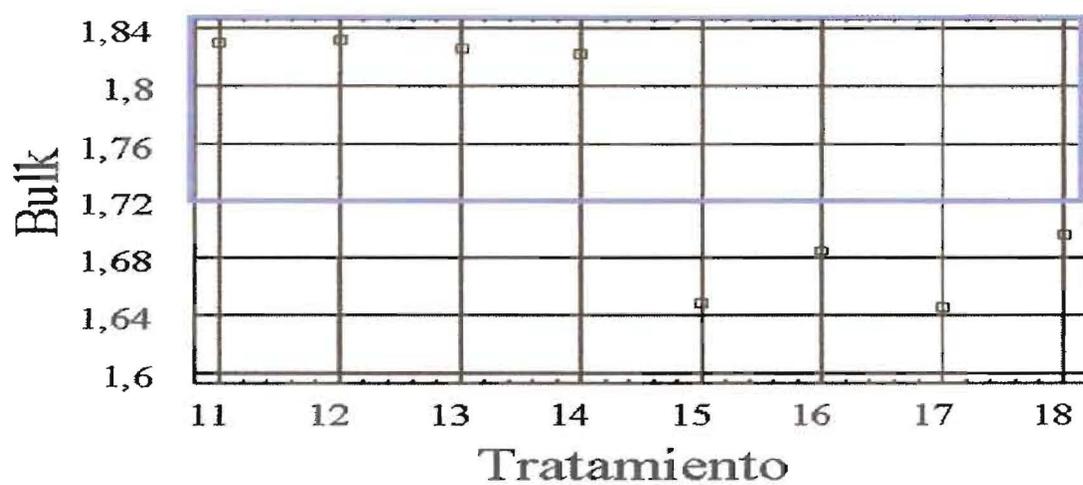


Figura 30: Volumen específico (Bulk) vs. tratamientos Op

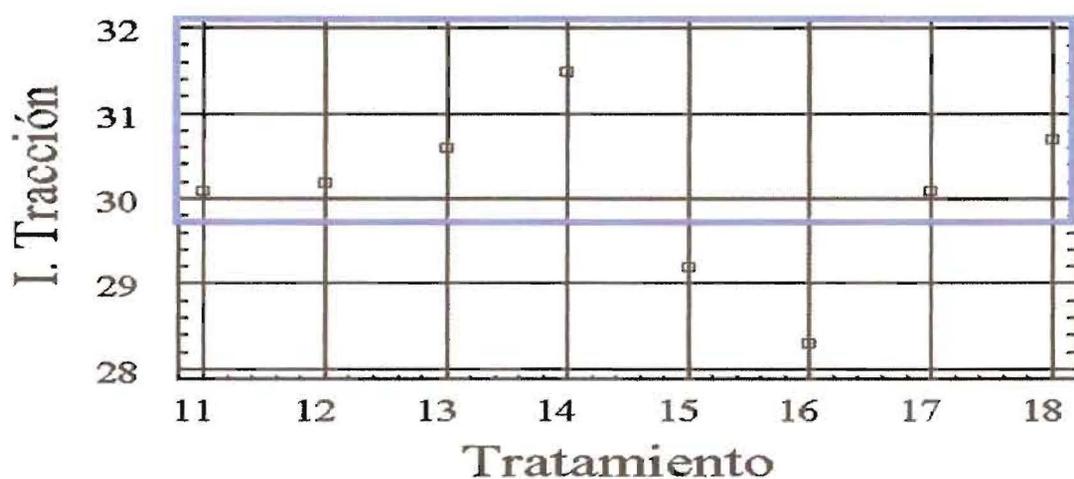


Figura 31: I. Tracción vs. tratamientos Op

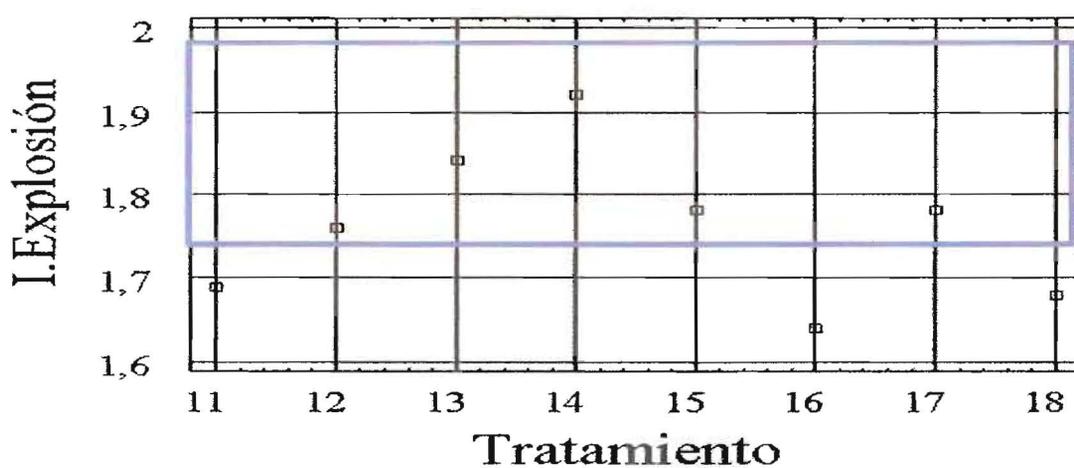


Figura 32: I. Explosión vs. tratamientos Op

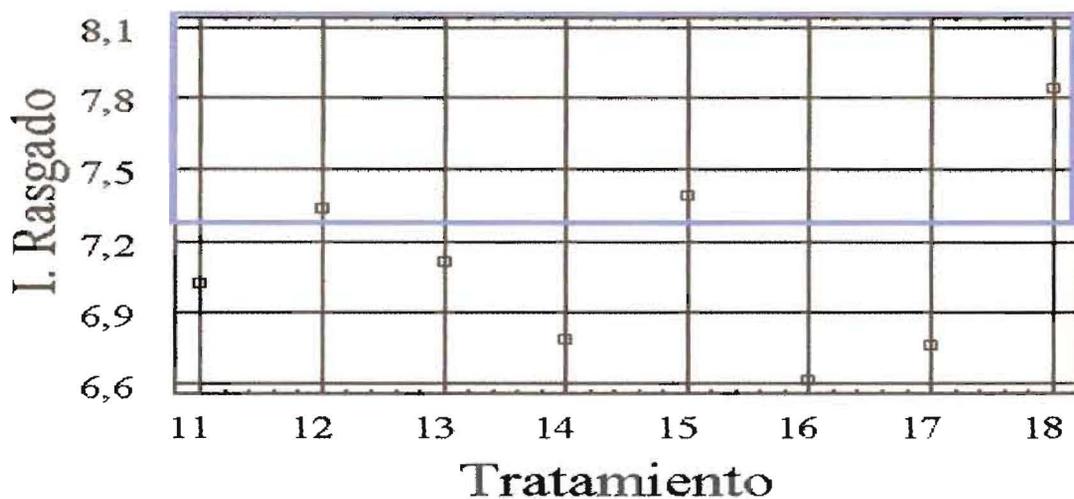


Figura 33: I. Rasgado vs. tratamientos Op

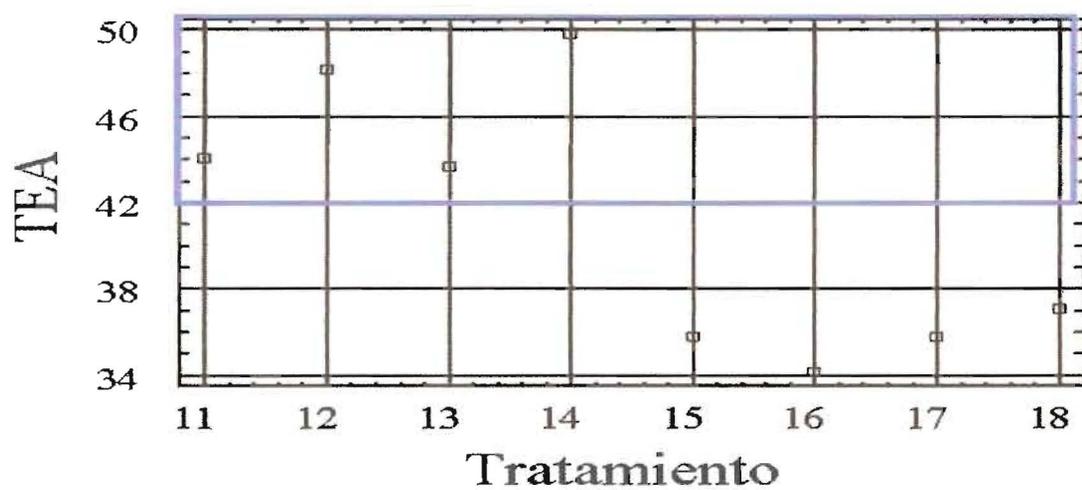


Figura 34: Absorción de energía a la tracción (TEA) vs. tratamientos Op

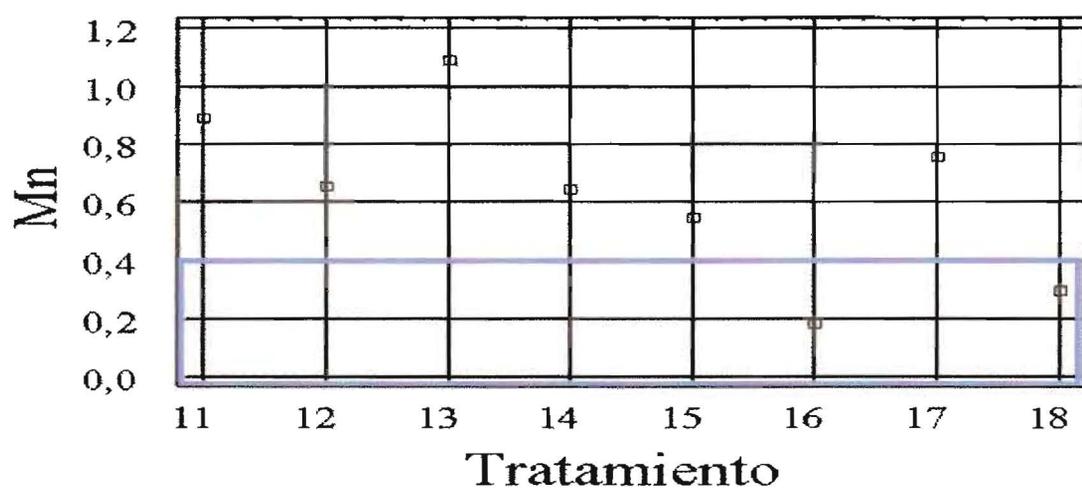


Figura 35: Mn en pulpas vs. tratamiento Op

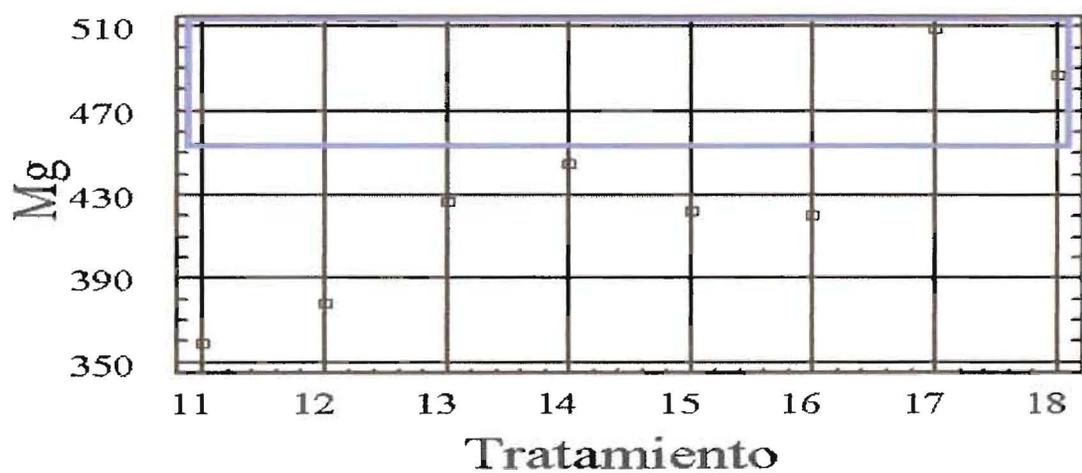


Figura 36: Mg en pulpas vs. tratamiento Op

La variación de Índice de tracción y de Índice de rasgado entre las diferentes pulpas en las etapas O y Op se muestran en las figuras 37 y 38.

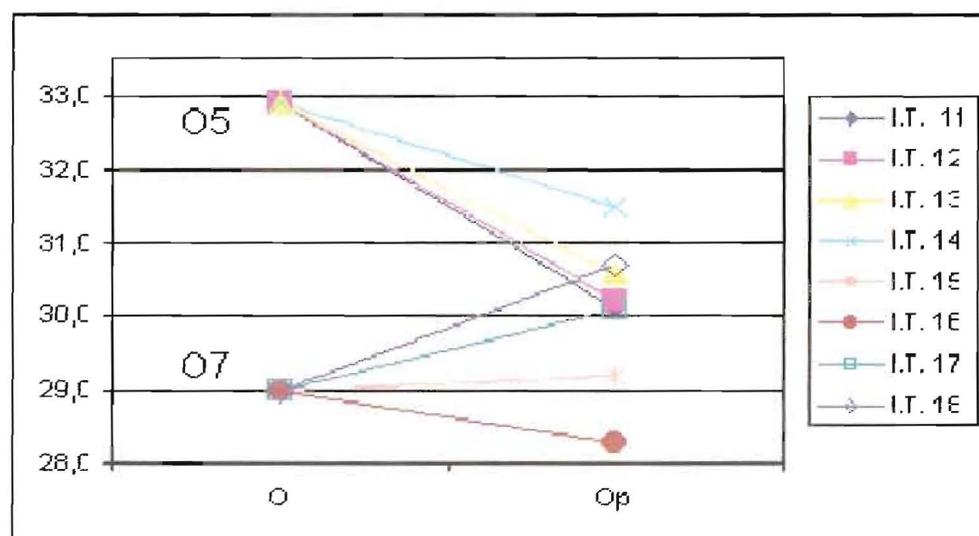


Figura 37: Índice de tracción en los tratamientos O y Op

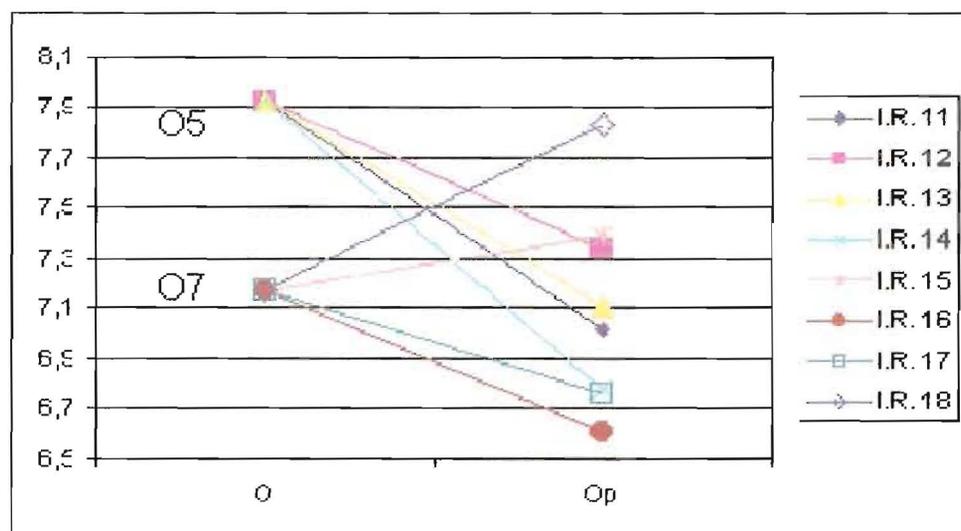


Figura 38: Índice de rasgado en los tratamientos O y Op

### 4.3.3 Análisis de resultados

El análisis planteado de componentes de la varianza divide la variación de las respuestas en varios componentes, (uno por cada factor), cada uno anidado en el anterior. Con esto se busca estimar la contribución de cada factor a la variabilidad del sistema.

#### 4.3.3.1 Propiedades ópticas

En la Blancura, el factor que más contribuye a la varianza es L (lavado post-Op), representando una contribución del 100% de la variación total (figura 39). Esto significa que la incorporación de quelante en el agua de lavado mejora notoriamente la blancura, como lo demuestran los incrementos entre L11 y LQ12, L13 y LQ14, L17 y LQ18.

En el último caso (L17 y LQ18), las diferencias son menores al lavar con el quelante, posiblemente debido a que la pulpa marrón ya había sido lavada con DTPMPA, y por lo tanto el residual de quelante dentro de la pulpa sería mayor.

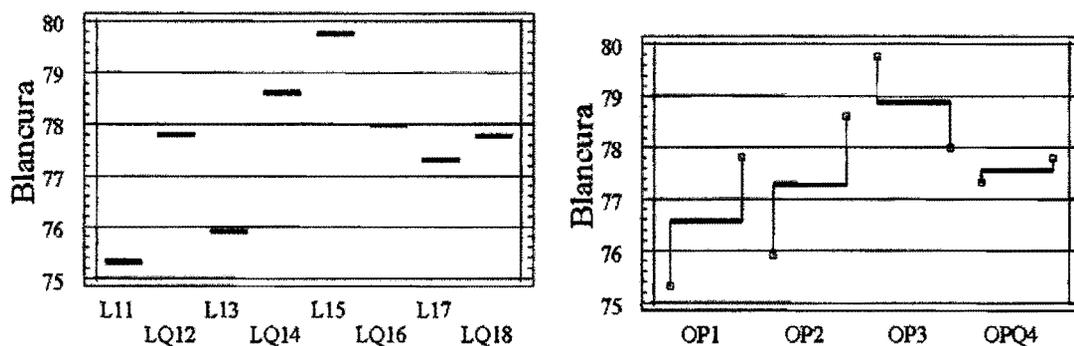


Figura 39: Componentes de la varianza de Blancura

Nota para la interpretación de los gráficos:

L: lavado sin quelante

LQ: lavado con quelante

Op: etapa Op post-etapa Q

OpQ: etapa Op con agregado de quelante en la etapa, y sin etapa Q anterior

Sin embargo, la pulpa L15 (lavado de pulpa marrón con quelante, y etapa Q con DTPMPA), presenta las mejores propiedades ópticas en general (blancura: 79,8 %ISO). Cabe considerar que la pulpa 15 sigue la misma secuencia de la 13 (blancura: 75,9 %ISO), salvo que la pulpa marrón fue lavada con quelante.

La pulpa que le sigue en nivel de blancura es la LQ14 (blancura: 78,6 %ISO), que proviene de un procesamiento tradicional, pero fue lavada con quelante después de la etapa Op.

Esto parece demostrar que en cuanto a las propiedades ópticas de esta etapa sería preferible la existencia de la etapa Q. En realidad, esto podría atribuirse a que se está realizando un lavado adicional de la pulpa. Al someter a la misma a un tratamiento de 30 minutos a 3% de consistencia y 60 °C, lo que sucedería es que las fracciones de lignina remanentes en el interior de las fibras difunden hacia el agua (lixiviado o leaching), con la consecuente disminución del residuo orgánico soluble que acompaña a la pulpa (carry over). Este carry over puede ser la causa del mayor consumo de peróxido de la etapa Op, pero no tendría influencia sobre el blanco final, ni altera el grado de deslignificación de la pulpa.

#### 4.3.3.2 Propiedades físico-mecánicas

Las diferencias de viscosidad no pueden considerarse significativas en esta etapa, con un rango entre 24,2 a 25,9 cp.

Analizando las figuras 37 y 38, es muy notorio que en ambos casos, cuando la pulpa marrón no fue lavada con quelante (bloque 1) las propiedades siempre decaen, mientras que las pulpas que fueron lavadas con DTPMPA después de la cocción (bloque 2), presentan una menor disminución, o bien una mejora en las mismas. Esto es muy acentuado en el caso de la Op 18.

En el caso del Índice de tracción (figura 42), el factor que presenta la mayor contribución a la variación de la respuesta es OP (77%), seguido por L (23%). Las mayores resistencias corresponden a OP2 (LQ14) y OPQ4 (LQ18).

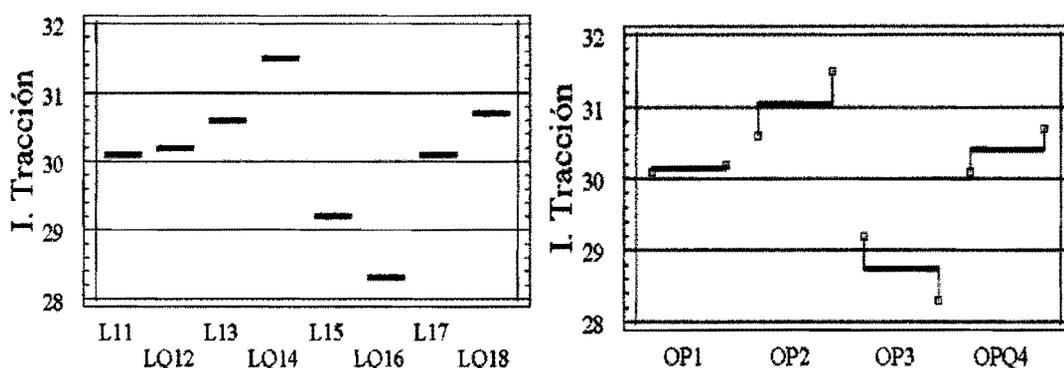


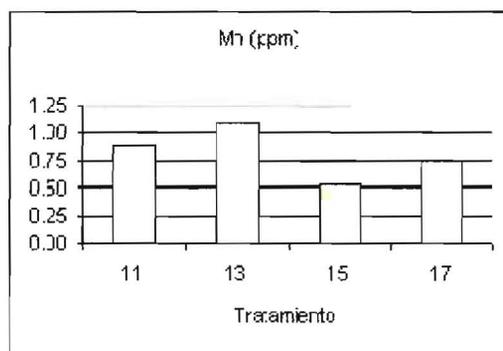
Figura 40: Componentes de la varianza del Índice de Tracción

#### 4.3.3.3 Iones metálicos

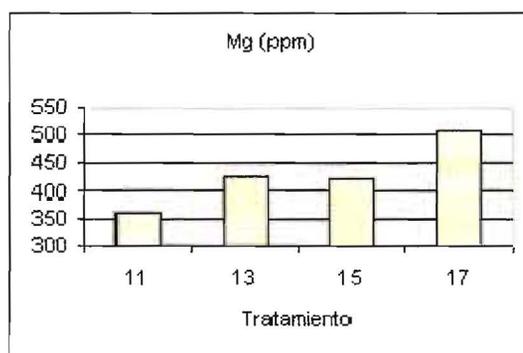
Las figuras 41 a 44 presentan el efecto de la aplicación de quelantes sobre los iones metálicos (Mn y Mg) en las etapas de lavado Op y post-Op.

En las figuras 41 y 42 se comparan las etapas Q tradicionales de EDTA (Op11) y DTPMPA (Op13), y diferente distribución de DTPMPA (Op15) y eliminación de la etapa Q con quelante en la etapa Op (Op17).

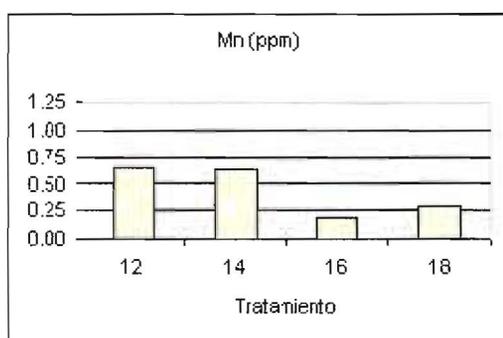
En las figuras 43 y 44 se comparan las etapa Q tradicional de EDTA con lavado post-Op con DTPMPA (Op12), etapa Q tradicional de DTPMPA con lavado post-Op con DTPMPA (Op14), y diferente distribución de DTPMPA con lavado post-Op con DTPMPA (Op16) y eliminación de la etapa Q con quelante en la etapa Op y lavado post-Op con DTPMPA (Op18).



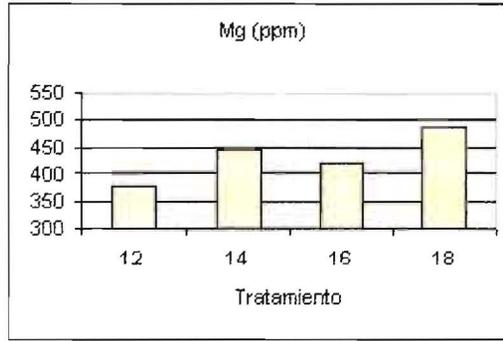
**Figura 41: Mn en pulpas post-Op**



**Figura 42: Mg en pulpas post-Op**



**Figura 43: Mn en pulpas post-Op**

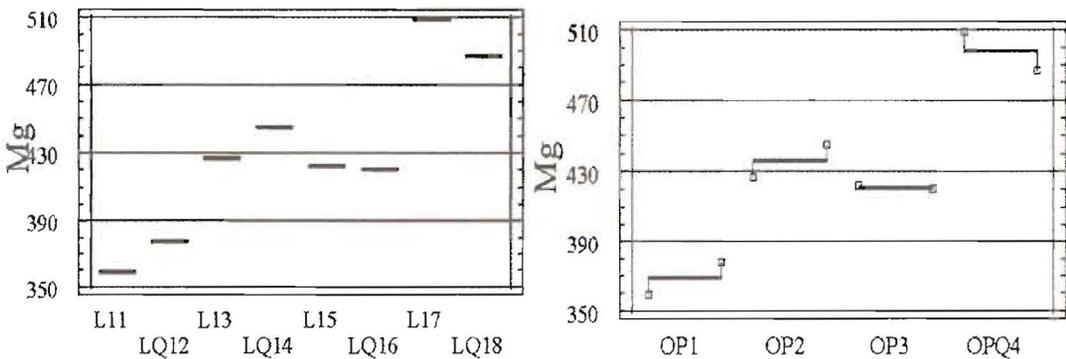


**Figura 44: Mg en pulpas post-Op**

Se observa en las figuras anteriores que al agregar DTPMPA en el lavado post-Op se preservan en mayor medida los niveles de Mg y disminuyen los de Mn.

Los menores niveles de Mn y mayores de Mg se obtienen cuando la pulpa marrón fue lavada con quelantes (pulpa 7).

Los componentes de la varianza del Mg se observan en la figura 45. En este caso, el factor que más contribuye a la variación entre tratamientos es la etapa Op (95% de la variación total).

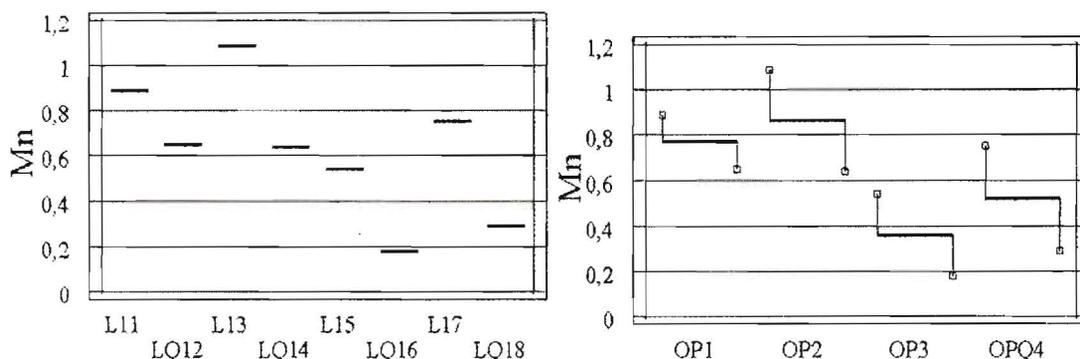


**Figura 45: Componentes de la varianza del Magnesio**

Es importante resaltar que el Mg disminuye en mayor medida con la existencia de una etapa Q que al agregar quelante en la etapa Op (L17 y LQ18). Debe observarse la repercusión que esto puede tener en la etapa P.

La figura 46 muestra los componentes de la varianza para el Mn. El factor que contribuye en mayor medida a la variación es L, con un 83% (17% atribuible a Op). Es notorio que la pulpa lavada con quelante en cada secuencia presenta niveles inferiores de Mn.

Se observa como un rasgo trascendente, que la eliminación de la etapa Q no afecta el contenido final de Mn, cuando se agrega quelante en la etapa Op.



**Figura 46: Componentes de la varianza del Manganese**

#### 4.3.4 Análisis comparativo de tratamientos

Basada en las figuras 25 a 36, la tabla 31 muestra el posicionamiento de las pulpas correspondientes a la etapa Op con y sin quelantes y la tabla 32 resume la calidad de las pulpas con respecto a los factores analizados.

El TEA no se considera en la evaluación, ya que no es una propiedad crítica en pulpas kraft blanqueadas.

**Tabla 31: Posicionamiento de las pulpas según sus propiedades luego de la etapa Op**

Tratamiento Op		OP1		OP2		OP3		OPQ4	
Número pulpa		11	12	13	14	15	16	17	18
Propiedad en estudio	Objetivo								
Blancura	Máy.	--	X	--	X	X	X	X	X
b*	Mín.	--	X	--	X	X	X	X	X
Pérdida blancura *	Mín.	X	X	X	X	X	X	X	X
Posicionamiento Prop. Ópticas		1/3	3/3	1/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
Viscosidad *	Máy.	X	X	X	X	X	X	X	X
I. T.	Máy.	X	X	X	X	--	--	X	X
I. E.	Máy.	--	X	X	X	X	--	X	--
I. R.	Máy.	--	X	--	--	X	--	--	X
Posicionamiento Prop. Mecánicas		2/4	4/4	3/4	3/4	3/4	1/4	3/4	3/4
Mn	Mín.	--	--	--	--	--	X	--	X
Mg	Máy.	--	--	--	--	--	--	X	X
Posicionamiento metales		0/2	0/2	0/2	0/2	0/2	1/2	1/2	2/2
Carga quelante	Mín.	X	--	X	--	X	--	X	--
Equipamiento **	Mín.	--	--	--	--	--	--	X	X
Posicionamiento costos		1/2	0/2	1/2	0/2	1/2	0/2	2/2	1/2
EDTA (% sps)		0,125	0,125	--	--	--	--	--	--
DTPMPA (% sps)		--	0,025	0,125	0,150	0,125	0,150	0,125	0,150

\* Diferencias no significativas

\*\* Por eliminación de la etapa Q

**Amarillo:** cumplen el 100% de los requisitos

**Celeste:** cumplen un elevado porcentaje de los requisitos

**Tabla 32: Resumen de la calidad de pulpas luego de la etapa Op**

Pulpa	$b_s L+Q$	Q	Op	LOp	Prop. ópticas	Prop. mecánicas	Metales	Costos
11	--	0,125%EDTA	--	--	NO	NO	NO	SI
12	--	0,125%EDTA	--	0,025%DTPMPA	SI	SI	NO	NO
13	--	0,125%DTPMPA	--	--	NO	SI	NO	SI
14	--	0,125%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	SI	SI	NO	NO
15	0,100%DTPMPA	0,025%DTPMPA	--	--	SI	SI	NO	SI
16	0,100%DTPMPA	0,025%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	SI	NO	SI	NO
17	0,100%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	--	SI	SI	SI	SI
18	0,100%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	0,025%DTPMPA	SI	SI	SI	SI

#### **4.3.5 Conclusiones parciales (etapa Op, lavado post-Op)**

La incorporación de quelante en el agua de lavado mejora notoriamente la blancura.

Las diferencias de viscosidad no pueden considerarse significativas en esta etapa, con un rango entre 24,2 a 25,9 cp.

Cuando la pulpa marrón no fue lavada con quelante las propiedades siempre decaen, mientras que las pulpas que fueron lavadas con DTPMPA después de la cocción, presentan una menor disminución, o bien una mejora en las mismas.

En el caso del Índice de tracción, el factor que presenta la mayor contribución a la variación de la respuesta es OP.

Del análisis global de propiedades y costos, se desprende que las Op17 y Op18 serían las secuencias más adecuadas.

#### **4.3.6 Resultados de la aplicación de la etapa P**

En las tablas 33 y 34 pueden observarse los resultados de las propiedades de las pulpas blanqueadas finales (luego de la etapa P).

Las figuras 47 a 58 presentan la comparación de propiedades entre las pulpas finales.

El porcentaje de  $H_2O_2$  consumido se encuentra directamente relacionado con la blancura alcanzada. Por esto se evalúa también la eficiencia del uso del peróxido, la que se calculó como el incremento porcentual de blancura (diferencia entre la blancura final e inicial de la etapa dividida por la blancura

inicial) sobre consumo porcentual de peróxido para cada tratamiento (calculado de igual forma), y se representa en la figura 48.

**Tabla 33: Resultados de la aplicación de la etapa P con y sin quelantes**

Código	pHf	Álcalís residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido	Kappa	Δkappa	Viscosidad	ΔViscosidad	Δkappa / ΔViscosidad
		% sps	% sps	%		(%)	cp	(%)	
19	11,2	0,84	1,49	50,3	7,9	8,14	23,9	7,72	1,05
20	11,0	0,87	2,43	19,0	7,9	8,14	24,0	7,33	1,11
21	11,1	0,81	2,11	29,7	7,9	8,14	23,4	8,59	0,95
22	11,0	0,87	2,65	11,7	8,1	5,81	23,8	7,03	0,83
23	11,1	0,78	1,68	44,0	7,9	8,14	22,8	8,43	0,96
24	10,9	0,84	2,46	18,0	8,1	5,81	23,1	7,23	0,80
25	11,0	0,83	2,10	30,0	8,0	8,04	23,2	6,90	1,16
26	10,9	0,91	2,66	11,3	8,1	6,90	23,4	5,64	1,22
27	11,1	0,77	1,58	47,3	8,0	4,76	22,2	7,88	0,60
28	11,0	0,80	2,21	26,3	8,0	4,76	22,4	7,05	0,68
29	11,0	0,75	1,81	39,7	8,0	4,76	22,8	8,06	0,59
30	10,9	0,78	2,46	18,0	8,0	4,76	22,9	7,66	0,62
31	11,1	0,70	1,43	52,3	8,0	4,76	22,5	7,02	0,68
32	11,0	0,80	2,18	27,3	7,9	5,95	22,5	7,02	0,85
33	11,1	0,78	1,72	42,7	8,0	4,76	22,2	8,64	0,55
34	10,9	0,86	2,37	21,0	8,0	4,76	22,5	7,41	0,64

**Tabla 34: Propiedades físicas de las pulpas al aplicar la etapa P con y sin quelantes**

Código	Bulk	I.R.	I.E.	I.T.	Resistencia aire	Blancura	L*	a*	b*	Opacidad	Pérdida blancura	pcn
	cm <sup>3</sup> /gm	Nm <sup>2</sup> /g	kPam <sup>2</sup> /g	Nm/g	s	%ISO				%	% ISO	
19	1,85	6,89	1,91	31,7	1,54	81,5	96,5	0,56	7,34	83,7	0,97	0,25
20	1,83	7,24	1,84	32,9	1,46	81,9	96,5	0,64	7,11	83,5	1,05	0,27
21	1,84	6,92	1,92	32,3	1,45	82,0	96,5	0,63	7,07	83,3	1,16	0,30
22	1,88	7,15	1,93	32,7	1,47	84,0	97,1	0,80	6,53	83,3	1,78	0,40
23	1,84	6,38	2,07	35,0	1,69	82,0	96,6	0,62	7,26	83,9	1,19	0,30
24	1,88	6,52	1,97	33,4	1,43	82,2	96,6	0,67	7,06	83,0	1,23	0,31
25	1,90	7,11	1,88	32,4	1,53	82,1	96,6	0,70	7,15	83,2	1,17	0,29
26	1,83	7,63	2,07	35,2	1,55	84,5	97,2	0,76	6,49	83,4	1,67	0,36
27	1,62	6,98	2,13	31,4	2,14	84,6	97,2	0,84	6,23	82,3	1,19	0,25
28	1,60	9,43	1,99	30,7	1,92	84,8	97,2	0,71	6,15	81,7	1,14	0,23
29	1,61	8,10	2,11	31,3	1,98	84,8	97,3	0,92	6,41	80,5	1,66	0,35
30	1,56	8,45	2,04	32,4	1,93	84,4	97,1	0,71	6,29	79,4	0,97	0,20
31	1,59	9,10	2,15	36,1	2,11	84,5	97,2	0,74	6,34	81,5	1,52	0,32
32	1,57	8,50	2,10	36,1	1,98	84,9	97,4	0,88	6,43	80,8	1,78	0,37
33	1,62	9,27	2,14	35,6	2,00	84,5	97,2	0,80	6,35	81,3	1,46	0,31
34	1,59	9,11	1,98	33,9	1,87	84,9	97,4	0,87	6,39	81,1	1,31	0,27

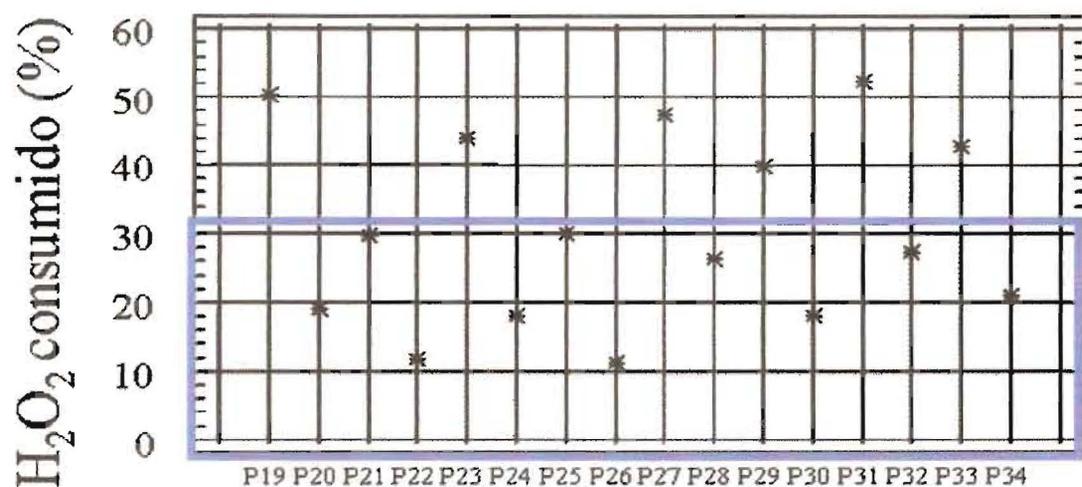


Figura 47: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido vs. tratamiento P

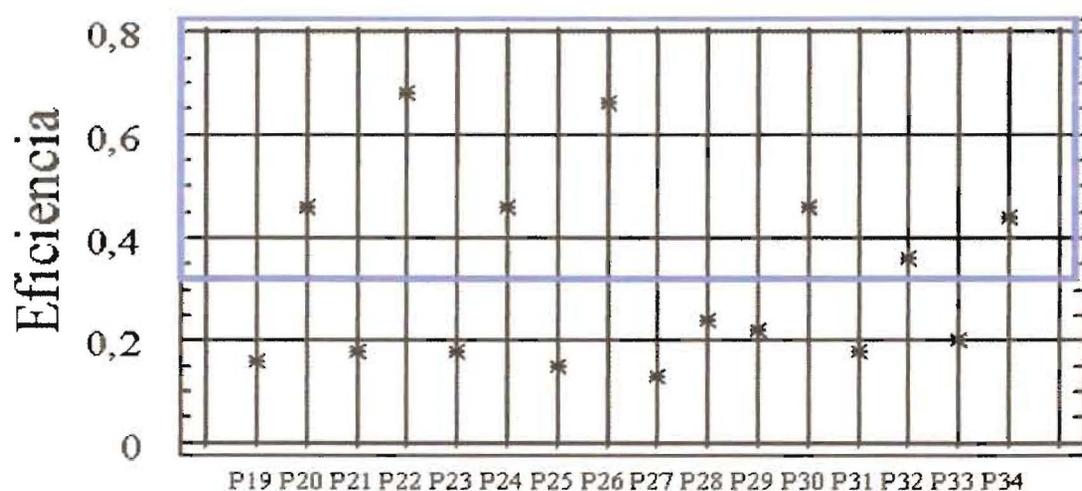


Figura 48: Eficiencia del blanqueo (% incremento de blancura sobre % consumo de peróxido) vs. tratamiento P

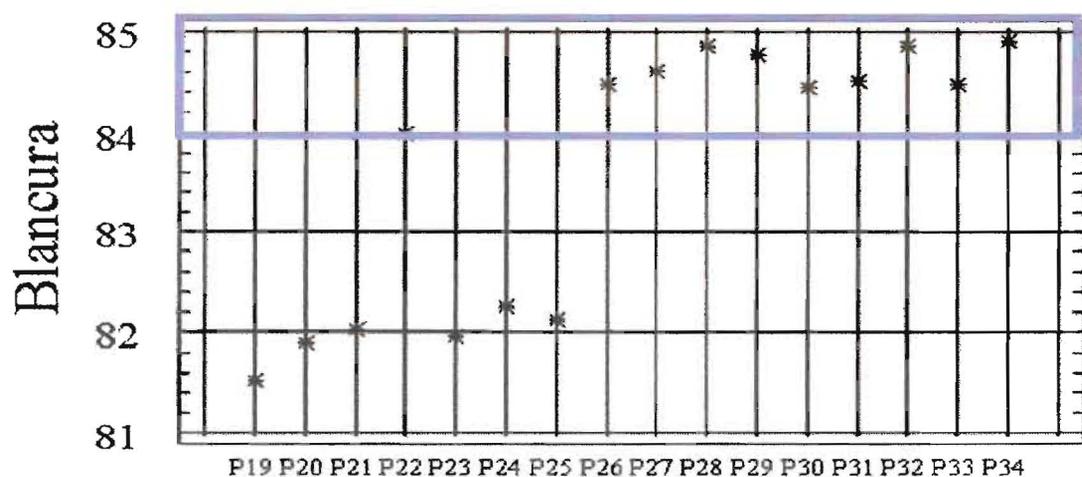


Figura 49: Blancura vs. tratamiento P

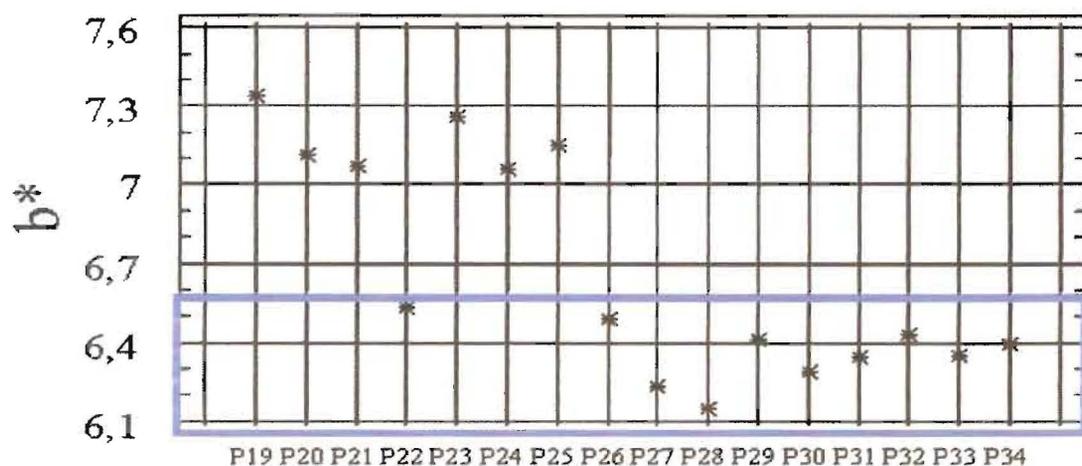


Figura 50: Parámetro de color  $b^*$  vs. tratamiento P

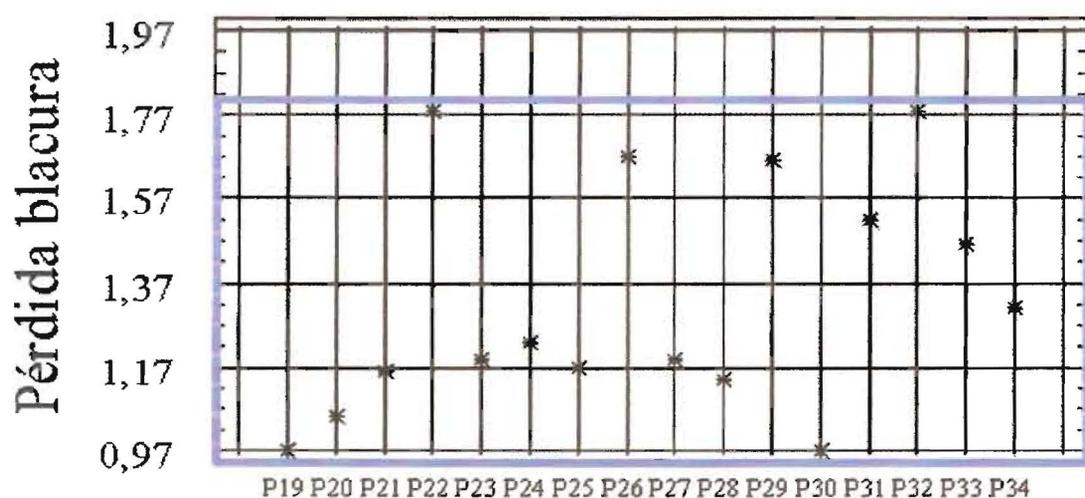


Figura 51: Pérdida de blancura (post-reversión) vs. tratamiento P

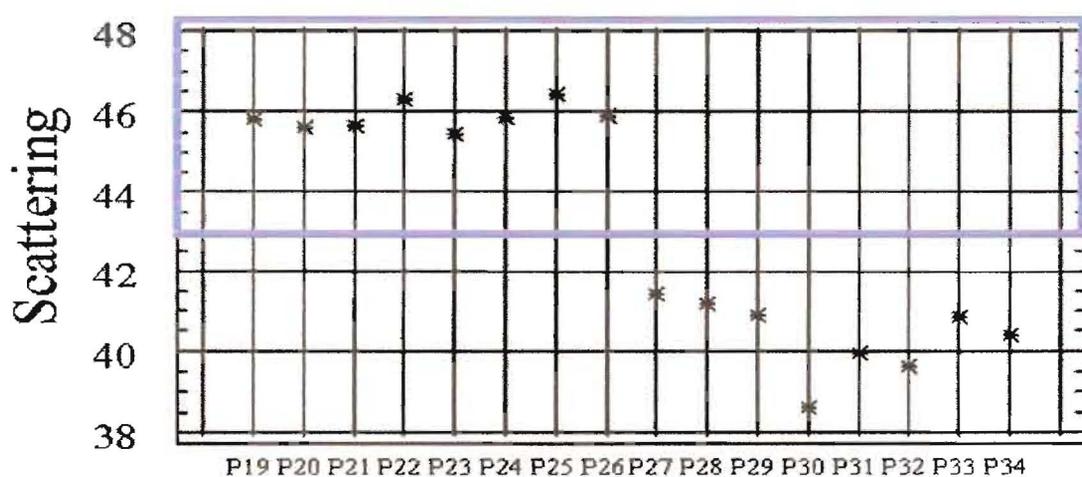


Figura 52: Coeficiente de dispersión de la luz (Scattering) vs. tratamiento P

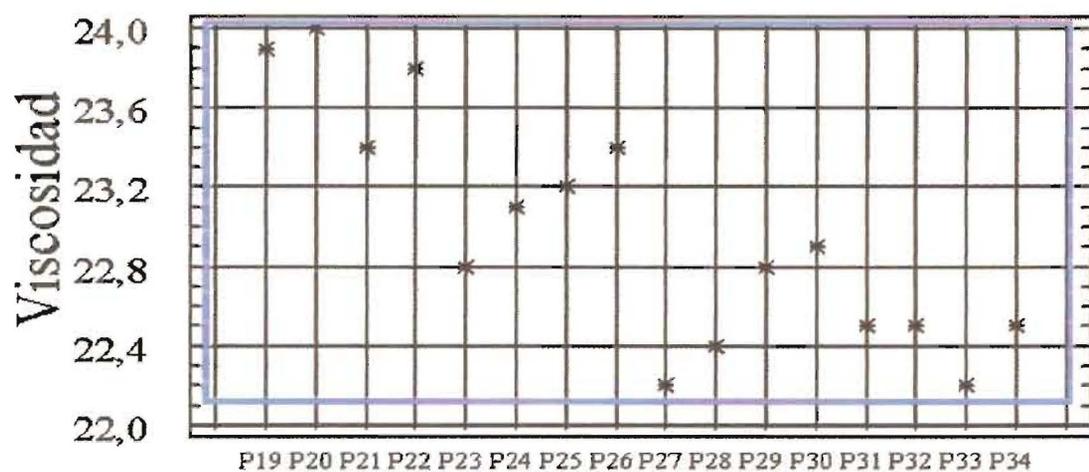


Figura 53: Viscosidad vs. tratamiento P

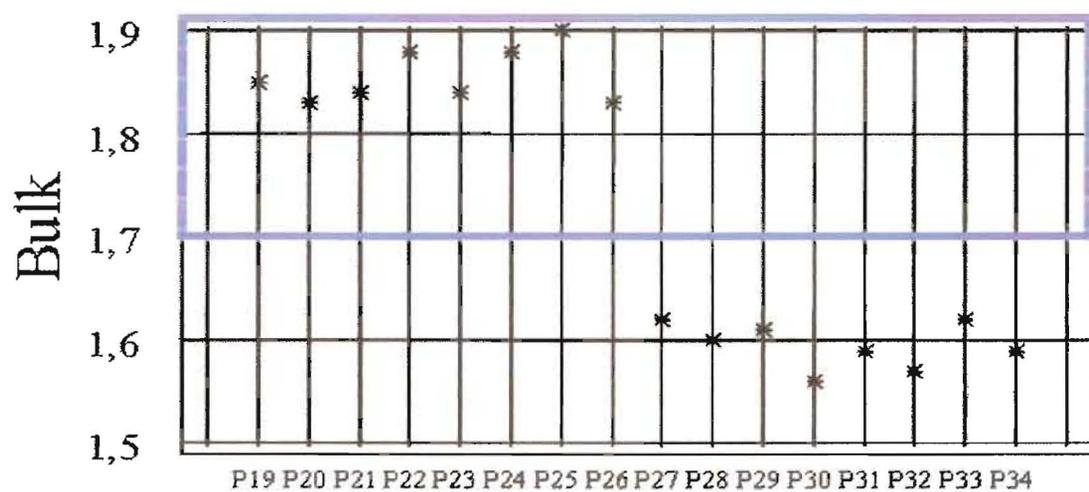


Figura 54: Volumen específico (Bulk) vs. tratamiento P

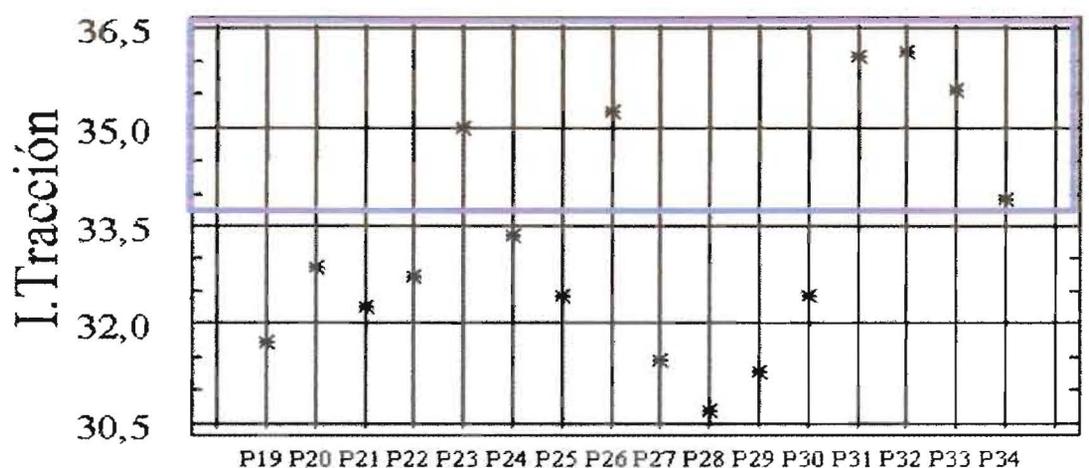


Figura 55: I. Tracción vs. tratamiento P

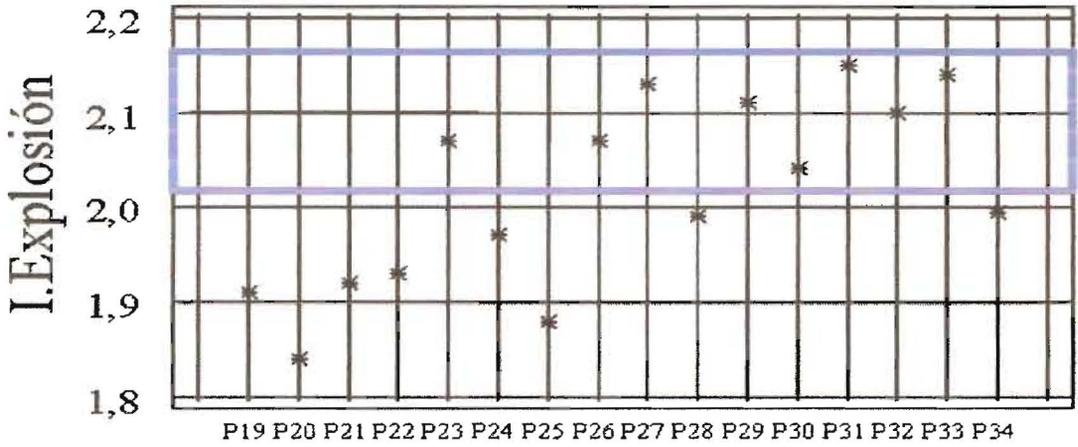


Figura 56: I. Explosión vs. tratamiento P

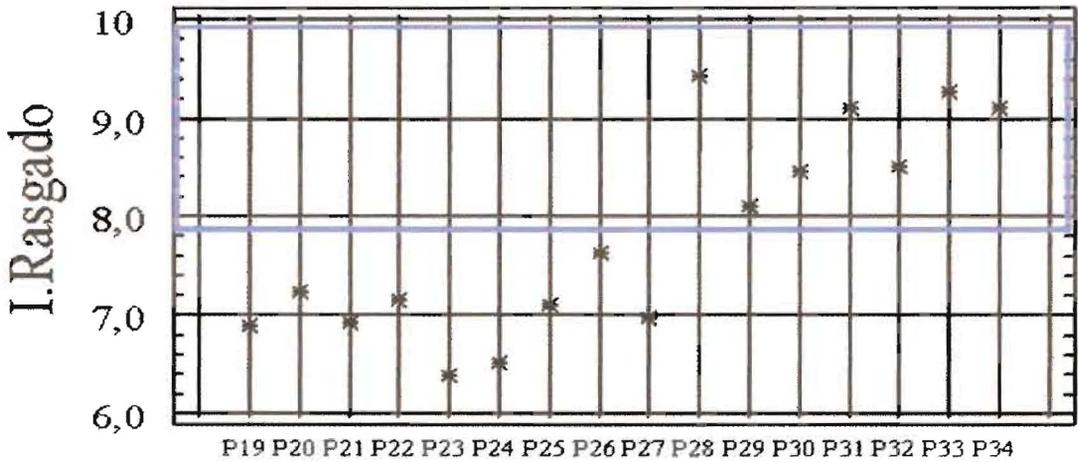


Figura 57: I. Rasgado vs. tratamiento P

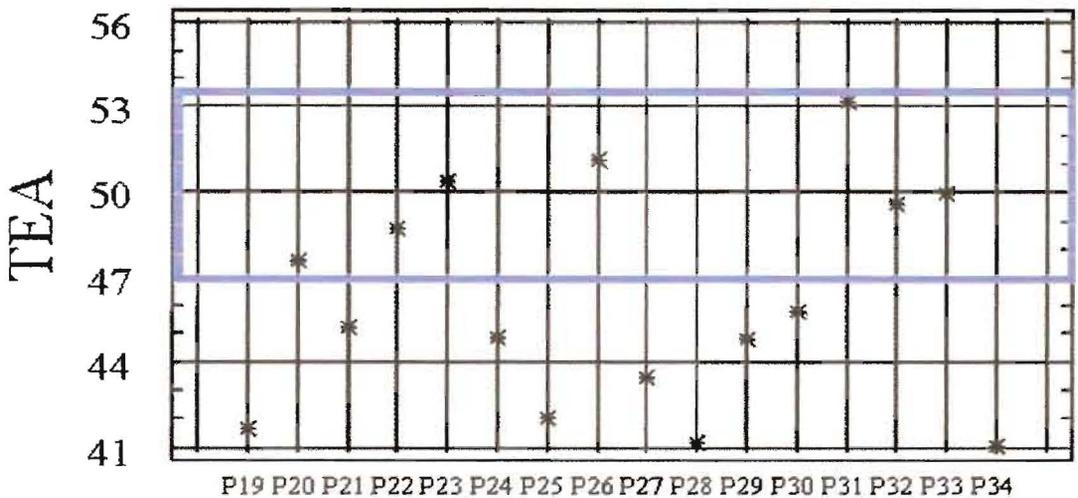
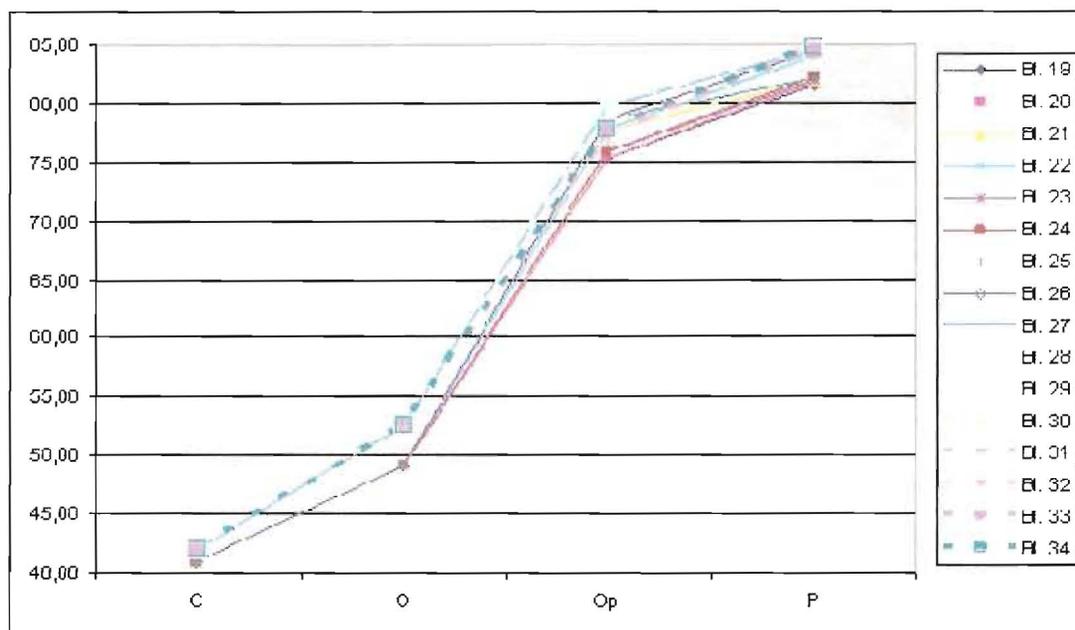
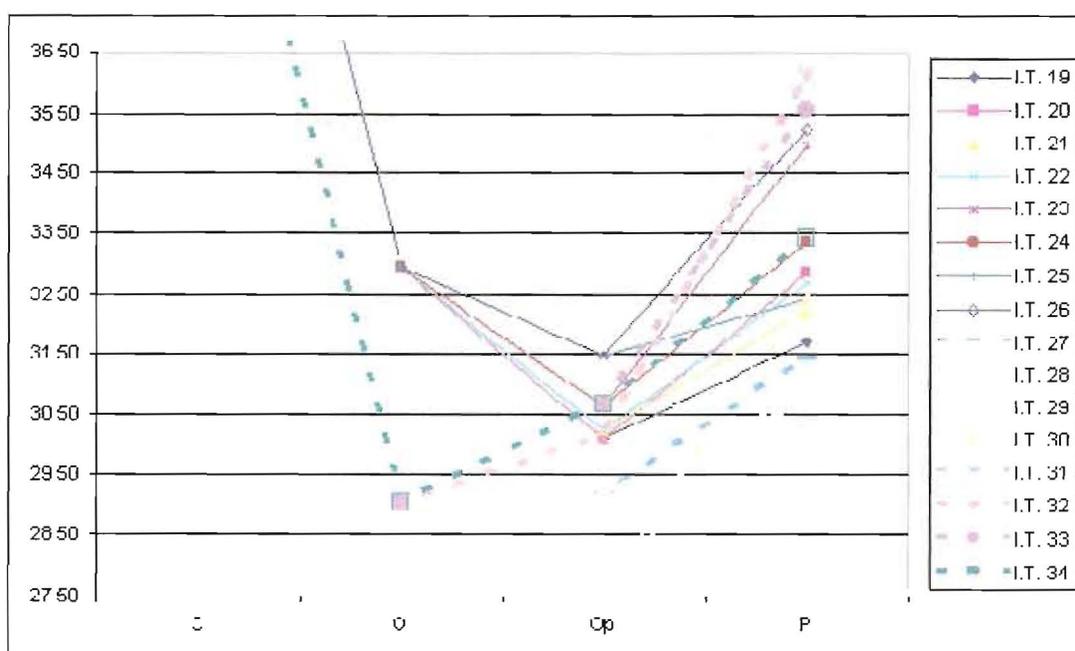


Figura 58: Absorción de energía a la tracción vs. tratamiento P

La variación de la blancura, el Índice de tracción y el Índice de rasgado entre las diferentes pulpas en todas las etapas de procesamiento de las secuencias estudiadas se muestran en las figuras 59 a 61.



**Figura 59: Blancura (%ISO) en los tratamientos C - O - Op - P**



**Figura 60: Índice de tracción en los tratamientos C - O - Op - P**

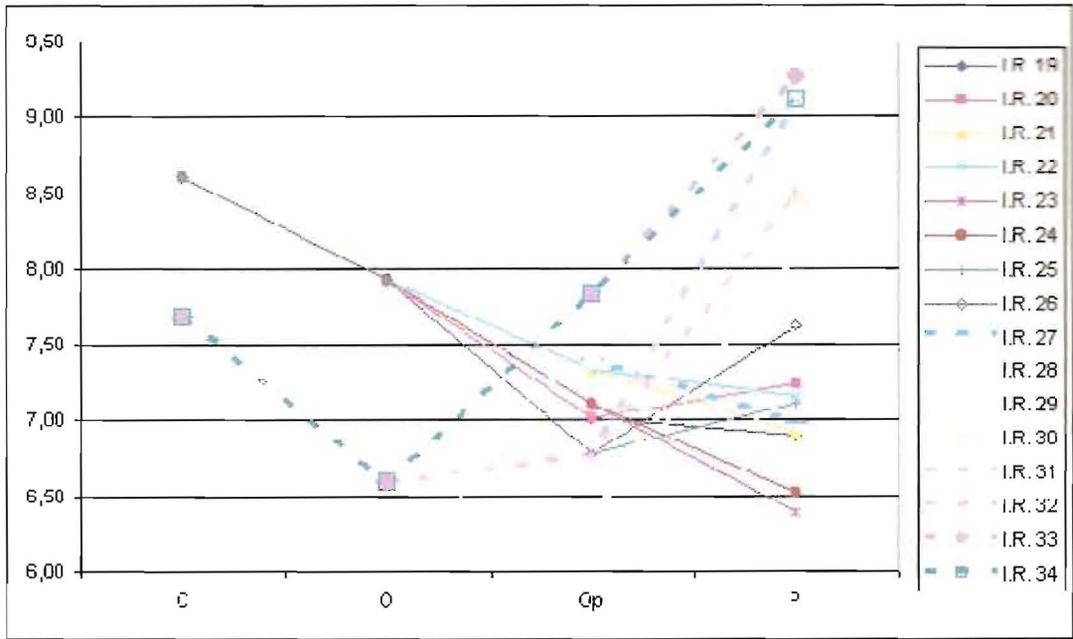


Figura 61: Índice de rasgado en los tratamientos C - O – Op - P

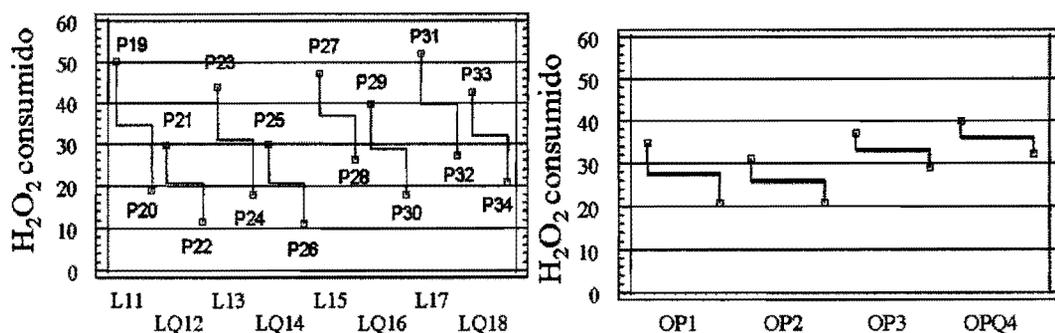
### 4.3.7 Análisis de resultados

#### 4.3.7.1 Propiedades ópticas y consumo de peróxido de hidrógeno

El análisis de los componentes de la varianza del peróxido de hidrógeno consumido en la etapa P indica que el 100% de la variación se debe a la presencia de quelante en la etapa P, tal como lo evidencia la figura 62.

Las diferencias de consumo son muy notorias, y debiera evaluarse la economía que produciría la recirculación del residual a sectores anteriores del circuito (etapa Op).

Esto no puede atribuirse a la presencia de iones metálicos, que es muy baja ya en esta etapa, por lo que pareciera que el quelante actúa como estabilizante del peróxido.



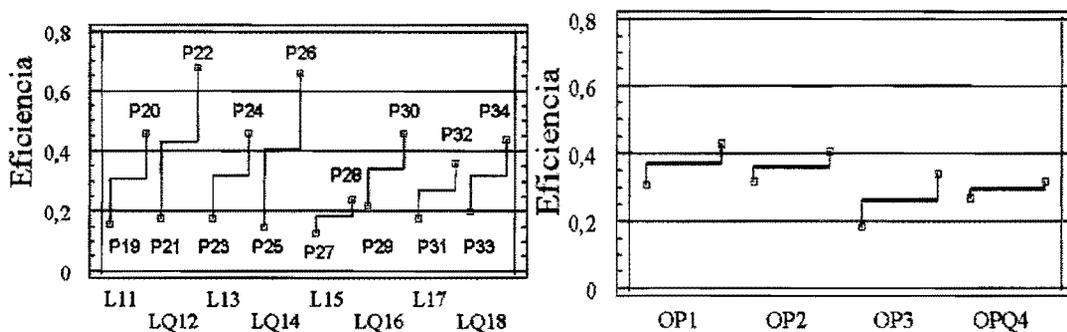
**Figura 62: Componentes de la varianza del consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la etapa P**

En lo que hace a la eficiencia del blanqueo (figura 63), el 100% de la variación corresponde a la presencia de quelante en la etapa P.

Viéndolo junto con la figura 62 (consumo de peróxido) se aprecia que las pulpas a las cuales se incorporó quelante en la etapa P, consumieron menos y se blanquearon más.

Se observa que la eficiencia del bloque de pulpas lavadas con quelante luego de la cocción (P27 a P34) es baja, aunque se logran los mayores blancos finales. Esto se debe a que los incrementos de blancura son menores, ya que las blancuras de la etapa Op son elevadas.

Considerando los bajos consumos de peróxido, pareciera que las pulpas se estabilizan en un nivel de blancura de 85% ISO, y esto es independiente del blancura de partida y del peróxido agregado en la etapa.



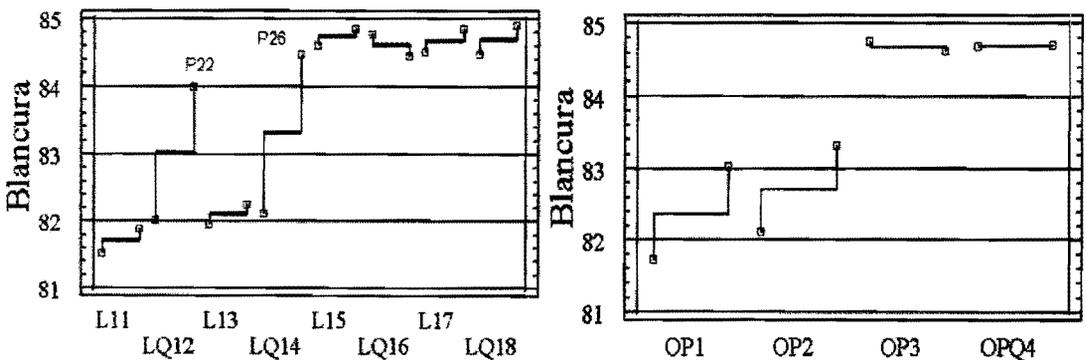
**Figura 63: Componentes de la varianza de la Eficiencia**

En la figura 59 puede apreciarse que el mayor incremento de blancura corresponde a la etapa Op.

La figura 64 muestra los componentes de la varianza para la blancura. En este caso, la etapa Op es la máxima responsable de la variación (66%), seguida por la P (31%) y casi nula influencia del lavado post-Op (3%).

Se observa que el bloque 2 (proveniente del lavado con DTPMPA de la pulpa marrón) presenta aproximadamente blancuras 2,5 %ISO mayores que las del tratamiento tradicional, con excepción de las pulpas 22 y 26.

También es evidente que dentro de las pulpas del primer bloque (tratamiento tradicional), las pulpas P22 y P26, que tienen una carga total de quelante de 0,175 %sps, son las únicas que lograron incrementos de blancura aceptables.



**Figura 64: Componentes de la varianza de la Blancura**

#### 4.3.7.2 Propiedades físico-mecánicas

Las figuras 60 y 61 muestran que las pulpas del segundo bloque (P27 a P34), aún cuando provienen de propiedades físico-mecánicas menores en la etapa Op, presentan, en general, las mejores propiedades finales.

#### **4.3.8 Análisis comparativo de tratamientos**

Basada en las figuras 47 a 58, la tabla 35 muestra el posicionamiento entre propiedades, y la tabla 36 el resumen de la calidad de las pulpas en función de los factores analizados.

Tabla 35: Posicionamiento de propiedades de pulpas finales

Propiedad en estudio	Obj.	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Blancura	Máx.	--	--	--	X	--	--	--	X	X	X	X	X	X	X	X	X
b*	Mín.	--	--	--	X	--	--	--	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pérdida blancura *	Mín.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Posicionamiento prop. ópticas		1/3	1/3	1/3	3/3	1/3	1/3	1/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
Viscosidad*	Máx.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
I. T.	Máx.	--	--	--	--	X	--	--	X	--	--	--	--	X	X	X	X
I.E.	Máx.	--	--	--	--	X	--	--	X	X	--	X	X	X	X	X	--
I. R.	Máx.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	X	X	X	X	X	X	X
Posicionamiento prop. mecánicas		1/4	1/4	1/4	1/4	3/4	1/4	1/4	3/4	2/4	2/4	3/4	3/4	4/4	4/4	4/4	3/4
Eficiencia ( $\Delta$ Blanco/ $\Delta$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> c)	Máx.	--	X	--	X	--	X	--	X	--	--	--	X	--	X	--	X
Carga quelante	Mín	X	--	--	--												
Equipamiento **	Mín	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	X	X	X	X
Posicionamiento costos		1/3	1/3	0/3	1/3	1/3	1/3	0/3	1/3	1/3	0/3	0/3	1/3	2/3	2/3	1/3	2/3
EDTA (%sps)		0,125	0,125	0,125	0,125	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
DTPMPA (%sps)		--	0,025	0,025	0,050	0,125	0,150	0,150	0,175	0,125	0,150	0,150	0,175	0,125	0,150	0,150	0,175

\* Diferencias no significativas

\*\* Menores costos de equipamiento por eliminación de la etapa Q

Tabla 36: Resumen calidad de pulpas finales

Pulpa	L+Q	Q	Op	LOp	P	Prop. ópticas	Prop. mecánicas	Costos
19	--	0,125%EDTA	--	--	--	NO	NO	NO
20	--	0,125%EDTA	--	--	0,025%DTPMPA	NO	NO	NO
21	--	0,125%EDTA	--	0,025%DTPMPA	--	NO	NO	NO
22	--	0,125%EDTA	--	0,025%DTPMPA	0,025%DTPMPA	SI	NO	NO
23	--	0,125%DTPMPA	--	--	--	NO	SI	NO
24	--	0,125%DTPMPA	--	--	0,025%DTPMPA	NO	NO	NO
25	--	0,125%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	--	NO	NO	NO
26	--	0,125%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	0,025%DTPMPA	SI	SI	NO
27	0,100%DTPMPA	0,025%DTPMPA	--	--	--	SI	NO	NO
28	0,100%DTPMPA	0,025%DTPMPA	--	--	0,025%DTPMPA	SI	NO	NO
29	0,100%DTPMPA	0,025%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	--	SI	SI	NO
30	0,100%DTPMPA	0,025%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	0,025%DTPMPA	SI	SI	NO
31	0,100%DTPMPA	SIN ETAPA Q	0,025%DTPMPA	--	--	SI	SI	SI
32	0,100%DTPMPA	SIN ETAPA Q	0,025%DTPMPA	--	0,025%DTPMPA	SI	SI	SI
33	0,100%DTPMPA	SIN ETAPA Q	0,025%DTPMPA	0,025%DTPMPA	--	SI	SI	NO
34	0,100%DTPMPA	SIN ETAPA Q	0,025%DTPMPA	0,025%DTPMPA	0,025%DTPMPA	SI	SI	SI

**Amarillo:** cumplen el 100% de los requisitos

**Celeste:** cumplen un porcentaje elevado de los requisitos

#### 4.3.8.1 Resumen resultados con carga total quelante (baa)= 0,125 %sps

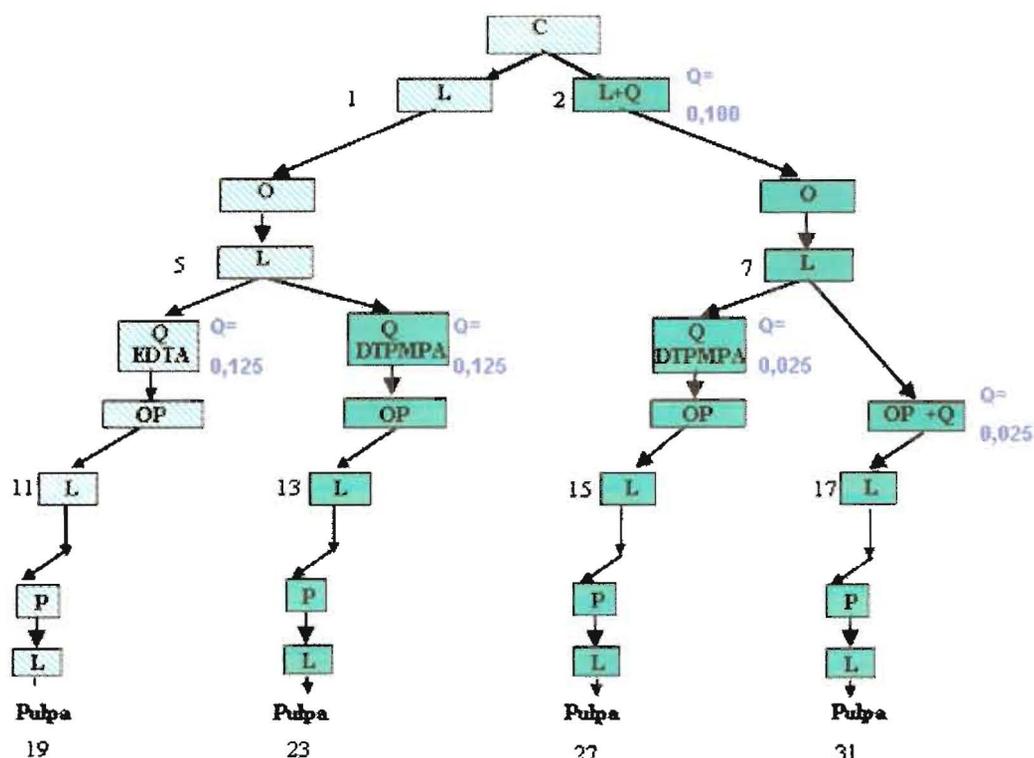


Figura 65: Secuencias con aplicación de 0,125% quelante

Tabla 37: Resumen de resultados con aplicación de 0,125% quelante

Tratamiento	19	23	27	31
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido	50,3	44,0	47,3	52,3
Blancura	81,5	82,0	84,6	84,5
Pérdida blancura	0,97	1,19	1,19	1,52
Viscosidad	23,9	22,8	22,2	22,5
I. T.	31,7	35,0	31,4	36,1
I.E.	1,91	2,07	2,13	2,15
I. R.	6,89	6,38	6,98	9,10

Rosado: EDTA en etapa Q

Rayado horizontal: sin etapa Q

#### 4.3.8.2 Resumen resultados con carga total quelante (baa)= 0,150 %sps

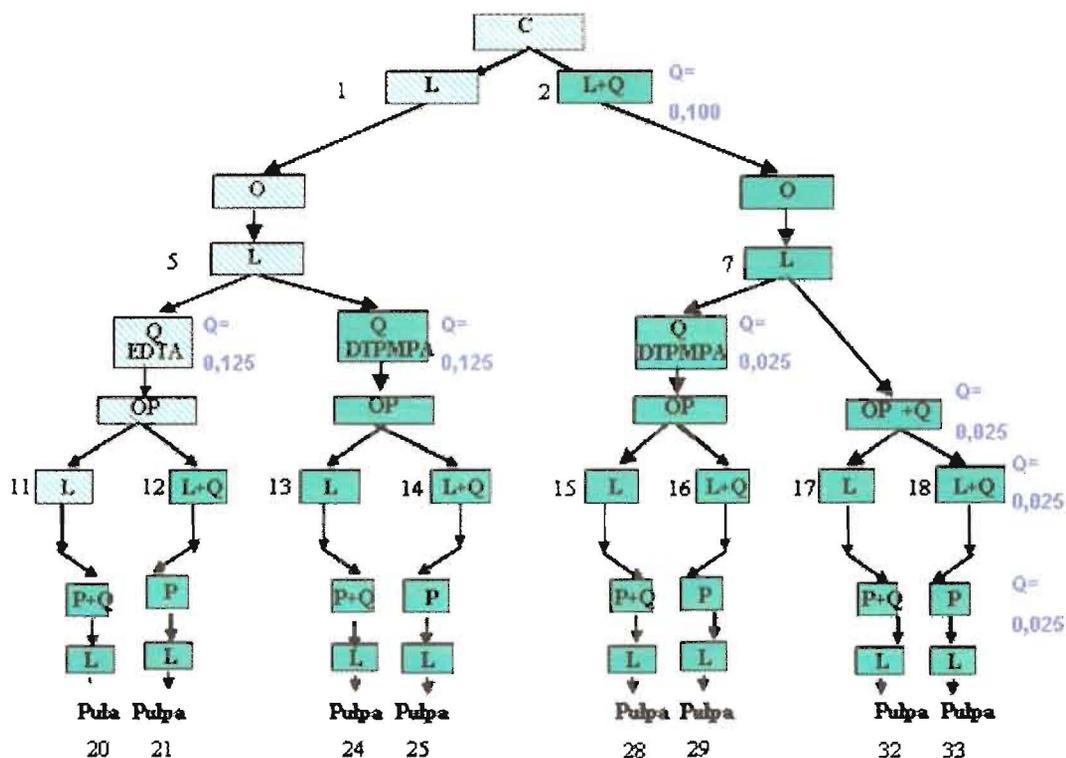


Figura 66: Secuencias con aplicación de 0,150% de quelante

Tabla 38: Resumen de resultados con aplicación de 0,150% quelante

Tratamiento	20	21	24	25	28	29	32	33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido	19,0	29,7	18,0	30,0	26,3	39,7	27,3	42,7
Blancura	81,9	82,0	82,2	82,1	84,8	84,8	84,9	84,5
Pérdida blancura	1,05	1,16	1,23	1,17	1,14	1,66	1,78	1,46
Viscosidad	24,0	23,4	23,1	23,2	22,4	22,8	22,5	22,2
I. T.	32,9	32,3	33,4	32,4	30,7	31,3	36,1	35,6
I.E.	1,84	1,92	1,97	1,88	1,99	2,11	2,10	2,14
I. R.	7,24	6,92	6,52	7,11	9,43	8,10	8,50	9,27

Rosado: EDTA en etapa Q

Rayado vertical: DTPMPA en la etapa P

Rayado horizontal: sin etapa Q

#### 4.3.8.3 Resumen resultados con carga total quelante (baa)= 0,175 %sps

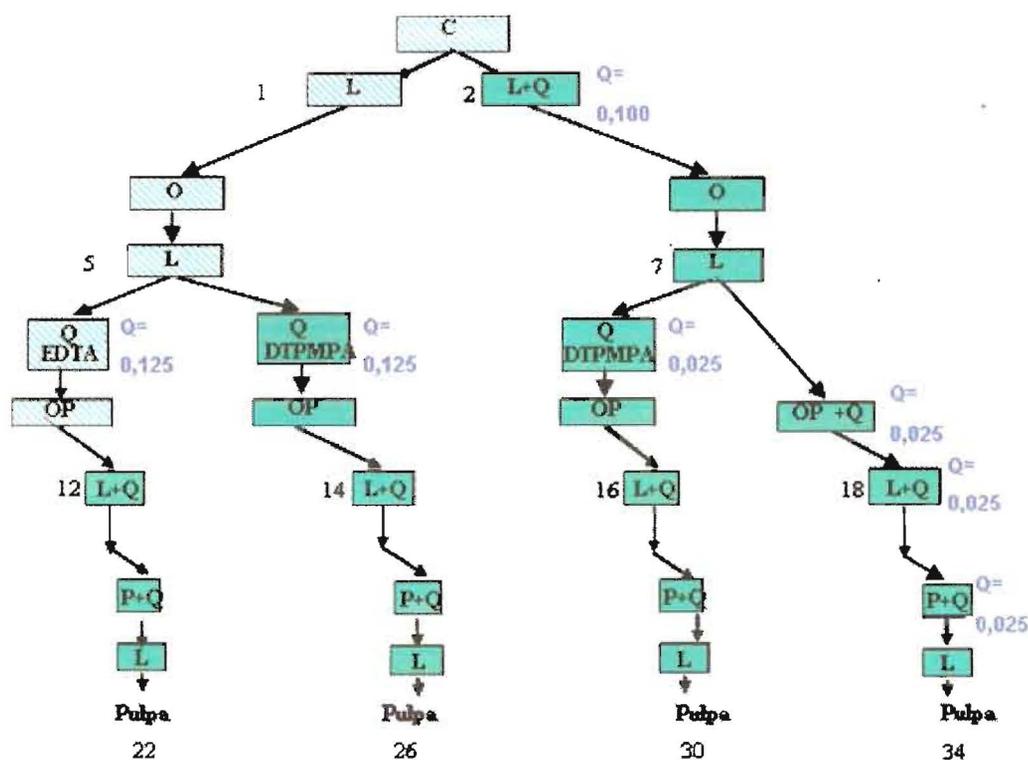


Figura 67: Secuencias con aplicación de 0,175% de quelante

Tabla 39: Resumen de resultados con aplicación de 0,175% quelante

Tratamiento	22	26	30	34
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido	11,7	11,3	18,0	21,0
Blancura	84,0	84,5	84,4	84,9
Pérdida blancura	1,78	1,67	0,97	1,31
Viscosidad	23,8	23,4	22,9	22,5
I. T.	32,7	35,2	32,4	33,9
I.E.	1,93	2,07	2,04	1,98
I. R.	7,15	7,63	8,45	9,11

Rosado: EDTA en etapa Q

Rayado vertical: DTPMPA en la etapa P

Rayado horizontal: sin etapa Q

#### **4.3.8.4 Análisis resultados por carga de quelante**

**Carga total: 0,125% sps** (figura 65 – tabla 37)

La pulpa de referencia (19, con aplicación de EDTA en etapa Q) presenta baja blancura, elevado consumo de peróxido y pobres propiedades físicas en general.

Se alcanzaron blancos cercanos a 85%ISO en las pulpas 27 y 31.

El menor consumo de peróxido de la pulpa 27 puede deberse a la presencia de una etapa Q que implica un lavado adicional con respecto a la pulpa 31.

No obstante, la pulpa 31 supera en propiedades físicas a la 27.

**Carga total: 0,150% sps** (figura 66 – tabla 38)

Con esta carga de quelante (0,150%sp), todos los consumos de peróxido son inferiores a los anteriores (0,125 %sp).

La presencia de DTPMPA en la etapa P produce consumos de peróxido significativamente menores.

Las pulpas provenientes del segundo bloque (pulpa marrón lavada con quelante) presentan blancuras 2,5 %ISO mayores (en promedio) que las del primer bloque.

Puede extenderse la conclusión anterior a las propiedades físicas, que son en general mayores en el 2º bloque.

Las pulpas 28 y 32 alcanzan blancuras de aproximadamente 85 %ISO con bajos consumos de peróxido. Como la pulpa 28 presenta menores niveles de resistencias (tracción y explosión), y mayores costos (etapa Q), se selecciona la 32.

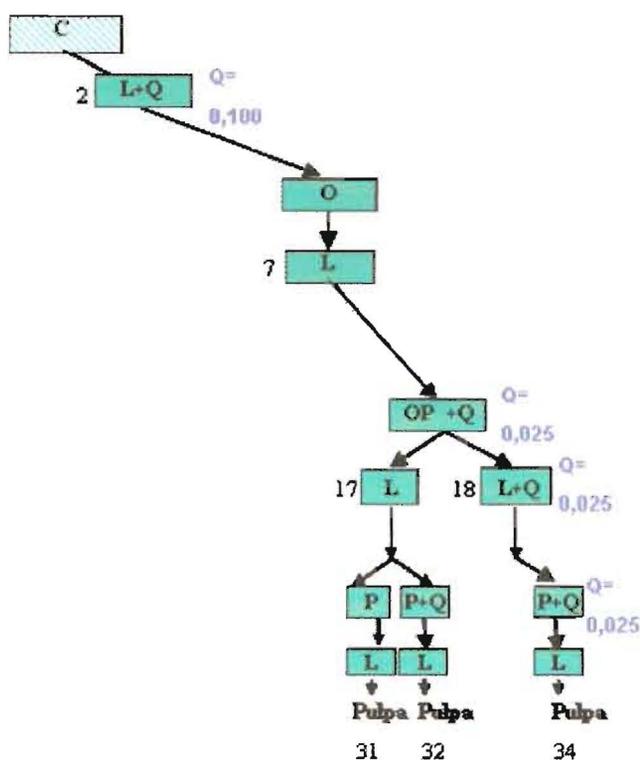
**Carga total: 0,175% sps (figura 67 – tabla 39)**

Todas estas pulpas presentan el menor consumo de peróxido de hidrógeno de las series, (entre 12 y 21%).

Todas presentan blancuras superiores a 84 %ISO.

Las propiedades físicas son buenas en general, destacándose las pulpas 26 y 34. Sin embargo, la secuencia 26 tiene mayores costos (equipamiento de la etapa Q) por lo que se selecciona la 34.

#### 4.3.9 Secuencias seleccionadas



**Figura 68: Secuencias seleccionadas**

**Tabla 40: Resumen de resultados secuencias seleccionadas**

<b>Tratamiento</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>34</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido	<b>52,3</b>	<b>27,3</b>	<b>21,0</b>
Blancura	<b>84,5</b>	<b>84,9</b>	<b>84,9</b>
Pérdida blancura	<b>1,52</b>	<b>1,78</b>	<b>1,31</b>
Viscosidad	<b>22,5</b>	<b>22,5</b>	<b>22,5</b>
I. T.	<b>36,1</b>	<b>36,1</b>	<b>33,9</b>
I.E.	<b>2,15</b>	<b>2,10</b>	<b>1,98</b>
I. R.	<b>9,10</b>	<b>8,50</b>	<b>9,11</b>
Carga total quelante	<b>0,125</b>	<b>0,150</b>	<b>0,175</b>

Rayado vertical: DTPMPA en la etapa P

Rayado horizontal: sin etapa Q

#### **4.3.9.1 Análisis de las secuencias seleccionadas**

Como todos los licores residuales de la etapa P presentan niveles de peróxido residual elevados, puede pensarse en la recirculación del mismo a la etapa Op.

De las pulpas seleccionadas, la pulpa 31 presenta el mayor consumo de peróxido (52,3%).

Esto no significa que se pueda reducir a la mitad la carga de peróxido en la etapa P, ya que no se alcanzaría una blancura final de aproximadamente 85 %ISO.

Con un peróxido residual de 1,3% sobre pulpa seca (consumo del 57% para una carga inicial del 3%), se tendría la carga de peróxido necesaria para la etapa Op.

Por lo tanto, el licor residual de la pulpa 31 estaría en el límite aceptable para la recirculación.

Debido al elevado residual de las otras pulpas seleccionadas (32 y 34), es posible pensar que la etapa P debería ser optimizada (en tiempo y temperatura) pudiéndose lograr blancuras más elevadas con residuales del orden del 50%.

Considerando que las pulpas 31, 32 y 34 carecen de etapa Q, el ahorro de equipamiento en una planta nueva (greenfield), es relevante.

Por consiguiente, optimizando la etapa P, se obtendrían mejores blancuras con menores costos con las pulpas 32 y 34.

No obstante, la 34 presenta una elevada carga de quelante, por lo cual, la selección apuntaría a la pulpa 32.

Este licor, presenta también residuales de quelante, que podrían ser aprovechados.

Teniendo en cuenta que en la etapa P la cantidad de iones metálicos presentes es mínima, es posible pensar que el quelante se encuentre disponible para seguir funcionando como tal.

Por lo tanto, optimizando la etapa P de la secuencia 32 para lograr mayores blancuras y un residual del 50% de peróxido, utilizando una prensa de lavado (para llevar la pulpa del 10 al 35% de consistencia), y recirculando el licor residual a la etapa Op, se lograría:

- Reducir la carga de peróxido total en un 25% (al eliminar el 1%<sub>sps</sub> agregado en la etapa Op).
- Reducir la carga total de quelante en un 17% (de 0,150 a 0,125%<sub>sps</sub>, al eliminar el 0,025% agregado en la etapa Op).

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

La adición de DTPMPA en la cocción reduce el Mn a un nivel bajo, preservando o incrementando las propiedades físicas con respecto al control (sin ninguna adición).

La aplicación de DTPMPA en el lavado de la pulpa marrón es muy efectiva en la disminución de metales (en particular del manganeso) al principio de la secuencia de blanqueo, produciendo mejores niveles de propiedades físicas con respecto al control (sin ninguna adición).

Las pulpas que se lavaron con quelante luego de la cocción presentaron, luego de la etapa de oxígeno (con agregado de  $MgSO_4$ ), una blancura 3,5 %ISO superior a la de la no tratada.

Las blancuras aumentaron menos en la etapa O con el agregado de  $MgSO_4$ , pero se recuperaron con creces en las etapas posteriores, como lo demuestran las blancuras finales (post-peróxido).

El análisis de varianza indicó que no existen diferencias significativas en el contenido de Mn y Fe al aplicar una etapa Q con la misma cantidad de EDTA y DTPMPA.

Fue más eficiente la remoción de estos metales al repartir la carga de quelante entre el lavado de la pulpa marrón y la etapa Q.

Esta última estrategia preservó el Mg en mayor medida.

La incorporación de quelante en el agua de lavado de la etapa Op mejoró notoriamente la blancura.

Las diferencias de viscosidad no pueden considerarse significativas en la etapa Op, con un rango entre 24,2 a 25,9 cp.

Cuando la pulpa marrón no fue lavada con quelante las propiedades siempre decayeron en la etapa Op, mientras que las pulpas que fueron lavadas con DTPMPA después de la cocción, presentaron una menor disminución, o bien una mejora en las mismas.

En el caso del Índice de tracción, el factor que presentó la mayor contribución a la variación de la respuesta fue Op.

Del análisis global de propiedades y costos, se desprende que las Op17 y Op18 serían las secuencias más adecuadas.

Mediante la optimización de la etapa P de la secuencia 32, para lograr mayores blancuras y un residual del 50% de peróxido, se lograría:

- Reducir la carga de peróxido total en un 25% (al eliminar el 1%sp<sub>s</sub> agregado en la etapa Op).
- Disminuir la carga total de quelante en un 17% (de 0,150 a 0,125%sp<sub>s</sub>, al eliminar el 0,025% agregado en la etapa Op).

Para esto, se debiera utilizar una prensa de lavado (para llevar la pulpa del 10 al 35% de consistencia), y recircular el licor residual a la etapa Op.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McDonough, T.J., "Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology", Tappi Journal 78 (3) pp.55-61, March (1995).
2. Nobel, N-E., "El mito del papel libre de cloro", EL PAPEL, pp.49-50, febrero/marzo (1993).
3. Ryan, R., "New directions for pulping", PIMA'S PAPERMAKER, pp.34-37, october (1998).
4. PPC Special Report, "Mill closure has taken over the ECF vs.TCF debate" Pulp and Paper Canada, 97(10) pp.11-15 (1996).
5. Singh, R., Singh, A.K., "Corrosion studies of stainless steels in peroxide bleach media". Tappi Journal 78 (12) pp.111-117 (1995).
6. Moldenius, S., Lövblad, R., "Comparando la calidad entre pulpas TCF y ECF".El Papel, (52) pp.45-47, noviembre (1995).
7. Sjöström, K., "Kraft cooking with varying alkali concentration"- Influence on TCF-bleachability". Nordic Pulp and Paper Research Journal, 13 (1) pp.57-63 (1998).
8. Chandra, S., "Effluent minimization. A little water goes a long way", Tappi Journal, 80(12) pp.37-42 (1997).
9. Devenyns, J., Desprez F., Troughton, N., "Peracetic acid as a selective prebleaching agent: an effective option for the production of fully bleached TCF kraft pulps", Non Chlorine Bleaching Conference, HHI, SC, March (1993).
10. Lachenal, D., Chirat, C "About the efficiency of the most common bleaching agents", Tappi Pulping Conference, pp.623-630 (1999).

11. Chirat, C., Lachenal, D., Mateo C., "Factors affecting the bleaching ability of pulps", <http://cering.efpg.inpg.fr/EFPG-days/2003/page13.htm>
12. McDonough, T.J., "Oxygen Delignification", Sección IV, Capítulo 1 en Pulp Bleaching, Principles and Practice, C.W. Dence and W. Reeve Ed., pp.213, Tappi Press, (1996).
13. Lachenal, D. "Hydrogen Peroxide as a Delignifying Agent" Sección IV, Capítulo 6 en Pulp Bleaching, Principles and Practice, C.W. Dence and W. Reeve Ed., pp.347, Tappi Press, (1996).
14. Colodette, J.L., "Peroxide Delignification and Bleaching", International Non-Chlorine Bleaching Conference, Amelia Island, Fla. (1994)
15. Gärtner A., Gellerstedt, G., "Oxidation of Residual Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide. Part I: Changes in Hydrophilic Groups"; Journal of Pulp and Paper Science , Vol. 26 N° 12, pp.448-454 (2000).
16. Engstrom, J., Hjort, A. "Black-liquor Impregnation and Isothermal Cooking".Pap. Asia 11(2): pp.18-21(1996).
17. SOLUTIA "DEQUEST Phosphonates by SOLUTIA, 2060-S, 2066 and 2066-A Phosphonates, Metal ion control agents" Pub N° 7459369 (1997).
18. Kuczynski, K., Nijs H. y May B. H. : "DTPMPA: polyaminophosphonic acid and its use in paper processes"; Tappi Journal 71 (6): pp.171-174 (1988).
19. Kuczynski, K., Nijs H. y May B. H. : "DTPMPA: polyaminophosphonic acid and its use in paper processes. Part 2: paper production from silicate-free pulp bleaching with DTPMPA as a stabilizer"; Tappi Journal 71 (8): pp.142-146 (1988).
20. May B. H.: "DTPMPA a new sequestrant for silicate free bleaching of paper pulp with hydrogen peroxide", Eucepa International Mechanical Pulping Conference, Proceedings, Oslo (1981).

21. Allison, R. W.: "Peroxide bleaching of mechanical pulp from *Pinus radiata*"; *Appita* 36, (5), pp.362 (1983)
22. Prasakis, J., Sain, M. y Daneault.: "Metal management improves peroxide bleaching of TMP"; *Tappi Journal* 79 (10): pp.161 (1996).
23. Sharpe P. E., Rothenberg S.: "Refiner hydrogen peroxide bleaching of thermomechanical pulps"; *Tappi Journal* 71 (5): pp.109 (1988).
24. Kjell Abrahamsson, Olof Samuelson: "Formaldehyde and polyphosphonic acid as protectors during oxygen bleaching"; *Paperi ja Puu – Papper och Tra*, Nr 11, pp.693-696 (1980).
25. Xu Chengbo, Jameel Hasa, Chang Hou-min, Hoekstra P.M., "New high efficiency peroxide bleaching process and its use for ECF sequences"; *Tappi Pulping Conference*, pp.1331, (1994).
26. Jameel Hasan, Zhan Huaiyu, Chang Hou-min, Hoekstra P.M., Amini Bijan, "Options for metals removal to improve peroxide bleaching"; *Tappi Pulping Conference*, pp.887, (1995).
27. Jaschinski T., Odermatt J., Patt R. y altri, "High temperature resistant chelants in peroxide bleaching of kraft pulp"; *International Pulp Bleaching Conference*, pp. 287-294, (1996).
28. Brogdon Brian N., Bell John M. y Hale Kevin M., "Enhancing pressurized peroxide bleaching of kraft pulps with organophosphate-based bleach stabilizers"; *Tappi Pulping Conference*, pp.817-827, (1999).
29. Li Wei y Tschirner Ulrike: "Phosphonates como additives in kraft pulping-a preliminary investigation"; *Tappi Journal* 1 (9): pp.22-27 (2002).
30. Guo Jihui y Severtson Steven J.: "Influence of organic additives on calcium carbonate precipitation during kraft pulping"; *Tappi Journal* 1 (8): pp.21-27 (2002).
31. Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., van de Plassche, E., Feijtel, T., "Environmental risk assessment of phosphonates, used in

domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands”, *Chemosphere*, Vol. 47, N° 6, pp.655-665, (2002).

32. Nowack, B., “Environmental chemistry of phosphonates”, *Water Research* 37, pp.2533-2546, (2003).