

J. A. García Hortal

Dr. Ciencias Químicas
Profesor E.T.S.I.I.T.

T. Vidal Lluçia

Dra. Ciencias Químicas
Profesora E.T.S.I.I.T.

BLANQUEO DE PASTAS EN LA INDUSTRIA PAPELERA

676.1. GAR

R. 10384

Director de la edición:

J. F. Colom Pastor

Catedrático de Tecnología
Papeleras de la E.T.S.I.I.T.

E.T.S.I.I. de Terrassa

U.P.C.

PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CATALUÑA

Imprime: Tecnográfic - Atlántida s/n - Terrassa

ISBN 84-600-3492-5

Depósito Legal B. 20906-84

Printed in Spain

INDICE DE MATERIAS

INTRODUCCION Y PRESENTACION	VII
1. INTRODUCCION	1
1.1. Desarrollo histórico	1
1.2. Objetivos y generalidades en el blanqueo de pastas	5
1.3. Blanqueo en múltiples fases	8
1.3.1. Exigencias para el blanqueo de diversas pastas	
1.3.2. Secuencias de blanqueo para pastas al sulfito	
1.3.3. Secuencias de blanqueo para pastas al sulfato	
1.4. Influencia del blanqueo sobre las propiedades papeleras	16
1.5. Propiedades ópticas de las pastas	18
1.5.1. Reversión de la blancura	
1.6. Cinética del blanqueo	25
1.6.1. Clasificación de las reacciones	
1.6.2. Velocidad de reacción	
1.6.3. Orden de reacción	
1.6.4. Constante de velocidad y energía de activación	
1.6.5. Principales variables	
1.6.6. Realización del estudio cinético	
Bibliografía	31
2. CLORACION	33
2.1. Introducción	33
2.2. Química del cloro	33
2.3. Acción del cloro sobre los diferentes componentes de la pasta	35
2.3.1. Reacciones del cloro con la lignina	
2.3.2. Reacciones del cloro con los hidratos de carbono	
2.3.2.1. Mecanismo iónico de la oxidación	
2.3.2.2. Mecanismo radical de la oxidación	
2.4. Variables del proceso y su influencia sobre las propiedades de la pasta	48
2.4.1. Cantidad de cloro	
2.4.2. Consistencia	
2.4.3. Temperatura	
2.4.4. Tiempo	
2.5. Aditivos en la cloración	53
2.5.1. Clorato	
2.5.2. Acido sulfámico	
2.5.3. Otros compuestos nitrogenados	
2.5.4. Oxígeno	
2.5.5. Acido clorhídrico	

2.5.6. Bromo	
Bibliografía	61
3. EXTRACCION ALCALINA	63
3.1. Introducción	63
3.2. Química de la extracción alcalina	64
3.3. Cinética de la extracción alcalina	65
3.3.1. Factores que afectan a la velocidad de reacción	
3.3.2. Modelo cinético	
3.4. Acción de la extracción alcalina sobre los diferentes componentes de las pastas	69
3.4.1. Reacciones con la lignina	
3.4.2. Reacciones con los hidratos de carbono	
3.4.2.1. Sensibilidad a los álcalis, mecanismo de hidrólisis	
3.5. Variables del proceso	74
3.5.1. Cantidad de hidróxido sódico	
3.5.2. Consistencia	
3.5.3. Temperatura	
3.5.4. Tiempo	
3.6. Influencia de las variables de la extracción alcalina sobre el contenido en hemicelulosas de una pasta kraft	77
3.7. Aditivos en la extracción alcalina	81
3.7.1. Adición de peróxido o hipoclorito en la primera extracción alcalina	
3.7.2. Adición de peróxido o hipoclorito en la segunda extracción alcalina. Secuencia CEDED	
Bibliografía	87
4. BLANQUEO CON HIPOCLORITOS	89
4.1. Introducción	89
4.2. Química del blanqueo con hipoclorito	89
4.3. Reacciones con los componentes de la pasta	90
4.3.1. Reacciones con la lignina	
4.3.2. Reacciones con los hidratos de carbono	
4.4. Variables en el blanqueo con hipocloritos	93
4.4.1. Cantidad de hipoclorito	
4.4.2. Consistencia	
4.4.3. Temperatura	
4.4.4. Tiempo	
4.4.5. pH	
4.5. Blanqueo con hipoclorito a alta temperatura	101
4.5.1. Ventajas y desventajas del blanqueo con hipoclorito en caliente	
4.5.2. Condiciones en el blanqueo con hipoclorito en caliente	
4.5.3. Control del proceso	
4.5.4. Otras aplicaciones del hipoclorito a alta temperatura	

4.6. Aditivos en el blanqueo con hipoclorito	107
4.6.1. Influencia de la adición de ácido sulfámico en la cinética del blanqueo con hipoclorito	
Bibliografía	114
5. BLANQUEO CON DIOXIDO DE CLORO	117
5.1. Introducción	117
5.2. Química del dióxido de cloro	118
5.3. Cinética del proceso de blanqueo con dióxido de cloro	121
5.4. Acción del dióxido de cloro sobre los diferentes componentes de la pasta	122
5.4.1. Reacciones con la lignina	
5.4.2. Reacciones con los hidratos de carbono	
5.5. Variables del proceso y su influencia en las propiedades de la pasta	128
5.5.1. Cantidad de dióxido de cloro	
5.5.2. Consistencia	
5.5.3. Temperatura	
5.5.4. Tiempo	
5.6. Cloro en las últimas etapas de dióxido de cloro	132
Bibliografía	136
6. DIOXIDO DE CLORO EN LA ETAPA DE CLORACION	139
6.1. Introducción	139
6.2. Adición de pequeñas cantidades de dióxido de cloro	139
6.3. Sustitución parcial del cloro por dióxido de cloro	143
6.3.1. Mezclas de cloro y dióxido de cloro D+C. Variables	
6.3.2. Aplicación secuencial del dióxido de cloro D+C. Variables	
6.3.3. Aplicación serial del dióxido de cloro y cloro $D_C + C$	
6.3.4. Resumen de los principales beneficios	
6.4. Sustitución total del cloro por dióxido de cloro	166
6.5. Ecuaciones cinéticas y estequiométricas en el preblanqueo con cloro y dióxido de cloro	167
6.5.1. Ecuaciones para el preblanqueo con mezclas de cloro y dióxido de cloro D+C	
6.5.1.1. Ecuación cinética	
6.5.1.2. Ecuación para la estequiometría	
6.5.2. Cinética y estequiometría para el preblanqueo con cloro y dióxido de cloro según un tratamiento secuencial	
6.5.3. Cinética y estequiometría cuando se utiliza únicamente dióxido de cloro en la etapa de preblanqueo	

6.5.3.1. Ecuación cinética	
6.5.3.2. Ecuación estequiométrica	
Bibliografía	173
7. BLANQUEO CON PEROXIDOS	177
7.1. Introducción	177
7.2. Aspectos químicos del blanqueo de pastas con peróxido	178
7.2.1. Cinética del proceso de blanqueo	
7.2.2. Acción del peróxido sobre los constituyentes de la pasta	
7.2.2.1. Acción sobre la lignina	
7.2.2.2. Acción sobre los carbohidratos. La protección de la celulosa	
7.3. Aplicaciones prácticas del peróxido de hidrógeno	205
7.3.1. Blanqueo de pastas químicas	
7.3.1.1. Introducción en las etapas de extracción alcalina	
7.3.1.2. Peróxido como etapa única de blanqueo	
7.3.1.3. Utilización del peróxido en la primera etapa de la secuencia multifase	
Bibliografía	215
8. BLANQUEO CON OXIGENO	219
8.1. Introducción	219
8.2. Química del blanqueo con oxígeno	219
8.2.1. Reacciones con la lignina	
8.2.2. Reacciones con los hidratos de carbono	
8.3. Variables del proceso	225
8.4. Aplicación a escala industrial	228
Bibliografía	235
9. BLANQUEO DE PASTAS MECANICAS Y DE ALTO RENDIMIENTO	237
9.1. Introducción	237
9.2. Blanqueo con agentes reductores	238
9.2.1. Blanqueo con hidrosulfitos (o ditionitos)	
9.2.1.1. Aspectos químicos del blanqueo con hidrosulfitos	
9.2.1.2. Condiciones de blanqueo	
9.2.2. Blanqueo con borohidruros	
9.3. Blanqueo con agentes oxidantes	245
9.3.1. Blanqueo con peróxido	246
9.3.1.1. Factores que afectan la respuesta de blanqueo	
9.3.1.2. Blanqueo en varias etapas	
9.3.1.3. Blanqueo de las pastas termomecánicas por el peróxido	

9.3.2.1. Blanqueo con ozono	257
9.3.2.1. Obtención del ozono	
9.3.2.2. Química del ozono	
9.3.2.3. Reacciones del ozono con los constituyentes de la pasta	
9.3.2.4. Influencia de la consistencia en el tratamiento con ozono	
9.3.2.5. Influencia sobre las propiedades de las pastas mecánicas	
9.3.2.6. Procedimiento Paprizona	
Bibliografía	272
10. CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO	275
10.1. Introducción	275
10.2. Fuentes de contaminación en el blanqueo	276
10.3. Efecto de las condiciones de reacción sobre la calidad de los efluentes	281
10.3.1. Cloración en presencia de dióxido de cloro	
10.4. Toxicidad y propiedades mutagenéticas	287
10.4.1. Influencia de las condiciones de tratamiento sobre la formación de clorofenoles	
10.4.2. Detoxificación	
Bibliografía	302
11. NUEVAS TENDENCIAS EN EL BLANQUEO	305
11.1. Introducción	305
11.2. Reducción del volumen de los efluentes de blanqueo	305
11.2.1. Reciclado total. Fábrica de pastas kraft sin efluente	
11.2.2. Blanqueo por desplazamiento	
11.3. Modificaciones en la secuencia conven- cional	320
11.3.1. Cloración en presencia de dióxido de cloro	
11.3.2. Introducción del peróxido de hidró- geno en las secuencias convenciona- les	
11.3.3. Adición de hipoclorito en la primera extracción alcalina	
11.4. Introducción de nuevos procesos de blanqueo	324
11.4.1. Blanqueo con oxígeno	
11.4.2. Utilización del peróxido de hidrógeno en la primera etapa	
11.4.3. Otros agentes de blanqueo	
Bibliografía	333
12. ANALISIS Y CONTROLES EN EL BLANQUEO	339
12.1. Indices de aptitud al blanqueo	339
12.1.1. Índice de hipoclorito T 219 os-54	341
12.1.2. Índice de cloro de la pasta T 202 os-69	341

VI

12.1.3.	Índice Hipo de la pasta T 253 os-75	341
12.1.4.	Determinación del índice Kappa UNE 57034	342
12.1.5.	Determinación del índice micro- Kappa (grado de deslignificación) UNE 57-089-74	343
12.1.6.	Índice de permanganato de la pasta T 214 su-71	343
12.2.	Análisis de los reactivos de blanqueo	344
12.2.1.	Valoración del cloro	344
12.2.2.	Valoración del hidróxido sódico	344
12.2.3.	Valoración de los hipocloritos sódico o cálcico	345
12.2.4.	Valoración del dióxido de cloro	346
12.2.5.	Valoración del peróxido de hidrógeno	348
12.2.6.	Valoración del cloro residual en una cloración convencional	349
12.2.7.	Valoración de los reactivos resi- duales en cloraciones con cloro y dióxido de cloro	350
12.2.8.	Determinación de cloro y dióxido de cloro por métodos espectrofotométri- cos	351
12.2.9.	Valoración del hidróxido sódico residual	354
12.2.10.	Valoración del hipoclorito residual	355
12.2.11.	Valoración del dióxido de cloro residual	356
12.2.12.	Valoración del peróxido de hidrógeno residual	357
Bibliografía		359

INTRODUCCION Y PRESENTACION

La obra que aquí se presenta pensamos que es en buena parte una culminación de la labor que se ha desarrollado en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa dentro de la línea de Investigación sobre la fabricación de pastas papeleras y su blanqueo.

Como es sabido desde hace ya varios años se imparten en la Escuela de Ingenieros Industriales de Terrassa los estudios de Ingeniería Industrial en su Especialidad Papelera y Gráfica. Como siempre se ha dicho, investigación y enseñanza deben ir de la mano y en este sentido ya en la década de los 70 se inició una línea de investigación sobre la fabricación de pastas y su blanqueo.

De las tesis doctorales realizadas sobre este tema varias de ellas han sido sobre blanqueo específicamente y, en concreto, los autores de esta obra han trabajado muy intensamente en diversos aspectos del blanqueo con cloro, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno.

La realización de estas tesis permitió acumular un buen acervo de experiencia sobre los diversos productos y métodos de blanqueo así como manejar una extensa y actualizada bibliografía.

Ha sido con estas bases que los Doctores José A. García Hortal y Teresa Vidal acometieron el trabajo de estudiar, recopilar y escribir el libro que tiene el lector en sus manos. Numerosas correcciones, intercambios de puntos de vista y constructivas reuniones han contribuido a que finalmente este libro pudiera completarse.

Como toda obra, este libro no es perfecto y estamos seguros que el lector experimentado encontrará en él lagunas, de algunas de las cuales ya somos conscientes y otras, en cambio, posiblemente se nos han pasado por alto. Editamos este libro sabiendo que hubieran podido haber algunas partes dedicadas específicamente a tecnología de las instalaciones de blanqueo, instrumentación, etc. El lector podrá observar que en cambio se han cargado más las tintas en aspectos tales como la acción de los diversos agentes de blanqueo sobre los componentes de las pastas o de los diversos parámetros que intervienen en una etapa de blanqueo.

La presentación del libro es sencilla y modesta y nuestro deseo hubiera sido hacer una edición de mayor calidad. Consideraciones económicas que provienen del mercado reducido de este tipo de libros nos han llevado a editarlo de esta forma.

De una cosa estamos casi seguros, y es que esta obra será de inapreciable valor para aquellas personas que de un modo u otro estén relacionadas con el blanqueo de pastas papeleras.

Desearíamos pues que el Blanqueo de Pastas en la Industria Papelera se convirtiese en libro de consulta obligado para los técnicos de habla española que se dediquen de un modo u otro a este tema y desde ahora quedamos abiertos a cualquier sugerencia que se nos haga sobre su posible mejora.

José F. Colom Pastor

Catedrático de Tecnología Papelera
Director del Departamento de Industria Papelera
y Gráfica

1 INTRODUCCION

1.1. DESARROLLO HISTORICO

El cloro fue desde su descubrimiento en 1.774 por Scheele un agente de blanqueo universal. Al principio se utilizó en forma gaseosa en una cámara de blanqueo en la que se suspendían los trapos a blanquear antes de su transformación en pasta. Esta técnica fue utilizada un tiempo con la paja húmeda e incluso con las primeras pastas de madera. Sin embargo, estas prácticas fueron abandonadas en el curso del siglo XIX con la aparición de los hipocloritos de sodio y de potasio (agua de Javel y agua de Labarraque) o de calcio (polvos de gas o polvos de Tenant). Habrá que esperar la época actual (1.970-74) para ver nuevas tentativas de blanqueo en fase gaseosa con el cloro (procedimiento PPRIC-Impco y Sunds).

En la segunda mitad del siglo XIX el blanqueo se realizaba esencialmente con hipocloritos y sólo comportaba una etapa. La pasta se mezclaba con la solución de hipoclorito en pilas en las que había cierta agitación (tambores lavadores u holandesas). Se trabajaba a baja consistencia con duraciones de 8 y hasta 10 horas.

En 1.884 se realizaron algunos ensayos en Wertheim, Alemania, para efectuar el blanqueo en dos etapas sucesivas, siempre con hipoclorito y en una sola cuba. En definitiva lo que se hacían eran adiciones sucesivas de hipoclorito pero esto no progresó.

Para seguir con el cloro y sus derivados señalemos que después de la Primera Guerra Mundial la tecnología del almacenado del cloro llegaba a su madurez y se hizo posible para los fabricantes de pasta de papel fabricar sus soluciones de hipoclorito en fábrica a partir de cloro comprado al exterior.

En 1.930 se realizaron los primeros ensayos de cloración con agua de cloro y a una consistencia de 3 ÷ 4 %, seguidos de un estadio final de blanqueo con hipoclorito.

Como la demanda de agentes de blanqueo se incrementó, algunas fábricas comenzaron la producción electrolítica de cloro y sosa.

Simultáneamente, también se produjo una sensible mejora del material y métodos utilizados en el blanqueo.

El primer desarrollo tecnológico se produce con el procedimiento Bellmer que permite efectuar un blanqueo a una con -

sistencia del 7% e incluso más. Así, en 1.900, el procedimiento Bellmer perfeccionado por Burgess Co. (New Hampshire, USA) permitió trabajar a concentraciones de pasta del 12%.

A partir de 1.920 las innovaciones tecnológicas en el blanqueo se aceleran a un ritmo rápido y aparecen métodos con los que es posible trabajar a alta concentración (25%). Van surgiendo diversos procedimientos tales como el procedimiento Wolf (reactor horizontal), el procedimiento Fletcher que se transforma en el WF (Wolf Fletcher, 1.923).

Un blanqueo en continuo en torre fue puesto a punto por Thorne en 1.925. Este tipo de blanqueo fue desarrollado asimismo por Kamyrr.

A partir de los estudios de investigación y desarrollo de los grandes constructores (Hooker, Impco, Kamyrr, ...) aparecen las primeras torres de blanqueo en continuo. La mejora de los materiales resistentes a la corrosión (aceros, plásticos, ...) y otros elementos tales como bombas, agitadores, etc., permitieron el desarrollo de los métodos de blanqueo en varios estadios, que a partir de 1.920 empiezan a ganar terreno. Primero se utilizó un blanqueo de dos estadios con hipoclorito, pero después, con el desarrollo de los aceros resistentes a los ácidos se pudieron adoptar combinaciones de cloro e hipoclorito.

Esto fue en los alrededores de 1.930 y como resultado de ello, pastas que fueron primeramente consideradas como no blanqueables, pudieron ser blanqueadas. Estas pastas pudieron ser mejoradas por extracciones alcalinas intermedias y también por cloración repetida.

Un mayor número de estadios aceleró el blanqueo continuo en torres, que fue introducido hacia 1.930.

Estos nuevos métodos de blanqueo fueron primeramente aplicados a las pastas al bisulfito, más fácilmente blanqueables, pero a continuación se aplicaron a las pastas al sulfato que como es sabido son más difíciles de blanquear. La primera pasta kraft de mercado "aclorada" fue lanzada por Skufskär en Suecia en 1.930.

Rápidamente se pasó a secuencias más elaboradas, por ejemplo CEHEH, que permitieron alcanzar blancuras de $80 + 82$ incluso con pastas kraft que se suponían inblanqueables a principio de siglo.

Los progresos en el blanqueo de las pastas kraft fueron una de las causas de que este tipo de pastas entraran en concurrencia primero y finalmente desplazaran a las pastas al bisulfito. Incluso en el campo del papel de prensa las pastas kraft semiblanqueadas (secuencia CEH) fueron poco a poco aceptadas y después buscadas.

Un progreso significativo en el blanqueo de pastas papeleras se produjo con la utilización del dióxido de cloro. La utilización del dióxido de cloro fue investigada entre 1.920 y 1.930 e introducida en la industria de pastas en 1.940. Su acción selectiva sobre la lignina, descubierta por el alemán Schmidt en 1.921, fue aplicada a escala industrial en la década de los 50: Natchez (Min. 1.950), Nanaimo (B.C. 1.951) y Acme (1.952).

Tradicionalmente se acredita a Rapson el mérito de haber promovido la utilización del dióxido de cloro en el blanqueo de la pasta de papel. Sin embargo, aquí también hubo precursores:

- Koln-Rottweit: primera patente alemana para la fabricación de dióxido a partir de clorato y primeros ensayos de blanqueo de pastas (1.923).
- Cunningham: fabricación de dióxido por reducción de clorato mediante SO_2 (1.937).
- Rosen: primera patente americana que describe el interés del dióxido para el blanqueo de pastas al sulfito y pastas kraft (1.938).

Rapson es el responsable de la primera instalación piloto de fabricación de dióxido de cloro y su aplicación como agente selectivo de cocción en 1.946 Canadá. Ensayos paralelos se llevaban a cabo en esta época en Suecia. Rapson tiene asociado su nombre a diversos procedimientos de fabricación de dióxido de cloro (reducción del clorato por HCl, utilización del NaCl como fuente de cloruro). Hoy el dióxido de cloro, con los diversos métodos de su obtención disponibles a escala industrial (Mathieson, R2, R3, R4, Solvay, Day-Kesting), ha pasado a ser un agente de blanqueo reconocido universalmente. Secuencias del tipo CEDED, CEHDED, DCEDED han permitido la obtención de pastas de un grado muy elevado de blancura, también en el caso de las pastas kraft, lo que ha contribuido a la preponderancia de estas últimas.

El dióxido de cloro tiene, sin embargo, un inconveniente que puede frenar su desarrollo futuro; se trata de su alta dependencia del coste de la energía, ya que proviene del clorato que se obtiene por vía electroquímica. Así en los años 60 el peróxido de hidrógeno no podía rivalizar con el dióxido de cloro, pero hoy se consideran ya secuencias del tipo CEDPD o CPDPD en las que el peróxido de hidrógeno permite disminuir las cantidades de ClO_2 a utilizar.

El agua oxigenada, descubierta por Thenard en 1.818, está ampliamente aceptada para el blanqueo de pastas mecánicas, ya sea sola o en blanqueos en dos estadios con hidrosulfito de sodio o de zinc (descubierto por Berthollet en 1.789). La Segunda Guerra Mundial, llevó consigo el desarrollo de la investigación de la utilización de los peróxidos como agentes de

blanqueo que fueron introducidos poco después. Desde el año 1.950 se encuentran pastas mecánicas de alta blancura (75-80) obtenidas con blanqueos realizados con una fase de peróxido de sodio (o de hidrógeno) y una fase de hidrosulfito.

La introducción del oxígeno como agente de blanqueo fue la última etapa importante en el blanqueo de la pasta de papel. Desde 1.960 los rusos habían obtenido algunos resultados positivos blanqueando la pasta en medio alcalino y bajo presión de oxígeno. Sin embargo, las pastas obtenidas eran muy degradadas y fue preciso esperar a 1.963 para que Robert (Francia) descubriera la utilización del papel protector de ciertas sales de magnesio en este tipo de blanqueo.

Las primeras realizaciones fueron las de SAPPI (procedimiento Sapoxal y Air Liquide) en Africa del Sur (1.970) y Husum (procedimiento MODOCIL) en Suecia (1.970). La primera unidad totalmente integrada en la recuperación kraft fue la de Celulosa de Aquitania que reciclando los efluentes del estadio oxígeno en el lavado de pasta cruda pudo reducir su carga contaminante en proporción importante (50% en el color).

La última novedad en la tecnología del blanqueo ha sido el blanqueo por desplazamiento puesto a punto por Kamyra como continuación de unos primeros ensayos de Rapson (1.966). En este procedimiento, en lugar de mezclar los reactivos de forma convencional se efectúa un desplazamiento de los mismos a través de la pasta que es mantenida a una concentración del orden del 10%.

La velocidad de reacción es casi inmediata y se reducen considerablemente los tiempos de reacción (5-10 min. por estadio). Hasta cinco estadios de blanqueo, más lavado después de la última etapa, se pueden realizar en una sola torre eliminando los estadios de lavado entre las diferentes fases. El procedimiento permite una ganancia de espacio, de energía y de agua. La primera instalación de este tipo fue realizada en 1.972 con una instalación piloto de 60 ÷ 120 t/día en la fábrica de Kymene NB en Kuusankoski (Finlandia). La primera unidad realmente industrial (500 t/día) fue realizada en 1.974 en la fábrica de Eastex (Texas). Uno de los inconvenientes que tiene este sistema es el elevado costo de los materiales, especialmente el titanio que comporta.

Actualmente, las investigaciones en el campo del blanqueo son muy activas con el principal objetivo de reducir la carga contaminante del efluente para facilitar, sea su tratamiento, sea su integración en el circuito de recuperación. Para ello se persigue mejorar los reciclados (lavado a contracorriente directo y/o trabajar con concentraciones de pasta cada vez más elevadas: cloración 9 ÷ 10 % (Kamyra), blanqueo en fase gaseosa, concentración de pasta superior a 20% (Sunds, Impco).

Las nuevas tecnologías están de todas formas pendientes de nuevos progresos en el campo de los materiales resistentes

a la corrosión con objeto de que se puedan desarrollar totalmente. Este es el caso del blanqueo por desplazamiento -muy corrosivo- que, como ya se ha comentado, necesita materiales tales como el titanio, lo que hace que para su adquisición se tenga que entrar en competencia con la industria aeronáutica. (1 - 6)

En la tabla 1.I puede observarse un resumen del desarrollo histórico del blanqueo de pastas (3).

1.2. OBJETIVOS Y GENERALIDADES EN EL BLANQUEO DE PASTAS

El principal objetivo del blanqueo es incrementar la blancura de la pasta ya sea por eliminación o por modificación de los constituyentes de la pasta cruda, tales como, la lignina y sus productos de degradación, resinas, iones metálicos, hidratos de carbono no celulósicos y otras impurezas. Además, es importante que la blancura obtenida sea estable, es decir, que no pierda la blancura o resistencia en el envejecimiento. Para ello es necesario blanquear sin introducir grupos carbonilo en la pasta y si es posible disminuir el contenido de tales grupos durante el proceso de blanqueo, ya que ellos contribuyen al envejecimiento de la pasta (5 - 8).

Además de la blancura se modifican otras características de la pasta, tales como: incremento de la capacidad de absorción de agua, disminución del grado de polimerización y alteración en la composición de hidratos de carbono.

La eliminación de hidrato de carbono se lleva a cabo principalmente en las extracciones alcalinas. Estas etapas además modifican las propiedades papeleras, mejoran la calidad de las pastas y favorecen las pastas para disolver. La eliminación de resina también se efectúa en los estadios alcalinos y es importante para la obtención de un grado de blancura elevado. El ajuste de la viscosidad se efectúa principalmente en los estadios oxidativos. En el caso de la mayoría de pastas papeleras es una reacción no deseable que rebaja las propiedades del papel, pero beneficia las pastas para disolver en el sentido de uniformidad en el grado de polimerización.

Las principales sustancias absorbentes de luz en la pasta de madera son los componentes derivados de la lignina y resina en la madera original. Por lo tanto, para hacer una pasta blanca, estas sustancias deben ser químicamente transformadas en estado sólido para disminuir sus características de absorción de luz, o ser oxidadas, reducidas o hidrolizadas para hacerlas solubles en soluciones acuosas y ser eliminadas de la pasta.

Las pastas de alto rendimiento, tales como: mecánica, termomecánica y algunas semiquímicas, se blanquean sin eliminar la lignina. En este caso los grupos cromóforos de la lignina son destruidos sin considerable pérdida de sustancia. Los

TABLA 1. I.

Resumen del desarrollo del blanqueo (3)

1.774	Descubrimiento del cloro y su intensa acción blanqueante, por Karl Wilhelm Scheel, químico sueco.
1.789	Producción de la solución de blanqueo "Javel", por Bertholet, químico francés.
1.799	Patente sobre blanqueo, por Charles Tennat, Escocia.
1.804	Gilpin Paper Mills, Brandywine, Delaware, fue la primera fábrica U.S.A. que utilizó el cloro para blanqueo.
1.895	Bellmer Brothers en Alemania construyó un nuevo tipo de blanqueadoras. Se puede utilizar en ellas una consistencia del 7%.
1.903	Rohm & Haas Company de Filadelfia. Utilización de hidrosulfitos como agentes de blanqueo.
1.905	Patente alemana en Gagedois para el blanqueo de pasta mecánica por un proceso en múltiples etapas con peróxido de sodio y cloro.
1.919	Se introdujo el cloro líquido en la preparación del hipoclorito cálcico como solución de blanqueo.
1.920	Blanqueo en múltiples estadios
1.920	La primera blanqueadora horizontal Wolf, capaz de trabajar a consistencias de 15 a 20 %, se instaló en la fábrica Newton Falls Paper Company, en U.S.A.
1.924	Ritcher y Schur en U.S.A. y Opfermann en Alemania desarrollan pastas de mayor blancura, rendimiento y resistencia con un blanqueo con hipoclorito en condiciones alcalinas.
1.925	Blanqueo continuo y a alta densidad con equipos de blanqueo verticales.
1.930	La utilización de cloro elemental en el blanqueo continuo por Nekoosa-Edwards Paper Co. de Wisconsin.
1.930	Primera pasta kraft totalmente blanqueada a 70° de blancura, por Brown Corp. de la Tuque, Quebec.
1.932	Hirschkind describió la utilización de hidrosulfitos, solos y con aldedidos y cetonas, para el blanqueo de pasta mecánica.
1.937	Primera patente (Pat. sueca 89.292) sugiriendo el blanqueo con dióxido de cloro de una pasta preblanqueada en medio alcalino, por Campbell y Rollinson.
1.937	Primera patente (Pat. sueca 118.790) sugiriendo el blanqueo con dióxido de cloro de una pasta preblanqueada en solución ácida, por Rosen.
1.940	Blanqueo de pasta mecánica con peróxido.
1.946	El dióxido de cloro se utiliza a escala comercial como un agente de blanqueo en un proceso en múltiples etapas.
1.952	El blanqueo con oxígeno fue descubierto por los científicos rusos Nikí tin y Akin.
1.960	La pasta kraft fue blanqueada a 90° de blancura.
1.964	Los científicos franceses Robert, Berole, Viallet y Martin-Borret, descubrieron las sales de magnesio como protectores en el blanqueo con oxígeno.
1.968	Blanqueo continuo con oxígeno en una fábrica experimental por Sappi, Air Liquide de Francia y Kamyx A.B. de Suecia.
1.970	Primera planta comercial de blanqueo con oxígeno (220 t/d), en Enstra, Sudáfrica.
1.972	Planta piloto de 12 t/d de blanqueo con ozono con completa recirculación de los efluentes gaseosos. Construida por Scott Paper, en Muskegon, U.S.A.
1.975	Primera patente (Pat. canadiense 966.604) sobre blanqueo sin cloro y proceso de recuperación, por R.P. Singh, de Scott Paper Co., Filadelfia, Pa.
1.975	Primer blanqueo comercial por desplazamiento sobre CEDED (500 t/d seca al aire) fue iniciado por Temple-Eastex, Inc., en Texas.

principales agentes utilizados son peróxidos, e hidrosulfitos. El blanqueo sin disolución de lignina consume grandes cantidades de reactivos por cada punto de blancura incrementado y no pueden obtenerse valores muy altos, llegándose a 70 - 80 °GE.

Para obtener pastas de elevada blancura y estabilidad, la lignina debe eliminarse. La eliminación de la lignina se hace en varios estadios tanto por razones técnicas como económicas. Generalmente, en principio consiste en una cloración, con objeto de degradar la lignina, seguida de un estadio alcalino para la neutralización y disolución de los productos de degradación, terminando con uno o más estadios de oxidación con extracción alcalina intermedia. Después de cada estadio es necesario un lavado. Sólo después de los estadios oxidativos se produce la decoloración final y se alcanza una alta blancura.

El blanqueo según los métodos de eliminación de lignina representa una continuación del proceso de cocción, si bien con productos químicos más selectivos, pero también más caros. La pérdida de rendimiento en estos casos está comprendida entre 3 y 10 %.

Los principales agentes de blanqueo son:

- Oxidantes: cloro, hipocloritos de calcio y sodio, dióxido de cloro, clorito sódico, clorato sódico, peróxidos de hidrógeno y de sodio, oxígeno y ozono.
- Reductores: hidrosulfitos de sodio y cinc y borohidruro sódico.

En el blanqueo de pastas químicas se utilizan los agentes oxidantes. Cualquiera de estos agentes reacciona con la pasta por dos caminos principalmente:

- Satisfacer la demanda de blanqueo de los productos no celulósicos, ya sea por reacción con la lignina y otros productos no celulósicos de la pasta.
- Degradación de la celulosa y hemicelulosas.

Las velocidades relativas de estos dos tipos de reacciones determinan el grado de blancura obtenido y la degradación de la pasta en el blanqueo. En pastas para papel el objetivo es encontrar agentes oxidantes que satisfagan la demanda de blanqueo de los productos no celulósicos con una mínima degradación de los hidratos de carbono. Así, para un determinado agente oxidante es necesario encontrar un óptimo para las variables:

- tiempo de reacción
- temperatura
- pH

*Max. velocidad de reacción de oxidación
pH. 10.0 - 10.5*

- consistencia
- porcentaje de reactivo sobre pasta seca

Otro importante objetivo e inseparable de los otros es mantener los costos de blanqueo al mínimo. Sin embargo, el proceso de blanqueo está siendo profundamente afectado por las medidas de disminución de la polución y conservación de la energía. Esto significa que el blanqueo debe buscar nuevos caminos.

- Modificación de las secuencias convencionales: utilización del dióxido de cloro en el primer estadio de cloración.
- Utilización de nuevos agentes.
- Disminución del volumen de los efluentes.

1.3. BLANQUEO EN MÚLTIPLES FASES

Cuando se utilizan grandes cantidades de productos químicos para tratar de obtener una mayor blancura, la pasta es severamente degradada y muchos de los productos químicos no se consumen.

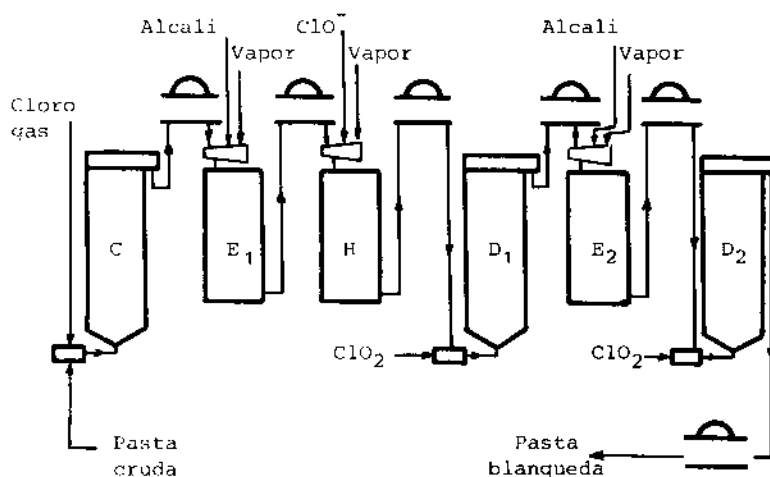
El nivel de blancura conseguido con una degradación mínima difiere con el tipo de pasta, y no está directamente relacionada con la cantidad de agente oxidante requerida por la pasta. Por ejemplo, las pastas al sulfito necesitan una cantidad relativamente baja de agentes oxidantes (incluyendo el cloro en la cloración), y fácilmente alcanzan un nivel de blancura de 85 - 87 °GE en tres etapas. Las pastas semiquímicas al sulfito neutro (NSSC) necesitan una gran proporción de agente oxidante porque tienen una gran cantidad de lignina; pero si se les suministra suficiente agente oxidante alcanzarán fácilmente el mismo nivel de blancura que las pastas al sulfito. Las pastas kraft consumen menos productos químicos que las NSSC, pero no pueden ser blanqueadas, por encima de 72 a 75 GE de blancura en tres etapas con hipoclorito, sin una gran degradación de la pasta.

Se ha observado que se puede conseguir una mayor blancura con una menor degradación si se aplican cantidades más pequeñas de agentes de blanqueo en etapas sucesivas, con lavado entre ellas.

Generalmente se considera que la eliminación de los productos oxidados por lavado expone nuevamente la superficie que no ha reaccionado a una nueva oxidación, eliminándose más lignina, ya que la materia disuelta ya no es susceptible de una adicional oxidación, disminuyendo así el requerimiento total de productos químicos.

El utilizar muchas etapas tiene sus desventajas, la principal es probablemente el coste de las torres de blanqueo, el equipo auxiliar, los filtros lavadores, y los edificios. Otro problema es la pérdida de fibras que lleva consigo la etapa de lavado de la pasta, la cual incrementa la pérdida mecánica de rendimiento. También se incrementa el coste de mantenimiento de la planta de blanqueo (8, 9).

En la figura 1.1. puede observarse un diagrama de una planta de blanqueo convencional (9 - 11).



Nota: orden de C, E, H, D

FIGURA 1.1. Esquema de una planta de blanqueo convencional (9-11).

En la tabla 1.II. se indica la nomenclatura que se utiliza para identificar las diferentes etapas de blanqueo.

1.3.1. Exigencias para el blanqueo de diversas pastas

Cada pasta comercial presenta particularidades, que deben ser conservadas durante el blanqueo y tiene que blanquearse respetando estas exigencias individuales de manera que se desarrollen las calidades deseadas sin sacrificar otras características de las pastas. Las diferencias en las exigencias del blanqueo son debidas a diferencias entre las proporciones y naturaleza de los materiales incrustantes, que son consecuencia de la variedad botánica utilizada, del tipo y severidad de la cocción.

Las pastas mecánicas, por ejemplo, poco diferentes en su

TABLA 1.II

Nomenclatura utilizada para indicar las etapas de blanqueo

ETAPA	NOMENCLATURA
Cloración:	
Convencional	C
Mezclas dióxido de cloro y cloro	D + C
Secuencial de dióxido de cloro y cloro	D → C
Secuencial de cloro y dióxido de cloro	C → D
Serial	D _C → C
Extracción alcalina	E
Hipoclorito	H
Dióxido de cloro	D
Peróxido de sodio e hidrógeno	P
Oxígeno	O
Ozono	Z
Oxidos de nitrógeno	N

composición de la madera utilizada inicialmente, requieren un blanqueo muy distinto del utilizado para pastas químicas. El blanqueo de pastas de madera es mucho más delicado que el de trapos ya que es necesario eliminar porcentajes elevados de sustancias no celulósicas (1 a 8 %). Las pastas secadas se blanquean más rápidamente que las pastas "líquidas", sin duda porque hay una migración de las sustancias colorantes hacia el exterior que favorece el contacto con el agente de blanqueo.

Las pastas al bisulfito se blanquean más fácilmente que las pastas al sulfato.

En general las pastas químicas son blanqueadas con cloro, sus derivados y peróxidos. Las pastas semiquímicas pueden ser blanqueadas por los compuestos de cloro y peróxidos.

Las pastas mecánicas son generalmente blanqueadas por peróxidos e hidrosulfitos, pero las pastas mecánicas de frondosas pueden ser blanqueadas además con hipoclorito.

Las pastas de trapos y papeles son generalmente blanqueadas por hipoclorito (8).

1.3.2. Secuencias de blanqueo para pastas al sulfito

Las principales secuencias de blanqueo de pastas al sulfi

La parte de arriba de esta página es una copia de un documento que se encuentra en el archivo de la planta de celulosa de la ciudad de...

to son (12, 13):

- 1 - CEH. Tres estadios convencionales utilizados en pastas para papel y pastas para disolver.
- 2 - CE(HH). El mismo plan, modificado con dos adiciones de hipoclorito pero sin lavado intermedio. Se lleva a cabo en una torre de flujo ascendente y después otra de flujo descendente. Permite un mejor control de calidad.
- 3 - CEHH. No ofrece muchas ventajas sobre 2 y requiere un filtro extra. Los esquemas 2 y 3 se utilizan frecuentemente con el primer estadio de hipoclorito con una fuerte carga de productos químicos y baja temperatura para blanquear las impurezas. En el segundo estadio se ajusta la temperatura para llegar al grado de blancura deseado.
- 4 - CCEH. Dos estadios iniciales con cloro para mejor control de la cloración y cierto ahorro de cloro debido al lavado intermedio de la lignina disuelta.
- 5 - CECEH. Mejora de la desresinación. Se debe evitar causar una sobrecloración, o un ataque ácido sobre los hidratos de carbono en la segunda cloración. Sin embargo, las secuencias 4 y 5 se utilizan a veces para el control de la disminución de viscosidad en la cloración. Esto es mucho más peligroso que el ajuste de la viscosidad en los estadios de hipoclorito y sólo se utiliza para grados de muy baja viscosidad.
- 6 - CEH. Doble filtración entre CE para mejorar el lavado y el mezclado de álcali, con objeto de ahorrar álcali.
- 7 - CEH. Doble filtración entre EH para mejor desresinación.
- 8 - CEHD. Acabado en dióxido de cloro para obtener una mayor blancura.
- 9 - CEHP. Acabado con peróxido para obtener una mayor estabilidad de la blancura.
- 10 - CE(DH). Estadio combinado de dióxido de cloro e hipoclorito sin lavado intermedio entre ambos. Superior al plan 8 en economía de calor y resultados de blancura, pero se requiere un control más severo de las cargas químicas. Puede llevarse a cabo en el mismo equipo que el plan 2.
- 11 - DE(DH). Similar que el plan 10, pero con la cloración inicial parcial o totalmente sustituida por dióxido de cloro en el caso de pastas de resinosas.
- 12 - HEH. Plan 1 modificado para evitar la cloración de pastas resinosas.

El plan 10 es el plan 10 modificado para evitar la cloración de pastas resinosas.

13 - (HC)EH. Plan 1 modificado para obtener una oxidación inicial de pastas de resinosas antes de la cloración.

14 - EHEH. Plan 12 modificado para obtener una desresina ción en el primer estadio, lo cual disminuye el consumo de productos químicos en el estadio de hipoclorito.

15 - CEEH. Se produce aquí una extracción alcalina prece diendo una purificación alcalina en caliente. De este modo se evita la decoloración que se produce en esta última bajo condiciones muy severas.

16 - CECEHD. Un ejemplo de un plan de blanqueo más avanzado. Más de cuatro o cinco estadios no serán necesarios en un blanqueo al sulfito, exceptuando casos muy especiales. De todas formas se conocen plantas de blanqueo de hasta nueve es tadios.

La influencia de las condiciones de reacción sobre el ren dimiento en pasta y calidad en varios estadios se tratará con detalle en capítulos posteriores.

1.3.3. Secuencias de blanqueo para pastas al sulfato

En general, el blanqueo de pastas al sulfato siempre re quiere más estadios que el blanqueo de pastas al sulfito.

Las pastas al sulfato son las más oscuras y difíciles de blanquear. El color de las pastas crudas guarda muy poca relación con el color final obtenido después de blanquear en múltiples estadios.

La razón principal que hace que las fibras lejiadas por álcali sean más difíciles de blanquear es la insolubilidad en agua de la lignina residual, aún después de la cloración. Así, la lignina al sulfato clorada no se disuelve en el estadio de cloración como ocurre en el caso de las pastas al sulfito. Las cloroligninas se eliminan por extracción alcalina, y la que aún quede puede ser eliminada por cloración u oxidación. En consecuencia, en el blanqueo en múltiples estadios de la pasta al sulfato, la lignina residual es muy importante en la blancura final y son necesarios más estadios y mayor cantidad de reactivos para llegar a iguales niveles de blancura que en el caso de pastas al sulfito.

La pureza del agua durante y después del blanqueo es im portante para las pastas al sulfato, especialmente cuando se desean niveles elevados de blancura.

Las pastas al sulfato, según los grados de blancura obtenidos, se clasifican en semiblanqueadas, completamente blan queadas y superblanqueadas, siendo los niveles de blancura to lerados inferiores a los de las pastas al sulfito. Así, el sulfato semiblanqueado tiene una blancura de 60 - 70 °GE. El sulfato completamente blanqueado llega a 80 °GE, que equivale

al bisulfito semiblanqueado. El sulfato superblanqueado llega hasta 90°GE. Blancuras mayores que 93°GE son difícilmente obtenidas.

El aumento de blancura que se persigue en el blanqueo en múltiples fases de la pasta al sulfato no debe incidir sobre la pérdida de resistencia. Esta debe conservarse, por lo que es muy importante la elección de una secuencia de blanqueo adecuada y su posterior conducción.

Las principales secuencias utilizadas en el blanqueo de pastas al sulfato se indican a continuación (12, 13, 14):

Para obtener una pasta al sulfato semiblanqueada, se pueden seguir las secuencias de blanqueo siguientes:

1 - CEH y CEHH. Para pastas de frondosas, partiendo de una pasta no blanqueada con un contenido en lignina del orden del 5%.

2 - CED. Da una menor pérdida de resistencia que las secuencias anteriores.

Para la obtención de pastas al sulfato completamente blanqueadas se recomienda alguna de las secuencias siguientes:

3 - CECEH. Cuando se parte de una pasta con un contenido en lignina de alrededor del 5%. La segunda cloración comporta una disminución en la resistencia.

4 - CEHEH. La sustitución de la segunda cloración en la secuencia anterior, por una etapa de hipoclorito, ayuda a conservar las propiedades de resistencia.

5 - CEHEHH. Permite un mejor ajuste de la calidad al subdividirse la etapa final de hipoclorito, pudiéndose suprimir el lavado intermedio.

Si lo que se desea es obtener una pasta al sulfato superblanqueada, se puede elegir entre alguna de las siguientes secuencias:

6 - CEHEPH. Parecida a la secuencia 4, sustituyendo la segunda extracción alcalina por un estadio combinado de sosa y peróxido, que permite llegar hasta 87°GE.

7 - CEHEHP. Parecida también a la secuencia 4, aunque con una etapa más de peróxido. Esto, por un lado permite llegar al superblanqueado y por otro, aumenta la estabilidad de la blancura.

8 - CEHEHD. Parecida a 7, sustituyendo el estadio de peróxido por un estadio de dióxido.

9 - CEHDH. De efectos similares a los conseguidos con

14 - ... (ver ...)

las secuencias 6 y 8, aunque con menor número de etapas y menor cantidad total de oxidante.

10 - CEHDP. Parecida a 9, aunque al sustituir el estadio final de hipoclorito por peróxido aumenta la estabilidad de la blancura, siendo menor la caída de viscosidad, si bien la blancura obtenida será menor que en la secuencia anterior. Se recomienda para maderas duras.

11 - CEHCHDED. Puede llegarse con esta secuencia a 93°GE aunque los segundos estadios de cloración e hipoclorito, de no conducirse adecuadamente pueden provocar una considerable caída en la viscosidad.

12 - CEHDED. Con resultados similares a 11, pero con una etapa menos, la segunda cloración.

13 - CEHDED. Se puede llegar a 90°GE y respecto a 12, se elimina una etapa de hipoclorito.

14 - CEDED. Es el mismo plan anterior menos el estadio de hipoclorito, con resultados similares. Sin embargo, para pastas al sulfato de resinosas es más eficiente 13.

Estas cuatro últimas secuencias reflejan el desarrollo del superblanqueo de la pasta al sulfato, al disminuir el coste del dióxido de cloro y el número de etapas empleadas (12 - 14).

15 - CEHPHP. Comparable a 13, al sustituir los dos estadios de dióxido por peróxido. Sin embargo, da peores resultados.

16 - CEHED. Casi tan caro como 14, pero de peores resultados.

17 - CEHD. Resultados parecidos a la secuencia 16.

18 - CEHP. En la anterior se sustituye el dióxido por peróxido, lo cual dará algo menos de blancura, pero aumentará la estabilidad.

En los últimos años se utilizan secuencias variantes de las anteriores en las que se usa dióxido de cloro en la cloración, peróxidos e hipocloritos en las extracciones alcalinas y eliminación total del cloro elemental, además de secuencias con otros reactivos tales como el oxígeno y ozono. Estas nuevas secuencias pueden llevar a pastas de calidad superiores, ahorro en productos químicos y mejoras en las características del efluente de blanqueo. Algunas de ellas se indican a continuación (9, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 20):

19 - D → CEDED. Tratamiento secuencial con cloro y dióxido de cloro en la etapa de cloración. Incrementa la capacidad de blanqueo de la secuencia 14 y mejora la calidad del

efluente.

20 - CEDEDP. Es similar a las 13 y 19 pero da lugar a una estabilidad a la blancura mucho mayor. Produce pastas de 90 de blancura y fibras de buenas propiedades.

21 - OD+CEDED. Secuencia similar a la 13 y 20 con ahorro de productos químicos. Reducción del 50% de la DBO y DQO y 90% del color del efluente de blanqueo.

22 - OCEDED. Blanquea pasta kraft de frondosas a una blancura de 90 - 91 ° pero no puede adaptarse a la cloración a alta temperatura en las fábricas sin efluente.

23 - ODED. El oxígeno sustituye a CE en el blanqueo CEDED. Puede reducir el 85% de la DBO y DQO y 95% del color del efluente global. Solamente se utiliza en la fábrica Enstra en Sudáfrica ya que da lugar a una pérdida significativa de resistencia.

24 - CE/HDED y CE/PDED. Secuencias que reducen el color del efluente en relación a la secuencia 14.

25 - CEDE/HD y CEDE/PD. Permiten ahorro de dióxido de cloro en relación a la secuencia 14. Esta disminución de dióxido de cloro en el blanqueo da lugar a un menor blanqueo de las partículas (astillas) de las pastas.

26 - PDPD. Aplicada a un blanqueo de pastas de frondosas permite obtener niveles de blancura del orden de 88 - 90 %, con una reducción en la carga contaminante del efluente, respecto a CEDED, del orden de 40% en la DQO y 75% en el color.

Otras secuencias tales como OP, OPD, OPDPD, OH, ZED, ZEZP, OZEP y OZED, se han estudiado en laboratorio y en planta piloto ofreciendo una considerable flexibilidad en el cierre de los circuitos de las plantas de blanqueo. Sin embargo, no se han evaluado a escala comercial.

La tendencia actual es la preparación de pastas con un elevado grado de blancura. La conducción de las últimas etapas de blanqueo es entonces delicada por el bajo contenido en lignina, la acción del oxidante es menos selectiva y puede actuar sobre la celulosa, lo que implica una pérdida en las características mecánicas de la pasta. Pueden utilizarse hipocloritos en las últimas etapas, pero el aumento de blancura se añade entonces una degradación considerable de la celulosa, al tiempo que la blancura no es estable.

Es por eso que se prefiere utilizar en las últimas fases los peróxidos y el dióxido de cloro.

En capítulos posteriores se tratarán ampliamente cada una de las etapas de blanqueo y la influencia que tienen las va-

riables sobre las características de las pastas y de los efluentes de blanqueo.

En la tabla 1.III pueden observarse las condiciones más usuales utilizadas en el blanqueo de una pasta kraft según la secuencia CEHDED.

TABLA 1.III

Condiciones de blanqueo en CEHDED (9)

Etapa	Reactivo	Reactivo kg/t de pasta	Consist. %	Temperat. °C	Tiempo min	pH final	Blancura GE
C	Cl ₂	49,9-54,5	3,5	15,6-32,2	60	2	18-25
E	NaOH	18,2-27,2	10	60	90	11	-
H	NaOCl	13,6 Cl ₂ + 15,9 NaOH	11	35	90	12	60-65
D	ClO ₂	6,8-9,1	12	65,6	180	3	80-84
E	NaOH	4,5-9,1	10	60	90	12	-
D	ClO ₂	3,6-4,5	12	71,1	240	3,5	91

1.4. INFLUENCIA DEL BLANQUEO SOBRE LAS PROPIEDADES PAPELERAS

Generalmente el principal propósito del blanqueo es la blancura de la pasta, pero en algunos casos la resistencia y otras cualidades papeleras de la pasta pueden también modificarse. La dirección e intensidad de estas modificaciones dependen del tipo de proceso de pasteado, de la composición química y condiciones físicas de la pasta cruda, de los agentes de blanqueo empleados, de las condiciones utilizadas, el grado de blanqueo y la composición y condiciones físicas de la pasta blanqueada.

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

En la figura 1.2. (21, 22) puede observarse el origen de algunos de los factores que influyen en las propiedades específicas del papel terminado.

La composición y características de las pastas papeleras pueden controlarse a través de la selección de las especies de madera u origen de fibra y por selección de las condicio -

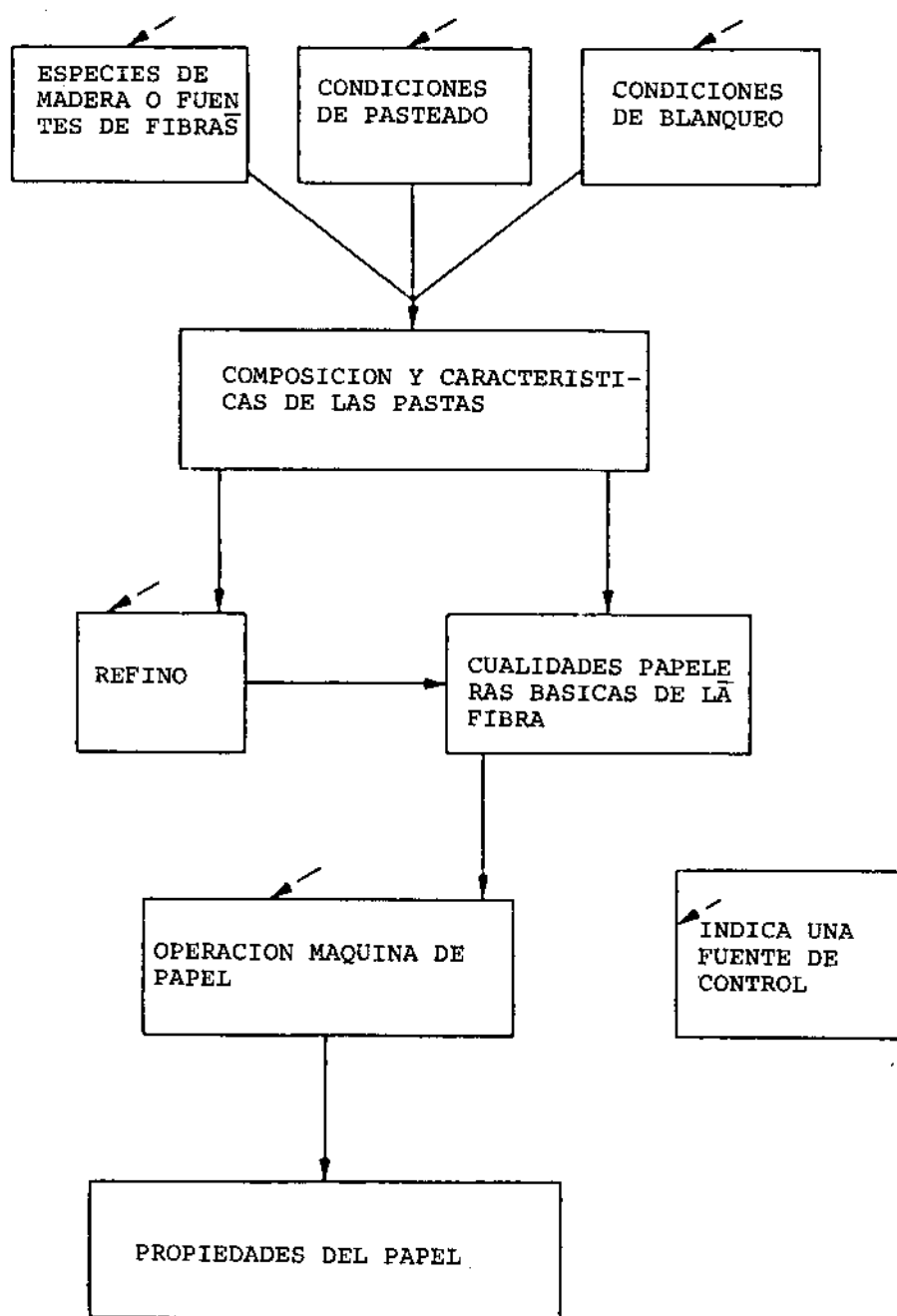


FIGURA 1.2. Naturaleza y origen de los factores que influyen en las propiedades papeleras. (21, 22).

nes utilizadas en las operaciones de cocción y blanqueo.

En la tabla 1.IV se indican algunas de las variables que influyen en la composición y características de las pastas pa peleras.

En la figura 1.2. puede observarse que el blanqueo juega un papel importante en la composición y características de las pastas, pero sólo aporta una parte de las variables que afectan a las propiedades finales de las mismas.

El efecto de los diferentes productos químicos utilizados en el blanqueo sobre las características y composición de las pastas puede observarse en la tabla 1.V (21, 22).

Como se indica en dicha tabla, la acción de los diferentes agentes de blanqueo sobre los constituyentes de la pasta varía considerablemente. Por ejemplo, el hipoclorito oxidado y de hecho elimina los compuestos de lignina, mientras que los peróxidos e hidrosulfitos blanquean dichos compuestos sin que se produzca una eliminación significativa. El hidróxido sódico, en condiciones adecuadas, puede reducir drásticamente el contenido en hemicelulosas, mientras que otros reactivos, tales como el cloro, producen poco efecto sobre ellas. Otros factores tales como el grado de polimerización de la celulosa puede variar según las condiciones y reactivos de blanqueo utilizados.

En la figura 1.3. (21, 22) pueden observarse las interacciones y efectos producidos por las cualidades básicas de las fibras.

1.5. PROPIEDADES OPTICAS DE LAS PASTAS

Las propiedades ópticas de las pastas para papel y para disolver son muy importantes ya que de ellas dependen las características ópticas del papel terminado. Las propiedades más importantes son la blancura y la opacidad. Todas ellas se refieren a la capacidad de la pasta a reflejar o absorber luz (7, 30).

El proceso de blanqueo de pastas puede considerarse como una eliminación de las sustancias absorbentes de luz. En términos de la teoría de Kubelka-Munk el coeficiente de absorción de luz se reduce, mientras que el coeficiente de difusión de luz generalmente cambia poco. El factor de reflectancia, el coeficiente de absorción de luz y el coeficiente de difusión de luz están relacionados según la ecuación (5, 30):

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

donde:

TABLA 1. IV

Factores que influyen en la composición y características de las pastas papeleras (21, 22)

Factores relacionados con la especie maderera u otra fuente de fibras	Factores relacionados con las condiciones de pasteo	Factores relacionados con las condiciones de blanqueo
Proporción de madera de primavera y madera de verano	Grado de polimerización de celulosa y hemicelulosas	Grado de polimerización de celulosa y hemicelulosas
Proporción de albura y duramen	Composición química	Composición química
Número de células de los radios	Distribución química	Distribución química
Número de elementos de vasos	Contenido en partículas y número de paquetes de fibras	Contenido en partículas y número de paquetes de fibras
Longitud de la fibra		
Diámetro de la fibra		
Espesor de la pared celular		
Cristalinidad		
Orientación micelar		
Angulo fibrillar		
Grado de polimerización de celulosa y hemicelulosas		
Composición química		
Distribución química		

TABLA 1.V.

Efecto de los diferentes agentes de blanqueo sobre la composición y características de las pastas (21, 22)

COMPOSICION Y CARACTERISTICAS DE LAS PASTAS					
Agente	Lignina y compues- tos de lignina	Hemicelulosas	Extractivos (materias colo- readas, etc.)	Grado de polimeriza- ción de la celulosa	Partículas y pa- quetes de fibras
Cloro	Parcialmente solu- bilizada y elimi- nada	Generalmente poco efecto	Eliminados	Generalmente poco efecto- puede degradarse considera- blemente en algunas condi- ciones	Disminuye
Hidróxido sódico	Eliminación y solu- bilización de los compuestos de ligni- na sustituidos y oxidados	Pueden solubili- zarse y eliminarse se en varios gra- dos	Eliminados	Generalmente poco efecto	Disminuye
Hipoclori- to	Oxidada y eliminada	Poco efecto. En algunas condicio- nes pueden degra- darse y eliminarse	Eliminados	Poco efecto en condiciones normales-en otras puede de- gradarse severamente	Disminuye
Dióxido de cloro y cloritos	Oxidada y eliminada	Poco efecto en con- diciones apropiadas	Eliminados	Generalmente poco efecto	Disminuye
Peróxidos	Blanquea, no elimina	Poco efecto en condiciones apro- piadas	Blanquea y/o elimina	Generalmente poco efecto	Disminuye
Hidrosul- fitos	Blanquea, no elimina	Poco efecto en condiciones apro- piadas	Blanquea y/o elimina	Generalmente poco efecto	Disminuye

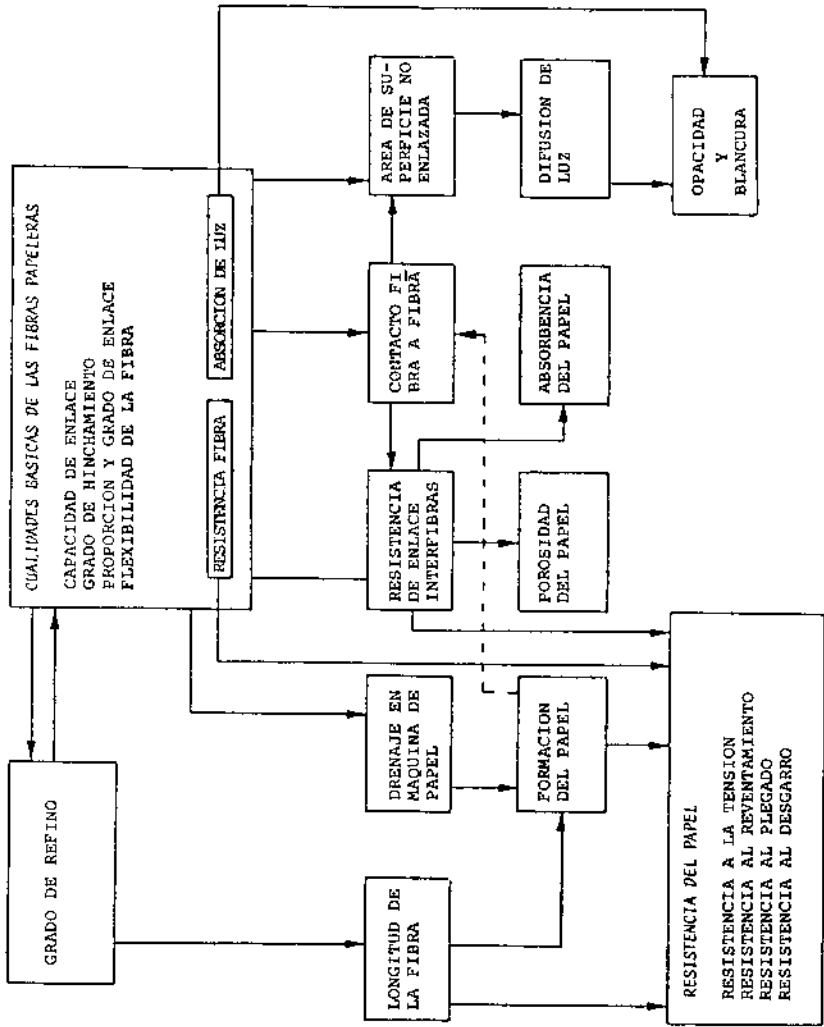


FIGURA 1.3. Factores que influyen en el desarrollo de las propiedades papeleras (21, 22)

R_{∞} = factor de reflectancia intrínseco medido sobre una muestra constituida por un número de hojas tal que el espesor sea lo suficientemente grande como para tener un efecto nulo de transparencia.

La ecuación 1 está basada en la teoría de Kubelka-Munk que establece un balance entre la luz incidente y reflejada, absorbida y transmitida en una capa delgada y homogénea de un material absorbente y difusor de la luz. Los coeficientes k y s -coeficientes específicos de absorción y difusión respectivamente- se definen del modo siguiente: k es el valor límite de la energía luminosa absorbida por unidad de gramaje, cuando el gramaje tiende a cero, y s es el valor límite de la energía luminosa difundida por unidad de gramaje, cuando éste tiende a cero. El coeficiente k depende fundamentalmente de la longitud de onda de la luz absorbida, del índice de refracción del material y de la composición química de los componentes del medio en que es absorbida la luz. El coeficiente s aumenta con el índice de refracción y depende fundamentalmente de la estructura del papel (28).

Puesto que el coeficiente s permanece prácticamente sin cambio, la relación k/s se puede considerar como una medida de la cantidad de compuestos coloreados presentes.

Los coeficientes k y s se obtienen a partir de las ecuaciones siguientes (29, 30):

$$s = \frac{1}{G\left(\frac{1}{R_{\infty}} - R_{\infty}\right)} \ln \frac{1 - R_0 \cdot R_{\infty}}{1 - \frac{R_0}{R_{\infty}}} \quad 2$$

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

donde:

R_0 = factor de reflectancia absoluto de una hoja de papel sobre un fondo negro.

R_{∞} = factor de reflectancia intrínseco.

G = gramaje de la hoja de papel (g/m²).

Las medidas R_0 y R_{∞} pueden realizarse en un fotómetro de reflexión provisto de esfera integradora (Esfera de Ulbricht) -Norma UNE 57.063-78- a 457 nm, sobre formetas de papel obtenidas en laboratorio. Los valores de R_0 y R_{∞} se expresan como fracción decimal, no como porcentaje.

El color de la pasta cruda varía de amarillo a marrón. Esto significa que la absorción de luz es mayor en la zona del

espectro visible donde el amarillo o marrón tienen su color complementario, que es la zona azul del espectro. Así, la reflectancia en el azul será más baja que la de las otras partes del espectro visible como se indica en la figura 1.4. (5). En esta figura se indica el factor de reflectancia de luz visible para diferentes pastas: a=pasta semiquímica blanqueada, b=pasta mecánica blanqueada con peróxido, c=pasta mecánica no blanqueada, d=pasta cruda al sulfito, e=pasta cruda al sulfato.

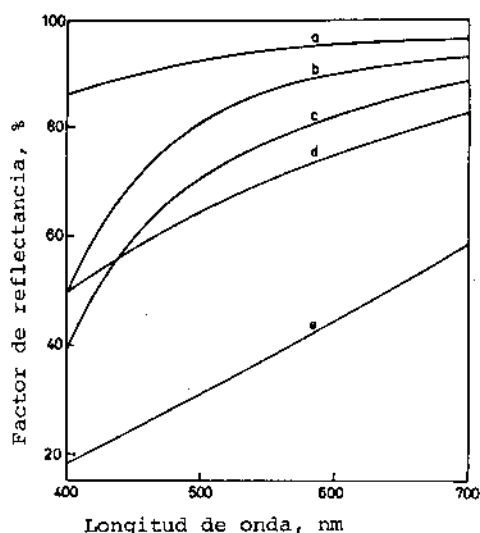


FIGURA 1.4. Factor de reflectancia de luz visible para diferentes pastas (5)

El resultado del blanqueo generalmente se mide por la blancura obtenida.

El factor de reflectancia difusa en el azul -grado de blancura UNE- es el factor de reflectancia intrínseca R_{∞} determinado a una longitud de onda efectiva de 457 nm con un reflectómetro que reúna las características especificadas en la norma UNE 57.060.

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

cruda para un mismo gramaje.

1.5.1. Reversión de la blancura

La reversión de la blancura que ocurre con el tiempo en pastas y papeles ha sido atribuida en el pasado a diversos constituyentes de la pasta: lignina, hemicelulosa, resinas, iones metálicos y aditivos. Sin embargo, en los últimos años se ha llegado a la conclusión de que la oxidación de la fracción de celulosa es un factor muy importante en la reversión del color de las pastas.

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

El efecto de estos grupos específicos y la acción ejercida por la luz, calor, humedad y composición de la atmósfera ambiente sobre el fenómeno de envejecimiento han sido objeto de estudio (5, 23 - 26). En resumen se puede indicar:

- La presencia de grupos aldehído en los átomos de carbono 2 y 3 de la unidad anhidroglucosa origina reversión de blancura que es mayor cuando la humedad a una temperatura dada es más alta.
- Grupos carboxilo sobre C_2 y C_3 contribuyen mucho menos a la reversión que un número equivalente de grupos carbonilo, siendo su efecto independiente de la humedad de la atmósfera.
- Grupos cetona sobre C_2 y/o C_3 causan reversión pero no se ha asegurado si la reversión es debida a C_2 , C_3 o a ambos.
- La reversión de color cuando los grupos cetona y aldehído están presentes junto con grupos carboxilo es mayor que la suma de las contribuciones individuales.
- El grado de polimerización no tiene un efecto directo sobre la extensión de la reversión.

No hay duda, asimismo, que la reversión de color está relacionada con la presencia de hemicelulosas en la pasta blanqueada y que los grupos carbonilo y carboxilo son los responsables de la reversión. Sin embargo y puesto que son más accesibles y fácilmente oxidables que la celulosa bajo unas condiciones de tratamiento dadas, las pastas con alto contenido en hemicelulosas muestran una mayor tendencia al envejecimiento.

Debido a que el color formado por reversión es amarillo, el cambio en reflectancia de luz visible será más pronunciado

en la zona azul de espectro y, en consecuencia, los métodos más comúnmente utilizados para determinar los cambios ocurridos se basan en las medidas de la variación del factor de reflectancia en el azul.

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

Para la medida de la reversión de color se utiliza el término "índice post-color (I.pc)" (27):

$$I.pc = 100 \left[\left(\frac{k}{s} \right)_{DR} - \left(\frac{k}{s} \right)_{AR} \right] \quad 4$$

siendo:

DR = después de la reversión

AR = antes de la reversión

Puesto que el envejecimiento natural es muy lento y no es reproducible, se efectúa un test de envejecimiento acelerado en el laboratorio basado en la exposición de las muestras a una radiación (que comporta radiación visible y ultravioleta) de energía suficiente para que el efecto sea comparable al de la luz del sol.

La intensidad y distribución espectral de la fuente de luz -lámpara de arco de carbón-, la distancia formeta-fuente, el tiempo de exposición, la temperatura y la humedad del ambiente que circunda a las muestras, se han de controlar y ajustar convenientemente siguiendo las instrucciones de operación del aparato.

1.6. CINETICA DEL BLANQUEO

El control y optimización de un proceso químico industrial requiere algún modelo matemático que esté basado, la mayoría de las veces, en un estudio cinético, resultando una ecuación que da la velocidad de consumo o formación de algún componente clave como una función de la temperatura y la concentración de reactivos y productos. La ecuación empírica más común es:

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad 5$$

r = es la velocidad de reacción

C_A y C_B = son las concentraciones de los reactivos A y B

α y β = son los órdenes de reacción

k = constante de velocidad dependiente de la temperatura

Los órdenes de reacción son números enteros o fracciones;

positivos, negativos o cero. Rara vez un orden de reacción excede del valor dos y la mayoría de las veces toma un valor entre cero y uno. Reacciones reversibles rápidas de la secuencia de reacciones pueden dar origen a valores de órdenes de reacción aparentemente negativos con respecto a algunos de los reactivos.

La disolución de la lignina es un proceso homogéneo y heterogéneo y el comportamiento cinético es difícil de describir.

Aunque los aspectos cinéticos de la cocción y blanqueo han sido considerados desde los comienzos del desarrollo de estos procesos, su aplicación industrial es bastante reciente. La complicada naturaleza de la disolución química de la lignina en la madera ha impedido su estudio cinético racional, hasta el punto de que solamente se han descrito algunos estudios científicos sobre la cinética de estos procesos antes de 1.970 (31).

1.6.1. Clasificación de las reacciones

Las reacciones químicas pueden dividirse en dos clases: reacciones homogéneas y heterogéneas.

- Una reacción es homogénea si tiene lugar en una sola fase (por ejemplo: líquido)
- Una reacción es heterogénea si requiere la presencia de al menos dos fases (por ejemplo: líquido-sólido)

Los procesos de cocción y blanqueo pertenecen a este último tipo.

En un sistema de reacción homogéneo todas las sustancias reactivas aparecen en una sola fase. Un sistema de reacción heterogéneo, por ejemplo el blanqueo de fibras, puede dividirse en siete etapas consecutivas, como se indica en la figura 1.5. (32).

La velocidad de reacción viene controlada por la etapa más lenta.

1.6.2. Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción se define por la ecuación:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{(\text{moles de A que aparecen o desaparecen})}{(\text{volumen}) (\text{tiempo})}$$

6

Si A es un producto de reacción, la velocidad es positiva,

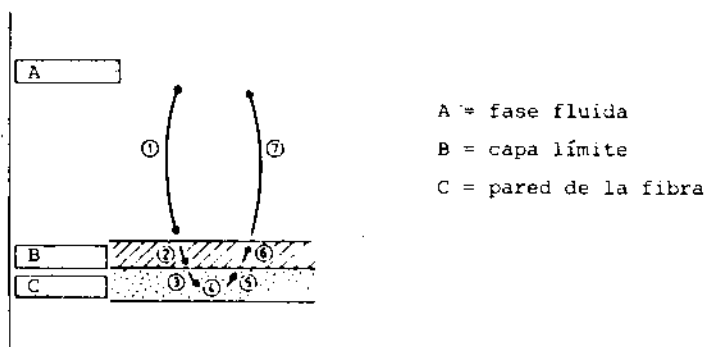


FIGURA 1.5. Etapas de reacción en el blanqueo de fibras (32).

- 1 - Transporte de los reactivos a través de la fase fluida , en donde la concentración de reaccionantes se supone que es uniforme, hasta la capa líquida que rodea a la fibra.
- 2 - Difusión de los reactivos a través de la capa límite.
- 3 - Difusión de los reactivos a través de la pared de la fibra.
- 4 - Reacciones químicas en los puntos de reacción en la pared de la fibra.
- 5 - Difusión de los productos de reacción a través de la pared de la fibra hasta la superficie externa de la fibra.
- 6 - Difusión de los productos de reacción a través de la capa límite.
- 7 - Transporte de los productos de reacción de la capa límite a la fase fluida.

y si es un reactivo que está siendo consumido, la velocidad es negativa. Si C_A es la concentración en mol/l y V es el vo lumen, $N_A = C_A \cdot V$.

De aquí,

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dC_A V}{dt} \right) = \frac{dC_A}{dt} + \left(\frac{C_A}{V} \right) \left(\frac{dV}{dt} \right) \quad 7$$

Si V es constante entonces $C_A dV/Vdt = 0$, y de aquí

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad 8$$

La ecuación 8 se prefiere a la ecuación 6 ya que la concentración es más fácil de medir. En los procesos de cocción y blanqueo las reacciones tienen lugar en las fibras y como la concentración de reactivos solamente se conoce en la fase líquida debe suponerse que las concentraciones de reactivos en las fibras son directamente proporcionales a los de la fase líquida. Las fibras pueden cambiar también su volumen durante el proceso. En consecuencia, debe tenerse en cuenta que utilizar la ecuación 8 supone una considerable simplificación (32).

1.6.3. Orden de reacción

El orden, n , que caracteriza la velocidad de reacción de una especie particular, A, puede definirse en términos de C_A (concentración de A) y su velocidad de cambio con respecto al tiempo -ecuación 9-.

$$- \left(\frac{dC_A}{dt} \right) = k C_A^n \quad 9$$

Cuando en los procesos químicos participan varias especies el orden debe definirse en términos de todas las especies participantes -ecuación 10-.

$$- \left(\frac{dC_A}{dt} \right) = k C_A^n C_B^m \quad 10$$

Esto significa que es de orden n respecto a A y de orden m respecto a B, siendo el orden global $(n + m)$ (32).

1.6.4. Constante de velocidad y energía de activación

En la ecuación de velocidad -ecuación 9- k es la constante de velocidad y sus dimensiones en una reacción de orden n son: $(\text{tiempo})^{-1} \times (\text{concentración})^{1-n}$.

Para la mayoría de las reacciones químicas, la constante de velocidad (y por consiguiente la velocidad de reacción) se incrementa con el aumento de la temperatura. La dependencia de la constante de velocidad, k , con la temperatura, en prácticamente todos los casos, puede representarse por la ley de Arrhenius:

$$k = A C^{-E/RT}$$

12

donde A es el factor de frecuencia y E la energía de activación de la reacción.

1.6.5. Principales variables

Cuando se estudian los aspectos cinéticos de un proceso de pasteado es importante utilizar unidades químicas en lugar de unidades técnicas (tabla 1.VI) (32). El uso de las unidades químicas es más preciso, ya que en un proceso cinético es la concentración de reactivos, y no la carga, la fuerza motriz que determina la velocidad de reacción.

TABLA 1.VI

Algunas unidades químicas y sus correspondientes unidades técnicas (32)

UNIDADES QUIMICAS	UNIDADES TECNICAS
Concentración	Carga de productos químicos; volumen
Contenido en lignina en madera o pasta	Índice Kappa o índice de cloro
Contenido en cromóforos	Blancura
Número de cadenas celulósicas rotas o número de enlaces glucosídicos rotos	Viscosidad
Disolución de lignina hemicelulosas o celulosa	Rendimiento
Eliminación relativa de partículas	Limpieza o depuración

1.6.6. Realización del estudio cinético

Hay dos caminos principales para el estudio de un proceso químico desde el punto de vista cinético. Uno de ellos es realizar los ensayos a concentraciones constantes de productos químicos; el otro es realizar los ensayos en condiciones industriales.

En el estudio del proceso cinético de cocción y blanqueo se puede aplicar el primer método lo que significa que la concentración de reactivos químicos en las soluciones de cocción y blanqueo se mantendrán constantes. Estas condiciones constantes pueden obtenerse o utilizando un gran exceso de reacti

vos o por continua adición de los mismos a igual velocidad que son consumidos. Esto significa que cada ensayo debe realizarse en condiciones bien definidas.

El modelo cinético determinado por este último método no puede describir por sí solo un proceso industrial de pasteado donde las concentraciones de todos los reactivos disminuyen a medida que la reacción progresa. Sin embargo, el eslabón que falta es la estequiometría del proceso, que se puede obtener fácilmente si se determinan las cantidades de productos químicos adicionados o consumidos.

El otro camino es realizar los ensayos en condiciones industriales. Esto significa que los productos químicos y la madera o pasta serán cargadas como en un proceso industrial. La concentración de todos los reactivos variará (disminuirá) con el tiempo. Aunque este procedimiento reproduce las condiciones técnicas, suministra datos que son más difíciles de evaluar desde un punto de vista cinético generalizado.

Los métodos a concentración constante tienen varias ventajas, por ejemplo (32):

- Tratamiento matemático sencillo de datos.
- No se hace ninguna suposición que afecte a la estequiometría.
- Se obtienen datos estequiométricos.
- Es más fácil separar cada uno de los efectos.
- El modelo matemático es más fácil de relacionar con los mecanismos de reacción.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Canonne, A., Carles, J. *La Papeterie*, 9, (1.978), 359
- (2) Colom, J.F., García Hortal, J.A. *Introducción a la fabricación de pastas y papel*. Trabajo no publicado
- (3) Singh, R.P. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press B043, cap. 1, (1.979), 1
- (4) Hatch, R.S. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Monograph n° 27, cap. 1, (1.963), 1
- (5) Lorás, V. *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, vol. 1, 3a. edición, Ed. J.P. Casey, cap. 5, (1.980), 633
- (6) Rydholm, S.A. *Pulping Processes*, Interscience Publishers, cap. 12, (1.967), 839
- (7) Singh, R.P. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press B043, cap. 2, (1.979), 15
- (8) Rapson, W.H. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Monograph n° 27, cap. 2, (1.963), 8
- (9) Singh, R.P. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press B043, cap. 11, (1.979), 297
- (10) SSVI *Environmental Care Project*. Technical Summary. Stockholm, cap. 5, (1.974), 57
- (11) García Hortal, J.A. *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias Químicas de Barcelona, España, febrero (1.982), 6
- (12) Colom Pastor, J.F., Navas Navas, A. *Blanqueo y purificación de pastas*. Apuntes no editados.
- (13) Rydholm, S.A. *Pulping Processes*. Interscience Publishers, cap. 17, (1.967), 1061
- (14) Colom Pastor, J.F., Navas Navas, A. *Influencia de una etapa previa con hipoclorito cálcico antes de la cloración*. Trabajo no publicado
- (15) García Hortal, J.A. *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias Químicas de Barcelona, España, febrero (1.982), 209
- (16) Colom Pastor, J.F., García Hortal, J.A., Vidal Llucíá, T. *III Congreso Latinoamericano de Celulosa y Papel*. Sao Paulo (Brasil), 21 al 26 de noviembre, (1.983), 569
- (17) García Hortal, J.A., Torres López, A.L., Colom Pastor,

- J.F. Trabajo presentado en la XXI Conferencia Internacional EUCEPA, Torremolinos, España, mayo, (1.984)
- (18) Rapson, W.H., Magued, A., Reeve, D.W. *Journal of Pulp and Paper Science*, 9, (1.983), TR95
- (19) Rapson, W.H., Magued, A., Reeve, D.W. *Tappi*, 66, 8, (1.983), 77
- (20) Delattre, M.G. *Appita*, 28, 2, (1.974), 89
- (21) Vollker, M.H. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press, cap. 13, (1.979), 337
- (22) Vollker, M.H. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Monograph n° 27, cap. 12, (1.963), 242
- (23) Rapson, W.H., Spinner, I.H. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press, cap. 14, (1.979), 357
- (24) Le Nest, J.F. *La Papeterie*, 5, (1.971), 6
- (25) Du Plooy. *Appita*, 34, 4, (1.981)
- (26) Gullichsen, J. *Papper och Trä*, specialnummer, (1.965), 4a
- (27) Giertz, H.W. *Svensk Papperstidning*, 48, 13, (1.945), 317
- (28) Navas, A. *Cargas para papel. Pigmentos para estucado*. Cátedra de Tecnología Papelera. E.T.S.I.I. de Terrassa, España, (1.974), 19
- (29) Robinson, J.A. *Tappi*, 58, 10, (1.975), 152
- (30) Astals, F. *Propiedades Ópticas de pastas y papeles*. Monografías de Física del Papel, n° 9. Cátedra de Tecnología Papelera. E.T.S.I.I. de Terrassa, España, (1.983)
- (31) Schöom, N.H. *Svensk Papperstidning*, (1.982), R185
- (32) Axegard, P., Moldenius, S., Olm, L. *Svensk Papperstidning*, 5, (1.979), 131

2 CLORACION

2.1. INTRODUCCION

Una secuencia de blanqueo de pasta con múltiples etapas podemos dividirla en dos partes. La primera consiste en un tratamiento para eliminar la lignina residual de la pasta cruda e incluye un pequeño o ningún incremento de blancura.

La deslignificación en tal caso se logra por tratamiento consecutivo con cloro elemental y sosa cáustica, denominándose preblanqueo.

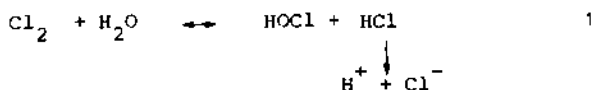
Ya que la cloración y extracción alcalina son las principales etapas de deslignificación en una secuencia de blanqueo de múltiples etapas, su optimización y control depende de la deslignificación que ha tenido lugar durante el proceso de pasteado y operaciones siguientes como son el lavado y depuración de la pasta.

El cloro, por su selectividad hacia la lignina y su precio en comparación con otros productos, es el reactivo más eficaz para complementar la deslignificación que tiene lugar durante el pasteado.

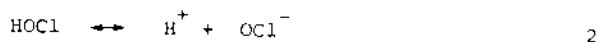
Entre los factores más importantes a considerar en relación a la cloración están los que se ocupan de los aspectos económicos, calidad de la pasta y contaminación del proceso. Los problemas ambientales asociados a la cloración son muy importantes principalmente en los efluentes, como: color, sólidos disueltos, de los cuales sólo una parte son biodegradables y, en algunos casos, pueden ser tóxicos. Estos hechos estimulan los esfuerzos para modificar la cloración y eliminar o reducir sus características negativas (1).

2.2. QUIMICA DEL CLORO

Una comprensión del sistema cloro-agua es esencial para la explicación de diferentes aspectos de la cloración de la pasta. Cuando el cloro se disuelve en agua experimenta una hidrólisis reversible, en la que se forman los ácidos clorhídricos e hipocloroso.



El ácido clorhídrico está completamente dissociado en soluciones acuosas diluídas, mientras que al pH del sistema cloro-agua, el ácido hipocloroso está dissociado según el equilibrio:



Debido a la reversibilidad de estas reacciones, las concentraciones de las diferentes especies están relacionadas según la ley de acción de masas:

$$K_1 = \frac{[\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}{\text{Cl}_2} = 3,94 \cdot 10^{-4} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad 3$$

$$K_2 = \frac{[\text{OCl}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HOCl}]} = 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad 4$$

K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio de las reacciones 1 y 2 respectivamente.

Ya que las reacciones 1 y 2 son de equilibrio, la composición del sistema cloro-agua es sensible a las variables del proceso las cuales dan lugar a desplazamientos del equilibrio en una dirección u otra.

La dilución del sistema por agua al igual que su calentamiento produce un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, enriqueciendo la mezcla de ácidos clorhídrico e hipocloroso.

El método más importante para controlar la composición del sistema cloro-agua es mediante el ajuste del pH. Según las ecuaciones 1 y 2 es evidente que si la concentración de ión hidrógeno disminuye se va formando ácido hipocloroso y después ión hipoclorito, como puede observarse en la figura 2.1.

Así, el pH condiciona las proporciones relativas de cloro molecular, ácido hipocloroso e ión hipoclorito del sistema cloro-agua, determinando la relación entre reacciones de sustitución y oxidación que tienen lugar sobre la lignina. Si el blanqueo se realiza en la zona del ácido hipocloroso se observa una rápida degradación en la celulosa.

El pH a que se trabaja durante la cloración de la pasta es entre 1,5 - 3,0. A estos valores de pH, el medio de cloración contiene una mezcla de cloro elemental y ácido hipocloroso; cada uno de estos componentes reaccionan con la pasta individualmente. Sus reacciones pueden ser de naturaleza sustitutiva u oxidativa, y pueden controlarse por alteración de una o varias variables del proceso, tales como pH, temperatura y consistencia (1,2).

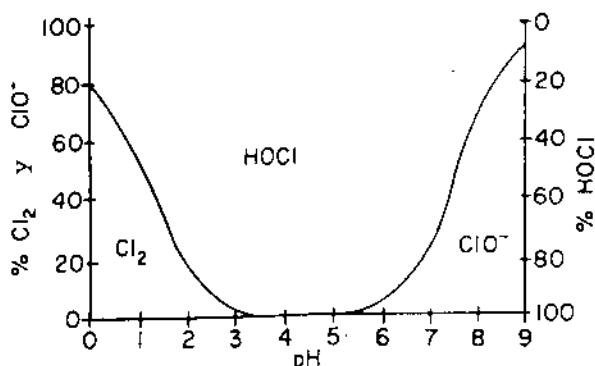
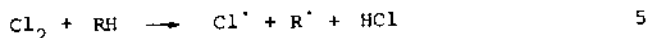


FIGURA 2.1.- Composición de una solución acuosa de cloro 0,01 N en función del pH (1,2).

X 2.3. ACCION DEL CLORO SOBRE DIFERENTES COMPONENTES DE LA PASTA

El cloro es un reactivo químico que es capaz de reaccionar con la mayoría de los componentes de la pasta. Sin embargo, la velocidad de reacción con cada uno de ellos es muy diferente. Hardell y Lindgren (3) comparan las velocidades de reacción dadas en la literatura entre el cloro y diferentes compuestos orgánicos. Los resultados se indican en la tabla 2.I.

Las reacciones entre el cloro y los compuestos orgánicos pueden ser de dos tipos: iónicas y por radicales (4). Las reacciones por radicales pueden iniciarse bajo la influencia de la luz o por reacción con compuestos orgánicos de la siguiente manera:



Inicialmente la velocidad de reacción es lenta, pero ya que cada átomo de cloro empieza una cadena de reacciones, la reacción total puede ser rápida. Las reacciones principales son (5):





TABLA 2.I

Velocidades de reacción entre el cloro y diferentes compuestos orgánicos (3)

COMPUESTO	CONSTANTE DE VELOCIDAD, $M^{-1}S^{-1}$	pH
Fenol	10^4	2,0
$CH_2 = CH-CH_2-OH$	10^{-1}	4,7
$CH_3 -CH = CH-COOH$	10^{-2}	4,7
Metil beta glucósido	10^{-4}	2,0

La velocidad de estas reacciones puede disminuirse e incluso no tener lugar en presencia de radicales secuestrantes, tales como el dióxido de cloro (6) y oxígeno (4).

El cloro puede reaccionar simultáneamente con la celulosa a través de reacciones iónicas y radicales (7), sin embargo no se tiene ninguna evidencia de reacciones por radicales del cloro con fenoles, éteres fenólicos o con la lignina; así las reacciones entre el cloro y la lignina durante la cloración serán probablemente iónicas (5).

2.3.1. Reacciones del cloro con la lignina

Es bien conocido que las principales reacciones entre cloro y lignina o entre cloro y compuestos modelo de lignina son (8):

a) Sustitución aromática y desplazamiento electrofílico de la cadena lateral con formación de clorofenoles.

b) Rotura oxidativa de los enlaces aril-alquil éter (4,0-a, 4,0-b, y grupos metoxilo) con formación de ortoquinonas.

Oxidación de los fragmentos alifáticos de las cadenas laterales desplazadas e hidrolizadas.

Rotura del anillo aromático por conversión de las ortoquinonas a derivados del ácido mucónico.

c) Adición a los dobles enlaces de las cadenas laterales.

En la figura 2.2 puede observarse un esquema de las principales reacciones que tienen lugar entre el cloro y un fragmento representativo de lignina (1,9).

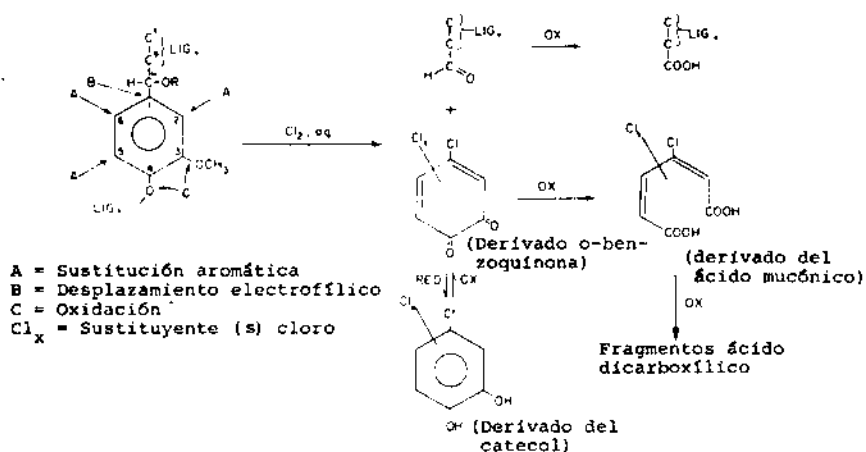
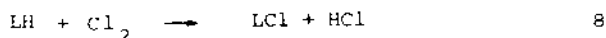


FIGURA 2.2.- Reacciones del cloro con un fragmento representativo de la lignina (1,9).

- a) Las reacciones de sustitución tienen lugar en el anillo aromático, en el que se introduce un átomo de cloro y simultáneamente se forma un ión cloruro:



El grado de sustitución depende de la naturaleza, número y posiciones de los sustituyentes de los anillos fenólicos así como de la cantidad de cloro aplicada.

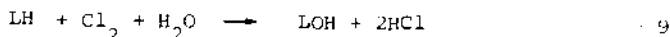
En la figura 2.2, si el sustituyente de la posición 4 es un grupo hidroxilo, las posiciones 2, 5 y 6 quedan activadas para la sustitución por cloro y puede tener lugar una trisustitución (10,11) cuando hay la suficiente cantidad de cloro. Para una monosustitución el orden preferencial es $6 > 5 > 2$. Si en la posición 4 hay un éter fenólico tiene lugar la desactivación del punto 5 con respecto a la sustitución con cloro. En este caso la monosustitución tiene lugar casi exclusivamente en la posición 6 (12).

Mediante la sustitución aromática del cloro no se aumenta la solubilidad de la lignina clorada. Sin embargo, la siguiente sustitución del cloro por hidroxilo, que tiene lugar durante la etapa de extracción alcalina, produce un incremento de la solubilidad de la lignina en agua y en álcali.

El desplazamiento electrofílico de la cadena lateral por un átomo de cloro tiene lugar durante la cloración principalmente cuando el carbono α de la cadena lateral tiene algún sustituyente, y este desplazamiento es más fácil si $R = H$ que si $R =$ alquilo, o arilo. Solamente las reacciones de sustitución que producen desplazamiento electrofílico dan lugar a una efectiva solubilización mediante la degradación de la lignina.

Por analogía con las reacciones de sustitución aromática, el mecanismo de desplazamiento electrofílico tiene lugar probablemente vía un complejo transitorio sigma, según el esquema de la figura 2.3 (13)

- b) Durante las reacciones de oxidación se producen dos iones cloruro por molécula de cloro y ningún átomo de cloro se introduce en la molécula de lignina:



Una de las reacciones más importantes es la rotura de los enlaces aril alquil éter que da lugar a una degradación de la molécula (11) produciendo estructuras benzoquinónicas las cuales pueden oxidarse a fragmentos dicarboxílicos, que son solubles en medio alcalino (figura 2.2). En solución alcalina las cloro-o-quinonas sufren una transformación química en la que se solubilizan, como se indica en la figura 2.4 (2).

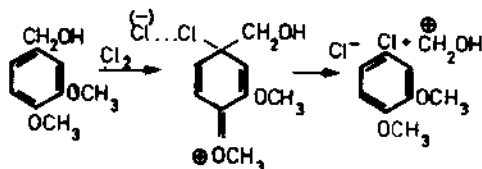


FIGURA 2.3.- Mecanismo de un desplazamiento electrofílico (13).

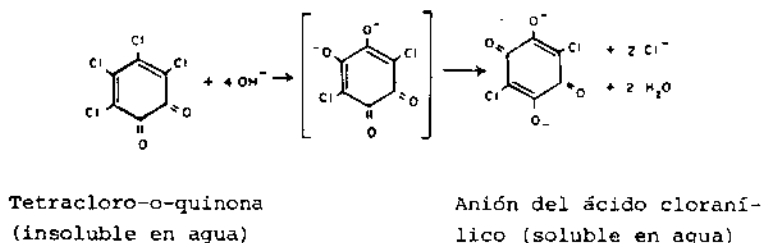


FIGURA 2.4.- Solubilización de la tetracloro-o-quinona en medio alcalino (2).

En la figura 2.5 (11) puede observarse un mecanismo de rotura de mono- y dicatcolalquil éter por una solución acuosa de cloro.

Otros autores consideran la rotura de los enlaces alquil-aril éter como un proceso hidrolítico catalizado por cloro (13-15) dando lugar a metanol y grupos fenólicos libres como se indica en la figura 2.6 (2).

Los catecoles resultantes de la desalquilación de los éteres fenólicos se oxidan fácilmente a las correspondientes quinonas. Pueden considerarse dos mecanismos (I,II) para la desmetilación catalizada por cloro (13). Primero el cloro molecular, debido a su fuerte carácter electronegativo, puede jugar un papel similar al protón en la hidrólisis catalizada por ácido, como se indica en la figura 2.7 (13).

El segundo mecanismo consiste en un ataque de la molécula de cloro en la posición para con respecto al grupo metoxilo, dando lugar en solución acuosa a los intermedios a y b de la figura 2.8 (13).

Otra reacción de oxidación es la que tiene lugar en los fragmentos alifáticos originados en las reacciones de desplazamiento de las cadenas y rotura oxidativa de los enlaces alquil aril éter. En la figura 2.9 (11) puede observarse el mecanismo de oxidación de los aldehídos a ácidos carboxílicos por el cloro elemental en solución acuosa. La formulación del mecanismo es de manera parecida al de la figura 2.5.

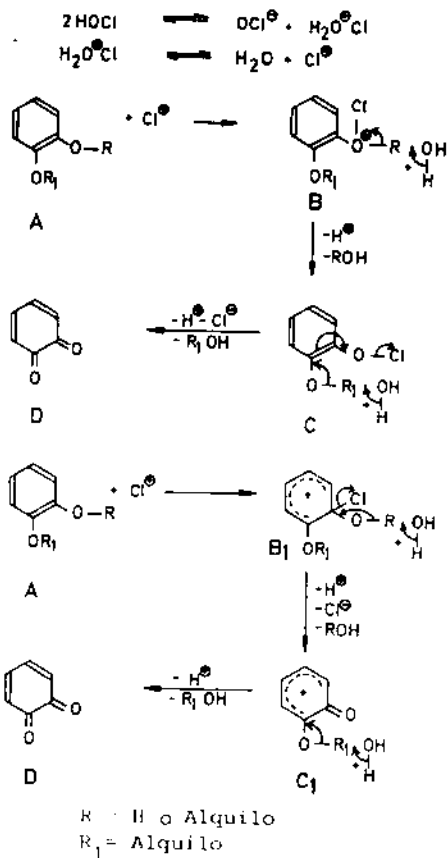


FIGURA 2.5.- Mecanismo de desalquilación oxidativa en mono- y dicatcolalquil éter por una solución acuosa del cloro (1).

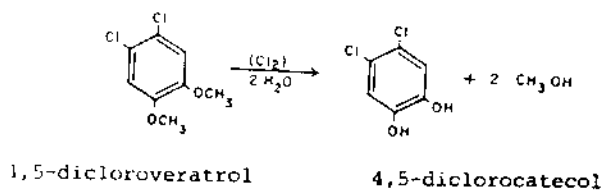


FIGURA 2.6.- Desalquilación de un compuesto modelo de lignina por una solución acuosa de cloro (2).

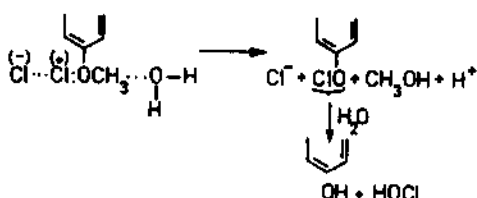


FIGURA 2.7.- Mecanismo I para la desmetilación catalizada por cloro (13).

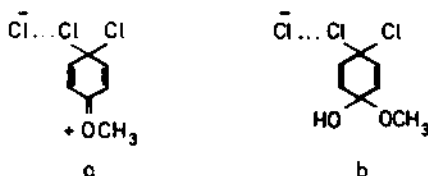


FIGURA 2.8.- Mecanismo II para la desmetilación catalizada por cloro (13).

Las reacciones de desplazamiento electrofílico y desmetilación tienen lugar durante la cloración de la lignina en madera y pastas, contribuyendo significativamente a su solubilización, ya sea por degradación de las macromoléculas en pequeños fragmentos o por incremento de su naturaleza hidrofílica.

- c) La adición del cloro al doble enlace da lugar a dos átomos de cloro en la lignina no formándose ningún cloruro. La adición de cloro al doble enlace en medio acuoso introduce un átomo de cloro y un grupo hidroxilo en la lignina así como un ión cloruro en la solución (3), de manera que la determinación de cloro en la pasta e ión cloruro en el agua no es un criterio para distinguir entre sustitución y adición.

Sin embargo, el consumo de cloro por adición es prácticamente despreciable:

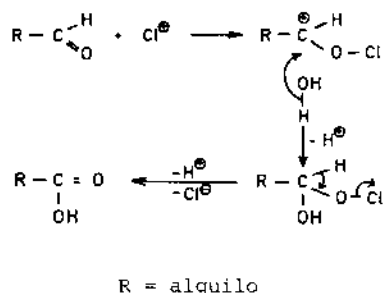
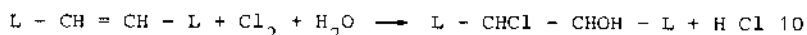


FIGURA 2.9.- Mecanismo de oxidación de los aldehidos a ácidos carboxílicos por una solución acuosa de cloro (11).

Haciendo una comparación de las diferentes reacciones se puede decir que las de sustitución y oxidación tienen lugar a velocidades diferentes, la primera es rápida mientras que la segunda es lenta pero procede a velocidad casi constante. La cantidad de cloro consumido en cada una de las reacciones se calcula teniendo en cuenta que en la reacción de sustitución se genera un mol de ión cloruro mientras que en la de oxidación se generan dos. Para estos cálculos se considera que el cloro no se consume en reacciones de adición y que no se producen reacciones secundarias. Kempf y Dence (9) estudiaron la distribución del cloro en pastas kraft de pino cloradas y extraídas y en sus leñías correspondientes, en función de la cantidad de cloro adicionado. Los resultados indican que aproximadamente el 55-65% del cloro consumido lo hace por sustitución, quedando unido a la lignina residual de la pasta y a la disuelta en las leñías como indica la figura 2.10, los dos tercios de este cloro está unido a la lignina de la pasta.

Giertz demostró que el tiempo de cloración en el que se elimina una mayor cantidad de lignina en un tratamiento alcalino posterior corresponde al tiempo necesario para que el consumo de cloro por sustitución sea máximo. De aquí se deduce que el factor decisivo para la disolución de la lignina es la reacción de sustitución. El pH también influye en el

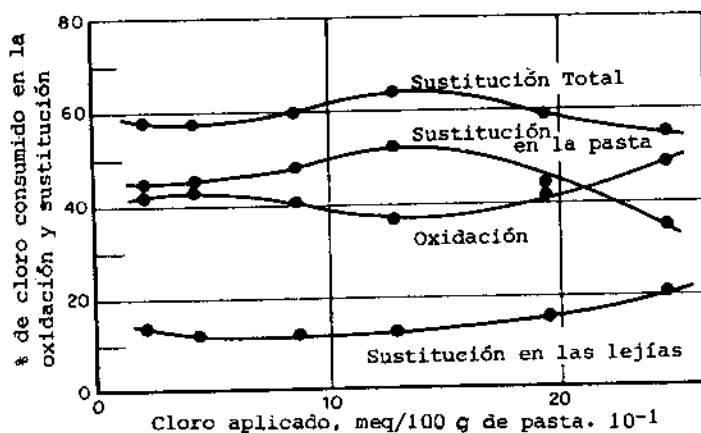


FIGURA 2.10.- Oxidación y sustitución por cloro durante la cloración de una pasta kraft (9).

consumo de cloro por oxidación y por sustitución, aumentándose la degradación y solubilización de la lignina en condiciones ácidas. Grangaard demostró que en la cloración de la pasta a diferentes temperaturas, la cantidad de cloro consumido por oxidación depende de la temperatura pero no la consumida por sustitución. En cuanto a las diferentes pastas, puede decirse que las pastas de frondosas son más susceptibles a las reacciones de oxidación durante la cloración que las de resinosas, ya que los grupos siringilo contenidos en frondosas se oxidan más fácilmente que las unidades guayacilo de resinosas. Cuanto mayor sea el contenido en lignina en una pasta se consume más cloro por oxidación y sustitución. Para pastas con bajos contenidos de lignina ($I. Kappa < 7$) el consumo de cloro es solamente por oxidación. Esto indica que la lignina residual está muy condensada, dando lugar a pocas posibilidades de que se produzca la reacción de sustitución aromática (1,2).

2.3.2. Reacciones del cloro con los hidratos de carbono

El cloro reacciona selectivamente pero no exclusivamente con la lignina durante la cloración de la pasta. La acción del cloro sobre los hidratos de carbono es significativa, como lo demuestra la disminución de la viscosidad de la pasta (16,17). Esta disminución es aún más importante a alta temperatura. Otra consecuencia de este ataque del cloro es

la disolución de fragmentos de hidratos de carbono, lo que ocasiona un incremento de la demanda bioquímica de oxígeno de la lejía (17).

El cloro puede reaccionar con los hidratos de carbono por varios caminos y las principales reacciones que tienen lugar durante la cloración parecen ser las de oxidación de los grupos hidroxilo, primarios y secundarios para dar grupos aldehído y cetona, respectivamente, y la rotura oxidativa de los enlaces glicosídicos (18,19).

En la figura 2.11 puede observarse un esquema de las principales reacciones que tienen lugar en la celulosa durante la cloración y degradación alcalina en la siguiente etapa de extracción (1,19).

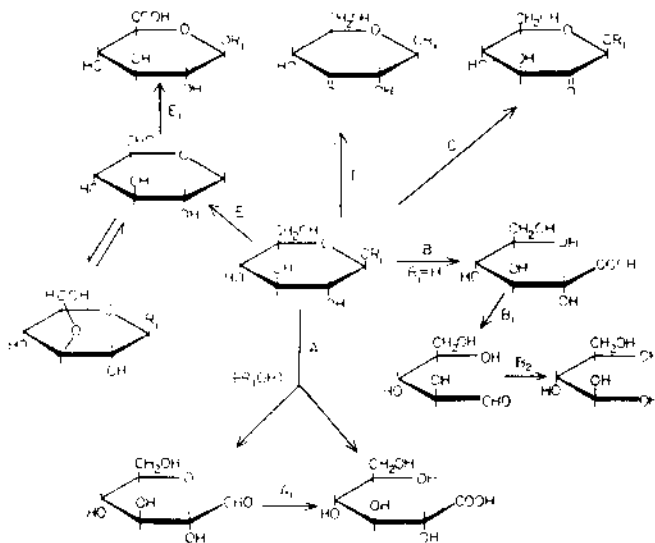


FIGURA 2.11.- Reacciones del cloro con los hidratos de carbono (1).

La oxidación de los grupos alcohol hacen la molécula del polisacárido más sensible a la degradación en medio ácido -grupos aldehído en C₆- y en medio alcalino -grupos cetona en C₂ y C₃ y aldehído en C₆ (20,19).

La oxidación por cloro de la celulosa y varios hidratos de carbono en solución acuosa ácida tiene lugar mediante una

combinación de reacciones iónicas y radicales (6,7,21,22). Esto se deduce de que la oxidación de estos compuestos se retarda mediante la adición de dióxido de cloro, oxígeno, quinona y cloruro férrico, sustancias conocidas como secuestrantes de radicales. Ello nos pone en evidencia un mecanismo radical en cadena. Sin embargo, no se obtiene una completa inhibición de la oxidación por cloro, lo cual hace pensar que tienen lugar ambas reacciones, iónicas y radicales. Se ha propuesto que en el proceso iónico tienen lugar las reacciones de transferencia de hidruro o protón y que en el proceso radical se dan las reacciones de separación de un átomo de hidrógeno (21).

Fredricks, Lindgren y Theander (21), han estudiado la oxidación por cloro de metil- β -glucósido (Me- β -G) para obtener información de las diferentes especies reactivas responsables de la degradación e indicar los mecanismos de reacción de los procesos iónicos y radicales.

Ambos mecanismos de oxidación iónicos y radicales, se componen de diferentes reacciones como lo indica la compleja mezcla de productos de reacción obtenidos.

2.3.2.1. Mecanismo iónico de la oxidación

El mecanismo iónico de la oxidación de metil- β -glucósido (Me- β -G) u otros hidratos de carbono se establece por analogía a la oxidación con bromo de alcoholes sencillos y éteres que tiene lugar por transferencia de hidruro (23) o por transferencia de protón (23,24) los cuales dan lugar a un ión carbonio-oxonio intermedio estabilizado por resonancia.

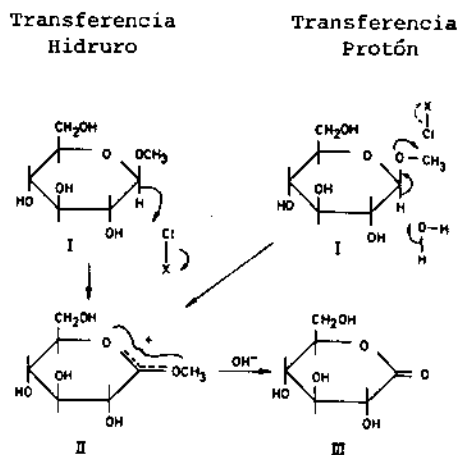
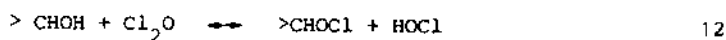
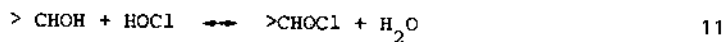
El mecanismo propuesto para la oxidación iónica de los enlaces glucosídicos por Cl_2 ($x=\text{Cl}$), HOCl ($x=\text{OH}$) o Cl_2O ($x=\text{OCl}$) se indican en la figura 2.12 (21).

Del resultado obtenido no es posible distinguir entre transferencia de hidruro y protón.

En la figura 2.12 puede observarse que en II la carga positiva sobre C_1 se estabiliza por resonancia entre los dos átomos de oxígeno vecinos. En los estados de transición obtenidos por el ataque a otros carbonos del Me- β -G, la carga se distribuye entre un átomo de carbono y uno de oxígeno y es menos estable. Esto puede explicar el hecho de que el principal ataque es en C_1 . El compuesto II da la lactona III por reacción con el agua.

La reacción sobre los carbonos 2,3,4 ó 6 da lugar a grupos carbonilos en estas posiciones. El ataque sobre el grupo metilo de Me- β -G da glucosa. Similarmente, el ataque sobre C_4 en celulosa da una rotura del enlace glucosídico, con formación de una 4-cetoglucosa y una glucosa como unidad final.

Junto con los mecanismos de transferencia de hidruro o protón, HOCl y Cl₂O pueden esterificar los grupos hidroxilo o grupos hipoclorito éster los cuales dan posteriormente grupos carbonilo como se indica en las reacciones siguientes:



I. es metil-β-glucosa

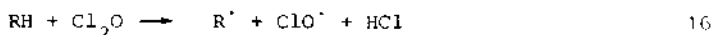
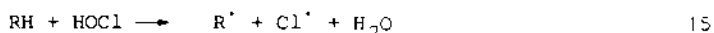
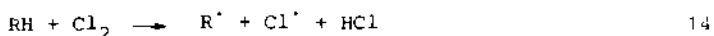
II. es el ión carbono-oxónico

III. es la lactona del ácido glucónico

FIGURA 2.12.- Mecanismo para la oxidación iónica de un enlace glucosídico por Cl₂ (x = Cl), HOCl (x = OH) o Cl₂O (x = OCl) (21).

2.3.2.2. Mecanismo radical de la oxidación

Las reacciones del cloro, ácido hipocloroso o monóxido de cloro con compuestos orgánicos pueden iniciar un mecanismo en cadena (4,25) de acuerdo con las ecuaciones siguientes:

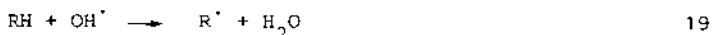


Estas reacciones son energéticamente más favorables que la simple disociación de las especies inorgánicas (25).

La secuencia más usual en la cloración es:



en la que tiene lugar la separación del hidrógeno (26) por radicales cloro. El intermedio cloro sustituido (RCl) formado puede hidrolizarse para dar el producto de oxidación. El HOCl presente en solución acuosa puede dar la propagación con radicales hidroxilo, según la secuencia:



La participación del Cl_2O puede dar la secuencia



Las cadenas se terminan generalmente por apareamiento de reacciones entre dos radicales. El dióxido de cloro al tener un electrón desapareado es una especie radical y así, cuando está presente durante la cloración, puede reaccionar con radicales orgánicos terminando las reacciones radicales en cadena. Además puede reaccionar con radicales inorgánicos (Cl^\cdot , OH^\cdot y OCl^\cdot) implicados en las reacciones en cadena.

La separación de un átomo de hidrógeno de C_1 en un Me- β -G, puede formularse como se indica en la figura 2.13 (21).

El ataque de radicales Cl^\cdot y OH^\cdot es electrofílico y la separación de carga se obtiene en el estado de transición. El estado de transición se estabiliza por resonancia debido a la distribución de la carga positiva entre C_1 y los dos átomos de oxígeno vecinos. El radical intermedio V puede reaccionar con HOCl, Cl_2 y Cl_2O dando ácido glucónico vía intermedio VI. Esta secuencia² explica por qué el ácido glucónico es también el producto principal en la reacción por

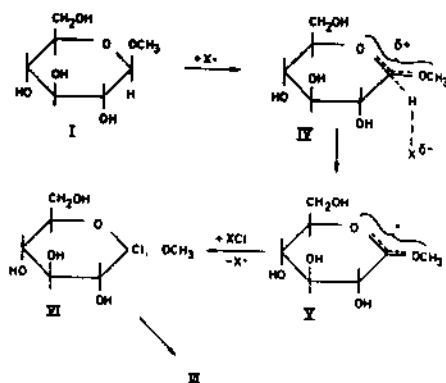


FIGURA 2.13.- Mecanismo para la separación de un hidrógeno de un enlace glucosídico por Cl^\bullet ($x = \text{Cl}$), HO^\bullet ($x = \text{OCl}$) (21).

radicales. Dyfverman y colaboradores (27) proponen el intermedio VI pero no discuten si se forman en las reacciones por radicales o iónicas.

El ataque sobre los grupos metilo del Me-β-G (o el C4 en la celulosa) da lugar a la rotura de los enlaces glucosídicos con formación de glucosa (o glucosa como grupo terminal). El ataque a los carbonos 2,3,4 y 6 da lugar a la formación de grupos carbonilo en estas posiciones. La reacción en estos puntos no es tan frecuente como sobre C₁ debido a que los estados de transición obtenidos por reacción en estas posiciones, se estabilizan por distribución de la carga positiva entre un átomo de carbono y un átomo de oxígeno vecino.

Como puede observarse en las figuras 2.12 y 2.13 la similitud entre el mecanismo radical e iónico es evidente, como lo explica la formación de los mismos productos (21).

2.4. VARIABLES DEL PROCESO Y SU INFLUENCIA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA PASTA

2.4.1. Cantidad de cloro

La cantidad óptima de cloro a aplicar a una pasta debe ser la suficiente como para eliminar la mayor cantidad posible de lignina en la siguiente etapa de extracción alcalina

con una mínima degradación de los hidratos de carbono.

La cantidad de cloro a utilizar en la etapa de cloración está en relación con el contenido en lignina de la pasta cruda, del tipo y finalidad de pasta y de las demás condiciones de cloración. Para obtener una rápida indicación del contenido en lignina y de la demanda en cloro de cada pasta en particular, se utilizan diferentes métodos empíricos tales como índice de Roe y otros basados en el consumo de permanganato como son los índices de permanganato y Kappa.

Para pastas kraft el contenido en lignina es 0,8 veces el índice de Roe, mientras que para pastas al sulfito ácidas y neutras es 0,9 - 1,0. En la práctica la cantidad de cloro aplicada es algo mayor que la demanda de cloro indicada por el índice de Roe en pastas de bajo contenido en lignina y algo inferior en pastas de alto contenido en lignina.

Un incremento en la cantidad de cloro aplicado en la primera etapa, disminuye la demanda de reactivos en las últimas etapas.

La cantidad de cloro adicionado en la etapa de cloración tiene un importante efecto sobre el índice Kappa medido después de CE. Sin embargo, la temperatura tiene un efecto menos significativo como puede observarse en la figura 2.14 (28).

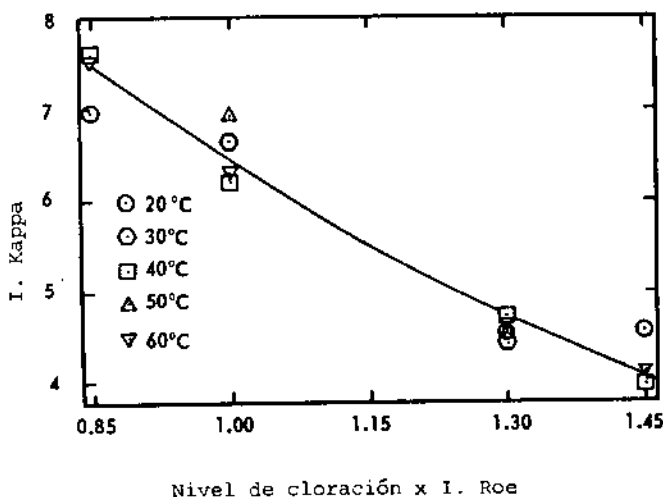


FIGURA 2.14.- Efecto de la cantidad de cloro y temperatura sobre el I. Kappa de una pasta extraída (28).

En la figura 2.15 puede observarse como la viscosidad disminuye linealmente al aumentar la cantidad de cloro. A temperaturas bajas la pérdida de viscosidad es inferior, particularmente a altos niveles de cloración. A 60°C se obtienen viscosidades muy bajas principalmente cuando se aplican grandes cantidades de cloro. Esto demuestra la necesidad de controlar la cantidad de cloro cuando la cloración se realiza a alta temperatura (28).

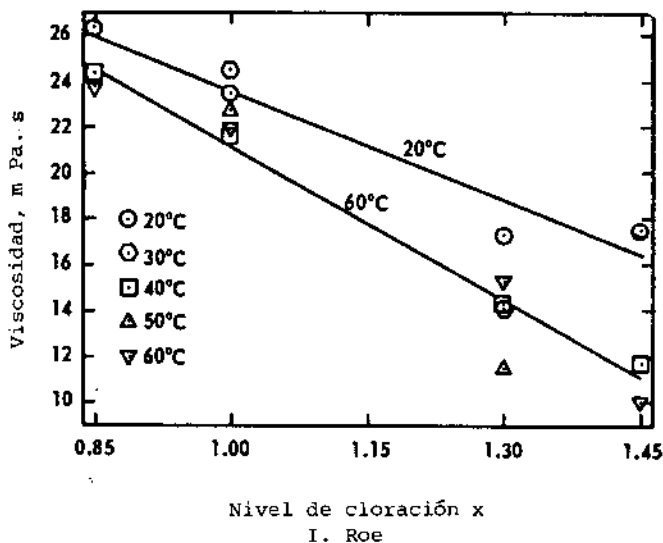


FIGURA 2.15.- Efecto de la cantidad de cloro y temperatura sobre la viscosidad de una pasta extraída (28).

2.4.2. Consistencia

La consistencia más usual para la cloración de la pasta es 3-4% a cuyos valores es posible disolver todo el cloro. Variaciones en la consistencia influyen en la concentración de cloro y tiempo de cloración.

La utilización de consistencias bajas presenta varias ventajas: bombeo fácil de la pasta, reacciones de degradación lentas a la temperatura del agua del sistema abierto, concentración de cloro baja lo que evita una corrosión excesiva. Desafortunadamente, la utilización de consistencias bajas tiene también importantes desventajas como son: dificultad de controlar la temperatura para mantener constante la velocidad de reacción, incremento del tiempo necesario para

la cloración, y el gran volumen del efluente (1).

2.4.3. Temperatura

La temperatura de cloración viene generalmente controlada por la del agua que se utiliza ya que no resulta económico calentar las enormes cantidades de agua que se precisan. Así, como la temperatura del agua varía con la estación del año, las características de la pasta clorada pueden alterarse.

Al aumentar la temperatura la velocidad de reacción se incrementa rápidamente. Variaciones en la temperatura debido a cambios estacionales dan lugar a variaciones en el consumo de cloro y en la deslignificación durante la cloración.

En la figura 2.16 (17) se observa como la temperatura acelera la deslignificación expresada como índice Kappa medido después de la extracción alcalina a una cantidad de cloro fija.

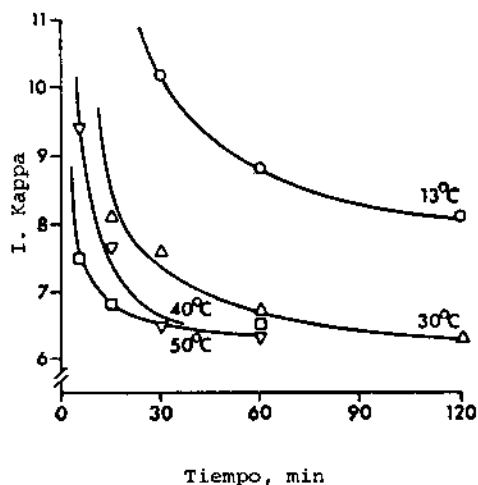


FIGURA 2.16.- Influencia del tiempo de cloración a diferentes temperaturas sobre el I. Kappa (17).

La degradación de los hidratos de carbono también se acelera con un incremento de la temperatura y esta degradación es más importante cuando hay un exceso de cloro (figura 2.15).

En la figura 2.17 (17) puede observarse la influencia de la temperatura y tiempo de cloración sobre la viscosidad intrínseca, de una pasta al sulfato, medida después de la extracción alcalina a una cantidad de cloro fija.

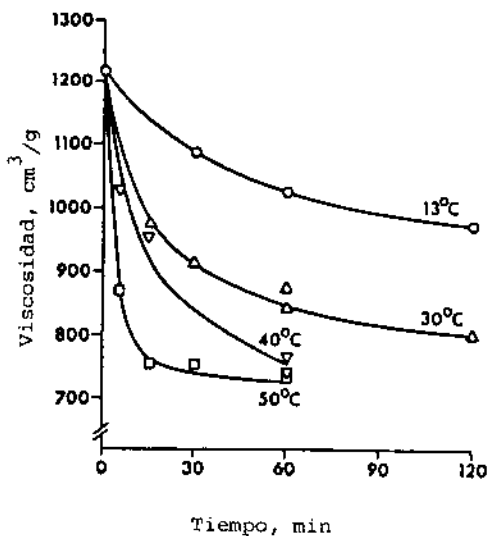


FIGURA 2.17.- Influencia del tiempo de cloración a diferentes temperaturas sobre la viscosidad de una pasta (17).

Como indica la gráfica esta pérdida de viscosidad debido a un aumento de temperatura puede compensarse mediante la reducción del tiempo de reacción. Esto requiere un riguroso control de las condiciones del proceso, lo que significa una desventaja. Otra posibilidad es proteger a los hidratos de carbono mediante la adición de pequeñas cantidades de dióxido de cloro como se discutirá en capítulo 6.

2.4.4. Tiempo

En principio, el tiempo de retención se determina por el diseño de la torre, la capacidad de la fábrica y la consistencia de la pasta.

En un sistema abierto el equipo se diseña para dar el suficiente tiempo de retención a la mayor capacidad de produc-

ción y cuando el agua tiene una temperatura mínima. Generalmente para una pasta kraft es de 60 a 90 min.

Al aumentar el tiempo hasta alrededor de 60 min. aumenta la deslignificación, como puede observarse en la figura 2.16. La viscosidad (figura 2.17) disminuye progresivamente con un incremento del tiempo, y esta disminución se acelera cuando se incrementa la temperatura o la cantidad de cloro (17). Estas pérdidas de viscosidad pueden compensarse mediante modificaciones de la cloración.

2.5. ADITIVOS EN LA CLORACION

La adición de pequeñas cantidades de diferentes productos químicos junto con el cloro en la etapa de cloración da lugar a una disminución en la degradación y un incremento en las propiedades de resistencia de las pastas blanqueadas. Asimismo, ocasiona una menor contaminación ambiental y permite utilizar condiciones más severas (grandes cantidades de cloro y temperaturas más elevadas).

Los aditivos estudiados son: dióxido de cloro (29), clorato (30,31), ácido sulfámico (18,21,32,33), y otros compuestos nitrogenados (32,33), así como oxígeno (7,21,22), ácido clorhídrico (28) y bromo (34). Sin embargo, solamente el ácido sulfámico y el dióxido de cloro tienen importancia técnica y en las fábricas que utilizan dióxido de cloro éste será el aditivo más adecuado.

El efecto de los aditivos es evitar la excesiva degradación de los hidratos de carbono y de este modo mantener las propiedades de resistencia de la pasta.

Ya que la oxidación de glicósidos tiene lugar principalmente a través de radicales libres es posible que el efecto de los aditivos sea inhibir tales reacciones, actuando como radicales secuestrantes (6,7,21,22).

2.5.1. Clorato (1)

Heitman (30) estudió el efecto de adición de pequeñas cantidades de clorato sódico durante la cloración de la pasta y observó que esta adición da lugar a una mejora en la blancura, resistencia y rendimiento de la pasta. Estos resultados indican que de alguna manera el clorato inhibe el ataque del cloro sobre los hidratos de carbono presentes en la pasta de madera. El autor cree que se inhibe el efecto oxidativo del cloro y propone diferentes mecanismos pero no saca una conclusión clara de cual es el mecanismo exacto.

La adición de clorato da lugar a un consumo más efectivo del cloro, consumiéndose solamente una pequeñas cantidad del clorato durante la etapa de cloración.

Rapson, Anderson y Millen (31) encontraron que la adición de clorato sódico en la etapa de cloración en el blanqueo de pastas, recomendada por Heitman (30), era mucho más efectiva mediante la adición de algo de pentóxido de vanadio al clorato. Con pequeñas cantidades de clorato sódico catalizando la cloración se incrementa la blancura y viscosidad, aunque estos beneficios no justifican el costo adicional.

Con grandes cantidades de clorato la viscosidad disminuye bruscamente, aún cuando la blancura continúa aumentando. Sin embargo, puede obtenerse mejor blancura, estabilidad al color y resistencia convirtiendo el clorato en dióxido de cloro.

2.5.2. Acido sulfámico

Varios investigadores (7,18,32,33) han estudiado el efecto de la adición de ácido sulfámico durante la etapa de cloración en el blanqueo de pastas. Aldrich (33), estudió este efecto en una pasta kraft de pino utilizando diferentes tiempos de retención, temperaturas y niveles de aplicación, sobre la viscosidad e índice de permanganato. Los resultados obtenidos indican que adiciones entre 0,1 al 0,5% de ácido sulfámico mejoran la efectividad en la etapa de cloración, sin embargo valores superiores al 1% inhiben la eliminación de lignina (figuras 2.18 y 2.19).

La efectividad se define como la relación entre la degradación de la celulosa, expresada por la viscosidad y la eliminación de la lignina.

Como puede observarse en las figuras, 2.18 a 2.20, la mejora debida a la adición de un inhibidor es mayor cuando las condiciones de tiempo y temperatura dan lugar a una mayor degradación de la celulosa.

El mismo autor (33) estudió también el efecto de la secuencia de adición del inhibidor, como se indica en la tabla 2.II.

Se puede observar en dicha tabla que no hay diferencias significativas entre las diversas secuencias de adición. Esto indica que el inhibidor no se afecta por la alta concentración inicial del cloro y tiene poco efecto sobre la rápida reacción inicial, pero permanece activo para proteger a la celulosa de una lenta degradación durante el largo tiempo de retención y a altas temperaturas.

Otros investigadores (18,32) han realizado estudios parecidos llegando también a la conclusión de que la adición de ácido sulfámico tiene una gran influencia sobre la viscosidad observándose pequeños cambios en el contenido en lignina y cloro residual. Tan solo la adición de pequeñas cantidades ya tiene un efecto importante.

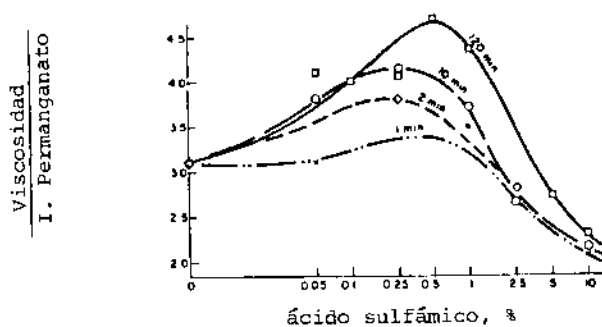


FIGURA 2.18.- Efecto de la aplicación de ácido sulfámico y tiempo de retención sobre la relación viscosidad índice de permanganato, de una pasta extraída, aplicando 6% de cloro y 45°C en la cloración (33).

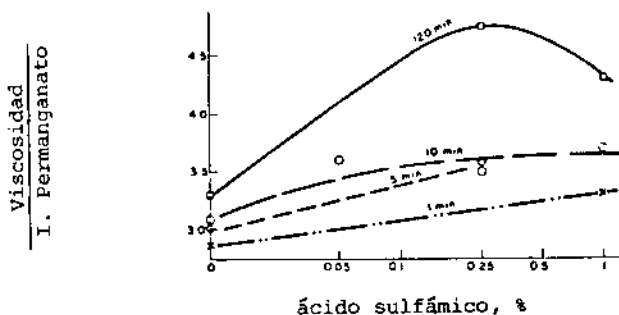


FIGURA 2.19.- Efecto de la aplicación del ácido sulfámico y tiempo de retención sobre la relación viscosidad/índice de permanganato, de una pasta extraída, aplicando 6% de cloro y 25°C en la cloración (33).

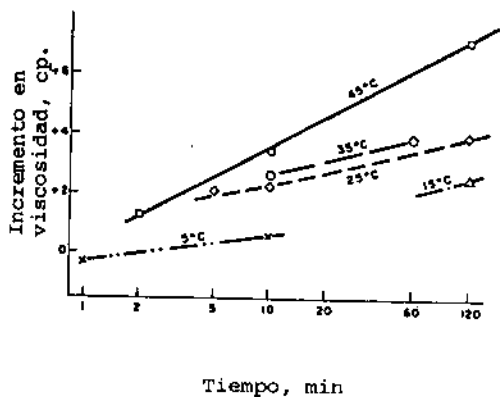


FIGURA 2.20.- Incremento en la viscosidad de una pasta extraída debido a la adición de 0,25% de ácido sulfámico, 5% de cloro (33).

TABLA 2.II

Diferentes secuencias de adición del inhibidor. Influencia sobre el índice de permanganato y la viscosidad (33).

Método de aplicación	I. Permanganato	Viscosidad cp
Sin inhibidor	4,6	14,1
Acido sulfámico antes adición cloro (procedimiento normal)	4,4	18,0
Acido sulfámico y cloro al mismo tiempo	4,3	18,0
Acido sulfámico 1/2 min. después adición del cloro	4,4	18,6

2.5.3. Otros compuestos nitrogenados *NO*

Compuestos que contienen nitrógeno, tales como urea y derivados del amoníaco se han utilizado para inhibir parcialmente la degradación de la celulosa durante el blanqueo.

En las figuras 2.21, 2.22 y 2.23 se indica la influencia de estos compuestos sobre la viscosidad, índice permanganato y su relación respectivamente, medidos sobre una pasta extraída. Los compuestos utilizados son: urea, hidróxido y cloruro amónico (33).

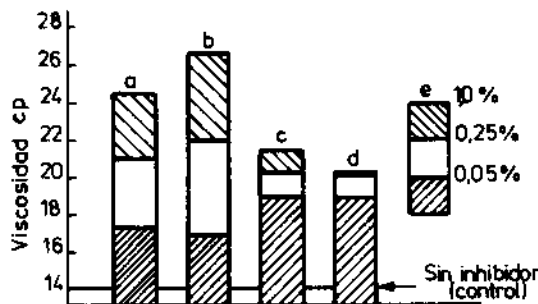


FIGURA 2.21.- Influencia de diferentes inhibidores sobre la viscosidad (33). a) Ácido sulfámico, b) Urea, c) Hidróxido amónico, d) Cloruro Amónico, e) % inhibidor

La urea es tan efectiva como el ácido sulfámico con respecto a la mejora en viscosidad. El hidróxido y cloruro amónico proporcionan efectos idénticos lo que indica que el ión amonio es el elemento activo. Estos derivados de amoníaco son interesantes en cantidades del orden del 0,05% para la mejora en la viscosidad, pero mayores cantidades son relativamente inefectivas.

En la figura 2.23 se indica como todos los inhibidores son efectivos incrementando la relación viscosidad índice de permanganato.

Con estos compuestos se obtienen resultados parecidos a los obtenidos con ácido sulfámico y las mejoras debidas al inhibidor son de nuevo proporcionales a la severidad de las condiciones de cloración.

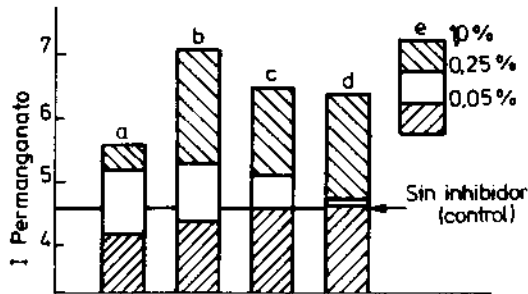


FIGURA 2.22.- Influencia de diferentes inhibidores sobre el índice de permanganato (33). a) Acido sulfámico, b) Urea, c) Hidróxido amónico, d) Cloruro Amónico, e) % inhibidor aplicado.

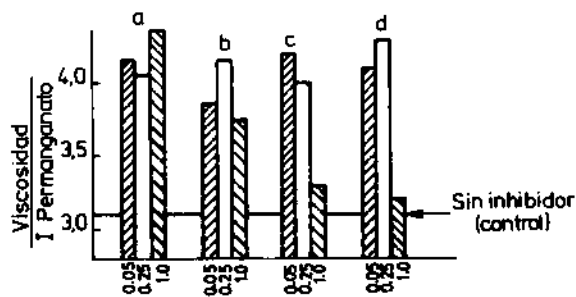


FIGURA 2.23.- Relación viscosidad, índice de permanganato para diferentes inhibidores (33).

2.5.4. Oxígeno *P.7*

Fredricks, Lindgren y Theander (7) han estudiado el efecto que tiene la adición de nitrógeno, oxígeno o aire sobre la degradación de la celulosa que tiene lugar durante la cloración, observando que el oxígeno disminuye esta pérdida de viscosidad. Los resultados de índice Kappa, viscosidad y rendimiento para diferentes pastas y temperaturas se indican en las tablas 2.III y 2.IV

TABLA 2.III

Influencia de la adición de N_2 , aire y O_2 en la cloración sobre viscosidad, índice Kappa y rendimiento. Temperatura 20°C (7)

Pasta	Gas	Cl_2 reaccionado % sobre pasta	Rendimiento	Viscosidad cm^3/g	I. Kappa
kraft (a)	N_2	3,2	96,2	1083	14,4
	Aire	3,3	96,8	1158	13,4
	O_2	2,9	95,9	1155	13,9
kraft (b)	N_2	3,9	96,8	1105	15,1
	Aire	3,5	97,3	1138	18,3
	O_2	4,3	98,3	1174	17,0
Sulfito (c)	N_2	4,4	92,9	1306	4,8
	Aire	4,7	93,1	1358	4,6
	O_2	4,8	93,2	1362	4,7

a: Pino, I.Kappa 26,4. Viscosidad 1202 cm^3/g

b: Pino, I.Kappa 32,3. Viscosidad 1260 cm^3/g

c: Picea, I.Kappa 34,4. Viscosidad 1385 cm^3/g

El oxígeno es el que evita mejor la degradación de la pasta para diferentes temperaturas y pastas.

2.5.5. Acido clorhídrico *P.8*

Al aumentar la temperatura de cloración el cloro en solución se disocia en ácidos clorhídrico e hipocloroso como ya se ha indicado en el apartado 2.2, lo que contribuye a un incremento de la reacción de oxidación durante la cloración. Recirculando el filtrado de la cloración, que contiene ácido clorhídrico, se cambia de nuevo el equilibrio a cloro molecular y se produce la reacción de sustitución. Es posible, pues, disminuir la caída de viscosidad mediante la adición de ácido clorhídrico recirculando el filtrado de la clora-

ción y si además se adicionan pequeñas cantidades de dióxido de cloro, alrededor del 0,2% sobre pasta, se obtienen resultados más satisfactorios (28).

TABLA 2.IV

Influencia de la adición de N_2 , aire y O_2 en la cloración sobre viscosidad, índice Kappa y rendimiento. Temperatura 40°C (7).

Pasta	Gas	Cl_2 reaccionado % sobre pasta	Rendimiento %	Viscosidad cm^3/g	I. Kappa
Kraft (a)	N_2	4,8 ; 5,1	95,2 ; 95,2	626 ; 626	5
	Aire	4,7 ; 4,9	95,8 ; 95,2	718 ; 679	5
	O_2	4,9 ; 5,0	94,8 ; 95,0	824 ; 784	5
Sulfito (b)	N_2	6,6 ; 6,5	91,2 ; 89,2	1029 ; 1041	2
	Aire	6,5 ; 6,7	91,6 ; 90,6	1182 ; 1167	2
	O_2	6,5 ; 6,8	91,2 ; 91,0	1268 ; 1218	2

a: pino, I.Kappa 25,0. Viscosidad 1050 cm^3/g

b: picea, I.Kappa 34,3. Viscosidad 1385 cm^3/g

2.5.6. Bromo

La cloración de pastas kraft de resinosas en presencia de bromuro sódico a 72°C disminuye la pérdida de viscosidad, da mayor rendimiento y disminuye la cantidad de hidróxido sódico necesario en la siguiente etapa de extracción alcalina. El efecto sobre el índice de Kappa después de un blanqueo total es insignificante.

Las propiedades protectoras del bromuro sódico adicionado a la cloración se atribuyen a la formación de $BrCl$ disminuyéndose el potencial de oxidación de la mezcla acuosa de Cl_2 y $BrCl$ (34).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Dence, C.W., Annergren, G.E. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Press, BO 43, cap. 3, (1.979), 29
- (2) Dence, C.W. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Monograph, n° 27, cap. 4, (1.963), 40
- (3) Hardell, H.L., Lindgren, B.O. SCAN-Forks, Report n° 96, (1.975)
- (4) Poutsma, M.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 19, (1.965), 4293
- (5) Lorås, V. *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, 3a. edición, vol. 1, Ed. J.P. Casey, cap. 5, (1.980), 633
- (6) Fredricks, P.S., Lindgren, B.O., Theander, O. *Acta Chem. Scand.*, 21, 10, (1.967), 2895
- (7) Fredricks, P.S., Lindgren, B.O., Theander, O. *Tappi*, 54, 1, (1.971), 87
- (8) Glasser, W.G., Ph. D. *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, 3a. edición, vol. 1, Ed. J.P. Casey, cap. 2, (1.980), 39
- (9) Kempf, A.W., Dence, C.W. *Tappi*, 53, 5, (1.970), 864
- (10) Gess, J.M., Dence, C.W. *Tappi*, 54, 7, (1.971), 1114
- (11) Gierer, J., Sundholm, L. *Svensk Papperstidning*, 74, 11, (1.971), 345
- (12) Van Buren, J.B., Dence, C.W. *Tappi*, 50, 11, (1.967), 553
- (13) Sarkanen, K.W., Dence, C.W. *J. Org. Chem.*, 25, (1.960), 715
- (14) Dence, C.W., Sarkanen, K.V. *Tappi*, 43, (1.960), 87
- (15) Sarkanen, K.V., Strauss, R.W. *Tappi*, 44, (1.961), 495
- (16) Rapson, W.H., Anderson, C.B. *Pulp Paper Mag. Can.*, 61, 10, (1.960), T-495
- (17) Norroström, H., Akerlund, G. *Pulp Paper Mag. Can.*, 75, 6, (1.974), T-219
- (18) Hartler, N., Norroström, H., Ostling, P-O. *Svensk Papperstidning*, 72, 9, (1.969), 289

- (19) Croon, I., Dillén, S. *Tappi*, 51, 5, (1.968), 97A
- (20) Theander, O. *Tappi*, 48, (1.965), 105
- (21) Fredricks, P.S., Lindgren, B.O., Theander, O. *Svensk Papperstidning*, 74, 19, (1.971), 597
- (22) Fredricks, P.S., Lindgren, B.O., Theander, O. *Cellulose Chem. Technol.*, 4, 5, (1.970), 533
- (23) Swain, C.G., Wiles, R.A., Bader, R.F.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, (1.961), 1945
- (24) Deno, N.C., Potter, N.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1.967), 3550, 3555
- (25) Shaw, R. *J. Chem. Soc.*, (B), (1.968), 513
- (26) Davidson, R.S. *Quart. Rev.*, 21, (1.967), 249
- (27) Dyfverman, A., Lindberg, B., Wood, D. *Acta Chem. Scand.*, 5, (1.951), 253
- (28) Histed, J. *Pulp Paper Mag. Can.*, 81, 2, (1.980), 68
- (29) Rapson, W.H.; Anderson, C.B. *Tappi*, 41, 9, (1.958), 486
- (30) Heitman, J.B. *Tappi*, 39, 11, (1.956), 754
- (31) Rapson, W.H., Anderson, C.B., Millen, R.W. *Tappi*, 42, 8, (1.959), 642
- (32) Tobar, R.U. *Tappi*, 47, 11, (1.964), 688
- (33) Aldrich, L.C. *Tappi*, 51, 3, (1.968), 71A
- (34) Heitner, C., Bolker, H.I., Mills, J.F. *Trans. Techn. Sect. Can. Pulp Paper Assoc.*, 3, 3, (1.977), 89

3 EXTRACCION ALCALINA

3.1. INTRODUCCION

La extracción alcalina, como una etapa en el blanqueo y purificación de pastas de madera, se practica desde hace unos cincuenta años. En la fabricación de pasta blanqueada para papel una extracción alcalina siguiendo un tratamiento inicial con cloro reduce la demanda de los subsiguientes productos químicos utilizados en el blanqueo en múltiples etapas. Además, se observa una disminución del índice de cobre y un incremento de la viscosidad de las pastas, que reflejan una menor degradación de la molécula de celulosa (1).

Frecuentemente se utiliza más de una extracción alcalina durante el blanqueo en múltiples etapas y en todas las fábricas actuales se introduce una segunda extracción alcalina entre las dos etapas de dióxido de cloro en las secuencias de blanqueo con cinco o seis estadios (2).

La extracción alcalina no es propiamente un blanqueo ya que no se blanquea la pasta. En realidad, la extracción alcalina oscurece la pasta, lo que es especialmente perceptible cuando la extracción sigue a la etapa de cloración (3).

Los principales beneficios de la extracción alcalina son:

- reducción de problemas de pitch para los fabricantes de papel
- producción de pastas más resistentes
- incremento de la blancura de las pastas totalmente blanqueadas
- aumento de la limpieza de las pastas

Al igual que en el caso de la cloración, se puede decir que la extracción alcalina no es más que una continuación del proceso de cocción, principalmente si sigue a la cloración, a fin de disolver las cloroligninas formadas en la etapa oxidante precedente.

Con una extracción alcalina no sólo se disuelve la lignina sino que se eliminan hidratos de carbono, resinas y otras impurezas.

Existe una diferencia fundamental en la solubilidad de las cloroligninas de las pastas kraft y al sulfito. Durante

la cloración en una pasta kraft se disuelve poca lignina, siendo eliminada fundamentalmente en la extracción alcalina. En cambio la mayor parte de la lignina de pastas al sulfito ácido y neutro, después de la cloración es soluble en agua y sólo se elimina una pequeña cantidad durante la extracción alcalina. Esta distinción no justifica condiciones más severas en la extracción alcalina de las pastas kraft. Para pastas para disolver, en donde es deseable una eliminación de las hemi-celulosas, las condiciones son más enérgicas (1).

Las condiciones de la extracción alcalina dependen del índice Kappa de la pasta cruda de los usos finales a los que se destina la pasta del material de partida y de los equipos utilizados. La segunda extracción alcalina siempre es más suave que la primera (1,4).

El hidróxido sódico es prácticamente el único álcali utilizado para la extracción alcalina industrial de la pasta. También el hidróxido de calcio ha sido utilizado para la neutralización después de la cloración, principalmente cuando la extracción alcalina es en caliente (5). La lejía blanca kraft se ha propuesto para la purificación alcalina en frío o caliente. Hidróxidos de otros metales alcalinos son también buenos agentes para la extracción pero no son competitivos por razones económicas (1).

En el blanqueo en fase gas, el amoníaco es el mejor agente alcalino utilizado (6). Otros compuestos para la purificación alcalina en caliente son el sulfuro, acetato, carbonato, fosfato y sulfito sódicos así como el borax (7).

La utilización de la extracción alcalina en la purificación de celulosa a partir de pasta de madera, ha ocasionado un incremento sustancial en el uso de la pasta en algunos campos dominados previamente por la celulosa de algodón (2).

3.2. QUIMICA DE LA EXTRACCION ALCALINA

Las pastas químicas procedentes de la madera están compuestas de celulosa, pentosanos, hexosanos, poliuñidos, lignina, resinas, otras materias orgánicas y sustancias minerales. Las pastas parcialmente blanqueadas que se someten a la extracción alcalina, pueden contener los mismos componentes de las pastas crudas, aunque en cantidades más pequeñas. Además, los constituyentes han sido modificados en su estructura química y física por acción de los productos químicos utilizados en el blanqueo parcial. El curso y el resultado de la extracción alcalina depende de la constitución de la pasta y de las condiciones aplicadas. Las propiedades físicas y químicas de las pastas dependen de la naturaleza de las fibras y de las condiciones aplicadas en su producción. Sin embargo, la naturaleza exacta y los cambios que tienen lugar en el pasteado de la madera y en el blanqueo parcial de las pastas no está totalmente determinado.

En las extracciones alcalinas incluidas en la secuencia multifase del blanqueo de pastas para papel, las condiciones utilizadas (concentración de álcali y temperatura) y las reacciones degradativas de los carbohidratos son moderadas. Sin embargo, en el proceso de purificación alcalina en caliente, se utilizan condiciones más enérgicas en cuanto a temperatura y concentración de álcali. El objetivo en este caso es no solamente disolver los componentes coloreados sino también incrementar el contenido en alfa-celulosa insoluble en álcali por eliminación de los polisacáridos-hemicelulosas- solubles o sensibles a los álcalis. Esta eliminación depende de la naturaleza y grado de las modificaciones que tienen lugar en los polisacáridos durante el blanqueo parcial.

Las reacciones con los polisacáridos presentes en la pasta durante la extracción alcalina en caliente tienen un considerable significado técnico, puesto que no sólo afectan al rendimiento en pasta sino que repercuten en determinadas propiedades tecnológicas de las mismas, tales como respuesta al blanqueo final, estabilidad al color, resistencia, aptitud para la manufactura de derivados de celulosa y otros productos especiales,...

Las pastas parcialmente blanqueadas, que son extraídas con soluciones de álcali, contienen polisacáridos no oxidados y oxidados. Las consideraciones siguientes soportan esta suposición: como se ha indicado en el apartado anterior, muchas veces la extracción alcalina sigue a la primera etapa con cloro elemental o hipoclorito. Como el principal objetivo es la deslignificación de las pastas, la cantidad de cloro aplicada se determina por el contenido en lignina. Puesto que la lignina reacciona enérgicamente con el cloro elemental o hipoclorito, la posibilidad de oxidación de los polisacáridos es pequeña. La velocidad de oxidación en la secuencia de blanqueo viene gobernada por la accesibilidad de la pared de la fibra a las soluciones acuosas de los oxidantes. Así, la oxidación es mucho más apreciable en las regiones fácilmente accesibles de las fibras que en las menos accesibles (2).

3.3. CINETICA DE LA EXTRACCION ALCALINA *esto se refiere*

La extracción alcalina como etapa siguiente a la cloración de una pasta, es un proceso químico que puede expresarse en términos cinéticos. La cinética de la extracción alcalina fue investigada en ensayos de blanqueo bajo condiciones constantes y bien definidas (8). El contenido en lignina de la pasta se determina por el índice Kappa. Los estudios sobre el efecto del tiempo de reacción, temperatura, alcalinidad y grado de cloración, pueden resumirse en una ecuación de velocidad.

En la primera etapa de extracción alcalina la lignina de la pasta kraft clorada puede reaccionar por dos caminos diferentes para dar una rápida o una lenta eliminación de

la lignina. La cantidad de lignina fácilmente eliminada se incrementa con el aumento de temperatura, alcalinidad y una cloración más intensa (8).

3.3.1. Factores que afectan a la velocidad de reacción

La velocidad de reacción en términos de variación del índice Kappa con el tiempo se incrementa cuando lo hace la alcalinidad durante la extracción.

En la figura 3.1. se indica la influencia de la alcalinidad, expresada como pOH ($-\log [\text{OH}^-]$), durante la extracción alcalina de una pasta previamente clorada (cantidad de cloro = $0,2 \times$ índice Kappa). El efecto del incremento de la alcalinidad es más significativo en la rápida fase inicial, mientras que en la fase más lenta la influencia es menos importante. Esto significa que el orden de reacción con respecto a los iones hidroxilo disminuye conforme progresa la deslignificación. La velocidad de reacción se incrementa con el aumento de la temperatura solamente durante la rápida fase inicial. La velocidad de reacción de la fase final lenta no queda afectada, figura 3.2. (8).

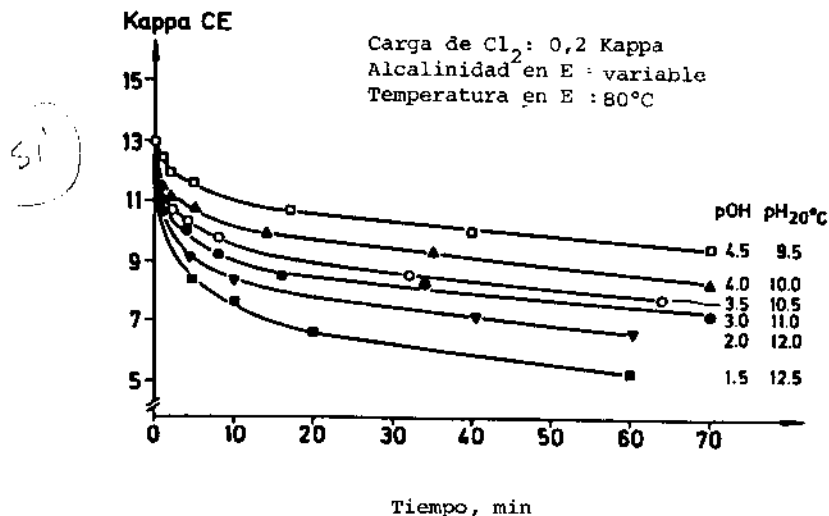


FIGURA 3.1.- Efecto de la alcalinidad sobre la disminución del índice Kappa, durante la extracción alcalina de una pasta clorada (8).

3.3.2. Modelo cinético

La cinética en la primera etapa de extracción alcalina es verdaderamente complicada ya que el efecto de la velocidad de reacción con relación al índice Kappa es alto y variable.

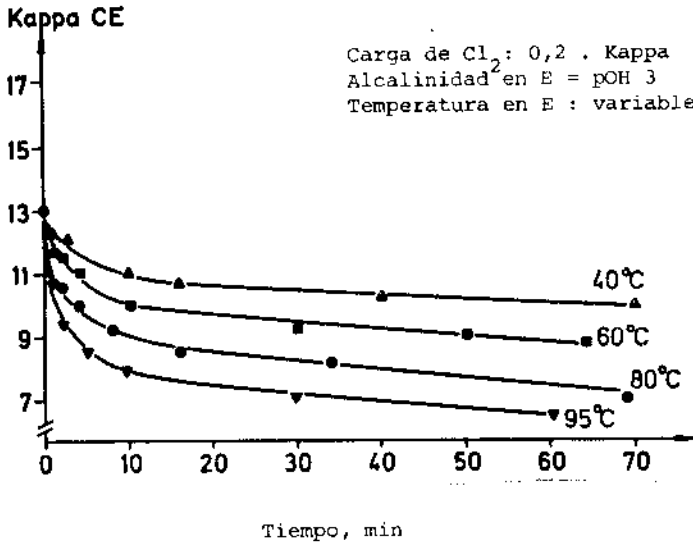


FIGURA 3.2.- Efecto de la temperatura sobre la disminución del índice Kappa, durante la extracción alcalina de una pasta clorada (8).

Además, la energía de activación y el orden de reacción con respecto a los iones hidroxilo son variables. Despreciando la reacción lenta que domina la velocidad después de transcurridas varias horas, la reacción puede describirse por un modelo sencillo que pone en evidencia que la rápida fase inicial y la lenta fase final son dos reacciones separadas de primer orden con respecto al índice Kappa. Ellas pueden describirse por la ecuación 1 (8).

$$\frac{dK}{dt} = -k_u [\text{OH}^-]^{0,2} K_1 - k_s [\text{OH}^-]^{0,05} K_2 \quad 1$$

donde:

$K_1 + K_2 = K =$ índice Kappa analizado

$k_u = A_1 \exp(-39000/RT)$ a 60°C; $k_u = 1,5 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-0,2}$

$k_s = A_2 \exp(-2000/RT)$ a 60°C; $k_s = 0,005 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-0,5}$

A_1 y A_2 factores de frecuencia en la ecuación de Arrhenius

El efecto de la alcalinidad en ambas reacciones es muy pequeño. En la segunda la velocidad prácticamente no es afectada por la alcalinidad. Ninguna de las dos reacciones está influenciada por la intensidad de la cloración.

Integrando la ecuación 1 da la ecuación 2, donde K_{01} y K_{02} son valores iniciales determinados gráficamente para las reacciones rápida y lenta respectivamente. K_{01} y K_{02} dependen de las condiciones de reacción.

$$K_{CE} = K_{01} \exp(-k_u [\text{OH}^-]^{0,2} t) + K_{02} \exp(-k_s [\text{OH}^-]^{0,05} t) \quad 2$$

La reacción puede describirse por la suma de dos términos exponenciales como en la ecuación 2. El mecanismo de reacción posible se indica en la figura 3.3.(8).

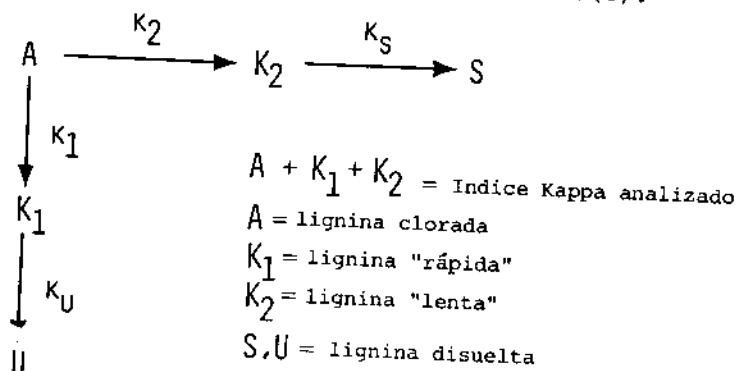


FIGURA 3.3.- Mecanismo hipotético para la extracción alcalina de un pasta kraft clorada (8).

La relación K_{01}/K_{02} depende de la temperatura, alcalinidad y grado de cloración -ecuación 3-:

$$K_{01}/K_{02} = \text{constante} [\text{OH}^-]^{0,25} \exp(-28000/RT) f \quad 3$$

donde: f = factor carga de cloro

Esta relación debe ser lo mayor posible para un buen resultado en el blanqueo. Alta temperatura, alta alcalinidad e intensa cloración, estimula la formación de lignina fácilmente eliminable.

3.4. ACCION DE LA EXTRACCION ALCALINA SOBRE LOS DIFERENTES COMPONENTES DE LAS PASTAS

El efecto principal de la extracción alcalina es la disolución de la lignina que tiene lugar por la ionización de los grupos ácidos formados en la lignina durante la cloración y por degradación de estos compuestos (3) Kempf y Dence (9) observaron que del 60 a 90 por ciento del cloro enlazado a la lignina se separa en la extracción alcalina. El cloro unido a compuestos aromáticos o a un carbono alqueno es generalmente estable a los álcalis mientras que los enlaces cloro alcano se rompen. Si un doble enlace está conjugado con un grupo carbonilo, el cloro puede separarse por hidrólisis alcalina. Estos átomos de cloro lábiles en álcali se encuentran en las quinonas cloradas (10,11) y en los catecoles (10). Cuando el cloro se separa de tales compuestos, es reemplazado parcialmente por grupos hidroxilo, como puede observarse en la figura 3.4 (2,12), incrementándose la solubilidad en álcali.

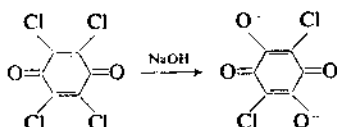


FIGURA 3.4.- Reacción de una cloroquinona con álcali (2,12).

El extracto alcalino de las pastas al sulfato cloradas contiene los mismos compuestos monoméricos que los presentes en las lejías de cloración y algunos de ellos a concentraciones considerablemente superiores (13).

Se han identificado oligómeros fenólicos y clorofenólicos en el extracto alcalino de las pastas al sulfato cloradas comprobándose la toxicidad de algunos de ellos (3,14).

Los compuestos encontrados en el extracto alcalino tienen un peso molecular medio superior a los de la cloración. La razón puede ser que los compuestos de alto peso molecular se disuelven más fácilmente en solución alcalina que en ácida, o que, además, durante la extracción pueden tener lugar reacciones de condensación entre fragmentos de lignina dando lugar a un incremento de su peso molecular junto con un incremento del coeficiente de absorción de luz y una reducción de la blancura (3).

Hardell y Sousa (15) observaron que el color de las leñas alcalinas era debido a los compuestos de alto peso molecular. Mejorándose el color de las pastas, si durante la extracción se adicionan compuestos oxidantes tales como hipoclorito y peróxido (16,17).

En pastas al sulfato bien lavadas las resinas y grasas se eliminan como jabones en el proceso de cocción (18) pero si el lavado es inadecuado, algunos de estos compuestos pueden permanecer en la pasta cruda y aislarse como resinas cloradas en las leñas alcalinas (3).

Las pastas al sulfito siempre contienen algo de extractivos y cuando estos compuestos son clorados se vuelven viscosos y pueden causar problemas de pitch.

Durante la cloración se produce una oxidación de los hidratos de carbono que da lugar a la formación de grupos carbonilo y carboxilo, siendo los grupos carbonilo lábiles en álcali. Si el grupo carbonilo está en posición beta con respecto al átomo de carbono que establece el enlace con la unidad de glucosa vecina, ocurrirá fácilmente la despolimerización del polímero por rotura del enlace glucosídico (3,19).

Por tratamiento alcalino de compuestos modelo de hidratos de carbono se ha demostrado que pueden formarse compuestos coloreados (20,21)

La reacción de peeling es muy importante en cocciones alcalinas pero durante las extracciones es poco probable ya que necesita temperaturas de alrededor de 90°C (22).

3.4.1. Reacciones con la lignina

Un esquema de los probables cambios de estructura de la lignina de una pasta durante la cloración y extracción alcalina puede observarse en la figura 3.5. (12). Las principales reacciones que tienen lugar son las de cloración, degradación y solubilización de la lignina junto con la formación de derivados de tipo clorohidroquinonas.

Una pequeña porción de cloroligninas (1% sobre pasta) se mantiene insoluble incluso en un tratamiento alcalino enérgico y necesita subsiguientes etapas oxidativas para su completa eliminación. La naturaleza química de estas cloroligninas es poco conocida pero se cree que existen enlaces químicos entre lignina e hidratos de carbono. Estos enlaces no se alteran por tratamiento con cloro elemental en la etapa de cloración. Sin embargo, los enlaces pueden romperse fácilmente por oxígeno, ozono y dióxido de cloro o hipoclorito. En vista de esto es deseable que una etapa de extracción alcalina se utilice junto con etapas de oxígeno, ozono, hipoclorito o dióxido de cloro (2).

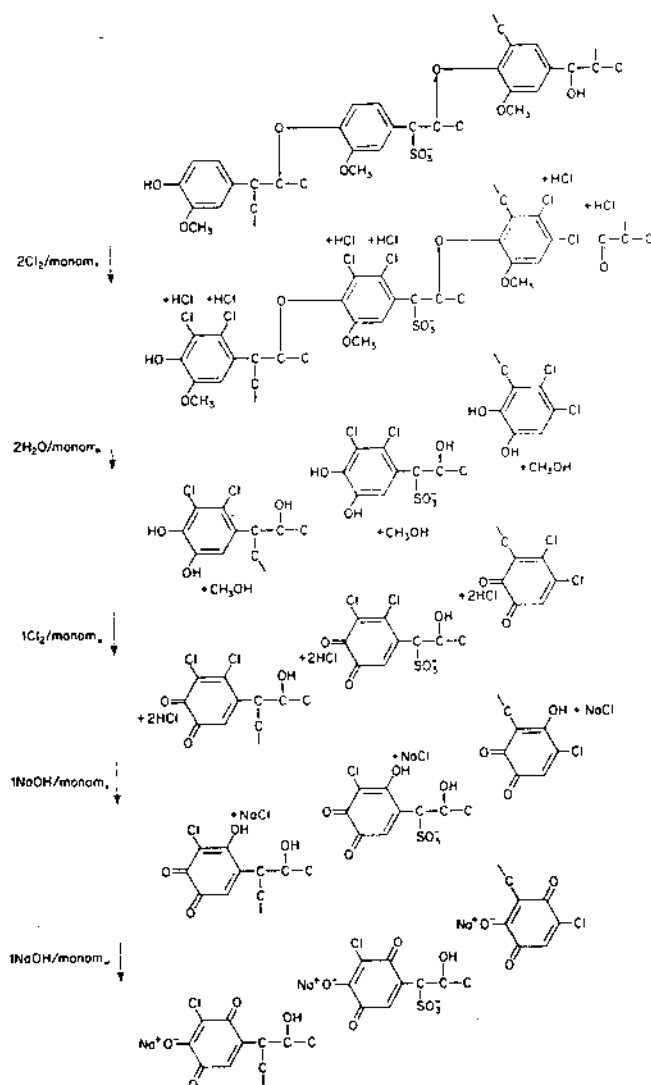


FIGURA 3.5.- Esquema de los probables cambios de estructura de la lignina de la pasta, durante la cloración y extracción alcalina (Ivancic - Rydholm) (12).

3.4.2. Reacciones con los hidratos de carbono

Las principales reacciones de los polisacáridos de la pasta con álcali diluido en caliente son:

- a) disolución - solubilización
- b) reacción de peeling
- c) reacción de peeling off
- d) hidrólisis alcalina de los enlaces glicosídicos
- e) precipitación de los xilanos y adsorción sobre la estructura de la fibra.

La reacción a, puede tener importancia en las pastas al sulfito pero apenas se observa en pastas al sulfato. La disolución - solubilización puede considerarse como una reacción físicoquímica (solvatación) en la cual algunas fracciones de polisacáridos se disuelven con álcali caliente debido a la formación de sales con los grupos carboxilo o simplemente por su bajo grado de polimerización.

Las reacciones b,c, y d son reacciones químicas y se dan principalmente en los polisacáridos de las pastas al sulfito al igual que la reacción e (2).

3.4.2.1. Sensibilidad a los álcalis y mecanismo de hidrólisis.

La gran sensibilidad de las oxixelulosas con grupos carbonilo a los álcalis se basa en la reacción de los éteres cuyo mecanismo se indica en la figura 3.6. (19).

La escisión del enlace éter exige la presencia de un grupo L fuertemente electronegativo que mediante un efecto inductivo confiere un carácter lábil a un hidrógeno del carbono alfa, de manera que puede ser captado por una base fuerte. Para que se produzca la escisión se considera también necesario que entre el grupo electronegativo y el oxígeno del enlace éter medien dos átomos de carbono (19).

En el caso de 6-aldehído celulosas (19,21), el hidrógeno del carbono alfa es eliminado por la base, a lo que sigue la transferencia de un electrón para formar un doble enlace entre los átomos de carbono alfa y beta y la escisión conducirá a una rotura de la cadena macromolecular son la consiguiente disminución de la viscosidad y grado de polimerización, como puede observarse en la figura 3.7. (21).

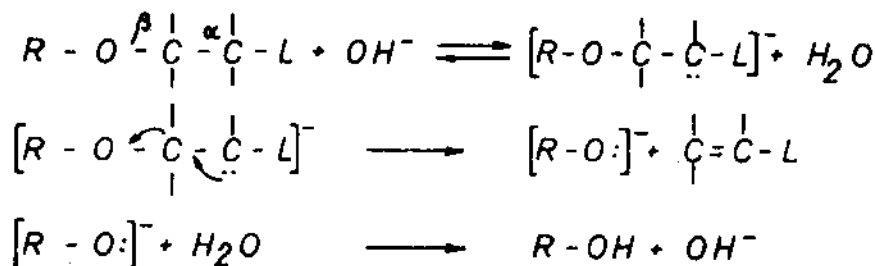


FIGURA 3.6.- Mecanismo de hidrólisis alcalina (19).

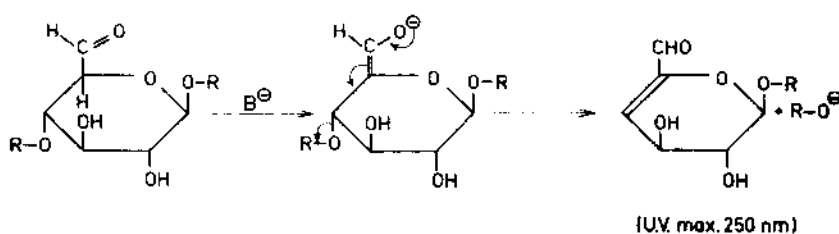


FIGURA 3.7.- Mecanismo de degradación alcalina de 6 -aldehidocelulosas (21).

La introducción en la molécula de celulosa de grupos aldehído en el carbono 6 de las unidades de glucosa es una fuente potencial de formación de color y da lugar a una pérdida de material, acelerando la despolimerización en un amplio margen de pH, particularmente a temperatura elevada (21).

3.5. VARIABLES DEL PROCESO

Las principales variables de la extracción alcalina son la cantidad de hidróxido sódico utilizado, consistencia, temperatura y tiempo de reacción.

En una extracción alcalina convencional después de la etapa de cloración, las condiciones más usuales se indican en la tabla 3.I (1,3)

TABLA 3.I

Condiciones normalmente utilizadas en la extracción alcalina (1,3)

Reactivo, %	0,5 - 5
Tiempo, h	1 - 2
Temperatura, °C	45 - 95
Consistencia, %	10 - 20

En cuanto a las propiedades papeleras se puede decir que la velocidad de refinado baja por una extracción alcalina intensa y las pastas de refinado rápido deben extraerse con la mayor suavidad posible. El desgano se favorece con una extracción alcalina moderada, mientras que el reventamiento, doble pliegue, opacidad, absorbencia y suavidad se favorecen en condiciones más enérgicas.

La temperatura es un factor importante a tener en cuenta ya que influye en la blancura final y en la disolución de los hidratos de carbono. En cambio, el tiempo y la consistencia parecen tener un menor efecto.

La relación existente entre el rendimiento de una extracción alcalina y el consumo de hidróxido sódico es lineal y de manera que al aumentar el consumo de hidróxido sódico disminuye el rendimiento.

Las condiciones de una etapa de extracción alcalina afectan al contenido de extractivos en la pasta (1)

3.5.1. Cantidad de hidróxido sódico

El hidróxido sódico que se utiliza en la etapa de extracción alcalina debe neutralizar las cloroligninas unidas todavía a las fibras de celulosa. Asimismo, se consume en neutralizar el ácido clorhídrico y las cloroligninas solubles en ácido que aún permanecen en la pasta debido a un lavado incompleto después de la etapa de cloración.

La influencia de la cantidad de hidróxido sódico utilizado sobre la blancura puede observarse en la figura 3.8 (2) y sobre el índice Kappa en las figuras 3.1 (8) y 3.9 (2).

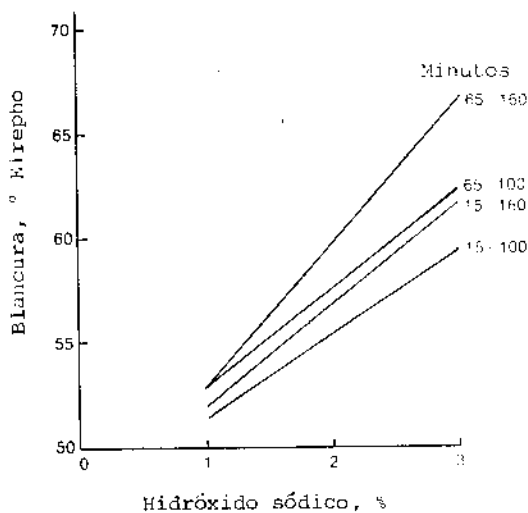


FIGURA 3.8.- Influencia de la cantidad de hidróxido sódico aplicado sobre la blancura, en una secuencia CEH (2).

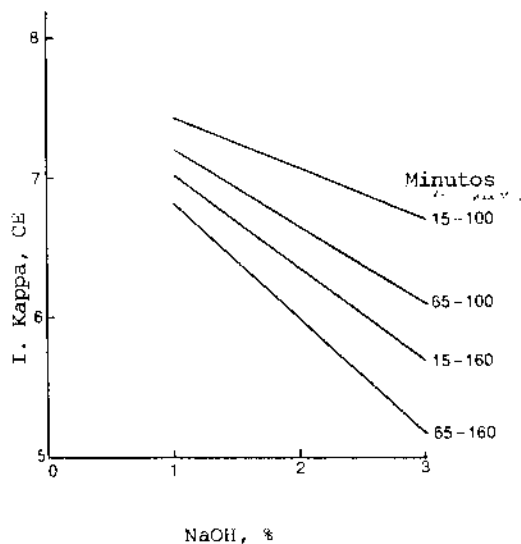


FIGURA 3.9.- Influencia de la cantidad de hidróxido sódico sobre el índice Kappa después de CE (2).

Cuando en la cloración se utiliza dióxido de cloro, en mezclas o en tratamiento secuencial, la demanda de hidróxido sódico en la etapa siguiente disminuye (23)

3.5.2. Consistencia

La consistencia es probablemente la menos importante de las variables en lo concerniente a la efectividad de la extracción o a la cantidad de hidróxido sódico requerida. La efectividad de la extracción depende de la concentración de álcali, y aunque una consistencia elevada dará una mayor concentración de álcali, a una dosis, determinada de producto, los beneficios de una alta consistencia son poco importantes. Sin embargo, para reducir el consumo de vapor la consistencia de la pasta debe ser alta principalmente cuando se utilizan altas temperaturas (2,3).

3.5.3. Temperatura

La temperatura es una variable importante. Un aumento de la temperatura da lugar a una disminución del índice Kappa y a un incremento de la cantidad de materia orgánica disuelta como puede observarse en las figuras 3.2 (8) y 3.10 (2,12) respectivamente.

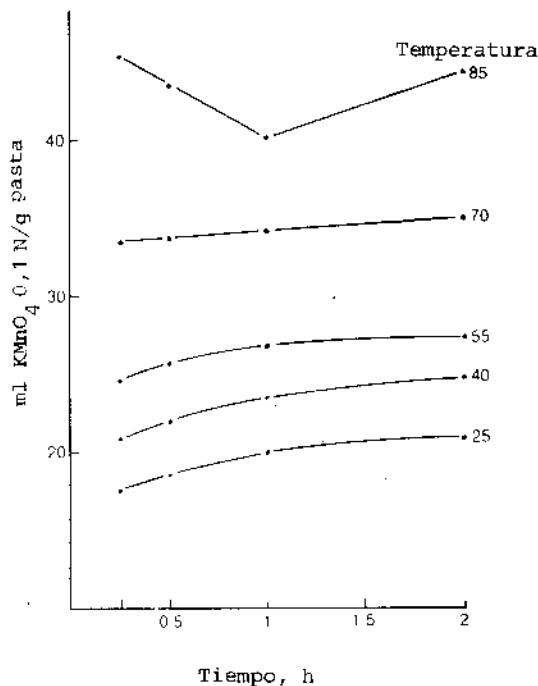


FIGURA 3.10.- Influencia de la temperatura de la extracción alcalina sobre la cantidad de materia orgánica disuelta (Loschbrant) (2, 12).

3.5.4. Tiempo

La variable tiempo es de menor importancia diseñándose muchas fábricas para trabajar entre 60 a 90 minutos en la primera extracción alcalina y en la segunda entre 30 y 60 minutos.

La influencia del tiempo sobre el índice Kappa puede observarse en las figuras 3.1. y 3.2 (8) y sobre la cantidad de materia orgánica disuelta durante la extracción alcalina en las figuras 3.10 (2,3) y 3.11 (12).

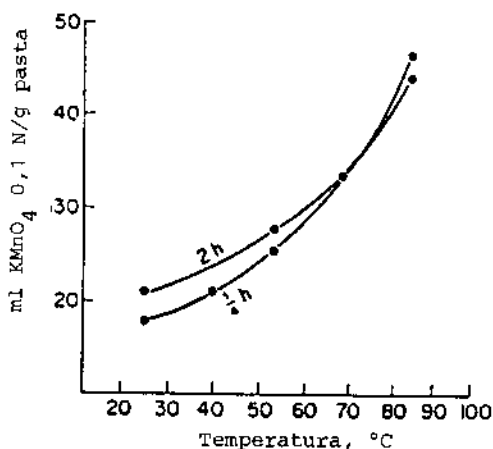


FIGURA 3.11.- Influencia del tiempo y temperatura de la extracción alcalina sobre la cantidad de materia orgánica disuelta (12).

3.6. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE LA EXTRACCION ALCALINA SOBRE EL CONTENIDO EN HEMICELULOSAS DE LAS PASTAS

La influencia de las variables de la extracción alcalina sobre el contenido en hemicelulosas de una pasta kraft de Eucalyptus globulus fue estudiada por Navas y Colom (24,25). Los ensayos se realizaron sobre una pasta cruda cuyas características se indican en la tabla 3.II.

Las condiciones de la etapa de cloración se indican en la tabla 3.III. (24,25).

Para la extracción alcalina se utilizó un plan central giratorio compuesto cuyas variables y niveles se indican en la tabla 3.IV. (24,25).

Una vez realizados los blanqueos se analizaron los monosacáridos por cromatografía de gases. Para ello las pastas semiblanqueadas, una vez eliminados los extractivos, fueron

transformadas en sus acetatos de alditol, después de una hidrólisis, reducción y acetilación.

TABLA 3.II

Características de la pasta cruda (24,25,26)

I. Kappa	13,1
I. permanganato	9,7
Blancura, °El	35,5
Viscosidad, cm ³ /g	859
Extractos, %	0,31
Sequedad, %	93

TABLA 3.III

Condiciones utilizadas en la cloración (24,25)

Cloro activo, %	4,2
Temperatura, °C	20
Tiempo, h	1
Consistencia, %	3

TABLA 3.IV

Variables y niveles en el plan elegido para la extracción alcalina (24,25)

Niveles	-2	-1	0	1	2
Cantidad de reactivo, %	1	2	3	4	5
Temperatura, °C	50	60	70	80	90
Tiempo, min	60	90	120	150	180

La mayor parte de los hidratos de carbono que constituyen la pasta, después de la extracción alcalina, está formada por glucosa y xilosa, alrededor del 99%.

La influencia de las variables del tratamiento sobre la cantidad de glucosa se indica en las figuras 3.12 y 3.13 y sobre la cantidad de xilosa presente en las pastas en las figuras 3.14 y 3.15 (24,25).

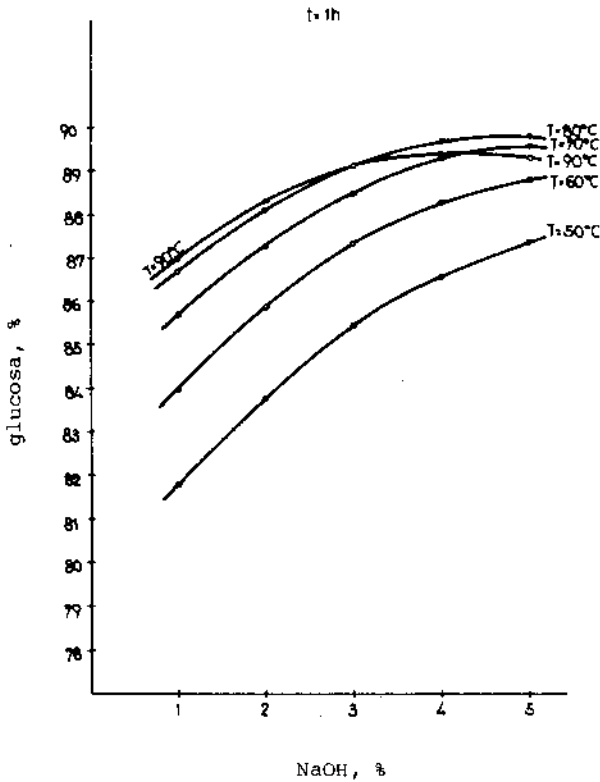


FIGURA 3.12.- Influencia de la temperatura y porcentaje de hidróxido sódico en la extracción alcalina sobre el contenido en glucosa de la pasta. Tiempo 1 h (24,25).

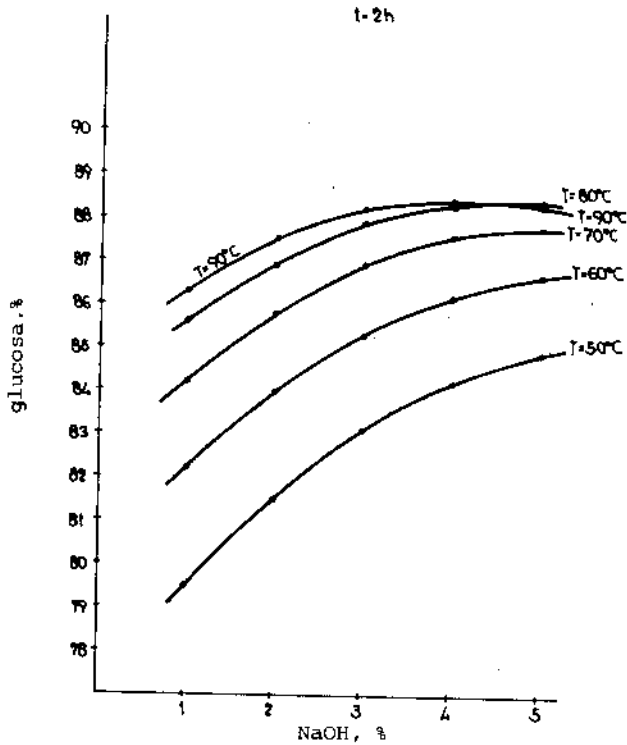


FIGURA 3.13.- Influencia de la temperatura y porcentaje de hidróxido sódico en la extracción alcalina sobre el contenido en glucosa de la pasta. Tiempo 2h (24,25).

A mayor tiempo de tratamiento, el contenido en glucosa es siempre menor. Esta disminución se acentúa con el descenso de la temperatura. La cantidad de glucosa aumenta con la cantidad de reactivo. Para cantidades de reactivo altas (4 y 5%) a elevadas temperaturas (80° y 90°C), el porcentaje de glucosa comienza a disminuir.

A medida que aumenta el tiempo, el porcentaje de xilosa es mayor. Este aumento se acentúa con la disminución de la temperatura. El porcentaje de xilosa disminuye en función de la cantidad de reactivo. Si bien, para cantidades altas de reactivo (4 y 5%) y tiempos elevados, el contenido en xilosa vuelve a iniciar un aumento.

La relación entre glucosa y xilosa puede observarse en la figura 3.16 (24), al aumentar la glucosa disminuye la xilosa y viceversa, de forma que la suma de ambas es prácticamente constante.

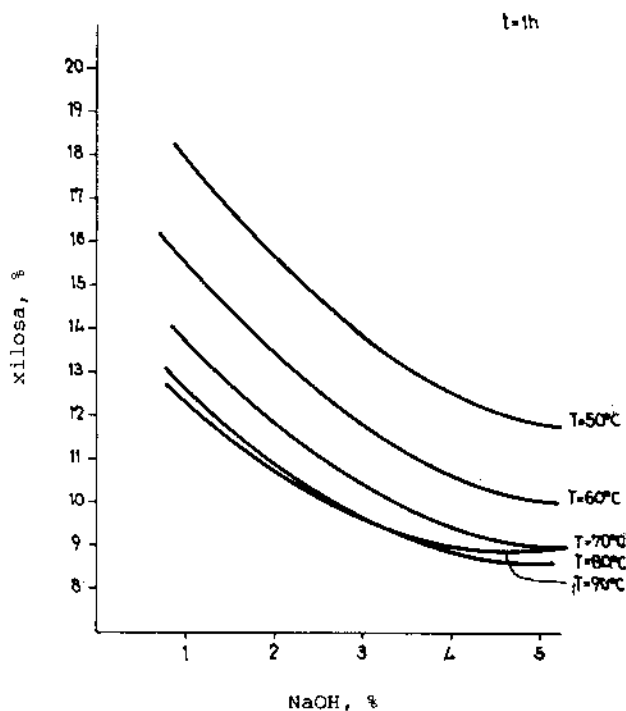


FIGURA 3.14.- Influencia de la temperatura y porcentaje de hidróxido sódico en la extracción alcalina sobre el contenido en xilosa de la pasta. Tiempo 1h (24,25).

3.7. ADITIVOS EN LA EXTRACCION ALCALINA

Los aditivos en las extracciones alcalinas se utilizan para mejorar las características de las pastas y del efluente de blanqueo.

Si se adiciona del 0,25 - 0,76% de borohidruro sódico durante la segunda extracción alcalina se retarda la pérdida de blancura y de resistencia mecánica. El borohidruro sódico produce una reducción de los grupos carbonilo de la celulosa (27).

Fiehn (28) estudió la aplicación de monosulfato sódico de antraquinona (AQS) o antraquinona (AQ) en la extracción

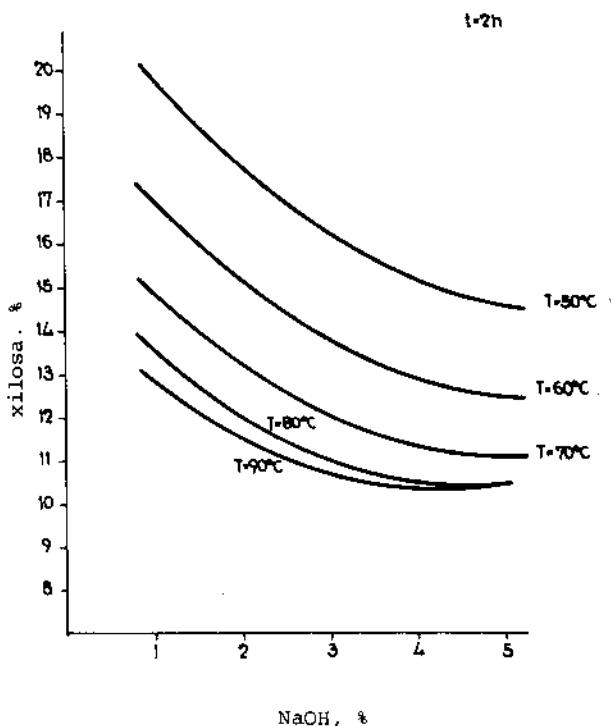


FIGURA 3.15.- Influencia de la temperatura y porcentaje de hidróxido sódico en la extracción alcalina sobre el contenido en xilosa de la pasta. Tiempo 2h (24,25).

alcalina, observando una disminución del índice Kappa y de la demanda de cloro activo en la etapa de hipoclorito en la secuencia CEH.

Un polímero alfa hidroxipoliacrilato sódico se puede utilizar para protección de la degradación de la celulosa durante el tratamiento alcalino (29). Para disminuir el pitch de la pasta durante la extracción pueden adicionarse diferentes tensioactivos (30).

El peróxido de hidrógeno y el hipoclorito pueden adicionarse en la primera y segunda extracción alcalina a fin de incrementar la blancura de las pastas (16,31) y disminuir el color del efluente (16,17).

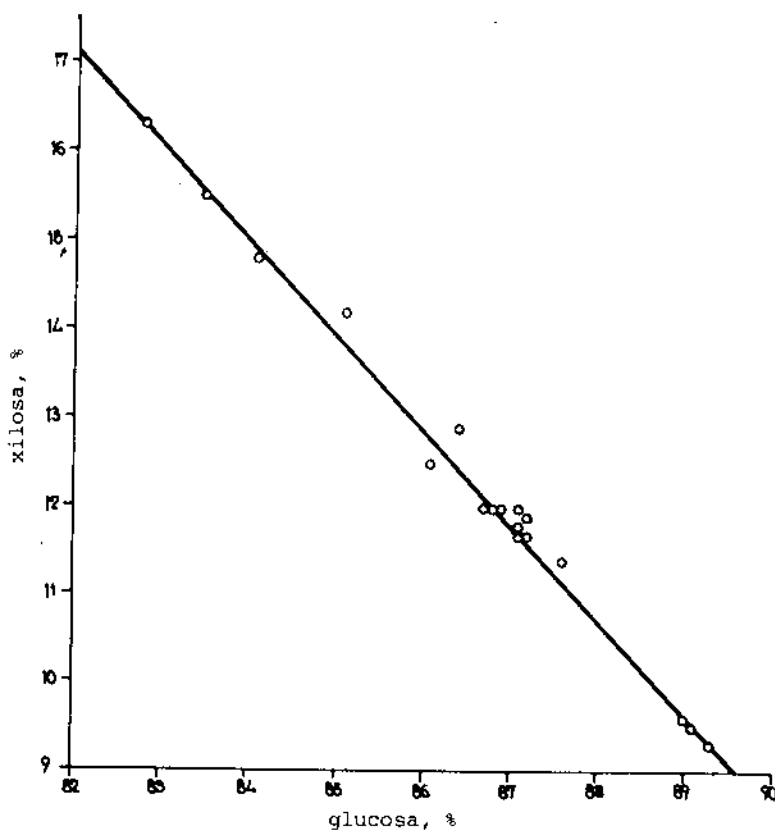


FIGURA 3.16.- Relación entre la glucosa y la xilosa (24).

3.7.1. Adición de peróxido o hipoclorito en la primera extracción alcalina.

La adición de hipoclorito en la primera extracción alcalina reduce alrededor del 30% el color del efluente de esta etapa. Con cantidades bajas de hipoclorito (menos de 10 kg/t de pasta) no hay un incremento de los costos de productos químicos utilizados en el blanqueo. Con cantidades mayores de hipoclorito los costos para una determinada blancura final se incrementan, parcialmente por el costo del hipoclorito y parcialmente por la necesidad de adicionar dióxido de cloro en la primera etapa de cloración a fin de mantener la viscosidad (17).

El efecto de la adición de peróxido sobre la blancura de una pasta kraft de Eucalyptus con índice Kappa de 8 puede observarse en la figura 3.17 (33) y las condiciones utilizadas se indican en la tabla 3.V.

La cantidad de reactivos utilizados en A,B y C se indican en la tabla 3.VI

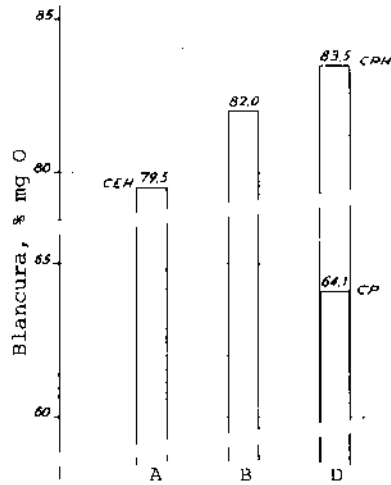


FIGURA 3.17.- Peróxido de hidrógeno en E_1 . Influencia sobre la blancura (33).

TABLA 3.V

Condiciones en las etapas C_1E_1P y H (33)

	C	E	P	H
Consistencia, %	3	10	10	10
Tiempo, h	2/3	1	1,5	3
Temperatura, °C	20	70	70	40
pH inicial	2,3	12,2	14,4	11,1
pH final	2,3	12,0	10,3	9,7

TABLA 3.VI

Porcentajes de reactivos en A,B y C (33)

	A	B	C
Cl_2 , %	1,54	1,54	1,54
H_2O_2 , %	0	0	0,35
NaOH, %	1,5	1,5	0,8
NaClO, % Cl_2 act.	0,6	1,0	0,8

Como puede observarse en la figura 3.17 la adición de peróxido de hidrógeno en la primera extracción alcalina da lugar a pastas de blancura superior, además aporta otros beneficios como es la reducción entre el 20 y 50% de color del efluente.

3.7.2. Adición de peróxido o hipoclorito en la segunda extracción alcalina

En un proceso de blanqueo de pasta kraft en múltiples etapas $\text{CED}_1\text{E}_2\text{D}_2$, la adición de hipoclorito o peróxido de hidrógeno en la segunda extracción alcalina permite sustituir alrededor del 30 - 40% del dióxido de cloro en D_1 sin pérdidas de blancura, sin afectar significativamente la viscosidad de la pasta y disminuyendo los costos de blanqueo. Las tasas de sustitución, en unidades de peso, están en la razón $1 \text{ ClO}^- / 1 \text{ ClO}_2$ y $1 \text{ H}_2\text{O}_2 / 2 \text{ ClO}_2$.

En general, la sustitución de dióxido de cloro en D_1 por hipoclorito en E_2 es más eficiente y disminuye los costos más que cuando se aplica peróxido (31).

En la figura 3.18 (31) puede observarse la influencia de la sustitución del dióxido de cloro en D_1 por hipoclorito en E_2 sobre la blancura. El efecto beneficioso es significativo en la zona de blancura próxima a 90° .

Sin embargo, cuando se sustituye el dióxido de cloro por aplicación de hipoclorito o peróxido en E_2 se produce una disminución del blanqueo de partículas de astillas contenidas en la pasta. Este efecto se pone de manifiesto en la figura 3.19 (32), en donde la sustitución de ClO_2 en D_1 por H_2O_2 ó NaClO en E_2 está en la proporción $1 \text{ H}_2\text{O}_2 / 2 \text{ ClO}_2$ ó $1 \text{ ClO}^- / 1 \text{ ClO}_2$ en peso, como se ha indicado anteriormente.

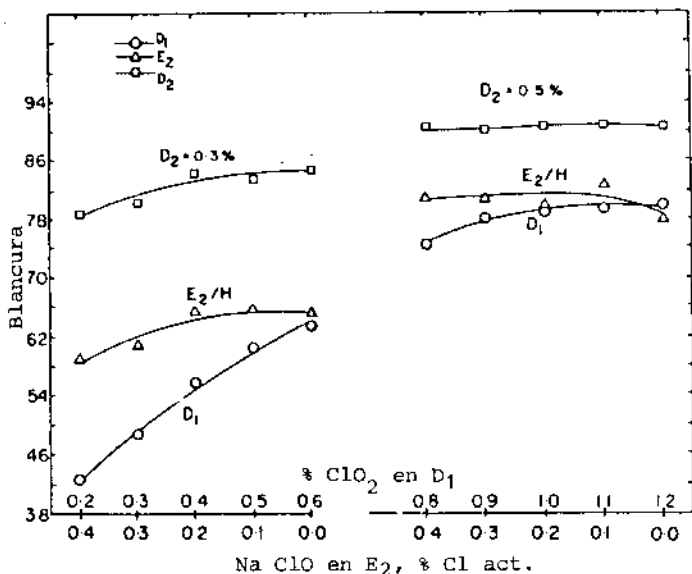


FIGURA 3.18.- Efecto de la sustitución de ClO_2 en D_1 por NaClO en E_2 , sobre la blancura (31).

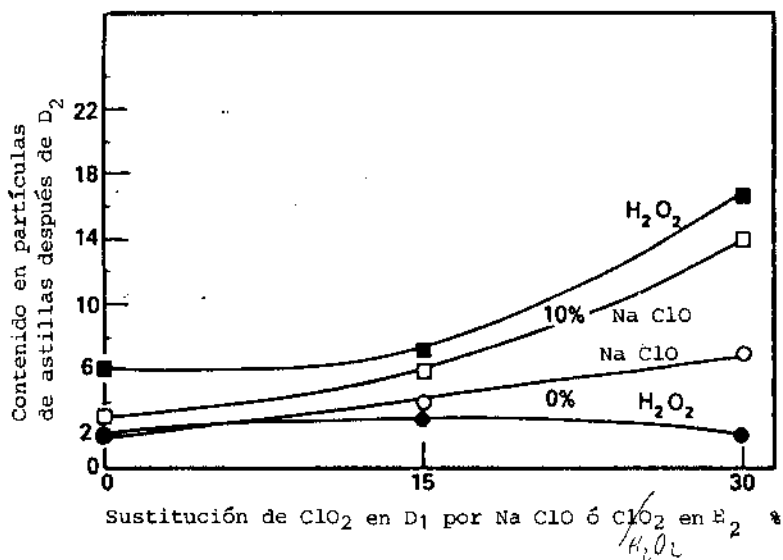


FIGURA 3.19.- Efecto de la sustitución de ClO_2 en D_1 por H_2O_2 o NaClO en E_2 sobre el contenido de partículas de astillas, con (10%) o sin adición (0%) de rechazos de la depuración (32).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Wayman, M. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Monograph, n° 27 cap. 5, (1.963), 67
- (2) Singh, R.P., Atkinson, E.S. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press BO 43, cap. 4, (1.979), 81
- (3) Lorás, V. *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*. Vol. I, 3a. edición, J.P. Casey, cap. 5, (1.980), 633
- (4) Kraft, F. *Pulp and Paper Manufacture*. Vol. I, 2a. edición Mc Graw, Hill Book Company, cap. 11, (1.969), 628
- (5) Assarsson, A., Stockman, L., Theander, O. *Svensk Papperstidning*, 62, 23, (1.959), 865
- (6) Liebergott, N., Yorston, F.H. *Pulp Paper Mag. Can.* 68, 11 (1.967), T-563
- (7) Richter, G.A. *Tappi*, 38, 3, (1.955), 129
- (8) Axegård, P. *Svensk Papperstidning*, 12, (1.979), 361
- (9) Kempf, A.W., Dence, C.W. *Tappi*, 53, 5, (1.970), 864
- (10) Braddon, S.A., Dence, C.W. *Tappi*, 51, 6, (1.968), 249
- (11) Ivancic, A., Rydholm, S.A. *Svensk Papperstidning*, 62, 16, (1.959), 554
- (12) Rydholm, S.A. *Pulping Processes*. Interscience Publishers, cap. 14, (1.965), 916
- (13) Lindström, K., Nordin, J. *J. Chromatogr.*, 128, 1, (1.976), 13
- (14) Erikson, M., Dence, C.M. *Svensk Papperstidning*, 79, 10, (1.976), 316
- (15) Hardell, H.-L., Sousa, F. *Svensk Papperstidning*, 80, 4, (1.977), 110
- (16) Delattre, M.G., *Appita*, 28, 2, (1.974), 89
- (17) *The SSVI Environmental Care Project. Technical Summary*. Ed. The Swedish Steam Users' Association, Stockholm, Sweden, cap. 5, (1.974), 55
- (18) Lindgren, B., Norin, T. *Svensk Papperstidning*, 73, 5, (1.969), 143

- (19) Gacén, J., Maillo, J. *Celulosa. Estructura y Propiedades Químico-Textiles*. Cátedra de Polímeros Textiles. E.T.S. I.I. de Terrassa, España, (1.982), 71
- (20) Theander, O. *Tappi*, 48, 2, (1.965), 105
- (21) Luetzow, A.E., Theander, O. *Svensk Papperstidning*, 9, (1.974), 312
- (22) Hardell, H.-L., Lindgren, B.O. *SCAN-Forsk*, Report n° 96, (1.975)
- (23) Rapson, W.H., Anderson, C.B., Reeve, D. *Pulp and Paper Canada*, 78, 6, (1.977), T-137
- (24) Navas, A., *Tesis Doctoral*, Cátedra de Tecnología Papele-
ra, E.T.S.I.I. de Terrassa, España, septiembre, (1.976)
- (25) Navas, A., Colom, J.F. *Atip*, 34, 2, (1.980), 67
- (26) Vidal, T., *Tesis doctoral*, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad de Barcelona, España, septiembre, (1.982)
- (27) Gugina, O.P., Perminov, E.D., *ABIPC*, 53, 2, agosto,
(1.982), 1709
- (28) Fiehn, G. *ABIPC*, 52, 6, diciembre, (1.981), 6681 (u)
- (29) Logan, W.R., Ledoux, P., Plumet, L., *Interox*, *ABIPC*, 52,
4, octubre, (1.981), 4439
- (30) Talmud, S.L., *ABIPC*, 53, 7, febrero, (1.983), 7302
- (31) Rapson, W.H., Magued, A., Reeve, D.W. *Pulp Paper Canada*,
84, 9, (1.983), TR95
- (32) Rapson, W.H., Magued, A., Reeve, D.W. *Tappi*, 66, 8,
(1.983), 77
- (33) Delattre, M.G., Papageorges, G., *INTEROX*. Informe Técnico

4 BLANQUEO CON HIPOCLORITOS

4.1. INTRODUCCION

El hipoclorito cálcico fue el primer agente químico utilizado en el blanqueo de pastas y, hasta la introducción del cloro líquido en 1910, los hipocloritos cálcico y sódico fueron los únicos agentes de blanqueo de pastas para papel.

Normalmente, en un blanqueo en múltiples fases, el hipoclorito se utiliza después de la cloración y extracción alcalina. La importancia del hipoclorito como agente de blanqueo ha disminuido después de la introducción del dióxido de cloro, debido principalmente a que el hipoclorito degrada mucho más la molécula de celulosa que el dióxido de cloro.

El hipoclorito como etapa única puede utilizarse para el blanqueo de pastas al sulfito o al sulfato. Para pastas al sulfato si se llega a blancuras del 50% tiene lugar una gran degradación de la celulosa. Con pastas al sulfito y bajo contenido en lignina puede llegarse a blancuras del 80% con una degradación aceptable (1 - 4).

En un blanqueo en múltiples etapas la utilización de hipoclorito como primer estadio da lugar a una disminución del color y toxicidad del efluente de blanqueo (5). La adición de hipoclorito en la primera extracción alcalina mejora la blancura (1) y la calidad del efluente (6) y en la segunda extracción alcalina, en una secuencia CEDED, permite economizar dióxido de cloro en las últimas etapas oxidativas sin afectar la blancura y viscosidad de la pasta (7), si bien disminuye el blanqueo de pequeñas astillas -shives- contenidas en la pasta (8).

El hipoclorito también puede utilizarse como una última etapa del blanqueo con dióxido de cloro por varias razones (1):

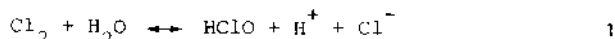
- obtener una pasta más estable al color cuando el blanqueo se ha realizado a alto pH,
- para reducir la viscosidad de la celulosa en el caso de pastas para disolver

4.2. QUIMICA DEL BLANQUEO CON HIPOCLORITO

Durante el blanqueo con hipoclorito tienen lugar principalmente tres tipos de reacciones:

- reacciones inorgánicas
- reacciones con la lignina y resinas
- reacciones con los hidratos de carbono

Las dos últimas reacciones dependen de la primera y el pH del medio tiene una gran importancia. Como se ha indicado en el capítulo 2 hay dos reacciones de equilibrio en las soluciones de cloro e hipoclorito dependientes del pH: la hidrólisis del cloro -ecuación 1- (4,9,10,11).

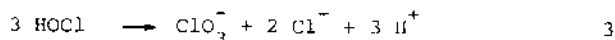


y la ionización del ácido cloroso -ecuación 2-



El cloro molecular predomina a bajos pH pero está casi ausente a pH 4, el ácido cloroso es prácticamente el único componente entre pH 4 y 6. Si el pH aumenta, se incrementa la proporción de ión hipoclorito y a valores de pH superiores a 9,5 el ión hipoclorito es la única forma de cloro activo presente.

Durante el blanqueo con hipoclorito a alta temperatura tiene lugar la formación de clorato que supone una pérdida indeseable de oxidante, ya que el clorato no oxida a los componentes de la pasta en solución alcalina. A pH 6 - 7 la descomposición del hipoclorito a cloruro y clorato, según la ecuación 3 (3,4,11,12), es más rápida y la presencia de catalizadores metálicos tales como el hierro, cobre y manganeso aceleran su descomposición (4).



La ecuación 3 es la que se utiliza para la obtención del clorato a escala industrial. La adición de bromuro incrementa la velocidad de reacción formando hipobromito, el cual actúa como catalizador de la reacción (12).

El hipoclorito puede descomponerse también en oxígeno y cloruro según la ecuación 4 (3,4,11,12), acelerándose en presencia de luz.



X 4.3. REACCIONES CON LOS COMPONENTES DE LA PASTA

Las reacciones que tienen lugar durante el blanqueo con hipoclorito fueron estudiadas ya ampliamente en los comienzos de su aplicación como agente de blanqueo de pastas, cuando el

hipoclorito era el principal agente de blanqueo utilizado. En los últimos años, las etapas de cloración, extracción alcalina y dióxido de cloro han recibido una mayor atención.

El hipoclorito reacciona con la lignina e hidratos de carbono como lo demuestran los cambios observados en la blancura, índice de permanganato y viscosidad de las pastas durante el blanqueo (12).

4.3.1. Reacciones con la lignina

La lignina residual no eliminada durante el proceso de cocción es la responsable del color de la pasta cruda. En las etapas de cloración y extracción alcalina se elimina una gran cantidad de esta lignina, pero todavía quedan cantidades suficientes de ella y sus derivados, para dar color a la pasta (3).

Durante el blanqueo con hipoclorito la lignina residual de la pasta es degradada y eliminada como lo demuestra el incremento en blancura y la disminución del índice de permanganato de la pasta (12). La desaparición del pico de absorción a 280 nm indica que la estructura aromática se destruye (4).

Las reacciones de oxidación y cloración de la lignina pueden tener lugar durante el blanqueo con hipoclorito, pero a pH alcalinos -alrededor de 11- la reacción de oxidación es la de mayor importancia (3,14,12).

Las reacciones con compuestos modelo de lignina indican que el hipoclorito reacciona con la lignina a través de los grupos fenólicos libres o a través de éteres fenólicos unidos en posición α o β a la estructura fenil propano, formándose dióxido de carbono y ácidos orgánicos (4,12,13).

En la figura 4.1 (4) pueden observarse los probables cambios de estructura de la lignina durante el blanqueo con hipoclorito.

La facilidad del hipoclorito para eliminar la lignina depende de la especie de madera, del proceso de pastado y grado de cocción. La presencia de álcali en el blanqueo con hipoclorito, solubiliza los productos de reacción, y facilita el acceso del reactivo al interior de la pared celular haciendo el blanqueo con hipoclorito mucho más fácil que la cloración ácida. En realidad, ésta es una de las principales razones por las que puede realizarse un blanqueo total de pastas al sulfito con hipoclorito, mientras que con cloro elemental no puede conseguirse una pasta totalmente blanqueada (13)

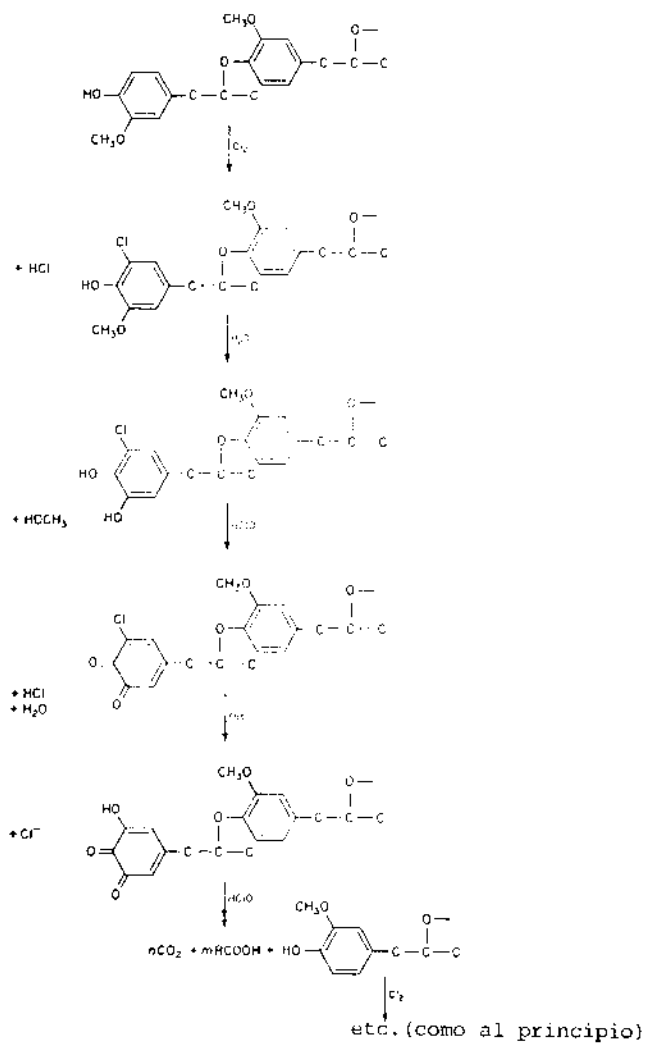


FIGURA 4.1.- Reacciones de la lignina durante el blanqueo con hipoclorito (4).

4.3.2. Reacciones con los hidratos de carbono

El hipoclorito no es un agente de blanqueo específico ya que es capaz de reaccionar con los hidratos de carbono al igual que con la lignina. Cuando el hipoclorito reacciona con la celulosa pueden tener lugar tres reacciones (13):

- oxidación de los grupos hidroxilo a grupos carbonilo
- oxidación de los grupos carbonilo a carboxilo
- despolimerización

La acción degradante del hipoclorito sobre el algodón fue investigada ya entre 1920 y 1930, siendo la máxima velocidad de degradación alrededor de pH 6 - 7, observándose también a este pH en la formación del máximo número de grupos carbonilo en la celulosa.

Los grupos carbonilo durante el blanqueo con hipoclorito se oxidan a grupos carboxilo y la velocidad de oxidación depende del pH. A pH altos, los grupos carbonilo se oxidan más rápidamente que se forman, mientras que entre pH 6 - 7 la formación de grupos carbonilo es más rápida que su oxidación a grupos carboxilo (12).

Los grupos carbonilo se forman en los carbonos 2, 3 y 6 como puede observarse en la figura 4.2 (4,12). La presencia de estos grupos sensibiliza al polímero frente a la despolimerización en medio alcalino por rotura de los enlaces glucosídicos.

Se ha demostrado que la oxidación de la celulosa por hipoclorito produce D-arabinosa, D-glucosa, ácido glucónico, glicoxálico, eritrónico y oxálico y dióxido de carbono así como la formación de grupos aldehído, cetona y carboxilo. La hidrólisis de la celulosa oxidada con ácido hipocloroso da eritrosa, arabinosa y xilosa. La xilosa se ha formado por descarboxilación del ácido glucurónico. La oxidación del algodón con hipoclorito a pH 8,2 seguida de hidrólisis parcial del producto oxidado muestra que los grupos carboxilo se forman en los átomos de carbono en las posiciones 1,2 y 6.

4.4. VARIABLES EN EL BLANQUEO CON HIPOCLORITOS

El blanqueo con hipoclorito se realiza a consistencias entre 4 - 18%. La utilización de consistencias elevadas, incrementa la concentración de hipoclorito y con ello la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción entre el hipoclorito y la pasta se dobla para cada 7°C de aumento de temperatura. Para la mayoría de las pastas la temperatura más usual se sitúa entre 30 y 45°C, mientras que para pastas para disolver es de 60°C.

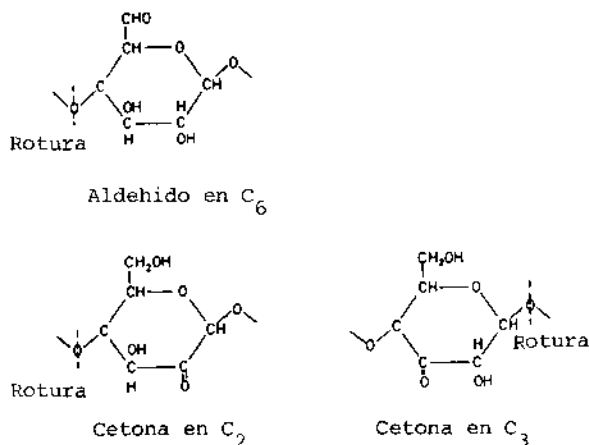


FIGURA 4.2.- Configuraciones β -alcoxicarbonil de una celulosa oxidada (4,12)

Como la velocidad de reacción varía con la temperatura, el tiempo también depende de esta variable. Sin embargo el tiempo de retención es también dependiente del pH y de la etapa del proceso de blanqueo en que se utiliza el hipoclorito.

El pH como se ha indicado en el apartado 4.2 juega un papel verdaderamente importante en el blanqueo con hipoclorito ya que afecta a la calidad de la pasta producida. Las soluciones de hipoclorito deben ser siempre alcalinas. Si se utiliza hipoclorito sódico la alcalinidad de la solución de blanqueo puede ajustarse en el margen requerido para la reacción, pero si se utiliza hipoclorito cálcico la alcalinidad de la solución vendrá limitada por la solubilidad del hidróxido cálcico, disminuyendo la alcalinidad con el incremento del cloro activo como puede observarse en la figura 4.3(12).

Las reacciones entre la pasta y el hipoclorito producen grupos ácidos que disminuyen el pH durante el blanqueo. A fin de mantener el pH por encima de la región crítica, pH 6 - 7, debe adicionarse álcali, especialmente si la etapa de hipoclorito sigue a una etapa ácida. En el blanqueo continuo, todo el álcali debe adicionarse al principio del blanqueo y la cantidad utilizada debe ser suficiente como para mantener el pH final por encima de 8. La adición de ácido sulfámico como agente protector, reduce el efecto de un pH bajo, pudiéndose trabajar a pH 7 sin una severa degradación de la celulosa (12).

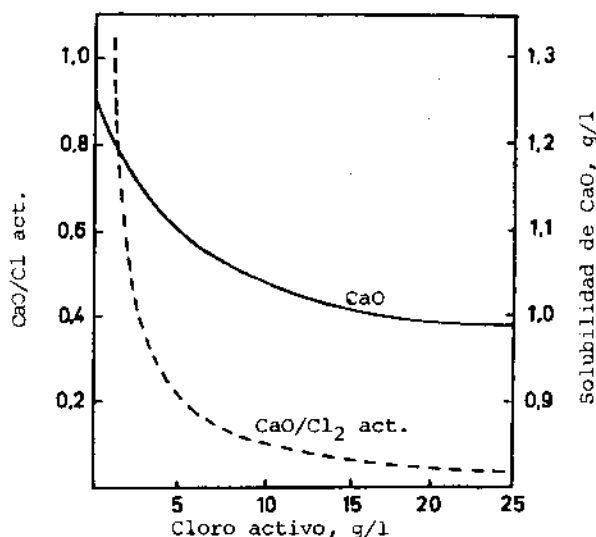


FIGURA 4.3.- Influencia de la concentración de hipoclorito sobre la solubilidad de la cal (12).

El efecto combinado de las variables en el blanqueo con hipoclorito es difícil de predecir habiéndose utilizado métodos estadísticos para ello (14).

4.4.1. Cantidad de hipoclorito

Es preciso blanquear evitando un sobreblanqueo. La proporción de hipoclorito con relación a la pasta depende de la aptitud al blanqueo de la pasta, del procedimiento de blanqueo y de la blancura y resistencia deseadas.

Cuando el hipoclorito se utiliza como última etapa en un blanqueo en múltiples estadios, la pasta se lleva a un grado de pureza elevado y el porcentaje de hipoclorito añadido es siempre bajo, raramente superior a 1 - 1,5% como cloro activo.

En la figura 4.4. (4) puede observarse la influencia de la cantidad de hipoclorito y la consistencia sobre la proporción de hipoclorito gastado a temperatura constante de 40°C.

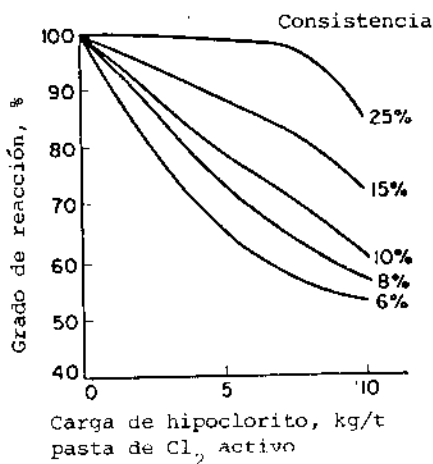


FIGURA 4.4.- Influencia de la cantidad de hipoclorito y consistencia sobre el grado de reacción. T = 40°C (4).

El agente de blanqueo se añade algo en exceso para evitar su agotamiento y una reversión de color (2).

4.4.2. Consistencia

El blanqueo con hipoclorito generalmente se realiza a consistencia media (7 - 9%) o elevada (10 - 25%). Al aumentar la consistencia la velocidad de reacción se incrementa como puede observarse en las figuras 4.4. a 4.6. (4)

En blanqueos a alta consistencia puede producirse un sobreblanqueo debido a la concentración elevada de reactivo y la operación puede ser menos uniforme. Como consecuencia, el control debe ser más riguroso y la temperatura baja.

4.4.3. Temperatura

La influencia de la temperatura sobre la proporción de hipoclorito consumido a diferentes consistencias y a una cantidad de cloro activo constante de 7,5 kilos por tonelada de pasta puede observarse en la figura 4.5 (4).

Las temperaturas más usuales de blanqueo se sitúan entre 30 y 60°C y, como ya se ha indicado, la velocidad de reacción queda doblada para cada incremento de 7°C entre los 30 y 50°C.

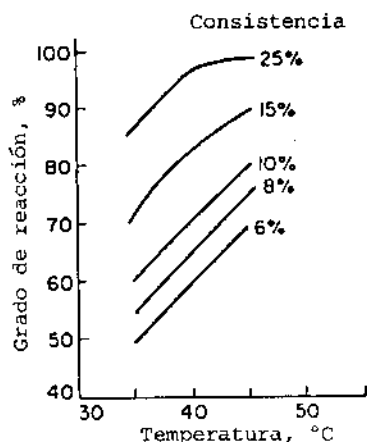


FIGURA 4.5.- Influencia de la temperatura y consistencia sobre la proporción de hipoclorito consumido (4).

Altas temperaturas y tiempos largos se utilizan cuando se desea una degradación de la pasta, como es el caso de pastas para disolver.

Para temperaturas bajas la reacción es demasiado lenta y la capacidad productiva del proceso queda considerablemente reducida. Una temperatura muy elevada puede conducir a unos excesivos costos de vapor debiéndose controlar el tiempo de reacción para obtener el resultado deseado y no se produzca una degradación excesiva. Muchas fábricas de pastas trabajan a temperaturas situadas alrededor de 35°C (2).

4.4.4. Tiempo de reacción

Cuanto mayor es el tiempo de blanqueo mejor puede controlarse la reacción, pero una reacción lenta significa un mayor volumen de las torres de blanqueo.

Como un compromiso razonable, las plantas de blanqueo se diseñan para un tiempo de retención de una o dos horas cuando el blanqueo con hipoclorito se realiza en los primeros estadios, en donde el agente de blanqueo es consumido rápidamente por la lignina. Las etapas de hipoclorito finales permiten tiempos de blanqueo de hasta ocho horas trabajando a densidades menores del 7% (2).

La proporción del hipoclorito consumido para una cantidad de cloro activo de 7,5 kilos por tonelada de pasta y temperatura de 40°C, a diferentes tiempos de reacción y consistencias puede observarse en la figura 4.6 (4).

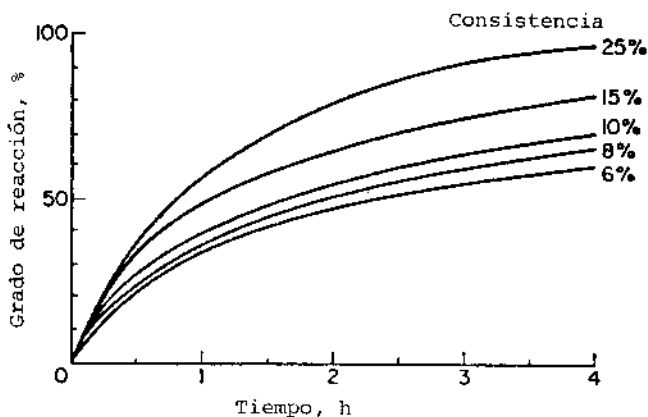


FIGURA 4.6.- Proporción de hipoclorito consumido a diferentes consistencias y tiempos (4).

4.4.5. pH

Las lejías de blanqueo con hipoclorito se preparan normalmente con exceso de álcali (cal o sosa cáustica) para que tengan un pH alrededor de 11. Cuando la lejía reacciona con la pasta se forman ácidos; parte de la acidez se debe al ácido clorhídrico formado por la reacción de sustitución del cloro en el anillo aromático de la lignina. Asimismo se forman ácidos orgánicos y dióxido de carbono, combinación de ácidos que hace que el pH disminuya y se forme ácido hipocloroso con la consiguiente degradación de la pasta.

Si el pH final de la reacción es bajo la viscosidad es menor tanto para pastas al sulfato como al sulfito siendo la mayor degradación a pH alrededor de 6 - 7 como ya se ha indicado anteriormente.

En la figura 4.7 puede observarse el efecto de la adición de hidróxido sódico durante el blanqueo con hipoclorito sobre la viscosidad, blancura de las pastas y pH de la lejía residual (2,13). Las condiciones utilizadas son: consistencia 14%, temperatura 30°C, hipoclorito sódico 15,5 kilos de cloro activo por tonelada de pasta.

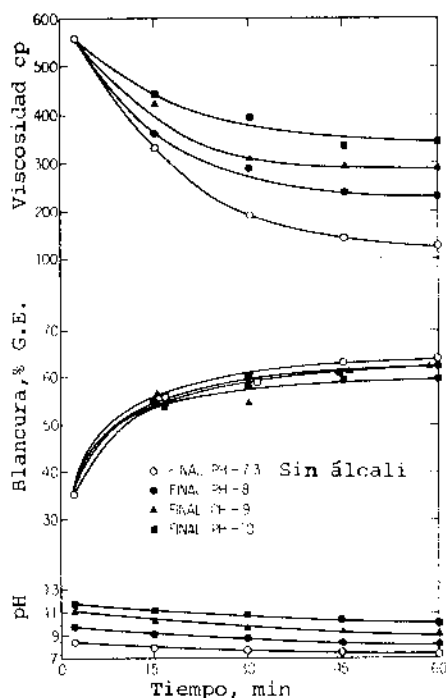


FIGURA 4.7.- Efecto del álcali adicionado durante el blanqueo con hipoclorito sobre la blancura y viscosidad a diferentes tiempos de reacción (2,13).

El efecto del pH sobre las características de la pasta varía con la etapa de blanqueo. Se obtienen pastas de mejores calidades cuando el blanqueo con hipoclorito en la tercera etapa se realiza a pH 11, dando lugar a mayor blancura, viscosidad y contenido en alfa-celulosa y menor índice de cobre, reversión de blancura y contenido en beta-celulosa.

La obtención de un pH final deseado se consigue mediante la adición de suficiente hidróxido sódico al principio de la reacción. Este pH final es alrededor de 8, aunque muchos aconsejan un pH de 9 para cualquier tiempo. En algunos casos interesa llegar a un pH final de 7,5 para realizar un blanqueo más rápido con una pérdida de resistencia moderada.

El pH final elevado favorece la formación de grupos carboxilo relativamente estables, mientras que la misma reacción a pH bajos llevaría a la formación de grupos carbonilo responsables de la reversión de color.

TABLA 4. I

Resultados del blanqueo con hipoclorito a diferentes pH (2)

pH medio	Cloro Activo, %	Tiempo h	Alfa-celulosa %	Pérdida de blancura en el envejecimiento	Reven-tamiento	Desgarro
5,51	3,00	5,75	78,53	5,8	91	55
5,76	2,80	4,27	79,13	6,3	95	65
6,03	2,50	3,25	79,20	7,1	99	68
6,42	2,80	3,62	80,00	6,8	103	70
6,77	2,55	2,83	83,58	6,6	101	78
7,65	2,00	2,35	86,46	6,0	106	82
8,54	2,05	3,08	86,68	5,5	108	82
9,25	2,10	5,00	86,65	4,4	111	84

Los resultados del blanqueo con hipoclorito de una pasta al sulfito a blancura constante y a diferentes pH pueden observarse en la tabla 4.I (2). Las condiciones de blanqueo son: consistencia 6%, temperatura 60°C, cloro activo residual 0,25%, blancura final 81,6 a 82,0 GE.

La influencia del pH sobre la blancura, viscosidad y amarilleamiento en el blanqueo con hipoclorito de una pasta al sulfito puede observarse en la figura 4.8 (4).

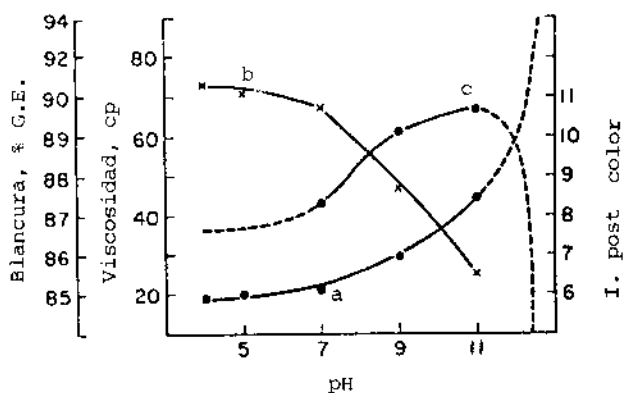


FIGURA 4.8.- Influencia del pH del blanqueo con hipoclorito sobre la viscosidad, blancura y pc de una pasta al sulfito (4).

Siendo a: curva de viscosidad, b: curva índice post-color, c: curva de blancura.

La influencia del exceso de álcali sobre la blancura, envejecimiento, viscosidad, alfa-celulosa e índice post color de una pasta al sulfito para rayon y sobre el pH inicial y final y el consumo de hipoclorito puede observarse en la figura 4.9 (4).

4.5. BLANQUEO CON HIPOCLORITO A ALTA TEMPERATURA

Durante muchos años la temperatura del blanqueo con hipoclorito se ha mantenido alrededor de 35°C ya que si accidentalmente era aplicado un exceso de hipoclorito a la pasta a baja temperatura, la mayor parte de él aparecía como residual al final de la etapa de blanqueo, produciendo un mínimo efec-

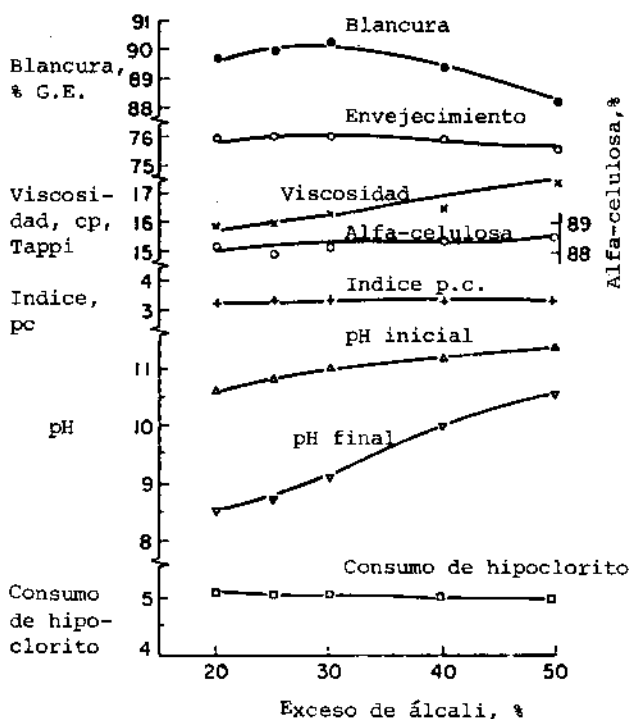


FIGURA 4.9.- Influencia del exceso de álcali en el blanqueo con hipoclorito (4).

to adverso sobre la viscosidad. Sin embargo a alta temperatura cualquier exceso de hipoclorito sería consumido con el consiguiente efecto sobre la viscosidad de la pasta. Cuando se utiliza agua fresca para el lavado después de cada etapa de blanqueo, una temperatura baja en el blanqueo con hipoclorito es económicamente ventajosa, ya que necesita menos vapor para calentar.

Buenos sistemas medidores de productos químicos y modernos sensores ópticos de medida en línea hacen practicable el blanqueo con hipoclorito a alta temperatura, con respecto a la calidad de la pasta. El lavado a contracorriente directo hace el blanqueo con hipoclorito a alta temperatura no solamente económicamente atractivo sino esencial para un ahorro máximo de energía. Su utilización reduce también los costos

de capital debido a la reducción del tiempo de retención. Así, hay en la actualidad alicientes económicos reales para utilizar el blanqueo con hipoclorito a alta temperatura (15).

En el blanqueo con hipoclorito a alta temperatura deben controlarse varias variables. Primero, el pH debe mantenerse alto. El tiempo de reacción, que queda acelerado, debe ser el adecuado para que la pasta pase al filtro lavador o directamente al próximo estadio cuando el reactivo haya sido agotado. El consumo de dióxido de cloro puede reducirse sin pérdida de blancura o disminución de la viscosidad de la pasta si la pasta no lavada procedente de la etapa de hipoclorito se introduce directamente en la etapa de dióxido de cloro (16-22).

4.5.1. Ventajas y desventajas del blanqueo con hipoclorito a alta temperatura.

Las ventajas de una planta de blanqueo con una etapa de hipoclorito en caliente -utilizando las secuencias $C_D E(H/ED)$, $C_D EH/ED$ ó $C_D E_0 H/ED$ - comparados con una secuencia de blanqueo convencional CEDED, $C_D EHED$ ó CEHDED son (23):

- bajos costos de construcción y mantenimiento
- fácil arranque después de una parada
- ahorro de capital, porque el número de etapas requerido se reduce
- se facilita el lavado a contracorriente - se desea alta temperatura, 82°C
- ahorro de 1,8 a 2,7 kilos por tonelada de pasta de hipoclorito, comparado con las secuencias con etapas convencionales de hipoclorito
- el consumo de dióxido de cloro en la etapa final D disminuye en 0,45 a 0,91 kilos por tonelada de pasta ya que se obtiene una blancura más constante después de la etapa de hipoclorito
- reducción del agua de aporte para el blanqueo por eliminación de un lavador y mejora del lavado a contracorriente
- mejora en el control de viscosidad y blancura con reducción de rechazos de la pasta blanqueada
- reducción del consumo de energía, especialmente en el bombeo
- reducción de la contaminación
- reducción en el global de productos químicos de blanqueo utilizados

- la pasta final tiene una viscosidad comparable a la obtenida en la secuencia CEDED
- demanda más baja de productos químicos para el control del pH

Las desventajas de una secuencia con hipoclorito en caliente son:

- se necesita un mejor control de los parámetros del proceso
- los cambios de blancura son mucho mayores que los usuales a causa del corto tiempo de retención

En la secuencia $C_D E(H/ED)$, (H/ED) se refiere a un tratamiento de hipoclorito en medio alcalino seguido de un estadio con dióxido de cloro sin lavado intermedio. En la secuencia $C_D EH/ED$ se efectúa un lavado entre el tratamiento con hipoclorito y el de dióxido de cloro. E_0 en la secuencia $C_D E_0 H/ED$ representa una etapa de extracción alcalina en presencia de oxígeno.

4.5.2. Condiciones en el blanqueo con hipoclorito caliente

Generalmente una etapa de hipoclorito convencional utiliza las condiciones que se indican en la tabla 4.II (23). La etapa de hipoclorito se controla por variación del pH y la temperatura de reacción.

TABLA 4.II

Condiciones en el blanqueo convencional con hipoclorito (23)

Hipoclorito sódico, %	2
Temperatura, °C	30 - 60
Consistencia, %	8 - 14
pH final	8,5 - 11
Tiempo, h	1 - 2

La etapa de hipoclorito a alta temperatura utiliza las condiciones que se indican en la tabla 4.III (23).

Las principales variables en el tratamiento de la pasta con hipoclorito en caliente y su interacción con las propiedades de las pastas se indica en la tabla 4.IV (23). Se recomienda la adición de una alta cantidad de hidróxido de sodio -0,6%- para mantener la viscosidad de la pasta y en consecuencia las propiedades de resistencia.

TABLA 4.III

Condiciones en el blanqueo con hipoclorito a alta temperatura (23)

Hipoclorito sódico como cloro activo, %	1 - 1,2 %
Temperatura, °C	60 - 82
Consistencia, %	> 10
pH final	10 - 11
Tiempo, min	5 - 7

4.5.3. Control del proceso

La reacción de hipoclorito en caliente es una reacción química verdaderamente compleja. En la secuencia de blanqueo C_D EH/ED -figura 4.10- que utiliza hipoclorito en caliente, la viscosidad de la pasta se controla por adición de hipoclorito, y la blancura de las pastas totalmente blanqueadas por adición de dióxido de cloro.

Existe una correlación entre viscosidad y blancura de la pasta durante el proceso de blanqueo utilizando cloro, hipoclorito y dióxido de cloro como reactivos. Debido al corto tiempo de reacción de 5 a 8 minutos, será difícil controlar manualmente la reacción por regulación del consumo de uno o más reactivos. Para este propósito Canadian International Paper Co.-CIP- utiliza un sensor Optibrite, cuyas señales vienen controladas por ordenador a fin de regular los consumos de agentes de blanqueo y obtener el nivel de blancura deseado, en correlación con la viscosidad.

La etapa de hipoclorito en caliente puede controlarse también por determinación de los índices Kappa. El de la pasta cruda nos indica la cantidad de cloro a adicionar en la etapa de cloración. El índice Kappa de la pasta después de las etapas CE determina la cantidad de hipoclorito, sosa cáustica y dióxido de cloro en las etapas siguientes.

El control de la etapa hipoclorito se puede llevar a cabo asimismo mediante la utilización de diversos instrumentos y sensores electrónicos que determinan instantáneamente la blancura e índice Kappa de la pasta.

En la etapa de hipoclorito es muy importante mantener la viscosidad y su disminución puede evitarse manteniendo una alta cantidad de sosa cáustica en esta etapa. Debido al corto

TABLA 4.IV

Variables que influyen en la etapa de hipoclorito caliente (23)

Variables	NaOCl	Temperatura	Consistencia	Viscosidad	Tiempo	pH final	Blancura	NaOH	I. Kappa
NaOCl	-	XXX	XX	(XXX)	(XX)	XX	XX	XXX	XXX
Temperatura	XXX	-	-	(XXX)	(XXX)	(XX)	XXX	XXX	XXX
Consistencia	XX	-	-	X	(XXX)	X	XX	XXX	-
Viscosidad	(XXX)	(XXX)	(XXX)	-	XX	(XX)	(XXX)	XX	X
Tiempo	(X)	X	XXX	XX	-	(X)	XX	-	-
pH final	XX	-	X	(XX)	X	-	X	XX	-
Blancura	XX	XXX	XX	(XXX)	XX	X	-	(XXX)	-
NaOH	XXX	XXX	XXX	XX	-	XX	(XXX)	-	X
I. Kappa	XXX	XXX	-	X	-	-	-	X	-

X = algún efecto; XX = efectivo; XXX = efecto importante; () = efecto adverso

tiempo, la regulación simultánea del consumo de hipoclorito y dióxido de cloro en sus etapas respectivas es esencial para el éxito de la reacción.

Los factores más importantes para el buen desarrollo de la etapa de hipoclorito son:

- situación del sensor para el control de la viscosidad
- punto de adición del hipoclorito
- temperatura de la pasta
- mantenimiento del pH en el margen de 9,5 a 11,0

El mantenimiento de la temperatura en el margen de 60° a 82°C no tiene un efecto adverso sobre la calidad de las pastas totalmente blanqueadas. Sin embargo, a temperaturas más bajas, la adición de hipoclorito no puede controlarse tan efectivamente. Si la etapa de hipoclorito caliente no se controla adecuadamente, puede dar lugar a blancuras y resistencias más bajas y un consumo mayor de productos químicos -hipoclorito, sosa cáustica y dióxido de cloro- en comparación con un blanqueo con hipoclorito convencional.

4.5.4. Otras aplicaciones del hipoclorito a alta temperatura

El hipoclorito a alta temperatura también puede aplicarse en las extracciones alcalinas, o en la primera (6,24) o en la segunda (7,8) como se ha indicado en el capítulo 3. En una secuencia de múltiples etapas CEDED la inclusión del hipoclorito en las etapas alcalinas da lugar a un incremento de la blancura (7,24) y una disminución del color del efluente de blanqueo (6,24,25) y del blanqueo de partículas de astillas presentes en las pastas (8).

En la tabla 4.V (3) pueden observarse las condiciones utilizadas durante el blanqueo en las secuencias CEDED y CEDE/HD y en la tabla 4.VI (3) los resultados de blancura, viscosidad y reversión del color para dichas secuencias.

Como puede observarse en las tablas 4.V y 4.VI la utilización de hipoclorito en la segunda extracción alcalina puede dar lugar a pastas de blancura superior y disminuir la demanda de dióxido de cloro en la etapa D₁ manteniendo la viscosidad y reversión al color.

4.6. ADITIVOS EN EL BLANQUEO CON HIPOCLORITO

Varios autores (26-28) han estudiado la posible aplicación de diferentes aditivos durante el blanqueo con hipoclorito. Se trata del ácido sulfámico (26-28) y bromuro potásico (28), siendo el primero el de mayor importancia.

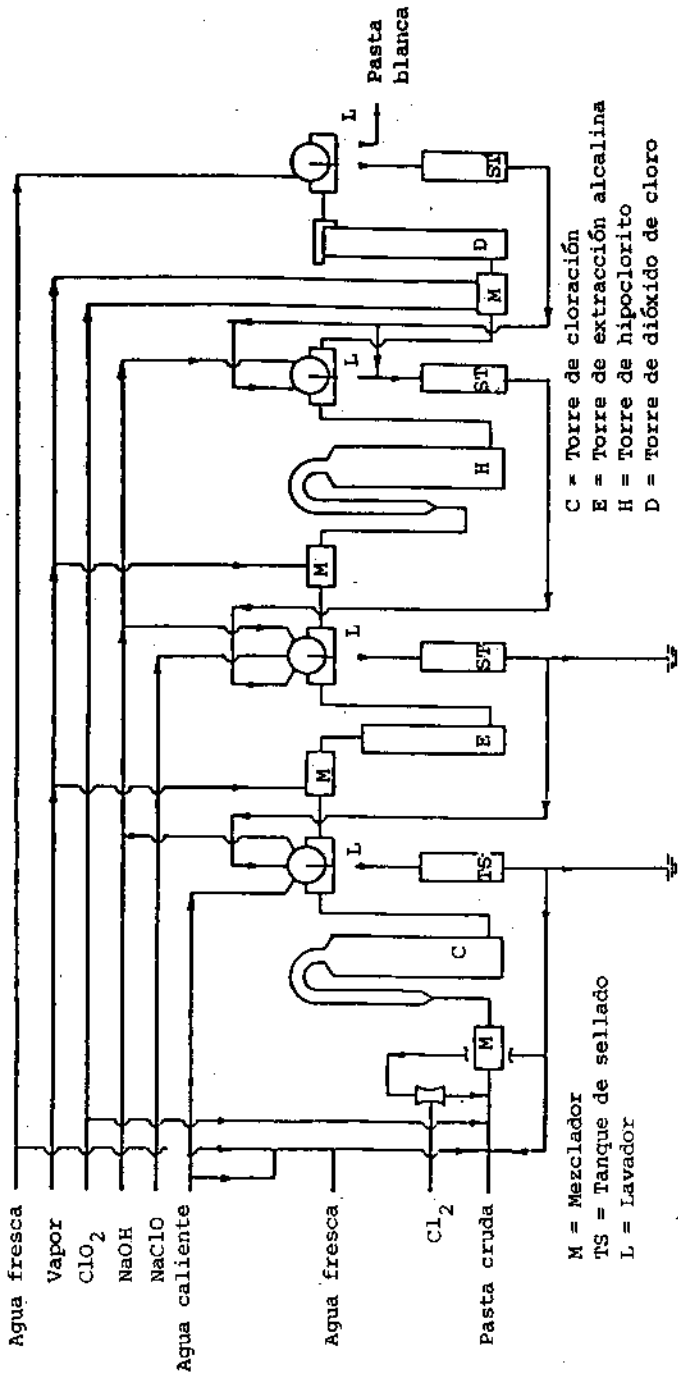


FIGURA 4.10.- Esquema de una planta de blanqueo. Secuencia C_DEH/ED a contracorriente (23).

TABLA 4.V
Condiciones de blanqueo (3)

Secuencia	C Cl ₂ , %	E NaOH, %	D ₁ ClO ₂ , %	E ó E/H, %	D ₂ ClO ₂ , %
CEDED	5,0	3,25	1,2	0,5 NaOH	0,32
CEDE/HD	5,0	3,25	0,9	1,0 NaOH+ 0,3 Cl ₂ act	0,32

TABLA 4.VI
Resultados de blanqueo (3)

Secuencia	Blancura final	Reversión blancura 1 h, 105°C	Viscosidad cp
CEDED	88,4	1,9	12,4
CEDE/HD	89,3	1,9	12,3

Si en el blanqueo de pastas kraft con una secuencia CEH, se adiciona en la etapa hipoclorito 2,25-2,5% de ácido sulfámico, se obtiene una pasta con una resistencia al reventamiento 26% mayor y una resistencia al desgarro 13% superior a las obtenidas en ausencia de ácido sulfámico, para una misma blancura final.

Para una máxima estabilidad a la blancura, la etapa de hipoclorito debe realizarse a un pH lo mayor posible, indiferente del contenido en ácido sulfámico, como se ha indicado en apartados anteriores.

El ácido sulfámico reduce la velocidad de blanqueo con hipoclorito. Así, pequeñas cantidades de ácido sulfámico en la etapa de hipoclorito a alta consistencia tiendena regular y estabilizar esta etapa (26).

En la figura 4.11 (26) puede observarse la influencia de la adición de ácido sulfámico durante el blanqueo con hipoclorito sobre la viscosidad y blancura de una pasta kraft semiblanqueada.

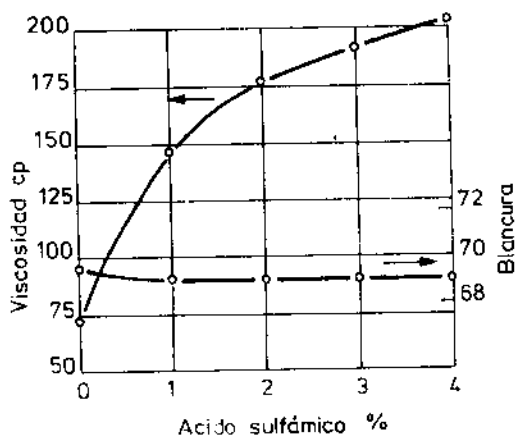


FIGURA 4.11.- Efecto del ácido sulfámico en la etapa de hipoclorito sobre la blancura y viscosidad de una pasta (26).

4.6.1. Influencia de la adición de ácido sulfámico en la cinética del blanqueo con hipoclorito

Los autores Valtchev, Christova y Valcheva (27) estudiaron la influencia que tiene la temperatura, consistencia y adición de ácido sulfámico en el blanqueo con hipoclorito de pastas al sulfito.

Las curvas cinéticas de las figuras 4.12 y 4.13 (27) indican que la adición de ácido sulfámico no influye en el tipo de curvas pero disminuye la velocidad de consumo de cloro activo. La consistencia y la temperatura aceleran el proceso mientras que la adición de ácido sulfámico lo retarda.

La cinética del proceso de blanqueo y deslignificación se pueden describir mediante una ecuación exponencial como la indicada en la ecuación 5. Para el blanqueo con peróxido se observa una ecuación similar (capítulo 7).

$$V = V_0 e^{-2,3 \alpha (C_0 - C)}$$

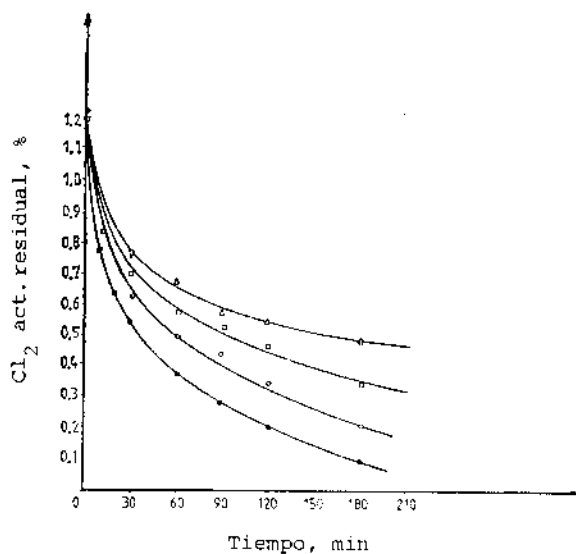


FIGURA 4.12.- Cloro activo residual en relación al tiempo a consistencia 10% y temperatura 40°C (27). ● Sin adición de ácido sulfámico; con adición de: ○ 0,1%, □ 0,2%, Δ 0,3%.

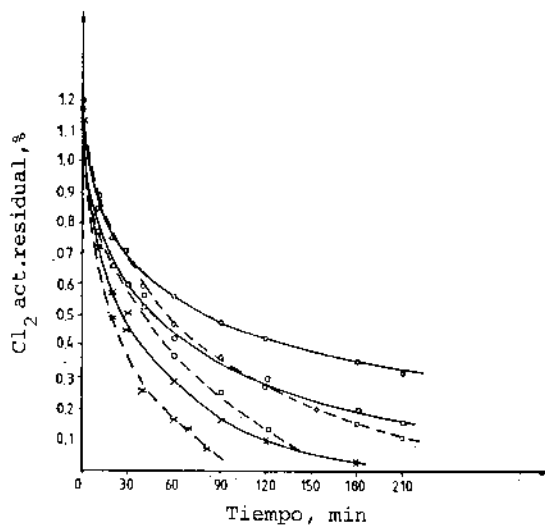


FIGURA 4.13.- Cloro activo residual en relación al tiempo a varias temperaturas (27): ○ 40°, □ 50°, x 60°; ----- sin adición de ácido sulfámico, ——— 0,1% de ácido sulfámico.

donde:

V_0 = velocidad inicial

V = velocidad en un momento determinado

C = concentración inicial del agente de blanqueo, %

C_0 = concentración del agente de blanqueo en un momento determinado, %

α = coeficiente que depende de la concentración inicial y de la temperatura. Está relacionado con la heterogeneidad de la superficie de la pasta -energía, entropía-.

Los autores anteriores observaron además que la blancura depende de la cantidad de cloro activo consumido por la pasta siendo independiente de la cantidad de ácido sulfámico.

En la tabla 4.VII (27) se puede observar la influencia de la consistencia, temperatura y adición de ácido sulfámico sobre el grado de polimerización.

TABLA 4.VII

Influencia de la temperatura, consistencia y adición de ácido sulfámico sobre el grado de polimerización DP (27)

Consistencia (%)	Adición (%)	DP		
		40°	50°	60°
5	Sin adición	805	710	690
	0,1	860	740	710
	0,2	1050	850	830
	0,3	1060	1030	980
10	Sin adición	725	675	640
	0,1	845	730	720
	0,2	990	905	825
	0,3	1025	960	875
15	Sin adición	710	650	610
	0,1	745	720	710
	0,2	990	880	825
	0,3	1020	950	870

La adición de ácido sulfámico da lugar a un grado de polimerización de la pasta mayor a cualquier temperatura y consistencia.

La mayor degradación de la pasta a temperaturas y consistencias altas se puede compensar con la adición de ácido sulfámico durante el blanqueo con hipoclorito.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Lorås, V. *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. John Willey Sons, 3a. edición, Ed. J.P. Casey, vol. 1, (1.980), 673
- (2) Mc. Even, J.M. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Monograph, n° 27, cap. 6, (1.963), 104
- (3) Larsen, L.E., Partridge, H.V. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Press, BO 43, cap. 5, (1.979), 101
- (4) Rydholm, S.A. *Pulping Processes*, Interscience Publishers, cap. 14, (1.965), 945
- (5) Moy, W.A., Sharpe, K., Betz, G. *Pulp Paper Canada*, 76, 5, (1.975), T-167
- (6) SSVI *Environmental Care Project. Technical Summary*. Stockholm, cap. 5, (1.974), 67
- (7) Rapson, W.H., Magued, A., Reeve, D.W. *Pulp Paper Science*, septiembre, (1.983), TR95
- (8) Rapson, W.H., Magued, A., Reeve, D.W. *Tappi*, 66, 8, (1.983), 77
- (9) Dence, C.W. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Monograph, n° 27, cap. 4, (1.963), 40
- (10) Dence, C.W., Annergren, G.E. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Press, BO 43, cap. 3, (1.979), 29
- (11) Herbst, J.H.E. *The Bleaching of Pulp*, Tappi Monograph, n° 27, cap. 7, (1.963), 116
- (12) Lorås, V. *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*, John Willey Sons, 3a. edición, J.P. Casey, vol. 1, (1.980), 682
- (13) Kraft, F. *Pulp Paper Manufacture*, 2a. edición, Mc. Graw-Hill Book Company, vol. 1, cap. 11, (1.969), 646
- (14) Smith, J.W., Thornburg, W.L. *Tappi*, 43, 6, (1.960), 596
- (15) Histed, J.A., Nicolle, M.A. *Tappi*, 59, 3, (1.976), 75
- (16) Histed, J.A. *ABIPC*, 52, 11, (1.982), 12274 (M)
- (17) Liebergott, N., Joachimides, T., Bolker, H.I. *ABIPC*, 52, 6, (1.981), 5983 (M)

- (18) Pearson, G.C., Cornforth, E., Vaillancourt, J. *ABIPC*, 52, 5, (1.981), 4920 (M)
- (19) Laflamme, A. *ABIPC*, 51, 2, (1.980), 1640 (M)
- (20) Milne, P.T. *ABIPC*, 50, 11, (1.980), 10376 (M)
- (21) Van Leirop, B., Liebergott, N. *ABIPC*, 50, 8, (1.980), 7478 (M)
- (22) Rapson, W.H. *Tappi*, 62, 6, (1.979), 14
- (23) Gupta, J. *Pulp Paper*, octubre (1.982), 103
- (24) Delattre, M.G. *Appita*, 28, 2, (1.974), 89
- (25) Bist, D.P., Jangalgi, N.R., Kaul, S.S. *ABIPC*, 52, 11, (1.982), 12360
- (26) Guide, R.G., Holmes, R.R. *Tappi*, 47, 8, (1.964), 515
- (27) Valtchev, V., Christova, E., Valcheva, E. *Cellulose Chem. Technol.*, 14, (1.980), 527
- (28) Bist, D.P.S., Sharm, G.D., Jangalgi, N.R., Kaul, S.S. *ABIPC*, 53, 6, (1.982), 6177

5 BLANQUEO CON DIOXIDO DE CLORO ✓

5.1. INTRODUCCION

Aunque los beneficios del blanqueo con dióxido de cloro se conocían desde 1.921, el costo y las dificultades en su manipulación, lo hicieron prohibitivo para su uso técnico, hasta que durante y después de la Segunda Guerra Mundial se desarrollaron los métodos de su obtención a partir del clorato de sodio. Debido a la dificultad en su manipulación, ya que es explosivo en estado puro, debe obtenerse en la misma fábrica de pastas en que se va a utilizar.

El gran desarrollo del blanqueo con dióxido de cloro puede atribuirse fundamentalmente a que se aplica a casi todos los tipos de pasta, consiguiendo una elevada blancura, con buena estabilidad y con una disminución insignificante de la resistencia de la pasta, y a la puesta a punto de diversos procedimientos para su obtención. Como desventajas se pueden mencionar: gas tóxico, corrosivo, necesidad de altas temperaturas para su aplicación y que debe generarse en la misma fábrica. Recientemente, su precio, muy dependiente del costo de la energía, ha crecido considerablemente.

El dióxido de cloro se genera como un gas diluido con aire para prevenir la explosión, se absorbe en agua fría a una concentración 6-10 g por litro; esta solución se mezcla en la proporción adecuada con la pasta a la temperatura deseada (70°C) y se mantiene en el reactor durante el tiempo necesario (3h) y después la pasta se lava. Cuando se utiliza suficiente dióxido de cloro, la lignina es oxidada y clorada a compuestos solubles en agua o en medio alcalino. También las resinas de la madera, presentes en la pasta cruda, se oxidan a sustancias incoloras, algunas de las cuales son solubles en agua, pero otras permanecen en la pasta. El dióxido de cloro tiene relativamente poco efecto sobre los hidratos de carbono de la pasta, a no ser que se utilice un exceso de reactivo, altas temperaturas y tiempos indebidamente prolongados.

Reacciona con el agua formando clorato, clorito e iones cloruro y en algunas condiciones oxígeno. Así, deben encontrarse las condiciones en las cuales la pérdida por reacción con agua o pasta formando clorato u oxígeno sea mínima, la reacción con la lignina y otros compuestos coloreados óptima y la oxidación de los hidratos de carbono mínima.

La primera planta de dióxido de cloro fue construida en Norte América para sustituir al cloro en la etapa de clora-

ción en el blanqueo de pastas al sulfito para disolver, con el fin de disminuir el contenido en resina. Sin embargo, el principal desarrollo fue su aplicación en las últimas etapas de un proceso de blanqueo en varios estadios. Durante los años 60 la secuencia de CEDED es la más utilizada para el blanqueo de pastas kraft a alta blancura y estabilidad de color con una pérdida mínima de resistencia. En los años 70, mientras que la mayoría de nuevas plantas de blanqueo de pastas kraft utilizan la secuencia CEDED, se apunta una tendencia hacia la sustitución de una parte del cloro en la primera etapa de cloración con la cantidad equivalente de dióxido de cloro para mejorar la resistencia, blancura y estabilidad al color de las pastas blanqueadas, al igual que la calidad de las aguas (1,2).

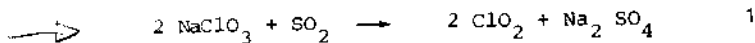
5.2. QUIMICA DEL DIOXIDO DE CLORO

El dióxido de cloro es un compuesto químico excepcional, ya que tiene 19 electrones de valencia (6 en cada átomo de oxígeno y 7 en el átomo de cloro). Así tiene un electrón desapareado y es realmente un radical libre. Esto explica probablemente su relativa inestabilidad, ya que estalla espontáneamente por encima de 300 Torr de presión parcial en fase gas, transformándose en cloro y oxígeno. Sin embargo, puede explotar a concentraciones más bajas y con menos violencia si se calienta, expone a la luz o se somete a una chispa eléctrica. En estado líquido o en solución es estable. Muy tóxico en todos los estados.

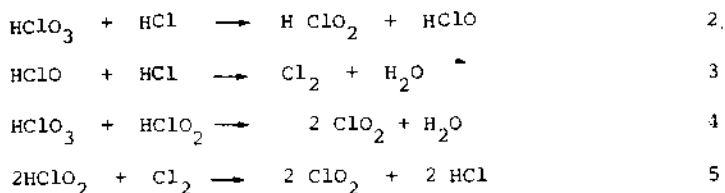
La sensibilidad de este radical libre explica también su alta reactividad como agente oxidante para algunos compuestos orgánicos específicos de la madera, tales como la lignina y ácidos grasos insaturados. Es importante, que cualquier agente oxidante utilizado para el blanqueo de pasta sea selectivo, oxidando a la lignina y resinas de la madera sin oxidar a los hidratos de carbono, produciendo la máxima blancura con una pérdida mínima de resistencia. La adopción rápida y casi universal del dióxido de cloro para el blanqueo puede atribuirse a que cumple las condiciones anteriores (12).

A temperatura ambiente es un gas de color amarillo verdoso a naranja. Puede licuarse a 11°C y solidificarse a -59°C. El dióxido de cloro puro es inestable e incluso cuando está diluido con aire al 15% puede causar explosiones.

Los métodos de preparación en fábrica se basan en la reducción del clorato sódico, utilizando varios agentes para ello. Los más corrientes son el dióxido de azufre y cloruro, aunque también se utilizan metanol y sulfato crómico. Las reacciones con SO₂ pueden escribirse:



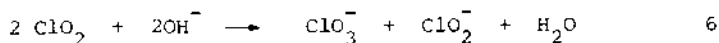
Sin embargo, la formación del dióxido de cloro mediante la reducción del clorato por cloruro requiere un medio fuertemente ácido y las reacciones más importantes son probablemente las siguientes (3):



Si el dióxido de cloro se reduce en medio ácido, el elemento final es cloruro, lo que significa que tiene cinco equivalentes de oxidación.

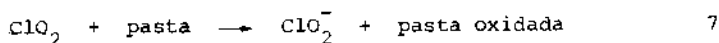
En las reacciones que tienen lugar durante el blanqueo se forman clorito, clorato e hipoclorito y las proporciones de estos elementos dependen del pH y cantidad de lignina en la pasta, lo que influirá en los resultados del blanqueo (1-7).

En medio alcalino el dióxido de cloro es reducido principalmente a clorito y oxidado a clorato los cuales son inactivos a este pH.



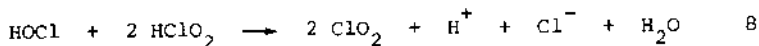
La reacción anterior es más rápida al aumentar el pH.

En presencia de pasta, tiene lugar esta misma reacción excepto que el equivalente de oxidación obtenido por reducción de un mol de dióxido a clorito oxida a la pasta en lugar de oxidar a otro mol de dióxido a clorato

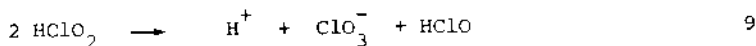


Al aumentar el pH, esta reacción es muy enérgica, y la celulosa es atacada al igual que la lignina y resinas. Se observa una disminución de la viscosidad y una solubilidad mayor en álcali en caliente en las pastas blanqueadas a pH superiores a 7.

En medio ácido se forma ácido cloroso y mientras que el clorito no reacciona con la lignina el ácido cloroso es muy reactivo, oxidando a la lignina y reduciéndose a ácido hipocloroso, que puede reaccionar con ácido cloroso dando dióxido de cloro.



Simultáneamente, el ácido cloroso reacciona consigo mismo para formar clorato y ácido hipocloroso. Siendo éste activo para formar dióxido de cloro a través de la reacción anterior, el cual puede reaccionar con la lignina y formar más ácido cloroso.



La formación de clorato, representa una pérdida en la capacidad de blanqueo (7) ya que éste es incapaz de reaccionar con la pasta. La blancura óptima se obtiene cuando la suma de clorato y clorito es mínima como puede observarse en la figura 5.1 (1,8).

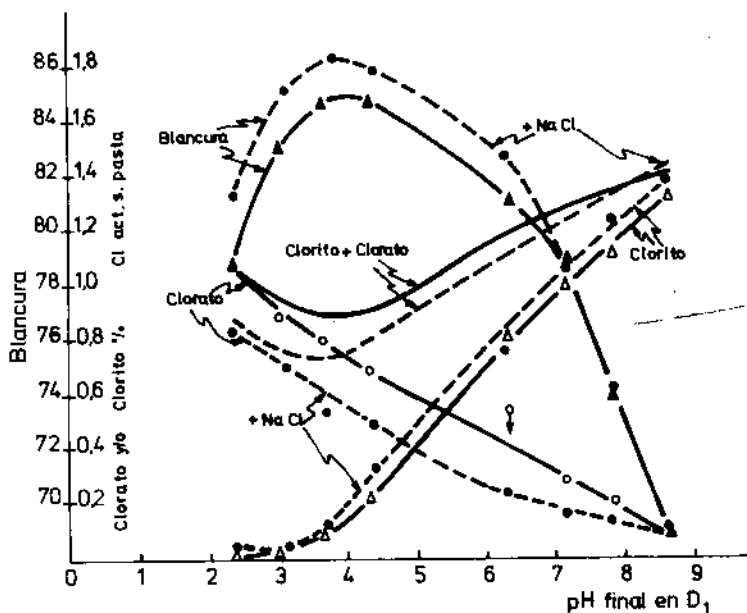


FIGURA 5.1.- Efecto del pH sobre la blancura y formación de clorato y clorito en el blanqueo con dióxido de cloro de una pasta kraft clorada y extraída (1,8).

La adición de pequeñas cantidades de pentóxido de vanadio o la utilización de un pH bajo, incrementa la efectividad del blanqueo con dióxido, catalizando la transferencia de electrones de la pasta al clorato (9).

El resultado de la acción del dióxido de cloro depende de la etapa en que se utilice. El papel del dióxido de cloro como radical secuestrante durante la cloración ya se ha indicado en el capítulo 2 (3). En este caso el dióxido de cloro se oxida a clorato y el cloro radical se reduce a cloruro (10).

5.3. CINETICA DEL PROCESO DE BLANQUEO CON DIOXIDO DE CLORO

La eliminación de cromóforos con dióxido de cloro en el blanqueo final puede describirse por la ecuación 10 (11,12).

$$\frac{dC_K}{dt} = -k_1 [\text{ClO}_2]^{0,5} [\text{H}^+]^{-0,3} [C_K - C_{K\infty}]^3 \quad 10$$

si $\text{pH} < 6$

k_1 = constante de velocidad

C_K = contenido en cromóforos medidos como coeficiente de absorción de luz a 457 nm

$C_{K\infty}$ = concentración de cromóforos no eliminables

La ecuación 10 indica que la velocidad de reacción depende de la concentración de dióxido de cloro, del pH y del contenido en cromóforos. La dependencia de la velocidad con la temperatura lleva a una energía de activación de "Arrhenius" de 59 kJ/mol.

Los órdenes de reacción del ClO_2 y H^+ son 0,5 y -0,3 respectivamente. Un orden positivo significa que la velocidad de reacción se incrementa con un aumento de la concentración.

En este caso al doblar la concentración de dióxido de cloro la velocidad de reacción se incrementa el 40%. Por otro lado, un pH bajo (mayor concentración de iones H^+) da lugar a una velocidad de reacción lenta en el margen de pH estudiado.

Utilizando la energía de activación y mediante resolución de la ecuación cinética se puede calcular que si en un blanqueo con dióxido de cloro el tiempo de reacción se quiere reducir a la mitad, la temperatura debe incrementarse 10°C para obtener el mismo contenido en cromóforos, o blancura, después del blanqueo.

El modelo cinético por sí solo no es suficiente para simular el blanqueo con dióxido de cloro. Se necesitan también las ecuaciones estequiométricas que describen el balance de materia independiente del tiempo.

Las ecuaciones diferenciales estequiométricas para el blanqueo con dióxido de cloro son las siguientes:

$$dn_{\text{ClO}_2} / dC_k = k_2 (1/C_k) \quad 12$$

n_{ClO_2} = moles de dióxido de cloro consumidos. Integrando esta ecuación se obtiene:

$$n_{\text{ClO}_2} = k_3 \ln (C_{k_0}/C_k) \quad 13$$

siendo

C_{k_0} = contenido en cromóforos antes del blanqueo con dióxido de cloro

C_k = contenido en cromóforos después del blanqueo con dióxido de cloro.

Esto significa que el consumo de dióxido de cloro es una función logarítmica del contenido en cromóforos.

5.4. ACCION DEL DIOXIDO DE CLORO SOBRE LOS DIFERENTES COMPONENTES DE LA PASTA

El dióxido de cloro es efectivo para el blanqueo de cualquier tipo de pasta a alta blancura, con estabilidad de color y sin pérdida significativa de resistencia siempre que el pH sea inferior a 7 como se ha visto en el apartado 5.2. Según la etapa en que se utilice tendrá un comportamiento diferente con los componentes de la pasta. En las condiciones normales de blanqueo los hidratos de carbono de la pasta casi no reaccionan y si han sido dañados es consecuencia de la descomposición del dióxido de cloro. Debido a esto, la mayoría de estudios se han dirigido hacia sus reacciones con la lignina.

La oxidación con dióxido de cloro procede probablemente por vía de transferencia de uno o dos electrones, demostrándose su difícil reacción con compuestos alifáticos saturados, tales como alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, nitritos y amidas. Sin embargo, reacciona con relativa facilidad con compuestos insaturados, excepto cuando contienen grupos electronegativos unidos al sistema insaturado, por ejemplo, grupo carboxilos. Los hidrocarburos aromáticos no son reactivos, mientras que sus derivados fenólicos (resorcinol, nitrofenoles, ácido carboxifenólicos) reaccionan fácilmente (1).

5.4.1. Reacciones con la lignina

Para comprender el mecanismo de reacción del dióxido de cloro con la lignina se han realizado diferentes estudios sobre compuestos modelo de lignina, como son las sustancias fenólicas, que presentan una reacción muy rápida.

Varios investigadores han encontrado que derivados del guayacol se transforman en hidrógeno metil muconatos y quinonas (13-16).

La oxidación de la lignina y sus compuestos modelo por el dióxido de cloro se indica en las figuras 5.2 (6), 5.3 y 5.4 (17).

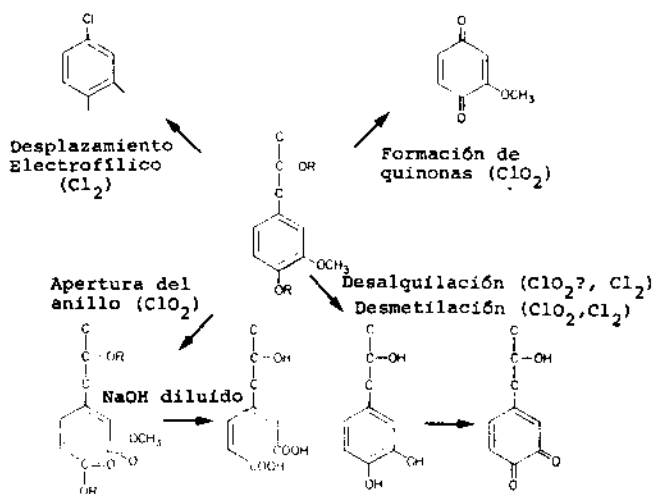


FIGURA 5.2.- Oxidación de la lignina por dióxido de cloro (6).

En el caso del guayacol (IV, $\text{R}=\text{H}$) da metoxi-p-benzoquinona (IX); también se aísla su dímero 2-(2',5'-dihidroxi-4'-metoxi-fenil)-5-metoxi-1,4-benzoquinona (XII) en bajo rendimiento. El compuesto 2,6-dimetoxifenol (XIII, $\text{R}=\text{H}$) es oxidado similarmente a la correspondiente quinona 2,6-dimetoxi-1,4-benzoquinona (XIV), obteniéndose además el 4-cloro-2,6-dimetoxifenol (XIII, $\text{R}=\text{Cl}$).

Los resultados obtenidos por Lindgren (17) están de acuerdo con los obtenidos por otros investigadores (13-15) sobre productos similares. El mismo autor en otro trabajo (18) indica que el mesitol y el 2,6-xilenol se oxidan por el dióxido de cloro, primero a fenoxi radicales y después a clorito ésteres de o- y p-quinonas, transformándose estos a los productos finales. El curso de la reacción puede escribirse como

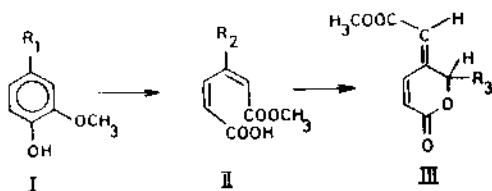


FIGURA 5.3.- Oxidación de vainillina (I, $R_1 = \text{CHO}$) o alcohol vainílico (I, $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$) a lactonas (III, $R_3 = \text{OH}$ o $R_3 = \text{H}$ respectivamente) (17).

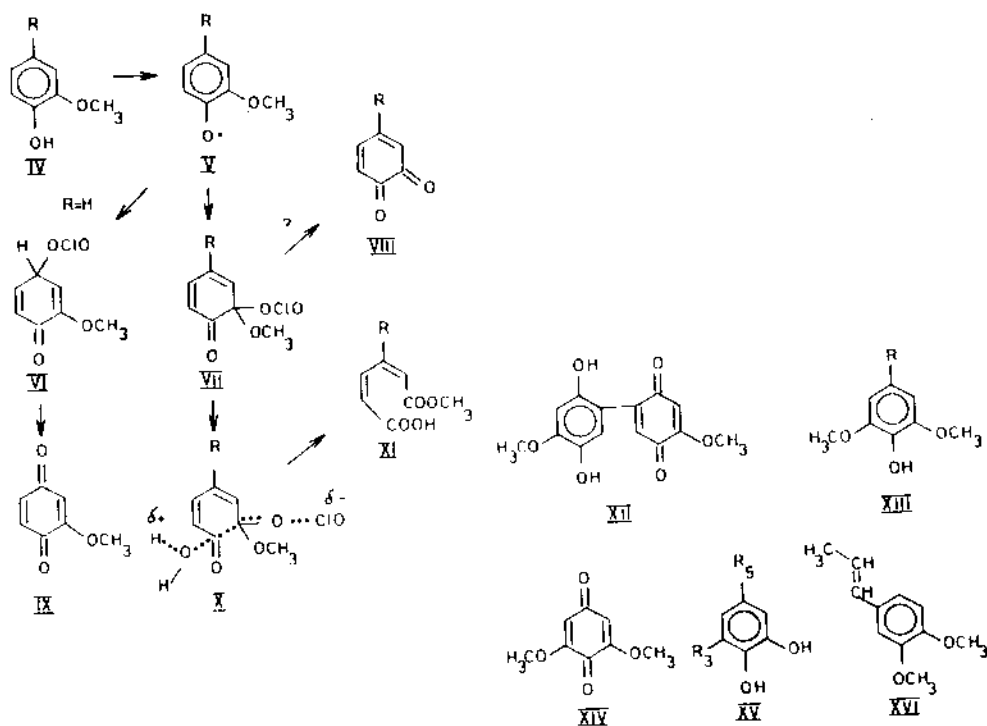
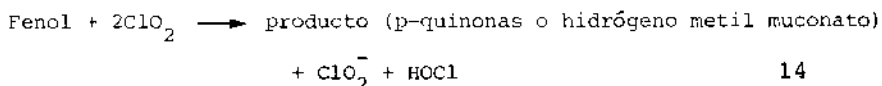


FIGURA 5.4.- Oxidación de derivados de guayacol por dióxido de cloro (17).

el de la figura 5.4. El resumen de las reacciones da la siguiente ecuación estequiométrica:



El ácido hipocloroso puede reaccionar por dos caminos: con el fenol o con clorito dando en este segundo caso dióxido de cloro como se ha indicado en el apartado 5.2.

Linden y Nicholls (19) estudiaron las reacciones del dióxido de cloro sobre pastas de alto rendimiento y observaron que por reacción de dióxido de cloro se producen alrededor de 0,2 sustituyentes de cloro por monómero de lignina, lo cual es muy inferior al 0,75-1,25 sustituyentes de cloro encontrados en la lignina después de la cloración de la pasta (20).

Mediante la comparación de espectros de infrarrojos hechos sobre la pasta no tratada y tratada con dióxido de cloro se obtiene que:

- alrededor del 20 al 25% de los monómeros de lignina "in situ" les ha sido degradado el anillo, que se demuestra por pérdida de la absorción aromática, además de la pérdida de conjugación externa.
- una media de 1,5 sustituyentes carboxilo por monómero de lignina degradada "in situ" y una parte considerable son ácidos α -cloro carboxílicos.
- ganancia en la absorción de la región carbonilo del espectro, lo que indica la presencia posible de estructuras lactona y compuestos α -cloro carbonilo en la lignina degradada "in situ".

Mediante espectros de absorción ultravioleta y visible se observa una disminución progresiva de la absorción a 280 y 350 nm a medida que prosigue la reacción con dióxido de cloro, lo que está de acuerdo con la disminución en estructuras aromáticas y carbonilos conjugados con anillos y/o dobles enlaces. Se observa, además, un incremento de absorción en la región visible 450-570 nm (19).

5.4.2. Reacciones con los hidratos de carbono

El dióxido de cloro tiene grandes ventajas frente a otros agentes de blanqueo ya que, cuando se utiliza en medio ácido, puede eliminar efectivamente a la lignina sin degradación seria de la celulosa. Algunas investigaciones (21, 22) indicaban que el contenido en carbonilos y carboxilos permanecía constante a lo largo del blanqueo lo que significaba que los hidratos de carbono no se modificaban. En experiencias más

recientes con oligosacáridos se observa que durante el tratamiento con dióxido de cloro los hidratos de carbono reaccionan dando varios productos de oxidación, como es la formación de unidades de ácido glucurónico y ácidos aldónicos en las cadenas de celulosa (23,24).

Mediante estudios de la reacción sobre hidrocélulosas del algodón (23) o sobre compuestos modelo (24), las principales diferencias en composición entre las muestras blanqueadas y no blanqueadas es la presencia de ácidos tales como: glucónico, celobiónico, además de arabinónico, eritrónico (23,24) y glioxálico; la formación de este ácido junto con el eritrónico puede atribuirse a la rotura de los enlaces entre los carbonos 2,3 a lo largo de la cadena de celulosa.

La cantidad de estos ácidos es de uno por cada 4.500 unidades de glucosa. Este valor es muy superior al grado de polimerización de la celulosa (aproximadamente 400), lo que indica que solamente una pequeña parte de las moléculas de celulosa contiene ácidos aldónicos como grupos terminales. Estos resultados confirman que el ataque sobre los grupos carbonilo terminales es limitado en las condiciones aplicadas.

La formación de grupos ácidos glucurónico y celobiurónico es superior a la formación de grupos ácidos aldónicos y la cantidad es de uno por 4.000 unidades de glucosa en la celulosa.

Además de las reacciones de oxidación tiene lugar la degradación de las cadenas de hidratos de carbono. Esto se observa durante el blanqueo industrial al igual que en laboratorio. La degradación depende de las condiciones utilizadas en el blanqueo con dióxido de cloro, como puede observarse en la tabla 5.I (25) donde se comparan tres procedimientos de blanqueo industrial, de una pasta kraft de pino preblanqueada con oxígeno, según la secuencia (C + D) EDED a una blancura 91% SCAN. La viscosidad después de la etapa de oxígeno es $940 \text{ cm}^3/\text{kg}$. Las etapas (C + D) E son idénticas mientras que las condiciones de las etapas finales DED varían (25).

La viscosidad disminuye sustancialmente cuando las condiciones son desfavorables y se utilizan tiempos largos en las etapas de dióxido.

La degradación se incrementa a altas concentraciones de dióxido de cloro y grandes cantidades de cloro en el dióxido de cloro. La menor degradación es alrededor de pH 4.

Siempre que se produce una degradación de la pasta se obtiene una disminución de su resistencia y un incremento en la materia orgánica disuelta en el efluente de la planta de blanqueo, lo que da lugar a un incremento en la contaminación.

TABLA 5.I

Comparación de diferentes procedimientos de blanqueo industrial (25).

pH final	Condiciones en las etapas D		Viscosidad dm ³ /kg
	Tiempo reacción	Temperatura	
3	5 h + 5 h	80°C	750
3-4	5 h + 5 h	50°C	875
4-5	2 h + 4 h	70°C	890

La degradación de los hidratos de carbono es el resultado de dos efectos diferentes: hidrólisis ácida y degradación oxidativa. Teder y Tormund (25) separaron estos efectos. Para ello estudiaron la degradación de los hidratos de carbono de una pasta kraft de pino preblanqueada según la secuencia O (C + D)E, en ausencia y presencia de dióxido de cloro, variando el pH de la solución y manteniendo las demás variables constantes a fin de evitar su influencia. Los resultados se indican en la figura 5.5.

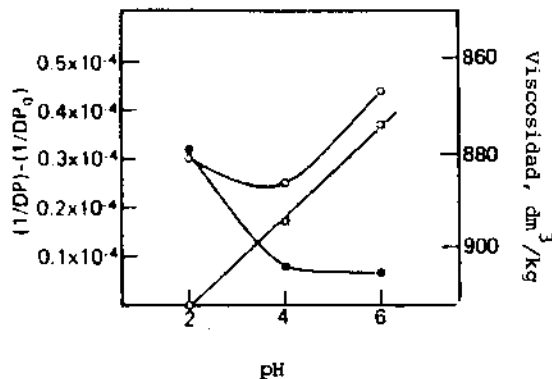


FIGURA 5.5.- Degradación de los hidratos de carbono durante el blanqueo con dióxido de cloro a diferentes pH (o), separando el efecto de la hidrólisis ácida (●) y la degradación debida al dióxido de cloro (□). Temperatura 80°C. [ClO₂] = 2 mmol/l, tiempo de reacción 60 minutos (25).

La degradación de los hidratos de carbono en ausencia de dióxido de cloro se incrementa al disminuir el pH. Esta degradación se resta de la producida en presencia de dióxido de cloro y se obtiene la degradación producida por éste, que se incrementa linealmente al aumentar el pH.

5.5. VARIABLES DEL PROCESO Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES DE LA PASTA

5.5.1. Cantidad de dióxido de cloro

Teder y Tormund (25) estudiaron la influencia de la concentración de dióxido de cloro sobre la degradación de los hidratos de carbono durante el blanqueo de pastas. Como se indica en la figura 5.6, la degradación se incrementa casi linealmente al incrementar la concentración.

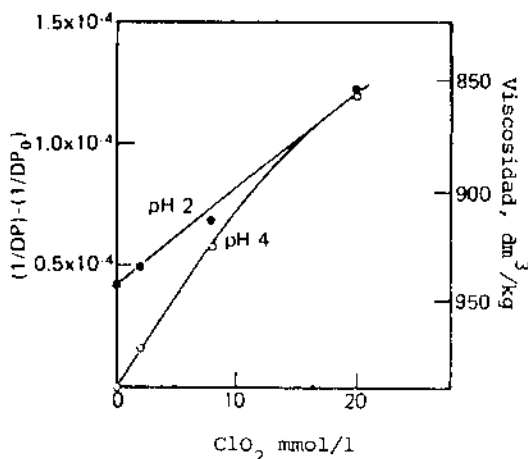
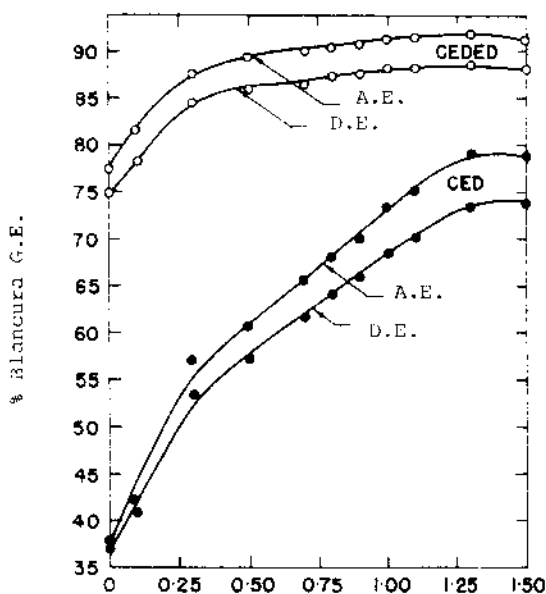


FIGURA 5.6.- Efecto de la concentración sobre la degradación de los hidratos de carbono. Temperatura 80°C , tiempo de reacción 60 minutos. Pasta blanqueada según CEHH (25).

A altas concentraciones de dióxido de cloro se produce degradación de los hidratos de carbono incluso a pH 2. A pH 4 y concentraciones altas casi toda la degradación es debida al dióxido de cloro, mientras que a pH 2 la mitad es debida a la hidrólisis ácida. El comportamiento es el mismo para diferentes pastas y secuencias.

La influencia sobre la blancura de las diferentes cantidades de dióxido de cloro aplicadas en las etapas D_1 y D_2 en una secuencia de blanqueo ($\text{CE}_1\text{D}_1\text{E}_2\text{D}_2$) de una pasta de pino

puede observarse en las figuras 5.7 y 5.8. Las condiciones utilizadas en las diferentes etapas se indican en las tablas 5.II y 5.III respectivamente (1,2)



% ClO_2 sobre pasta en tercera etapa D_1

FIGURA 5.7.- Influencia de la cantidad de dióxido de cloro en D_1 de la secuencia $CE_1D_1E_2D_2$ sobre la blanqueamiento (1,2). A.E.= antes envejecimiento. D.E.= después envejecimiento

TABLA 5.II

Condiciones utilizadas en la secuencia
 $CE_1D_1E_2D_2$ (1,2)

	$C(\text{Cl}_2)$	$E_1(\text{NaOH})$	$D_1(\text{ClO}_2)$	$E_2(\text{NaOH})$	$D_2(\text{ClO}_2)$
Reactivo, %	8	2,5	variable	2	0,6
Consistencia, %	3	15	6	15	6
Temperatura, °C	25	60	70	60	70
Tiempo, h	1	2	3	2	3

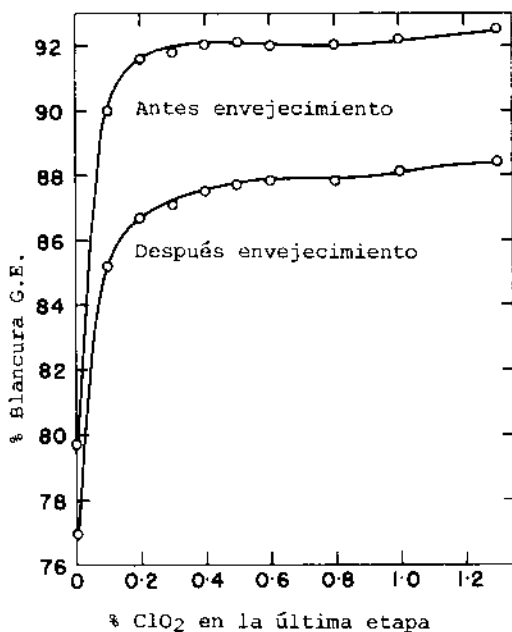


FIGURA 5.8.- Influencia de la cantidad de dióxido de cloro en D_2 de la secuencia $CE_1D_1E_2D_2$ sobre la blancura (1,2).

TABLA 5.III

Condiciones utilizadas en la secuencia $CE_1D_1E_2D_2$ cuando varía el % de ClO_2 en D_2 . (Las condiciones para las etapas CE_1 y E_2 son las mismas que las indicadas en la tabla 5.II) (1,2)

	$D_1 (ClO_2)$	$D_2 (ClO_2)$
Reactivos, %	1,3	variable
Consistencia, %	6	6
Temperatura, °C	70	70
Tiempo, h	3	3

5.5.2. Consistencia

La consistencia es una variable que tiene poca influencia sobre los efectos del blanqueo con dióxido de cloro. Sin embargo, la consistencia a utilizar debe ser lo más alta posible para evitar un consumo excesivo de vapor y poder disminuir el volumen de la instalación. La consistencia usual es de 10-12% (1).

5.5.3. Temperatura

En una etapa de dióxido de cloro, si la consistencia, tiempo y pH son fijos, un aumento de la temperatura ocasiona un aumento de la blancura, mientras no se consuma todo el reactivo. Si éste se consume totalmente la blancura disminuye produciéndose una reversión del color. La temperatura óptima y la que casi todas las fábricas han adoptado es la de 70°C (1).

El efecto de la temperatura sobre la blancura en el blanqueo con dióxido de cloro puede observarse en la figura 5.9. (1,2).

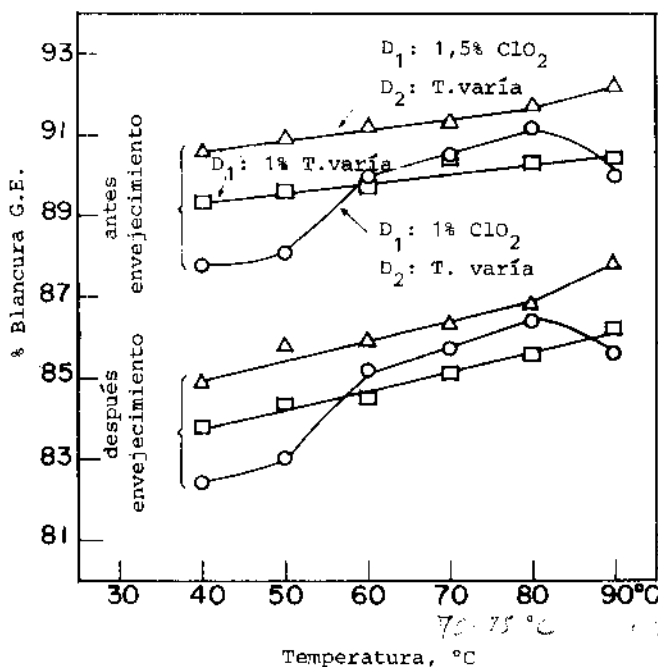


FIGURA 5.9.- Efecto de la temperatura sobre la blancura en el blanqueo con dióxido de cloro. Secuencia $CE_1D_1E_2D_2$ (1,2).

✓ 5.5.4. Tiempo

La reacción entre el dióxido de cloro y la pasta es muy rápida durante los primeros minutos, en donde se consume el 75% del dióxido de cloro adicionado. Después es lenta y se necesitan tiempos largos para conseguir la blancura deseada, que va aumentando durante 4 horas, después de las cuales disminuye ligeramente. El tiempo que generalmente se utiliza es de tres horas ya que en un tiempo adicional el incremento de blancura no justifica la inversión de capital (1).

El tiempo de reacción influye también en la degradación de los hidratos de carbono ya que al aumentar la variable se observa una disminución de la viscosidad de la pasta, principalmente si el blanqueo se realiza a pH = 2. Si el pH = 4 ó 6 la degradación es algo mayor que a tiempos cortos, como puede observarse en la figura 5.10 (25).

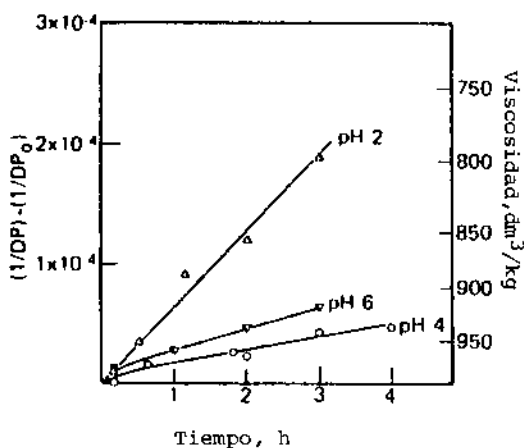


FIGURA 5.10.- Degradación de los hidratos de carbono durante el tratamiento con dióxido de cloro de una pasta preblanqueada según CEHH. Temperatura 80°C, ClO₂ = 2 mmol/l (25).

ClO₂ se utiliza para blanquear la pasta y se consume en las primeras etapas de blanqueo.

✓ 5.6. CLORO EN LAS ÚLTIMAS ETAPAS DE DIOXIDO DE CLORO

El blanqueo de pastas con mezclas de cloro dióxido de cloro en las últimas etapas de blanqueo fue descrita por primera vez por Vincent (26) en 1.947, posteriormente por Stone y Matarase (27) en 1.951, y Rapson y Anderson (28) y otros (25,5,29) en años posteriores. Estos estudios son consecuencia de que durante la obtención del dióxido de cloro por diferentes métodos se producen cantidades variables de cloro como subproducto. Los procesos que utilizan cloruro como

agente reductor del clorato pueden contener hasta un 15% de cloro en la solución de dióxido de cloro.

Soluciones de dióxido de cloro son cantidades pequeñas con de cloro (7,5%), dan lugar a una ligera mejora en la blancura de las pastas, y ningún efecto significativo sobre la viscosidad. Cantidades superiores de cloro ocasionan una disminución de la blancura y una ligera pérdida de viscosidad, aunque no lo suficiente como para afectar a la resistencia de la pasta (5).

En la figura 5.11 (5) puede observarse la influencia de la presencia de cloro en la solución de dióxido de cloro, en la tercera etapa de blanqueo D, sobre la blancura.

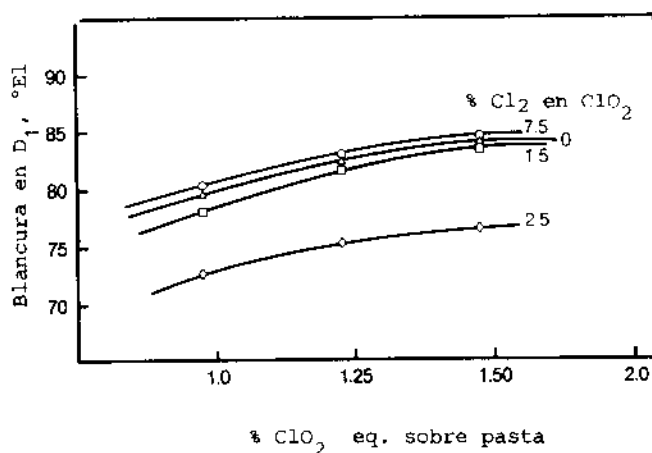


FIGURA 5.11.- Cloro en la solución de dióxido de cloro D. Influencia sobre la blancura (5).

Durante el blanqueo con una mezcla de cloro y dióxido de cloro en las últimas etapas, la relación entre las velocidades de consumo del dióxido de cloro y del cloro, en la mayoría de los casos, no es igual a la relación entre sus concentraciones (30).

En la figura 5.12 (30) puede observarse que la relación entre el consumo de ambas especies se incrementa cuando lo hace la concentración de cloro. Esto significa que el consumo de cloro aumenta en relación al consumo de dióxido de cloro para mayores concentraciones de cloro, dando lugar a un cambio en la composición relativa de la lejía de blanqueo.

La relación de concentraciones cloro/dióxido de cloro y el pH son las variables que más influyen en las velocidades relativas de consumo de los reactivos.

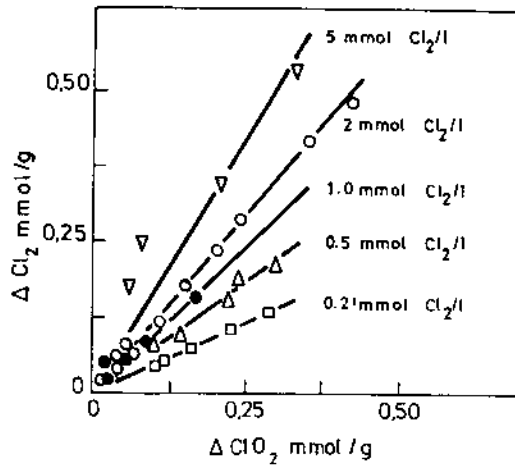


FIGURA 5.12.- Relación entre el consumo de cloro y dióxido de cloro (30).

La ecuación matemática que permite calcular la composición de agente de blanqueo, basada en el consumo del mismo, se indica en la ecuación 15 para un pH y temperatura determinados (30).

$$\frac{\Delta Cl_2}{\Delta ClO_2} = a \left(\frac{[Cl_2]}{[ClO_2]} \right)^b \quad 15$$

donde:

Δ = consumo de agente de blanqueo

[] = concentración del agente de blanqueo

a y b = constantes, cuyos valores se indican en la tabla 5.IV

TABLA 5.IV
Constantes a y b de la ecuación 15(30)

pH	Temperatura (°C)	a	b
2	80	$1,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,05$
4	80	$1,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,05$

El pH, temperatura, concentración de ión cloruro y tipo de pasta a blanquear (cruda o preblanqueada) afectan a los valores de a y b.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rapson, W.H., Strumilla, G.B., *The Bleaching of Pulp*, Tappi Press, Cap. 6, (1979), 113.
- (2) Rapson, W.H., *The Bleaching of Pulp*, Tappi monograph n°27, Cap. 8, (1963), 130.
- (3) Lóras, V., *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*, Ed. J.P. Casey, Vol 1, Cap. 5, (1980), 633
- (4) D'Aveni, A., Robert, A., *Cellulose Chem. Technol.*, 16, (1982) 77,86
- (5) Reeve, D.W., Rapson, W.H., *Pulp Paper Can.*, 82,12 (1982), T 426
- (6) Rydholm, S.A., *Pulping Processes*, Interscience Publishers, Cap. 14, (1967), 916
- (7) Nilsson, T., Sjöström, L., *Svensk Papperstidning*, 17 (1974), 643
- (8) Chollet, J.L., Leduc, P.B., Renault, H., *Pulp and Paper* 34,6, (1960), 64
- (9) Deutsch, H.M., Schoemaker, Jr.J.D., Eachus, S.W, *Tappi*, 62,12, (1979), 53
- (10) Hardell, H.L., Lindgren, B.O., *SCAN-Forks*, Report. n°96, (1975)
- (11) Teder, A., Tormund, D., *Transactions of the Technical Section*, CPPA, 3,2, (1977), 41
- (12) Axegård, P., Moldenius, S., Olm, L., *Svensk Papperstidning*, 5, (1979), 131
- (13) Husband, R.M., Logan, C.D., Purves, C.B., *Canad. J. Chem.*, 33, (1955), 68,82
- (14) Sarkanen, K.V., Kakeki, K., Murphy, R.A., White, H., *Tappi*, 45, (1962), 24.
- (15) Ishikawa, T., Sumimoto, M., Kondo, T., *J. Jap Tappi*, 23, (1969), 117.
- (16) Dence, C.W., Gupta, M.K., Sarkanen, K.V., *Tappi*, 45, (1962), 29.
- (17) Lindgren, B.O., *Svensk Papperstidning*, 74,3, (1971), 57.
- (18) Lindgren, B.O., Ericson, B., *Acta Chem. Scand.*, 23, (1969), 3451
- (19) Vander Linden, N.G., Nicholls, G.A., *Tappi*, 59,11, (1976), 110
- (20) Dence, C.W., Van Buren, J.B., *Tappi*, 53,12, (1970), 246
- (21) Rapson, W.H., *Tappi*, 39, (1956), 284
- (22) Samuelson, O., *Svensk Papperstidning*, 53, (1950), 155

- (23) Petterson, S., Samuelson, O., *Svensk Papperstidning*, 72, 8, (1969), 261.
- (24) Becker, E.S., Hamilton, J.K., Lucke, W.E., *Tappi*, 48, (1965), 60
- (25) Teder, A., Tormund, D., *Tappi*, 61,12, (1978), 59
- (26) Vincent, G.P., *Paper Trade J.*, 124,26, (1947), 53
- (27) Stone, W.A., Matarase, J.G., *Pulp Paper Mag.Can.*, 52, 1 (1951), 85
- (28) Rapson, W.H., Anderson, C.B., *Tappi*, 40, (1957), 307
- (29) Scriber, H.C., Anderson, C.B., Rapson, W.H., *Pulp Paper Mag. Can.*, 69,19 (1968), T 367
- (30) Germgard, U., Teder, A., Tormund, D., *Tappi*, 65,5 (1982), 124

6 DIOXIDO DE CLORO EN LA CLORACION

6.1. INTRODUCCION

La primera vez que se utilizó el dióxido de cloro en la etapa de cloración, fue para sustituir al cloro en el blanqueo de pastas al sulfito de frondosas, con el fin de disminuir el contenido en resina después de la etapa de extracción alcalina (1).

Su empleo junto con el cloro fue posterior y se utilizó como aditivo, es decir, adicionando pequeñas cantidades de dióxido de cloro -alrededor de 0,05 a 0,1% sobre pasta- junto con el cloro y fueron Rapson y Anderson (2) quienes lo utilizaron por primera vez.

Con el desarrollo de nuevos procesos de generación del dióxido de cloro (3) que producen mezclas de dióxido de cloro y cloro en la relación molar alrededor de 2:1, se inicia desde 1.962 una investigación sistemática sobre la posibilidad de utilizar tales mezclas en la etapa de cloración en el blanqueo de pastas, con la esperanza de poder encontrar un camino para obtener mejores resultados. Sin embargo, el uso comercial del dióxido de cloro en la cloración es solamente posible si se utilizan materiales resistentes a la corrosión.

6.2. ADICION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE DIOXIDO DE CLORO

Ya en 1.958 Rapson y Anderson (2) observaron que la introducción de cantidades pequeñas de dióxido de cloro -(0,05 0,1%) sobre pasta- en la etapa de cloración, disminuye la pérdida de viscosidad, mejora ligeramente la resistencia e incrementa la blancura de las pastas totalmente blanqueadas, como se indica en la tabla 6.I.

Posteriormente los resultados de la tabla 6.I, fueron confirmados por varios autores (4-8) y estos beneficios se hacen más importantes cuando la cloración tiene lugar a alta temperatura como consecuencia de la recirculación del agua del proceso.

Los suecos Norrstrom y Akerlund (4) estudiaron la cloración a alta temperatura y la influencia que tiene en ella la adición de pequeñas cantidades de dióxido de cloro en el blanqueo de una pasta kraft de pino. Como ya se ha indicado en el capítulo 2 un incremento en la temperatura de cloración

da lugar a una degradación de los hidratos de carbono y de la lignina, manteniendo la relación viscosidad-Kappa constante y produciéndose una disminución de rendimiento debido principalmente a la pérdida de hemicelulosas, que se observa por la disminución de arabinosa y una pequeña cantidad de xilosa y manosa de la pasta.

TABLA 6.I

Efecto de la adición del dióxido de cloro en la etapa de cloración sobre el índice Kappa y viscosidad de una pasta kraft (2).

ClO ₂ sobre pasta %	I.Kappa	Viscosidad cp 0,5% C.E.D.
0,00	5,0	13,9
0,01	5,0	14,1
0,05	4,5	18,1
0,10	4,5	19,3
0,20	4,3	18,3
0,50	4,3	16,8
1,00	4,1	15,4

Condiciones: 7% Cl₂, ClO₂ variable, consistencia 3%, 25°C, 1 hora, seguida de 2% NaOH, consistencia 15%, 60°C, 2 horas.

La pérdida de rendimiento debido a la disolución de hidratos de carbono se refleja en un incremento de la DBO en los efluentes de las etapas de cloración y extracción alcalina. Si se adiciona 0,5% de dióxido de cloro (como cloro activo) sobre pasta seca a la cloración a alta temperatura la degradación de los hidratos de carbono y la DBO disminuyen hasta los niveles obtenidos a baja temperatura sin adición de dióxido de cloro.

En las figuras 6.1 a 6.5 puede observarse la influencia de la adición de dióxido de cloro sobre la calidad de la pasta y de las aguas a diferentes temperaturas.

En la figura 6.5 las condiciones utilizadas en el blanqueo son: o 35 kg y Δ 45 kg NaOH en E₁, baja temperatura y sin adición de dióxido de cloro; 35 kg₁ y Δ 45 kg NaOH en E₁, alta temperatura y 0,5% de dióxido de cloro (4).

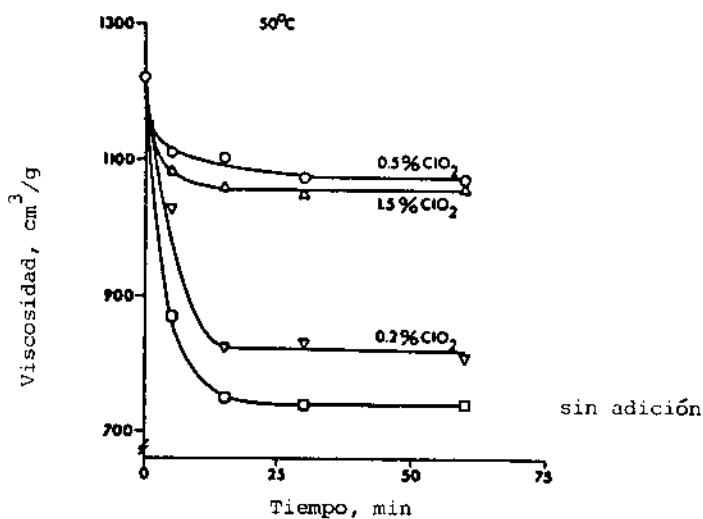


FIGURA 6.1.- Viscosidad intrínseca de una pasta en función del tiempo de reacción en C a 50°C . Con y sin adición de ClO_2 (4).

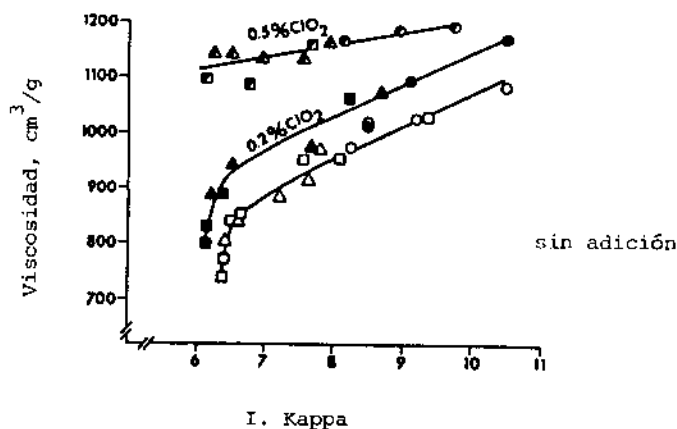


FIGURA 6.2.- Viscosidad intrínseca de una pasta en función del índice Kappa después de CE. Temperatura de cloración: \circ 13°C , Δ 30°C , \square 50°C (4).

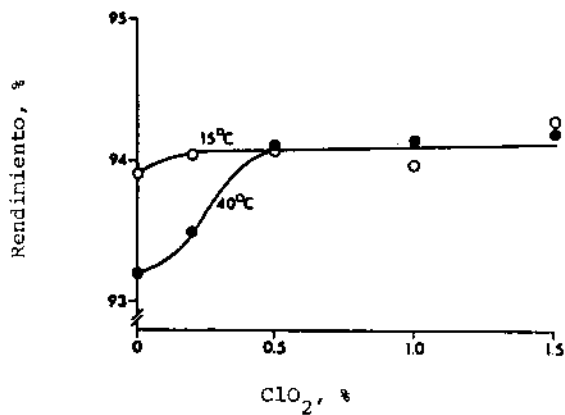


FIGURA 6.3.- Rendimiento en función de la cantidad de dióxido de cloro adicionado en la cloración (4).

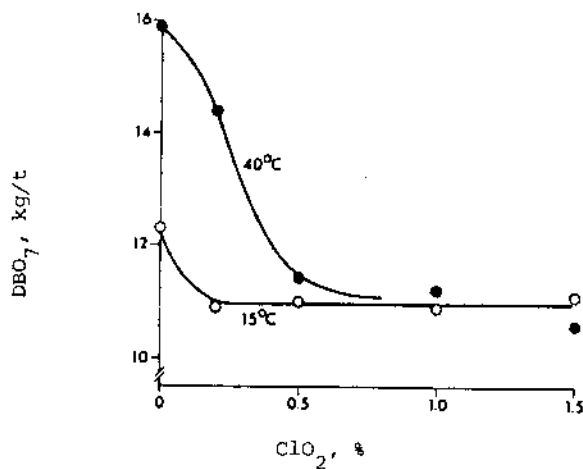


FIGURA 6.4.- Cantidad de oxígeno consumido por las sustancias (medido como DBO₇) disueltas durante CE en función de la cantidad de dióxido de cloro adicionado en C (4).

En cuanto a la composición de los hidratos de carbono en las pastas, los mismos autores (4) indican que la cloración a 15°C no da cambios significativos en su composición. Sin embargo, a 40°C el contenido de arabinosa, xilosa y manosa se incrementa con el aumento de la cantidad de dióxido de cloro. Mediante la adición de 0,5% de dióxido de cloro la composición de hidratos de carbono de la pasta es casi la misma que en la cloración convencional a 15°C. Como puede observarse en la tabla 6.II.

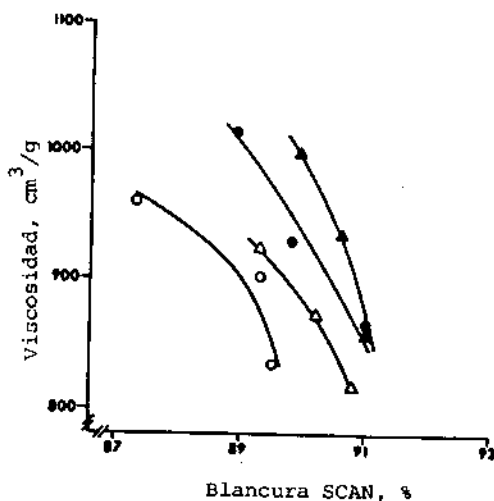


FIGURA 6.5.- Viscosidad intrínseca de una pasta totalmente blanqueada en función de la blancura (4).

6.3. SUSTITUCION PARCIAL DEL CLORO POR DIOXIDO DE CLORO

Con una sustitución parcial, mezclas de dióxido de cloro y cloro con el mismo poder oxidante total dan mejor blancura y reversión de color que utilizando cloro o dióxido de cloro solos. Mientras que la viscosidad aumenta, el índice de cobre y solubilidad en álcali disminuyen cuando se incrementa la proporción de dióxido de cloro (9).

Las mejores propiedades para la blancura y reversión de color se dan entre los porcentajes de sustitución de 10-80%, lo que parece indicar que existe un efecto sinérgico entre el cloro y el dióxido de cloro. Este efecto sinérgico fue observado por Rapson y Anderson (10), y comprobado por otros (4,11,12,13) y en fábrica (14,15).

TABLA 6.II

Composición relativa de los hidratos de carbono de unas pastas cloradas a 15 y 40°C con variación de las cantidades de dióxido de cloro adicionado (4).

ClO ₂ sobre pasta %	15°C			40°C		
	A(%)	X(%)	M(%)	A(%)	X(%)	M(%)
0	1,5	9,2	4,7	0,2	7,3	3,8
0,2	1,1	9,0	5,5	0,6	7,8	4,3
0,5	1,0	9,1	5,4	1,1	9,3	4,9
0,8	1,1	9,5	5,4	1,4	11,2	5,7
1,0	0,9	9,3	5,4	1,8	9,3	6,0

A, X y M, significan: arabinosa, xilosa y manosa respectivamente.

Si la adición del dióxido de cloro se hace unos minutos antes de la adición del cloro, el efecto sinérgico es aún mayor que en las mezclas, lo que ha sido descubierto independientemente por varios autores (16,17,18,19). Por otra parte si el cloro se aplica antes que el dióxido de cloro una sustitución sustancial es contraproducente, dando menor blancura y mayor índice Kappa que utilizando sólo cloro (20).

La combinación de cloro y dióxido de cloro en la etapa de cloración, además de mejorar la calidad de la pasta aporta beneficios en cuanto a la calidad del efluente, ya que se disminuye significativamente la DQO, DBO, TOC, color y toxicidad (13, 20-29). La reducción de las tres primeras características es una consecuencia de la disminución de la degradación de los hidratos de carbono, lo que se manifiesta también en un pequeño pero significativo incremento del rendimiento de las pastas blanqueadas. El contenido en resina de la pasta disminuye.

Con respecto al efecto de la adición de ClO₂ en la cloración sobre la DBO del efluente, como se indica² en el capítulo 10, apartado 10.3.1, existen discrepancias entre los resultados presentados por diferentes autores.

6.3.1. Mezclas de dióxido de cloro y cloro (D + C). Variables

Como se ha indicado la utilización de mezclas de dióxido de cloro y cloro en la etapa de cloración aporta grandes beneficios a la calidad de la pasta y del efluente de blanqueo.

ya en 1.963 (9) fueron indicados los beneficios referentes a la calidad de la pasta. Posteriormente Rapson y Anderson (10) publicaron con gran detalle, la influencia de los porcentajes de sustitución del cloro por dióxido de cloro en la etapa de cloración.

La influencia sobre la blancura, reversión de color, viscosidad y solubilidad en álcali en el blanqueo de una pasta kraft de pino puede observarse en las figuras 6.6, 6.7(9,10).

- Cuando el cloro es sustituido por la cantidad equivalente de dióxido de cloro la blancura después de las siguientes etapas de blanqueo aumenta, pero a altos porcentajes o total sustitución la blancura disminuye rápidamente, debido probablemente a la incompleta utilización del poder oxidante del dióxido de cloro en las condiciones normales de cloración. El efecto sobre pastas totalmente blanqueadas, es más pequeño y los porcentajes óptimos de sustitución dependen del tipo de pasta(10).
- La reversión del color es inferior.
- El índice Kappa después de la primera etapa de extracción alcalina disminuye al aumentar la sustitución, indicando mayor eliminación de lignina para el mismo poder oxidante. Al 100% de sustitución el índice Kappa alcanza los valores obtenidos con cloro solo, lo cual se corresponde con la disminución de la blancura.
- Ya que se obtiene inferior índice Kappa y mayor blancura al utilizar mezclas de cloro y dióxido de cloro para una cantidad fija de oxidante en el blanqueo de pastas, puede mantenerse la misma blancura disminuyendo la cantidad de cloro activo en las últimas etapas, lo que supone un ahorro económico.
- La viscosidad es significativamente superior, indicando una mayor resistencia de la pasta.
- La cantidad de cloruros en las leñas de la extracción alcalina disminuye, y la demanda de hidróxido sódico en la etapa de extracción alcalina después de la cloración se reduce.
- Así, las ventajas de calidad con respecto, a blancura, estabilidad al color y resistencia que se obtienen por sustitución parcial del cloro por dióxido de cloro pueden obtenerse a un pequeño o nulo costo adicional.

La eliminación de cloro orgánico, incluyendo los clorofenoles tóxicos, es importante para la mejora de la calidad de las aguas. La disminución en cloruros hace factible una recuperación económica siendo posible la recirculación del efluente de la extracción alcalina, mejorando así, la calidad de las aguas.

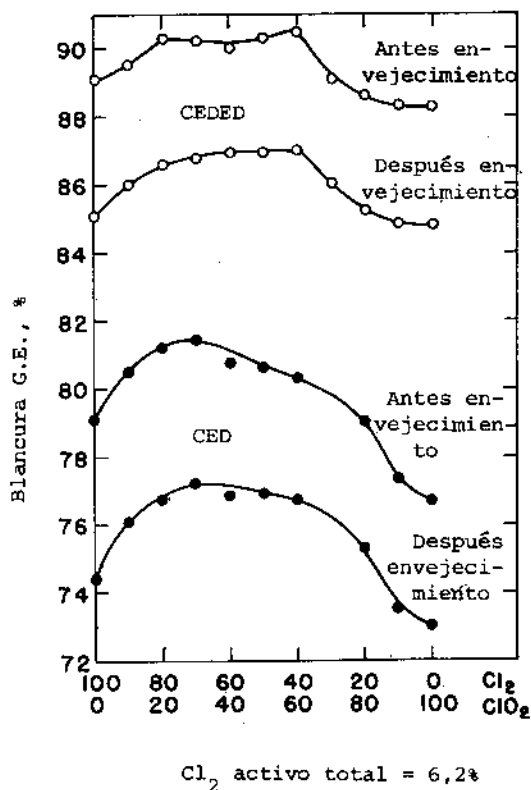


FIGURA 6.6.- Mezclas equivalentes de cloro y dióxido de cloro en la cloración de una pasta kraft de pino. Influencia sobre la blancura y reversión de color después de CED y CEDED (9,10).

Sin embargo, todos los nuevos sistemas de cloración deben diseñarse con materiales resistentes al dióxido de cloro.

Otros autores (21, 30-35) han estudiado los efectos de las variables de la cloración sobre la utilización de tales mezclas en dicha etapa.

Hatton, Murray y Clark (31) observaron los efectos de la temperatura, tiempo y cantidad de cloro aplicado sobre la viscosidad e índice de permanganato, comparando los resultados con los obtenidos utilizando cloro, dióxido de cloro y mezclas de cloro y dióxido de cloro en condiciones similares. Las conclusiones obtenidas se indican a continuación:

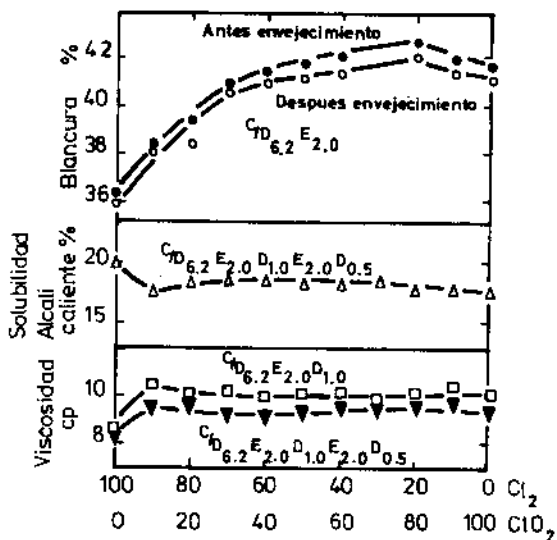


FIGURA 6.7.- Mezclas de cloro y dióxido de cloro en cloración de una pasta kraft de pino. Influencia sobre la blancura y reversión de color después de CE, solubilidad en álcali después de CEDED, viscosidad después de CED y CEDED (10).

- Grandes cantidades de cloro dan lugar a importantes degradaciones de la pasta, que se incrementan con el aumento de temperatura. Sin embargo, pueden utilizarse grandes cantidades de dióxido de cloro o mezclas de cloro y dióxido de cloro incluso a temperaturas de 50°C y tiempo de 30 minutos, sin tener lugar cambios significativos en la viscosidad como se indica en la tabla 6.III.
- La velocidad de consumo de oxidante disminuye en el orden siguiente: cloro > cloro/dióxido de cloro > dióxido de cloro. A bajas temperaturas y tiempos cortos la velocidad de reacción de la pasta con el dióxido de cloro es mucho más lenta que con cloro. Con largos tiempos y altas temperaturas las cantidades de cloro y dióxido de cloro consumidas son semejantes.
- La velocidad de degradación de la pasta disminuye en el orden C > D+C > D a cualquier temperatura.
- Cuando se utilizan condiciones moderadas las mezclas son más efectivas que cuando se utiliza cloro o dióxido de cloro solos.

TABLA 6.III

Variación de la viscosidad de una pasta con los reactivos de cloración a 50°C y 30 minutos de retención (31).

cloro activo, %	Viscosidad cp		
	Cl ₂	ClO ₂	Cl ₂ /ClO ₂
Pasta cruda 0	26,6	21,3	25,9
120% Roe	19,8	20,1	25,8
140% Roe	16,4	22,0	24,5
160% Roe	12,0	21,7	23,6

En la tabla 6.IV puede observarse la influencia de la temperatura y tipo de tratamiento -C, D y D + C (50 + 50) - sobre el índice de permanganato y consumo de reactivo. Tiempo 10 minutos; cantidad de cloro activo es de 120% el índice de Roe (31).

TABLA 6.IV

Influencia de la temperatura y tipo de tratamiento sobre el índice de permanganato y consumo de reactivo (31).

Temperatura, °C	Reactivo	Consumo, %	I. Permanganato
0	D + C	77,5	5,4
1	D	70,5	7,9
0	C	108,5	5,8
10	D + C	81,0	5,1
10	D	71,0	8,3
10	C	107,0	6,1
20	D + C	92,0	5,0
22	D	85,0	7,2
20	C	114,0	5,0

En cuanto al pH se puede decir que a cualquiera de sus valores la viscosidad es muy superior cuando se utiliza dióxido de cloro (solo o mezclado con cloro) que cuando solamente se utiliza cloro, correspondiendo además a menor pH mayor viscosidad (32,21) lo que significa menor degradación de la pasta, siendo el pH óptimo alrededor de 1,4 (21). La máxima blancura se obtiene, sin embargo, a pH alrededor de 4, como puede observarse en las figuras 6.8 y 6.9.

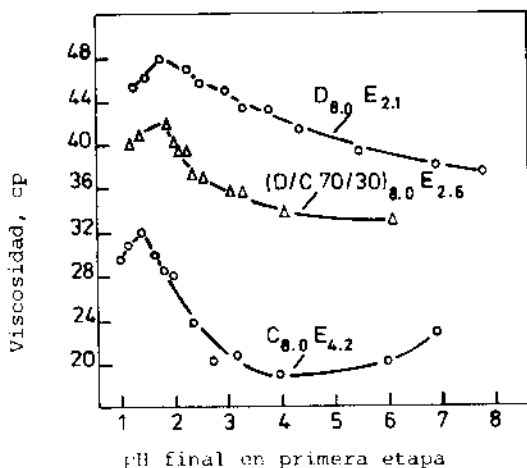


FIGURA 6.8.- Efecto del pH sobre la viscosidad (21). D/C=D+C

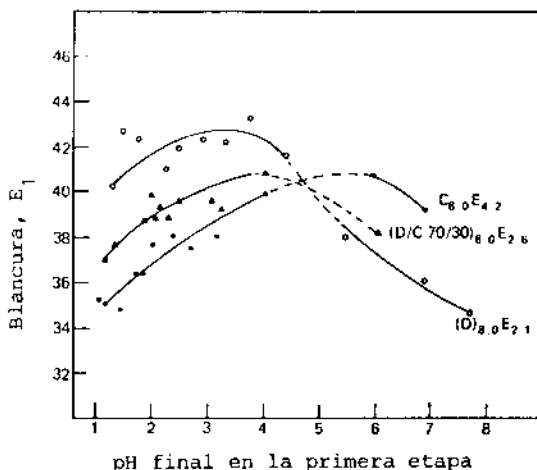


FIGURA 6.9.- Efecto del pH sobre la blancura. (21). D / C = D + C

Los beneficios de la utilización de mezclas de cloro y dióxido de cloro en la etapa de cloración se observan también en la velocidad de eliminación de partículas, durante el preblanqueo (C + DE) y en el blanqueo final con dióxido de cloro, aumentando la velocidad con la cantidad de dióxido de cloro en el preblanqueo.

En pastas totalmente blanqueadas la aplicación de mezclas de cloro y dióxido de cloro (D + C) en el preblanqueo es favorable para la limpieza a una blancura dada o para un determinado consumo de reactivo (36,37).

Si los incocidos se refinan, las pequeñas partículas que se forman pueden blanquearse mediante la secuencia D + CEDED, con un 70% de sustitución del cloro por dióxido de cloro mejor que con un 100% de sustitución y mejor aún con mezclas que con dióxido de cloro seguido por cloro secuencialmente (20).

6.3.2. Aplicación secuencial del dióxido de cloro y cloro (D + C). Variables

La aplicación secuencial del dióxido de cloro y cloro en la etapa de cloración consiste en la adición del dióxido de cloro a la pasta cruda en una cantidad (y) inferior a la cantidad equivalente de cloro (x) utilizado normalmente en la cloración. Después de un tiempo conveniente, se adiciona el cloro, en la cantidad (x-y), sin un paso intermedio de lavado, reaccionando el tiempo necesario, y parando la reacción mediante lavado. Ambos tratamientos se realizan a la misma temperatura. La consistencia es algo mayor durante el tratamiento de dióxido de cloro solo, siendo la consistencia final la utilizada en un proceso convencional de cloración. A este tratamiento le sigue una extracción alcalina y otras etapas de blanqueo. El equipo necesario para el tratamiento secuencial difiere ligeramente del necesario en la cloración convencional o utilizando mezclas de cloro y dióxido de cloro (17).

La aplicación secuencial fue investigada independientemente por varios autores (16 - 19) y los resultados obtenidos indican que en sustituciones sustanciales (30-75%) el efecto sinérgico observado en las mezclas es aún mayor, mientras que para bajas sustituciones los resultados son casi equivalentes (16, 18). Cuando hay un lavado entre las etapas de dióxido de cloro y cloro (DC) la deslignificación no es tan eficiente y la blancura de la pasta es inferior.

Hatton (16,18,19), estudió la influencia que tienen los porcentajes de sustitución del dióxido de cloro y cloro sobre las características de las pastas durante un tratamiento secuencial (D + C). Los resultados se comparan con los obtenidos con las mezclas (D + C), cloración convencional (C), tratamiento con dióxido de cloro (D) y cuando existe lavado entre el tratamiento de dióxido y cloro (DC).

TABLA 6.V

Efecto de la sustitución del cloro por dióxido de cloro sobre la viscosidad, índice de permanganato y blanqueamiento de una pasta, después de D→CE y D→CEH. Tratamiento secuencial (16).

Cantidad oxidante % I. Roe		D → CE				D → CEH				
		Viscosidad	Índice Permanganato	Blancura	Blancura Final	Viscosidad	Índice Permanganato	Blancura Final	Blancura Final (*)	I. Post Color
ClO ₂	Cl ₂									
0	120	23,7	5,2	27,3	23,0	3,2	37,7	34,9	9,0	
10	110	26,9	5,2	27,0	26,2	3,1	36,5	34,0	8,9	
20	100	30,9	4,8	29,5	29,3	3,0	39,3	36,3	8,9	
30	90	27,9	4,4	32,3	28,8	2,8	42,9	39,3	8,8	
40	80	27,3	4,1	32,6	28,0	2,6	47,0	42,7	8,7	
50	70	27,7	3,8	35,6	27,0	2,0	50,7	45,7	8,3	
60	60	28,8	3,5	37,4	28,2	1,9	53,6	48,4	7,4	
70	50	29,3	3,5	37,8	27,5	2,2	52,3	47,8	6,9	
80	40	30,4	3,8	36,4	28,6	2,2	51,1	46,9	6,7	
100	20	30,0	4,1	36,0	29,3	2,4	50,4	46,6	6,8	
110	10	30,2	4,8	34,4	29,6	3,1	46,7	43,2	6,7	
120	0	29,2	6,3	31,1	29,0	4,3	41,7	39,2	6,3	

(*) Después envejecimiento 18 h.

Los resultados pueden observarse en las tablas 6.V, 6.VI y 6.VII.

TABLA 6.VI

Efecto de la sustitución del cloro por dióxido de cloro sobre la viscosidad, índice de permanganato y blancura de una pasta después de DCE y DCEH. -Lavado entre D y C- (16).

Cantidad oxidante % I. Roe		DCE			DCEH			
ClO ₂	Cl ₂	Índice			Índice		Blancura	
		Viscosidad	Permanganato	Blancura	Viscosidad	Permanganato	Final	(*)
0	120	23,7	5,2	27,3	23,0	3,2	37,7	34,9
10	110	20,9	6,4	25,84	21,3	3,5	35,30	32,92
30	90	22,9	5,5	27,79	22,7	3,3	37,80	35,28
50	70	23,7	4,4	31,68	23,6	2,5	45,44	41,73
60	60	25,7	4,2	33,36	24,9	2,3	45,77	44,3
70	50	28,1	3,9	35,16	28,7	2,2	48,62	45,1
100	20	30,9	4,4	33,92	29,9	2,4	45,52	42,5
120	0	29,2	6,3	31,1	29,0	4,3	41,7	39,2

(*) Después de envejecimiento 18 horas

Las pastas utilizadas son una mezcla de pastas kraft y las condiciones de blanqueo se indican en la tabla 6.VIII.

En un tratamiento secuencial al sustituir el cloro por dióxido de cloro la blancura y viscosidad aumentan y el índice de permanganato y reversión disminuyen, obteniéndose mejores resultados que en las mezclas, cloración convencional y dióxido de cloro. Además, un lavado entre el tratamiento de dióxido de cloro y cloro en una secuencia DCEH da lugar a una menor eficacia, debido a que hay una pérdida de oxidante en el lavado.

La deslignificación más efectiva se da según el orden siguiente de tratamiento: D → C > D+C > C > D.

El tratamiento secuencial, además de mejorar la calidad de las pastas permite un ahorro de álcali en la primera extracción alcalina (16) e incrementa la calidad de las aguas

TABLA 6.VII

Efecto de la sustitución del cloro por dióxido de cloro sobre la viscosidad, índice de permanganato y blancura de una pasta después de D + CE y D + CEH. Mezclas (16).

Cantidad oxidante & I. Roe				D + CE			D + CEH			
ClO ₂	Cl ₂	pH residual	Oxidante con- sumido % I. Roe	Viscosidad	Índice Permanganato	Blancura	Viscosidad	Índice Permanganato	Blancura Final	Blancura (**)
0	120	1,25	119	23,7	5,2	27,38	23,0	3,2	37,7	34,9
0*	120*	1,45	114	21,9	5,3	26,42	23,9	3,4	34,11	31,99
20	100	1,36	119	23,8	4,7	28,61	25,3	2,6	38,61	35,15
40	80	1,55	119	24,2	4,1	30,93	23,9	2,4	42,31	38,25
50	70	1,55	119	25,2	4,2	30,68	25,4	2,6	41,54	37,90
60	60	1,60	119	24,0	4,1	32,02	23,9	2,3	42,89	38,83
70	50	1,70	119	24,8	4,1	32,09	24,8	2,7	42,24	39,73
80	40	1,70	119	25,1	4,5	32,67	24,8	3,0	42,52	40,01
100	20	1,90	113	26,9	4,7	32,52	27,5	3,3	43,24	40,57
120	0	2,25	103	29,2	6,3	31,10	29,0	4,3	41,70	39,2
120 ⁺	0 ⁺	2,52	91	25,8	6,8	30,05	24,4	5,2	36,23	34,21

*Tiempo retención 40 minutos

⁺ Tiempo retención 20 minutos

(**) Después envejecimiento 18 horas.

(20). Así con este tratamiento puede obtenerse una blancura superior para una secuencia dada de blanqueo en múltiples etapas o una blancura igual que la obtenida en la cloración convencional, con un menor gasto de productos químicos o un número inferior de etapas (17). Todos estos beneficios se confirmaron posteriormente en otros laboratorios (25,26,29, 30,38-47) y en fábrica (48).

TABLA 6.VIII

Condiciones de blanqueo (16)

Etapa		Consistencia %	Temperatura °C	Tiempo min.
D → C	D	4	20	20
	C	3-4	20	40
DC	D	4	20	20
	C	3	20	40
D + C		4	20	60
E*		12	74	90
H**		12	34	180

* 3,3% NaOH sobre pasta.

** 0,8% hipoclorito (como cloro activo); 0,33% de NaOH

Si el cloro se aplica antes que el dióxido de cloro, una sustitución sustancial ($\geq 10\%$) es contraproducente, dando menor blancura y mayor índice Kappa que utilizando cloro solo, como se indica en la figura 6.10 (20).

En consecuencia, es muy importante que el cloro no tenga oportunidad de reaccionar con la pasta antes de la adición del dióxido de cloro. Estas conclusiones ya de habían indicado por otros autores (16,17).

Según du Manoir (49), pequeñas cantidades de dióxido de cloro (0,1-5% de cloro activo sobre pasta seca) dan excelente protección de la viscosidad a alta temperatura de cloración si el dióxido de cloro se adiciona 5-10 segundos después del cloro. A altas sustituciones ($\geq 10\%$), el dióxido de cloro debe adicionarse simultáneamente o premezclado con el cloro y la adición secuencial D + C no da la protección adecuada de la viscosidad excepto a temperaturas moderadas y altos niveles de sustitución (33, 49). Sin embargo, el periodo de demora entre la adición del dióxido de cloro y cloro debe ser lo bastante corto para asegurar que el dióxido de

cloro no haya sido totalmente consumido antes que la adición de cloro.

Posteriormente a du Manoir (49), Vidal, García y Colom (51) observaron que para bajas sustituciones y altas temperaturas un tratamiento secuencial C→D, en el que se adiciona primero el cloro y después de un minuto el dióxido de cloro, da mejor protección de la viscosidad que un tratamiento D→C y que la cloración convencional C. Estos resultados pueden observarse en las tablas 6.IX a 6.XI

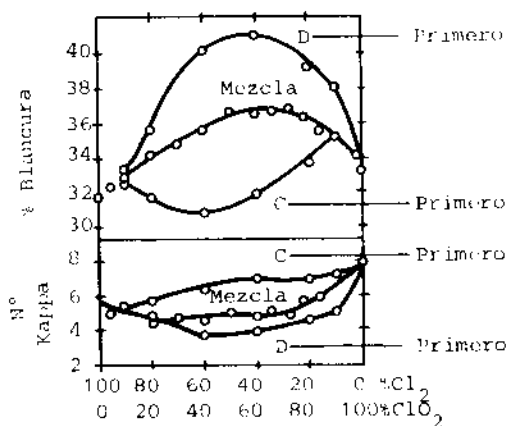


FIGURA 6.10.- Efecto del tratamiento secuencial con dióxido de cloro y cloro sobre la blancura e índice Kappa después de E₁ (20).

(10)

La influencia de las variables de la etapa de cloración en el tratamiento secuencial han sido estudiadas por varios autores (18,19,21,29,33,44-48) y se indican a continuación:

El efecto de la temperatura de reacción y cantidad de oxidante en la primera etapa de blanqueo de una pasta kraft según un tratamiento secuencial sobre la viscosidad e índice Kappa se indica en la figura 6.11. Cantidad residual de cloro activo constante de 0,1 g/l, pasta cruda de índice de permanganato 16 (índice Roe 3,7), viscosidad 26. Dióxido de cloro 2,63% como cloro activo, sobre pasta seca.

Al aumentar la temperatura y la cantidad de oxidante la viscosidad e índice Kappa disminuyen. La viscosidad a 50°C es equivalente a la de la cloración normal. Así altas temperaturas de cloración permiten un lavado completo a contracorriente lo que es una necesidad desde el punto de vista de contaminación (48).

TABLA 6.IX

Viscosidad, cm^3/g , después de (C+D)E. (51)

D%	T °C		27	40	50	60
	t min					
5	15		941	1002	1062	1055
	30		917	1038	1060	1076
	45		917	1020	1112	1047
	60		977	1003	1036	1042
10	15		988	1021	1044	-
	30		971	1038	1045	1054
	45		984	1039	1042	1087
	60		968	1015	1049	1103

TABLA 6.X

Viscosidad, cm^3/g , después de (D+C)E. (51)

D%	T °C		27	40	50	60
	t min					
5	15		922	951	971	974
	30		900	857	1009	912
	45		889	880	956	900
	60		888	899	925	897
10	15		902	893	998	919
	30		890	887	951	893
	45		885	881	927	918
	60		886	928	998	-

TABLA 6.XI

Cloración convencional C (51)

Tiempo min	Temperatura = 27 °C (ambiente)		
	MicroKappa	Viscosidad, cm^3/g	Blancura, °El
15	2,28	988	47,5
30	2,05	972	51,1
45	1,87	956	51,4
60	1,79	942	52,0

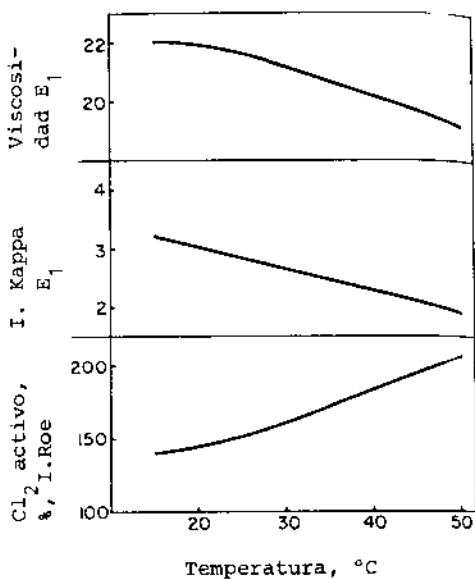


FIGURA 6.11.- Efecto del incremento de temperatura y cantidad de oxidante en D + C sobre la viscosidad e I. Kappa (48).

En las figuras 6.12 y 6.13 puede observarse la influencia de la temperatura a diferentes porcentajes de sustitución cuando se utiliza un exceso de cloro, sobre la blancura y viscosidad respectivamente (44-47).

Las variables porcentaje de sustitución del cloro por dióxido de cloro y temperatura muestran una influencia importante sobre la blancura, incrementándose en general, al aumentar las variables. Para altas sustituciones (60-70%) la blancura disminuye conforme aumenta dicha variable. A altas temperaturas se observa una disminución de la blancura.

La viscosidad muestra una gran dependencia de las variables porcentaje de dióxido de cloro y temperatura. Al aumentar el porcentaje de sustitución la viscosidad aumenta. Porcentajes superiores al 30% no suponen un incremento de la viscosidad, si bien a bajas temperaturas, se observa una relación funcional inversa variable viscosidad.

Al aumentar la temperatura la viscosidad disminuye, excepto a temperaturas bajas y porcentajes de sustitución altos.

El efecto de la tasa de sustitución del cloro por dióxido de cloro y temperaturas utilizadas en un tratamiento secuencial (D→C) sobre las características de las pastas, medidas después de un tratamiento PD→CE, se indica en la figura 6.14 (29).

Los índices Kappa mínimos se obtienen a tasas de sustitución del 40% cualquiera que sea la temperatura utilizada, y a 60% y temperaturas inferiores a 45°C. A tasas del 80% y bajas temperaturas resultan los valores más elevados (figura 6.14 a).

La caída de viscosidad es más acentuada en la cloración convencional y a tasas de sustitución del 20% y a altas temperaturas. La despolimerización es mínima, en general, cuando se utilizan altos niveles de sustitución, en cuyo caso el efecto negativo por aumento de temperatura es poco significativo. A tasas de sustitución inferiores a 40% las mayores viscosidades se consiguen con las temperaturas más bajas (figura 6.14 b).

Los grados de blancura conseguidos son mínimos, en general, a bajos niveles de sustitución, produciéndose, además, en estas condiciones, una disminución de la respuesta con el aumento de temperatura. La utilización de temperaturas del orden de 60°C, a cantidad constante de ClO_2 , proporciona blancuras más bajas, salvo para tasas de sustitución del 80%. Las mayores blancuras se obtienen a sustituciones de 60% y temperaturas no superiores a 45°C (figura 6.14 c).

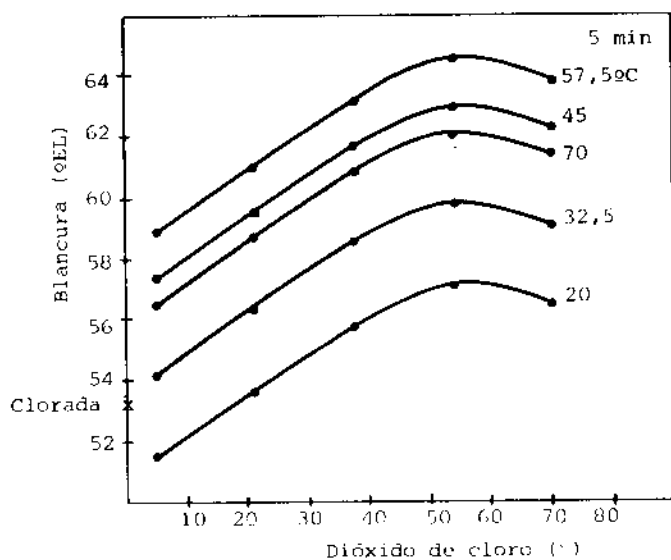


FIGURA 6.12.- Influencia de la temperatura y porcentaje de sustitución del Cl_2 por ClO_2 sobre la blancura después de $\text{D} \rightarrow \text{CE}$. Tiempo de demora entre los dos reactivos 5 minutos y exceso de cloro activo (44).

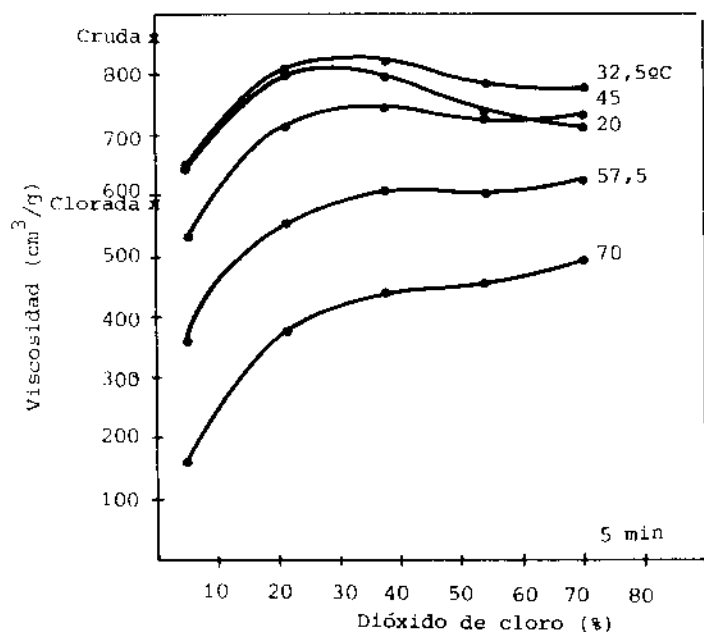
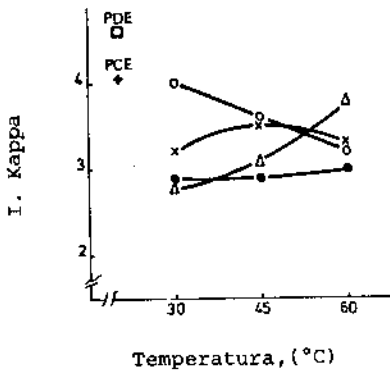
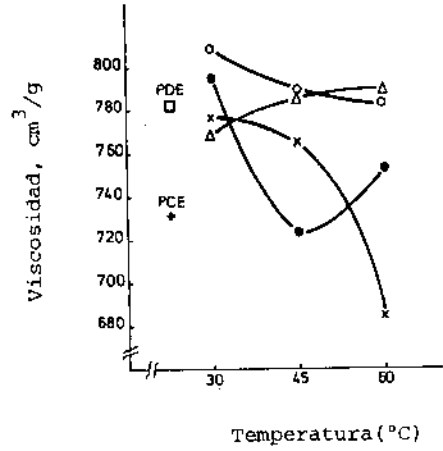


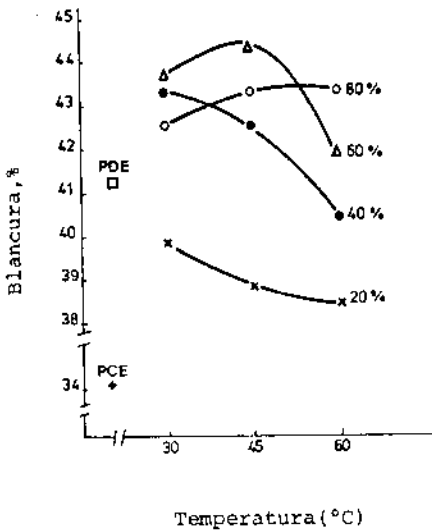
FIGURA 6.13.- Influencia de la temperatura y porcentaje de sustitución del Cl_2 por ClO_2 sobre la viscosidad después de $\text{D} \rightarrow \text{CE}$. Tiempo de demora en los dos reactivos 5 minutos y exceso de cloro activo (44).



a) Índice Kappa



b) Viscosidad



c) Blancura

Porcentaje de sustitución de cloro por dióxido:

- x 20 %
- o 40 %
- △ 60 %
- o 80 %

- + Cloración simple (C)
- 100% ClO₂ (D)

FIGURA 6.14.- Influencia de las condiciones en etapas D + C sobre las características de las pastas. a) Índice Kappa. b) Viscosidad. c) Blancura (29).

El efecto del pH inicial en un tratamiento secuencial sobre la viscosidad a diferentes temperaturas puede observarse en la figura 6.15 (48).

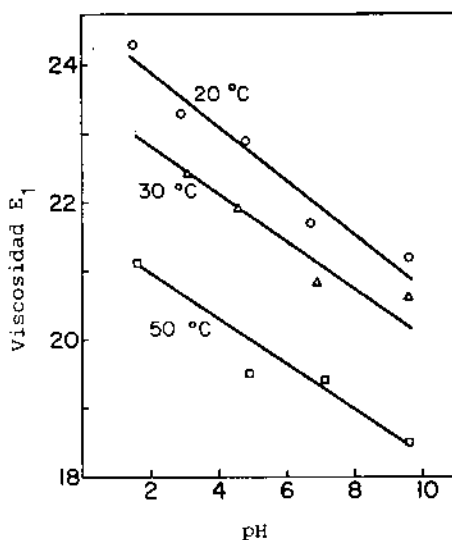


FIGURA 6.15.- Efecto del pH en D + C sobre la viscosidad después de E₁. Pasta cruda: índice permanganato 16 (48).

Cuanto menor sea el pH mayor es la viscosidad a cualquier temperatura (intervalo 20-50°C). A un pH determinado, al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad. A 50°C y pH bajos se obtienen viscosidades similares a las obtenidas en las condiciones de pH y temperatura más usuales en fábrica (48).

A pH altos algo de dióxido de cloro se convierte en clorato durante la reacción inicial. Así el dióxido de cloro activo para el blanqueo varía según el pH, especialmente entre los valores de 8-10.

La influencia del tiempo de demora entre la adición del dióxido de cloro y cloro sobre las características de las pastas ha sido estudiado por varios autores (44-48).

En la figura 6.16 puede observarse la influencia del tiempo de retención del dióxido de cloro sobre la viscosidad e índice Kappa en la etapa de preblanqueo de una pasta kraft con un tratamiento secuencial y su comparación con la cloración convencional y en mezclas (48). Pasta cruda de índice de permanganato 20; la relación dióxido de cloro a cloro es de 33:67 y la cantidad de cloro activo es de 1,2 x I. Roe.

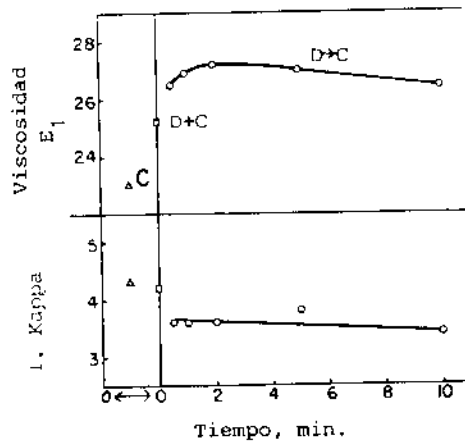


FIGURA 6.16.- Influencia del tiempo de reacción del ClO_2 sobre la viscosidad e índice Kappa.

El tiempo de retención puede ser de hasta 30 segundos, Hatton (18) indica que con tiempo de 5 minutos se obtienen mejores resultados que a 10 y 15 minutos para bajas sustituciones del cloro por dióxido de cloro.

Debido al cierre de los circuitos de la planta de blanqueo se incrementa la cantidad de materia orgánica disuelta dando lugar a un incremento en el consumo de reactivos. Un tratamiento secuencial es más efectivo que las mezclas, dando lugar a una disminución significativa de la demanda de reactivos. Los beneficios de este procedimiento son mayores cuanto mayor sea la recirculación de las lejías, es decir con el incremento de la materia orgánica disuelta, como puede observarse en la figura 6.17 (52). Pasta de índice Kappa 30,9, tratamiento D+C y D + C, 6,9% de cloro activo sobre pasta, 70% de sustitución del cloro por dióxido de cloro y 2,7% de hidróxido sódico en la primera extracción alcalina (52).

Al aumentar la sustitución entre 10-70% se incrementa la eficiencia de la deslignificación. Se observa también que pequeñas cantidades de cloro en la solución de dióxido de cloro -"blanqueo serial"- mejora la deslignificación.

Ya se ha indicado anteriormente que cuando el dióxido de cloro se utiliza en el blanqueo de pasta, parte de él se convierte en clorato, disminuyendo el poder oxidante de la solución (10). Cuando se utilizan mezclas D + C se forma mucho más clorato que cuando se utiliza un tratamiento secuencial D → C como puede observarse en la figura 6.18 (52).

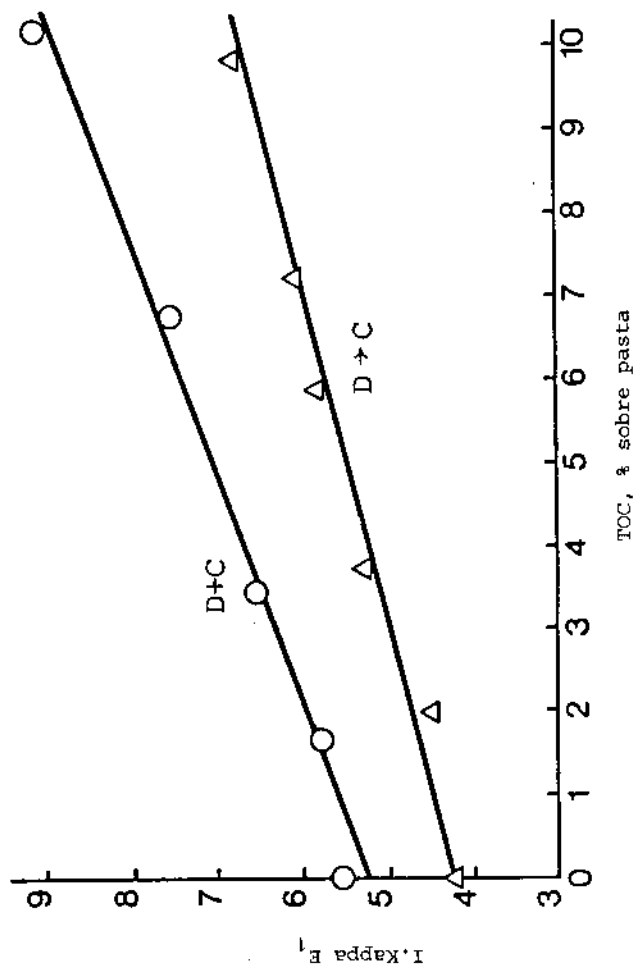


FIGURA 6.17.- Influencia del % de TOC sobre el índice Kappa después de D+CE y D+CE (52).

Con mezclas D + C, casi el 2% del equivalente de cloro sobre pasta se convierte en clorato y con tratamiento secuencial D + C menos del uno por ciento. Esto representa alrededor del 40 y 20% respectivamente del dióxido de cloro adicionado, y justifica los mejores beneficios de D + C comparado con D + C.

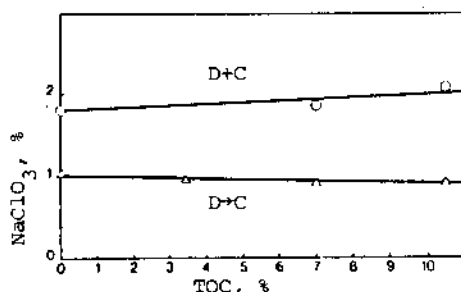


FIGURA 6.18.- Formación de clorato como cloro activo en D + C y D + C (52).

Cuando se incrementa la concentración de materia orgánica, se incrementa la formación de clorato en D + C y disminuye en D + C. Esto explica la mayor efectividad del segundo tratamiento a altas concentraciones de carbono orgánico total (TOC) (52).

6.3.3. Aplicación serial del dióxido de cloro y cloro (D_C-C)

En el blanqueo serial, una mezcla de dióxido de cloro y cloro se aplica a la pasta antes de la adición del cloro. Este método es una variante del blanqueo secuencial y se distingue de él, en la presencia de una pequeña pero significativa cantidad de cloro en la solución de dióxido de cloro (53).

Reeve y Rapson (53) hicieron estudios del blanqueo serial sobre varias pastas kraft de resinosas en las que un 70% del poder oxidante es una solución de dióxido de cloro que contiene 7,5% de cloro.

Esta solución se adiciona a la pasta 30 segundos antes del cloro. Los resultados se comparan con mezclas de cloro y dióxido de cloro a un 10% de sustitución, figura 6.19.

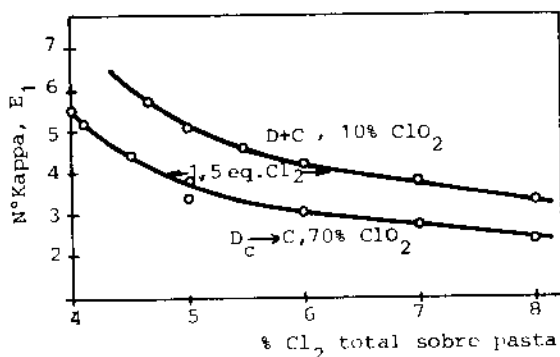


FIGURA 6.19.- Mejora en la eficiencia del blanqueo utilizando un blanqueo serial. D_c → C (53).

Un blanqueo serial mejora la eficiencia de la deslignificación en comparación con las mezclas.

Soluciones de dióxido de cloro que contienen cantidades moderadas de cloro (7,5%) debido al proceso mismo de obtención del dióxido de cloro, son tan efectivas en cuanto a blancura y viscosidad como cuando se utilizan soluciones de dióxido de cloro puro. El cloro no tiene un efecto significativo sobre la eficiencia del blanqueo en un amplio margen de pH, cantidad de dióxido de cloro aplicado y tipos de pastas. Estas conclusiones, se estudiaron en laboratorio (53) y en fábrica empleando también nuevas tecnologías de blanqueo (54).

6.3.4. Resumen de los principales beneficios

Los principales beneficios que se obtienen durante la cloración mediante una sustitución sustancial del cloro por dióxido de cloro son (20,55):

- Disminución del consumo de oxidante o hidróxido sódico
- Mayor rendimiento
- Mejora de las propiedades de la pasta tales como mayor resistencia, disminución en el contenido de suciedad y astillas, blancura más estable y disminución en el contenido de resina.

- Mejora de las propiedades del efluente tales como disminución del color, acidez, sólidos disueltos, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (TOC), toxicidad y mutagenicidad.

6.4. SUSTITUCION TOTAL DEL CLORO POR DIOXIDO DE CLORO

La sustitución total del cloro por dióxido de cloro se utilizó en primer lugar en el blanqueo de pastas al sulfito para disolver, con el fin de disminuir el contenido en extractivos de la pasta después de la siguiente extracción alcalina (56). Además de incrementarse la eliminación de extractivos, se mejora la reversión de blancura por calor, y la resistencia al envejecimiento debido a que se disminuye el contenido en cloro de los extractivos que permanecen en la pasta. Estas mejoras obtenidas se indican en la tabla 6.XII (11).

En las pastas al sulfito y semiquímicas al sulfito neutro, con una sustitución total del cloro por la cantidad equivalente de dióxido de cloro en condiciones de baja temperatura y consistencia, se alcanzan blancuras de 90° después de una secuencia DED, además de mejorar la resistencia al envejecimiento y mantener la resistencia de la pasta. En el caso de pastas kraft no puede obtenerse una blancura muy elevada incluso después de la secuencia DEDED (9).

TABLA 6.XII

Comparación de diferentes pastas al sulfito blanqueadas por CEDH y DEDH (11).

A	B	E	F	G	H	I	J
P	C	93	91	85	0,45	18	120
P	D	93	91	86	0,20	5	150
D	C	96	93	89	0,25	18	20
D	D	96	93	91	0,10	5	22

A: tipo de pasta. I. Kappa 20 y 10 en pastas para papel (P) y disolver (D) respectivamente

B: reactivo inicial. Porcentaje de cloro activo 6% (P) y 4,6% D

C: blancura inicial, % SCAN

F: blancura después de envejecimiento en húmedo a 80°C

G: blancura después de envejecimiento en seco a 120°C

H: extractivos sobre pasta, %

I: contenido en cloro de los extractivos, %

J: viscosidad, cp

Como se ha indicado en apartados anteriores una sustitución total del cloro por dióxido de cloro no da lugar a beneficios con respecto a la cloración convencional o a una sustitución parcial (10,31,16,17,20).

En lo que se refiere a la limpieza de una pasta, una sustitución total da lugar a una mayor eficiencia en la eliminación de partículas que cuando se utiliza cloro y mezclas de cloro y dióxido de cloro, como puede observarse en las figuras 6.20 y 6.21 (36).

6.5. ECUACIONES CINÉTICAS Y ESTEQUIOMÉTRICAS EN EL PREBLANQUEO CON CLORO Y DIOXIDO DE CLORO

6.5.1. Ecuaciones para el preblanqueo con mezclas de cloro y dióxido de cloro (D + C).

En este apartado se presenta un modelo que simula el preblanqueo con mezclas de cloro y dióxido de cloro que contiene una gran cantidad de dióxido de cloro (>50%) calculado como cloro activo. El modelo está basado en las ecuaciones para la cinética y estequiometría previamente establecidas y tiene varias aplicaciones posibles (57,60).

6.5.1.1. Ecuación cinética (57)

$$-\frac{dK}{dt} = k_3 [\text{ClO}_2]^m [\text{Cl}_2]_{\text{tot}}^n K^5 \quad 1$$

donde:

$$k_3 = A_3 e^{-E/RT}$$

K = índice Kappa de la pasta analizada después de la etapa E₁

t = tiempo de blanqueo

A₃ = factor de frecuencia. El valor numérico depende del índice Kappa de la pasta cruda (ecuación 2) y de las condiciones de la etapa E₁. A una concentración de ión cloruro convencional (1 - 2 g/l). Su valor numérico no depende del pH.

E = energía de activación (~ 56 kJ/mol)

R = constante de los gases

T = temperatura

[ClO₂]^m : a) [ClO₂]^{0,5} para la pasta cruda sin tratamiento previo con oxígeno

b) una constante para la pasta blanqueada previamente con oxígeno

Con mezclas D + C, casi el 2% del equivalente de cloro sobre pasta se convierte en clorato y con tratamiento secuencial D → C menos del uno por ciento. Esto representa alrededor del 40 y 20% respectivamente del dióxido de cloro adicionado, y justifica los mejores beneficios de D + C comparado con D + C.

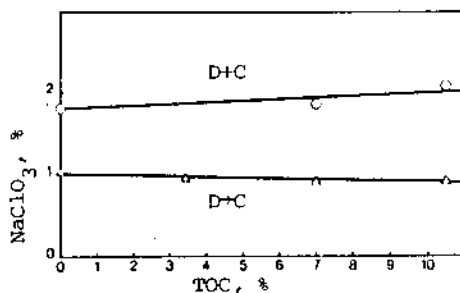


FIGURA 6.18.- Formación de clorato como cloro activo en D + C y D + C (52).

Quando se incrementa la concentración de materia orgánica, se incrementa la formación de clorato en D + C y disminuye en D → C. Esto explica la mayor efectividad del segundo tratamiento a altas concentraciones de carbono orgánico total (TOC) (52).

6.3.3. Aplicación serial del dióxido de cloro y cloro (D_c-C)

En el blanqueo serial, una mezcla de dióxido de cloro y cloro se aplica a la pasta antes de la adición del cloro. Este método es una variante del blanqueo secuencial y se distingue de él, en la presencia de una pequeña pero significativa cantidad de cloro en la solución de dióxido de cloro (53).

Reeve y Rapson (53) hicieron estudios del blanqueo serial sobre varias pastas kraft de resinosas en las que un 70% del poder oxidante es una solución de dióxido de cloro que contiene 7,5% de cloro.

Esta solución se adiciona a la pasta 30 segundos antes del cloro. Los resultados se comparan con mezclas de cloro y dióxido de cloro a un 10% de sustitución, figura 6.19.

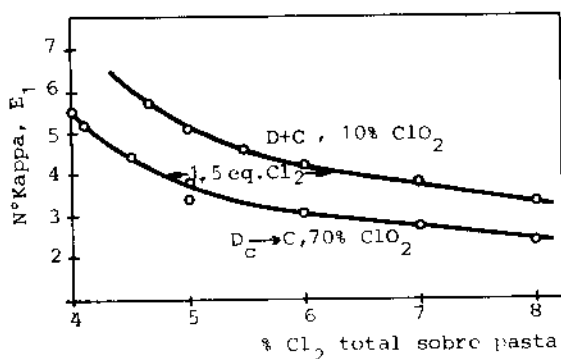


FIGURA 6.19.- Mejora en la eficiencia del blanqueo utilizando un blanqueo serial. D_C → C (53).

Un blanqueo serial mejora la eficiencia de la deslignificación en comparación con las mezclas.

Soluciones de dióxido de cloro que contienen cantidades moderadas de cloro (7,5%) debido al proceso mismo de obtención del dióxido de cloro, son tan efectivas en cuanto a blancura y viscosidad como cuando se utilizan soluciones de dióxido de cloro puro. El cloro no tiene un efecto significativo sobre la eficiencia del blanqueo en un amplio margen de pH, cantidad de dióxido de cloro aplicado y tipos de pastas. Estas conclusiones, se estudiaron en laboratorio (53) y en fábrica empleando también nuevas tecnologías de blanqueo (54).

6.3.4. Resumen de los principales beneficios

Los principales beneficios que se obtienen durante la cloración mediante una sustitución sustancial del cloro por dióxido de cloro son (20,55):

- Disminución del consumo de oxidante o hidróxido sódico
- Mayor rendimiento
- Mejora de las propiedades de la pasta tales como mayor resistencia, disminución en el contenido de suciedad y astillas, blancura más estable y disminución en el contenido de resina.

- Mejora de las propiedades del efluente tales como disminución del color, acidez, sólidos disueltos, demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (TOC), toxicidad y mutagenicidad.

6.4. SUSTITUCION TOTAL DEL CLORO POR DIOXIDO DE CLORO

La sustitución total del cloro por dióxido de cloro se utilizó en primer lugar en el blanqueo de pastas al sulfito para disolver, con el fin de disminuir el contenido en extractivos de la pasta después de la siguiente extracción alcalina (56). Además de incrementarse la eliminación de extractivos, se mejora la reversión de blancura por calor, y la resistencia al envejecimiento debido a que se disminuye el contenido en cloro de los extractivos que permanecen en la pasta. Estas mejoras obtenidas se indican en la tabla 6.XII (11).

En las pastas al sulfito y semiquímicas al sulfito neutro, con una sustitución total del cloro por la cantidad equivalente de dióxido de cloro en condiciones de baja temperatura y consistencia, se alcanzan blancuras de 90° después de una secuencia DED, además de mejorar la resistencia al envejecimiento y mantener la resistencia de la pasta. En el caso de pastas kraft no puede obtenerse una blancura muy elevada incluso después de la secuencia DEDED (9).

TABLA 6.XII

Comparación de diferentes pastas al sulfito blanqueadas por CEDH y DEDH (11).

A	B	E	F	G	H	I	J
P	C	93	91	85	0,45	18	120
P	D	93	91	86	0,20	5	150
D	C	96	93	89	0,25	18	20
D	D	96	93	91	0,10	5	22

A: tipo de pasta. I. Kappa 20 y 10 en pastas para papel (P) y disolver (D) respectivamente

B: reactivo inicial. Porcentaje de cloro activo 6% (P) y 4,6% D

C: blancura inicial, % SCAN

F: blancura después de envejecimiento en húmedo a 80°C

G: blancura después de envejecimiento en seco a 120°C

H: extractivos sobre pasta, %

I: contenido en cloro de los extractivos, %

J: viscosidad, cp

Como se ha indicado en apartados anteriores una sustitución total del cloro por dióxido de cloro no da lugar a beneficios con respecto a la cloración convencional o a una sustitución parcial (10,31,16,17,20).

En lo que se refiere a la limpieza de una pasta, una sustitución total da lugar a una mayor eficiencia en la eliminación de partículas que cuando se utiliza cloro y mezclas de cloro y dióxido de cloro, como puede observarse en las figuras 6.20 y 6.21 (36).

6.5. ECUACIONES CINÉTICAS Y ESTEQUIOMÉTRICAS EN EL PREBLANQUEO CON CLORO Y DIOXIDO DE CLORO

6.5.1. Ecuaciones para el preblanqueo con mezclas de cloro y dióxido de cloro (D + C).

En este apartado se presenta un modelo que simula el preblanqueo con mezclas de cloro y dióxido de cloro que contiene una gran cantidad de dióxido de cloro (>50%) calculado como cloro activo. El modelo está basado en las ecuaciones para la cinética y estequiometría previamente establecidas y tiene varias aplicaciones posibles (57,60).

6.5.1.1. Ecuación cinética (57)

$$-\frac{dK}{dt} = k_3 [\text{ClO}_2]^m [\text{Cl}_2]_{\text{tot}}^n K^5 \quad 1$$

donde:

$$k_3 = A_3 e^{-E/RT}$$

K = índice Kappa de la pasta analizada después de la etapa E₁

t = tiempo de blanqueo

A₃ = factor de frecuencia. El valor numérico depende del índice Kappa de la pasta cruda (ecuación 2) y de las condiciones de la etapa E₁. A una concentración de ión cloruro convencional (1 -2 g/l). Su valor numérico no depende del pH.

E = energía de activación (~ 56 kJ/mol)

R = constante de los gases

T = temperatura

[ClO₂]^m : a) [ClO₂]^{0,5} para la pasta cruda sin tratamiento previo con oxígeno

b) una constante para la pasta blanqueada previamente con oxígeno

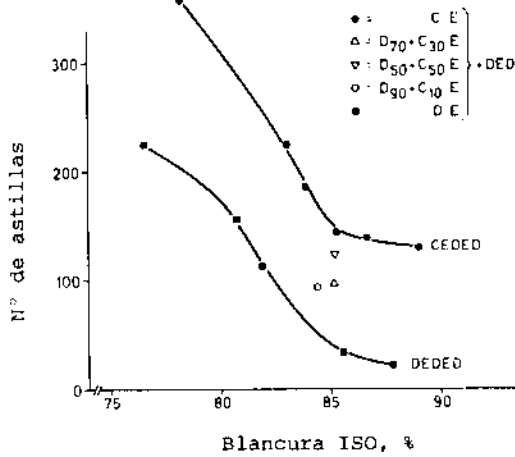


FIGURA 6.20.- Relación astillas-blancura en el blanqueo de pastas kraft de resinosas, 97% pasta, 3% astillas (36).

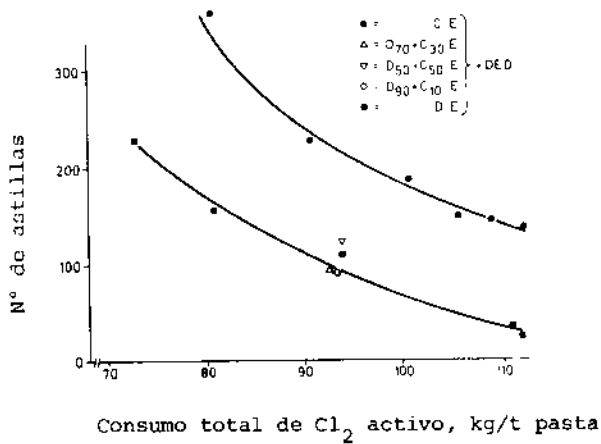


FIGURA 6.21.- Relación astillas-consumo de reactivos en el blanqueo de pastas kraft de resinosas, 97% pasta y 3% astillas (36).

$$[\text{Cl}_2]_{\text{tot}}^n : \text{a) } [\text{Cl}_2]_{\text{tot}}^{0,5} \text{ para } 0 < [\text{Cl}_2]_{\text{tot}} < 1,0 \text{ mmol/l}$$

$$\text{b) una constante, para } [\text{Cl}_2]_{\text{tot}} > 1,0 \text{ mmol/l}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{tot}} = [\text{Cl}_2] + [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$$

La constante A_3 en la ecuación 1 depende del índice Kappa de la pasta cruda (k_0) según la ecuación 2.

$$A_3 = a_3 + b_3 K_0^{-4} \quad 2$$

donde:

a_3 y b_3 son constantes para una pasta dada.

6.5.1.2. Ecuación para la estequiometría (57)

$$-\frac{d(\Delta \text{ClO}_2 + \Delta \text{Cl}_2)}{dK} = k_4 [\text{H}^+]^{-(0,05 - 0,08)K-q} \quad 3$$

donde:

$(\Delta \text{ClO}_2 + \Delta \text{Cl}_2)$ = consumo de agente de blanqueo para blanquear la pasta de un índice Kappa K_0 a un índice K

k_4 = una constante. Su valor numérico depende del índice Kappa de la pasta cruda (K_0) (ecuación 4), la concentración de ión cloruro y las condiciones de la etapa E_1 .

q = a) 1,0 para la pasta no blanqueada previamente con oxígeno.

b) 1,5 para la pasta blanqueada previamente con oxígeno.

$$k_4 = a_4 + b_4 \cdot k_0^2 \quad 4$$

donde:

a_4 y b_4 son constantes.

En una etapa de preblanqueo con mezclas de cloro y dióxido de cloro la velocidad de consumo del dióxido de cloro depende de la velocidad de consumo del cloro y viceversa. Esta interacción ha sido estudiada (58) y sigue la ecuación (5) cuando las concentraciones del agente de blanqueo son constantes a través de la etapa de blanqueo.

$$\frac{\Delta \text{Cl}_2}{\Delta \text{ClO}_2} = a_5 \sqrt{\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{ClO}_2]}} \quad 5$$

donde:

ΔCl_2 = consumo total de cloro durante un tiempo de blanqueo t (m mol/g de pasta)

ΔClO_2 = consumo de dióxido de cloro durante un tiempo de blanqueo t (m mol/g de pasta)

a_5 = una constante. Su valor numérico depende del pH, la temperatura y la concentración de ión cloruro.

$[Cl_2]$, $[ClO_2]$ = concentración de cloro y dióxido de cloro en la lejía de blanqueo

6.5.2. Cinética y estequiometría en el preblanqueo con cloro y dióxido de cloro según un tratamiento secuencial.

En el preblanqueo de pastas kraft de resinosas, un tratamiento secuencial D + C tiene una estequiometría mejor (un menor consumo de agente de blanqueo para alcanzar una reducción determinada en el índice Kappa) que un tratamiento con mezclas D + C o uno secuencial C + D.

Un preblanqueo secuencial D + C puede dividirse en tres diferentes fases. En la primera fase (fase 1) solamente se consume dióxido de cloro y la velocidad de deslignificación es lenta comparada con el tratamiento D + C, disminuyendo con un incremento del tiempo. Cuando se adiciona el cloro (fase 2) las velocidades de deslignificación y consumo de cloro se incrementan considerable y repentinamente. Como resultado de la gran velocidad del consumo de cloro solamente el cloro es consumido, incluso si el dióxido de cloro está presente, hasta que la velocidad de deslignificación disminuye. En la fase 3, dióxido de cloro y cloro se consumen. La fase 3 de un tratamiento secuencial D + C es en varios aspectos similar a la fase 3 en los tratamientos D + C y C + D.

La segunda fase en D + C tiene una gran influencia en la cinética y estequiometría de la etapa. La estequiometría favorable de este tratamiento es debido principalmente a esta fase intermedia. Para C + D la influencia de la correspondiente fase 2 es mucho más pequeña (61).

6.5.3. Cinética y estequiometría cuando se utiliza únicamente dióxido de cloro en la etapa de preblanqueo.

6.5.3.1. Ecuación cinética (57)

$$-\frac{dk}{dt} = k_1 [ClO_2]^{0,5} [Cl^-]^{0,3} [H^+]^{-0,2} \quad K^5 \quad 6$$

donde:

K = índice Kappa de la pasta determinado después de E_1

t = tiempo de blanqueo

$$k_1 = A e^{-E/RT}$$

A_1 = factor de frecuencia. El valor numérico depende del índice Kappa de la pasta cruda (ver ecuación 7), de las condiciones en la etapa E_1 y si se ha realizado previamente un blanqueo con oxígeno.

E = energía de activación (~ 60 kJ/mol)

R = constante de los gases

T = temperatura

$$A_1 = a_1 + b_1 K_0^{-4} \quad 7$$

donde:

a_1 y b_1 son constantes para una pasta dada y K_0 es el índice Kappa de la pasta cruda.

6.5.3.2. Ecuación estequiométrica (57, 60)

La estequiometría para el preblanqueo con dióxido de cloro viene influenciada por el pH, la concentración de iones cloruro, el índice Kappa de la pasta cruda y las condiciones en la etapa de extracción alcalina E_1 . La correlación entre estas variables y la estequiometría viene resumida por la ecuación 8.

$$- \frac{d(\Delta\text{ClO}_2)}{dK} = k K^m \quad 8$$

donde:

ΔClO_2 = consumo de ClO_2 para alcanzar un índice Kappa después de E_1

K_0 = índice Kappa de la pasta cruda

K = índice Kappa de la pasta después de E_1

k = una constante (depende del pH, concentración de cloruros las condiciones en la etapa E_1)

m = una constante que depende de la pasta

Integrando la ecuación 8 se obtiene la ecuación 9 para la pasta cruda y la ecuación 10 para la pasta tratada previamente con oxígeno.

$$\Delta\text{ClO}_2 = k_2 [\text{H}^+]^{-0,04} \ln \left(\frac{K_0}{K} \right) \quad 9$$

$$\Delta\text{ClO}_2 = k_3 [\text{H}^+]^{-0,04} (K^{-0,5} - K_0^{-0,5}) \quad 10$$

La ecuación 9 para el preblanqueo con dióxido de cloro es similar a la ecuación para un blanqueo final con dióxido de cloro (D_1 y D_2) ecuación 11 (60)

$$\Delta\text{ClO}_2 = k_4 \ln \left(\frac{C_{k_0}}{C_k} \right) \quad 11$$

donde:

ΔClO_2 = consumo de dióxido de cloro necesario para blanquear la pasta de C_{k_0} a C_k

k_4 = una constante (depende únicamente de la pasta)

C_k = coeficiente de absorción de la luz a 457 nm, calculado según la ecuación de Kubelka-Munk

C_{k_0} = C_k de la pasta cruda

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rapson, W.H., *Tappi*, 39, (1956), 284
- (2) Rapson, W.H., Anderson, C.B., *Tappi*, 41,9, (1958), 486
- (3) Rapson, W.H., *Tappi*, 41, (1958), 181
- (4) Norrostrom, H., Akerlund, G., *Pulp Paper Mag. Can.*, 75, 6, (1974), T-219
- (5) Histed, J., *Pulp Paper Can.*, 81,2, (1980), 68
- (6) Tobar, R.U., *Tappi*, 47,11, (1964), 688
- (7) Hinrichs, D.D., *Tappi*, 45,10, (1962), 765
- (8) Singh, R.P., Andrews, D.H., *Pulp Paper Mag. Can.*, 66,12, (1965), T-629.
- (9) Rapson, W.H., *The Bleaching of Pulp*. Tappi Monograph n°27, Cap 8, (1963), 130
- (10) Rapson, W.H., Anderson, C.B., *Pulp Paper Mag. Can.*, 67,1, (1966), T-47.
- (11) Croon, I., Dillén, S., *Tappi*, 51,5, (1968) 97A
- (12) Singh, R.P., Andrews, D.H., *Pulp Paper Mag. Can.*, 66, 12, (1965), T-638
- (13) Alfthan, C-Z, Norrstrom, H., Akerlund, G., *Svensk Pappers-tidning*, 6, (1976), 180
- (14) Wawer, A., Schibner H.C., *Pulp Paper Mag. Can.*, 68,12 (1967), T-646
- (15) Edblad, B.A., Becker, E.S., Nicholson, R., Thomas, P.R., *Pulp Paper Mag. Can.*, 74,3, (1973), T-66.
- (16) Hatton, J.V., *Pulp Paper Mag. Can.*, 68,4 (1967) T-181
- (17) Jack, W.Q., Feller, L.D., *Pulp Paper Mag. Can.*, 68, 9, (1967), T-461
- (18) Hatton, J.V., *Pulp Paper Mag. Can.*, 68,9, (1967), T-411
- (19) Hatton, J.V., Eade, B., *Pulp Paper Mag. Can.*, 68, 9, (1967), T-420
- (20) Rapson, W.H., Anderson, C.B., Reeve, D., *Pulp Paper Can.*, 78,6, (1977), T-137
- (21) Rapson, W.H., Anderson, C.B., *Tappi*, 61,10, (1978), 97
- (22) Eriksson, K.E., Kolar, M-C, Kringstad, K., *Svensk Pappers-tidning*, 4, (1979), 95
- (23) Najar, M.A., Rapson, W.H., *Pulp Paper, Can.* 81,8, (1980) T-191
- (24) Vors, R.H., Wearing, J.T., Wong, A., *Tappi*, 64,3, (1981) 167
- (25) García Hortal, J.A., *Tesis doctoral*, Facultad Ciencias Químicas de Barcelona, España, Febrero (1982)

- (26) García Hortal, J.A., Colom Pastor, J.F., *II Congreso Latino-Americano de Celulosa y Papel*, Torremolinos, Málaga, España, 22 al 26 de junio (1981), 365
- (27) Vidal LLuciá, T., *Tesina*, Facultad de Ciencias Químicas de Barcelona, noviembre, (1977)
- (28) Vidal, T., Colom Pastor, J.F., *Atíp*, 32,4, (1978), 149
- (29) García Hortal, J.A., Torres López, A.L., Colom Pastor, J.F., Trabajo presentado en la *XXI Conferencia Internacional EUCEPA*, Torremolinos, España, (1984)
- (30) Hartler, N., Norrstrom, H., Ostling, P-O, *Svensk Papperstidning*, 72,9, (1969), 289
- (31) Hatton, J.V., Murray, F.E., Clark, T.P., *Pulp Paper Mag. Can.*, 67,4, (1966), T-241
- (32) Kramer, J., *Tappi*, 55,6, (1972), 964
- (33) Virkola, N-E, Kiiskila, E., *Tappi*, 62,12, (1979), 35
- (34) Marengo, J.V., Foelkel, C.E.B., Buttare, N.S., Sacon, V.M., Brito, M.S., Alves, J.S.F., Borsatto, M.F.B., *O Papel*, marzo, (1983), 33
- (35) Pacheco Orellana, M.M., Paz Peña, J., Melo Sanhueza, R., Solís Olave, A., *III Congreso Latino-Americano de Celulosa y Papel*, Sao Paulo, Brasil, 21 a 26 de noviembre (1983), 539
- (36) Axegård, P., *Svensk Papperstidning*, 10, (1980), 284
- (37) Axegård, P., *Svensk Papperstidning*, 14, (1980), 398
- (38) Histed, J.A., Kaufmann, G.C., *Pulp Paper Mag. Can.*, 71, 20 (1970), 57
- (39) Fergus, B.J., *Tappi*, 56,1, (1973) 114,118
- (40) Crosby, G.D., *Tappi*, 59,1, (1976), 137
- (41) Zilli, N., Vaschetto, J., *Atípc*, 19,2, (1980), 3
- (42) Colodette, J.L., Gomide, J.L., Chaves de Oliveira, R., Rocha Vital, B., *O Papel*, marzo, (1982), 30
- (43) Regalado Rodriguez, M.A., *II Congreso Latino-Americano de Celulosa y Papel*, Torremolinos, Málaga, España, 22 a 26 de junio, (1981), 285.
- (44) Vidal LLuciá, T., *Tesis doctoral*, Facultad Ciencias Químicas de Barcelona, España, septiembre, (1982).
- (45) Vidal LLuciá, T., Colom Pastor, J.F., *II Congreso Latino-Americano de Celulosa y Papel*, Torremolinos, Málaga, España, 22 a 26 de junio, (1981), 351
- (46) Colom Pastor, J.F., García Hortal, J.A., Vidal LLuciá, T., *III Congreso Latino-Americano de Celulosa y Papel*, Sao Paulo, Brasil, 21 a 26 de noviembre, (1983), 569.
- (47) Colom Pastor, J.F., García Hortal, J.A., Vidal LLuciá, T., *19º Congreso Técnico sobre Celulosa y Papel*, Tomo I, ATÍPCA, Buenos Aires, Argentina, 28 noviembre a 3 de diciembre (1983), 159.

- (48) Edblad, B.A., Becker, E.S., Nicholson, R., Thomas, P.R., *Pulp Paper Mag. Can.*, 74,3, (1973), 68
- (49) Du Manoir, J.R., *Tappi*, 62, 11, (1979), 7
- (50) Du Manoir, J.R., *Pulp Paper Can.*, 83,2, (1982), T-38
- (51) Vidal Lluciá, T., García Hortal, J.A., Colom Pastor, J.F., 19º Congreso Técnico sobre Celulosa y Papel, Tomo I, 28 de noviembre a 3 de diciembre, Buenos Aires, Argentina, (1983), 176.
- (52) Reeve, D.W., Anderson, C.B., Rapson, W.H., *Pulp Paper Canada*, 81,6, (1980), 126
- (53) Reeve, D.W., Rapson, W.H., *Tappi*, 64,9, (1981), 141
- (54) Reeve, D.W., Rapson, W.H., *Pulp Paper Canada*, 82,12, (1981) 123
- (55) Rapson, W.H., *Tappi*, 62,6, (1979), 14
- (56) Rapson, W.H., *Pulp Paper Mag. Can.*, 57,10, (1956), 147
- (57) Germgård, U, Lindberg, H., *Svensk Papperstidning*, (1982), R 172
- (58) Germgård, U, Teder, A., Tormund, D., *Tappi*, 65,5, (1982), 124
- (59) Germgård, U, *Paper ja Puu*, 2, (1982), 76
- (60) Germgård, U, *Svensk Papperstidning*, (1982)R43
- (61) Germgård, U, Teder, A., Tormund, D., *Paperi ja Puu*, 4, (1983), 264.

7 BLANQUEO CON PEROXIDOS ✓

7.1. INTRODUCCION

El peróxido es uno de los principales reactivos que contienen oxígeno cuya aplicación en el blanqueo de pastas y otros materiales fibrosos se halla en continuo incremento en los últimos años.

Es conocido que aplicado bajo condiciones relativamente moderadas, el peróxido actúa como un agente de blanqueo no deslignificante, mejorando la blancura de las pastas con una pérdida insignificante en el rendimiento. Por ello ha sido considerado, esencialmente, durante mucho tiempo, como el reactivo ideal para el tratamiento de las pastas mecánicas, termomecánicas, quimicomecánicas y semiquímicas (1-3).

Recientemente, su campo de aplicación se ha extendido considerablemente en el blanqueo de las pastas químicas. Numerosos trabajos han demostrado que bajo condiciones más severas, el peróxido puede comportarse como un agente deslignificante, pudiendo utilizarse en una secuencia de blanqueo multifase. Su inclusión en este campo ha significado un aumento en el grado de blancura final, una mayor estabilidad y una menor degradación de la pasta, al mismo tiempo que ha contribuido a solucionar en parte, los problemas ocasionados por la carestía de la energía -y, por consiguiente de ciertos productos químicos- y la necesidad de disminuir la carga contaminante de los vertidos procedentes de la planta de blanqueo.

Asimismo, el peróxido se utiliza para el destintado de papeles viejos, (4,5) y, en la actualidad, se están realizando estudios para su puesta a punto en la fabricación de pastas como agente de cocción (6).

Las ventajas del peróxido se apoyan en su facilidad de manipulación y aplicación, su versatilidad y la naturaleza → relativamente no tóxica e inocua de sus productos de reacción.

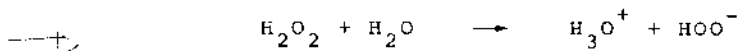
Puede ser fácilmente transportado y almacenado en soluciones acuosas de hasta un 70% de concentración. Es relativamente no volátil y da sólo agua y oxígeno en su descomposición. Sin embargo, el peróxido es susceptible de descomponerse y debe ser también aplicado en condiciones alcalinas para obtener resultados óptimos.

*con condiciones de aplicación y de tiempo
pastas: mecánicas, termomecánicas, quimicomecánicas y semiquímicas*

*en el tratamiento de las
pastas: que su uso*

7.2. ASPECTOS QUIMICOS DEL BLANQUEO DE PASTAS CON EL PEROXIDO

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



La constante de disociación es de alrededor de 2×10^{-12} a temperatura ambiente, pero crece con la temperatura hasta un valor de 2×10^{-11} a 80°C .

Su potencial redox, $-0,2 \text{ V}$ a pH 10-11, indica una acción oxidante suave (figura 7.1)

El efecto blanqueante del H_2O_2 ha sido atribuido, en general, a la acción oxidativa del anión perhidróxilo (7,8) que reacciona con los grupos carbonilo conjugados (p- y o-quinonas, coniferil aldehidos) para producir aldehidos y ácidos carboxílicos incoloros:

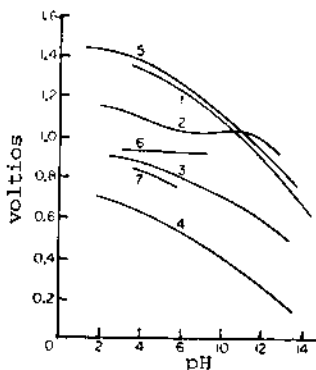
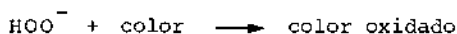


FIGURA 7.1.- Potenciales redox de agentes de blanqueo. (1) Hipoclorito de sodio (Solvay), (2) Dióxido de cloro (Solvay), (3) clorito sódico (Solvay), (4) Peróxido de sodio (Solvay), (5) hipoclorito sódico (Kisey-Koon), (6) Dióxido de cloro (Holst), (7) clorito sódico (Holst).

Aunque la disociación aumenta con la temperatura, la concentración de HOO^- depende sobre todo de la alcalinidad de la solución (figura 7.2), por lo que el blanqueo se realiza normalmente en condiciones alcalinas.

El peróxido de hidrógeno es susceptible de descomponerse en oxígeno y agua, dismutación que es catalizada por ciertos iones metálicos y enzimas y que tiende a aumentar con el incremento de la alcalinidad. El oxígeno liberado, que no tiene apenas acción blanqueante, puede resultar perjudicial para los componentes celulósicos de la pasta e, incluso, puede formar, o al menos estabilizar, grupos cromóforos en pastas altamente lignificadas.

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

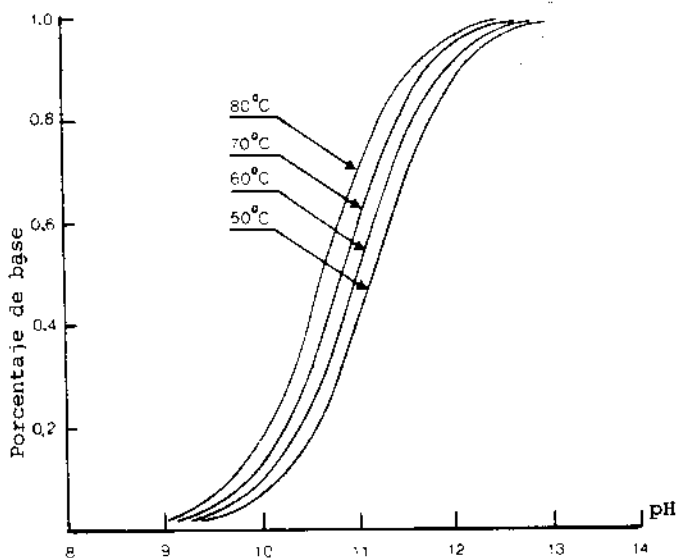


FIGURA 7.2.- Disociación del peróxido de hidrógeno con el pH.

Las soluciones de peróxido han de ser tamponadas y estabilizadas antes de ser aplicadas a la pasta. El agente tampón más utilizado es el silicato de sodio que, además, es también capaz de actuar como estabilizador. Normalmente se adiciona junto al silicato una pequeña cantidad de ión magnesio.

Algo de silicato parece ser que reacciona con el Mg^{2+} para formar una suspensión coloidal de silicato de magnesio, capaz de adsorber los iones de metales pesados causantes de la descomposición catalítica del peróxido.

Se ha explicado también el mecanismo de estabilización del silicato de sodio, admitiendo la formación de un complejo entre el peróxido de hidrógeno y el ácido silícico libre.

Se utilizan también como inhibidores compuestos orgánicos secuestrantes tales como el tetraacetato de etilendiamina (EDTA), el ácido N-hidroxi-etilén diamina triacético (HEDTA), el pentaacetato de dietilentriamina (DTPA), el triacetato de nitrilo (NTA), la trietanolamina y, más recientemente, compuestos orgánicos de la familia de los poliácridatos, organofosforados y sobre todo las polilactonas, que parecen ser las más capaces de competir con los silicatos (9-11).

El blanqueo con peróxido puede realizarse en un solo estadio o puede ser precedido de un pretratamiento ácido para eliminar los catalizadores causantes de la descomposición -caso del blanqueo de pastas de alto rendimiento-. Cuando se utiliza en el cuarto o quinto estadio de una secuencia de blanqueo de pastas químicas, las trazas metálicas han sido ya eliminadas en parte durante el proceso de cocción -procedimiento al sulfito- o etapas de cloración y dióxido de cloro precedentes.

En este caso, la adición de un agua dura $-Ca^{2+}, Mg^{2+}$ contribuye a mantener la estabilidad del peróxido en la lejía y resulta innecesaria la adición de silicato de sodio. Usualmente un 0,025% de $Mg SO_4 \cdot 7H_2O$ sobre peso seco de pasta sería suficiente.

Cuando por una excesiva descomposición del peróxido conviene adicionar silicato de sodio, un 0,1 a 1% de silicato a 41°Bé sería la cantidad adecuada (12).

7.2.1. Cinética del proceso de blanqueo

Las principales variables del proceso son la consistencia de la pasta, concentración de peróxido, alcalinidad, temperatura y tiempo de retención. Las dos primeras controlan la cantidad de peróxido en contacto con la pasta, mientras que las tres restantes son interdependientes.

Según las pastas y el tipo de tratamiento, el pH inicial de la solución varía, para un blanqueo óptimo, de 10 a 12, bajando al final del tratamiento hasta un valor de 8,5 a 10.

Se prefiere, en general, una fuerte alcalinidad para los blanqueos a baja consistencia y a baja temperatura y una alcalinidad más débil para los tratamientos a temperaturas y consistencias elevadas. Los pH iniciales, son menos elevados para las pastas mecánicas que para las pastas químicas.

El problema principal en el blanqueo de pastas es la determinación de las condiciones óptimas que permitan obtener un grado de blancura máximo para un mínimo consumo de H_2O_2 .

Monica Lundquist (13) investigando la cinética del blanqueo de pasta mecánica con peróxido de hidrógeno, estudia el efecto del tiempo de reacción, concentración de H_2O_2 , pH y temperatura sobre la tasa de eliminación de grupos cromofóricos. La evolución del proceso es seguido por medición del coeficiente de absorción de la luz, k .

Asimismo, determina en el experimento la influencia que puede tener sobre la velocidad de reacción la adición de silicato de sodio y de $Mg SO_4$.

Los resultados, que aparecen en las figuras 7.3 a 7.6 se pueden resumir así:

- La eliminación de grupos cromóforos fue muy rápida al principio decreciendo después de una forma monótona.
- La eliminación de grupos cromóforos se favorece incrementando el pH, concentración de H_2O_2 y temperatura.
- Incluso después de 92 horas de blanqueo se continuaban eliminando grupos cromofóricos. Esto contradice la creencia de que el H_2O_2 sólo puede eliminar una parte de los grupos cromofóricos en la pasta mecánica.
- El efecto de la temperatura se puede expresar como una energía de activación de 72 kJ/mol.
- El efecto de las diferentes variables sobre la velocidad de eliminación de grupos cromóforos se puede resumir en un modelo matemático total:

$$-dc_k/dt = k [H_2O_2]^{1,0} [OH^-]^{0,3} c_k^5$$

siendo:

c_k la concentración de cromóforos y k el valor en la ecuación de Kubelka-Munk medida a 457 nm.

- La influencia del Na_2SiO_3 sobre la velocidad de reacción es muy pequeña y, posiblemente, sea debida a un aumento de la fuerza iónica, ya que ésta, como indica la tabla 7.I, tiene un efecto positivo sobre la velocidad de reacción.
- Como indica la tabla 7.II, la adición de sulfato de magnesio no afecta a la velocidad de reacción.

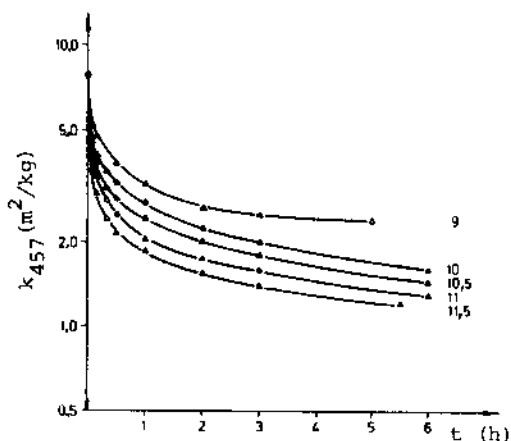


FIGURA 7.3.- Disminución del coeficiente de absorción de la luz durante el blanqueo. Efecto del pH ($T = 60^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 6 \text{ g/l}$).

En el blanqueo de pastas mecánicas, el peróxido puede consumirse según tres vías:

- reacción con grupos cromóforos
- reacciones no blanqueantes
- por descomposición

El consumo de peróxido es afectado por las condiciones de blanqueo tales como carga de sosa, temperatura, pH inicial y consistencia.

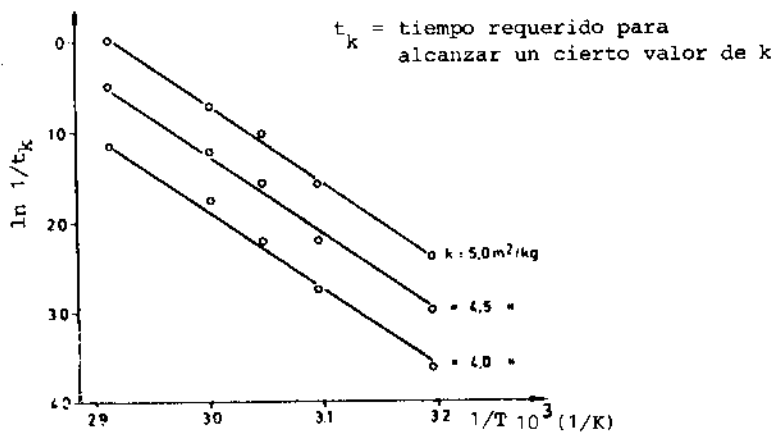


FIGURA 7.6.- Velocidad de reacción en función de la inversa de la temperatura absoluta. La pendiente es igual a E/R según la ecuación de Arrhenius.

TABLA 7.1

Efecto del incremento de la fuerza iónica sobre la velocidad de reacción

Tiempo Reacción(min)	k (m^2/kg)	Fuerza iónica total (mol/l)	Na_2SiO_3 ($mól/l$)	$NaCl$ (mol/l)
7	3,75	0,1	0,1	-
7	3,40	0,3	0,1	0,2
7	3,30	2,1	0,1	2,0
30	2,65	0,1	0,1	-
30	2,40	0,3	0,1	0,2
30	2,15	2,1	0,1	2,0
7	3,55	0,1	-	0,1
30	2,40	0,1	-	0,1

TABLA 7.II

Efecto de la presencia Na_2SiO_3 y MgSO_4 sobre la velocidad de reacción

Tiempo de reacción	Valor de k (m^2/kg)	Na_2SiO_3	MgSO_4	DTPA
7	3,75	x		x
7	3,75	x		x
7	3,90			x
7	4,25		x	x
30	2,55	x	x	x
30	2,55	x		x
30	2,60			x
30	2,70		x	x

Nota: El signo x indica adición de producto

Una dosis de peróxido baja, un pH inicial no demasiado elevado y altas consistencias son condiciones estequiométricamente favorables para el blanqueo de pastas mecánicas, es decir, proporcionan un elevado incremento de la blancura para un consumo dado, mínimo, de peróxido. La temperatura no tiene, sin embargo un efecto significativo; la relación consumo de peróxido-disminución en el coeficiente de absorción de la luz ($-\Delta k$) es independiente de la temperatura utilizada (14).

El efecto del pH inicial sobre la estequiometría es diferente según la dosis utilizada de peróxido. A bajos niveles de éste (1%) el efecto del pH, en el rango 10,7-11,5 no es significativo. A dosis más altas (2 y 4%), un pH inicial superior a 11,1 es desfavorable, puesto que el consumo de H_2O_2 para una reducción dada del coeficiente K es superior. A dosis de 6% un pH inicial superior a 10,7 no es conveniente.

La figura 7.7 muestra la blancura máxima obtenida en función del pH inicial, así como la zona de pH correspondiente al óptimo estequiométrico (considerando al mismo tiempo la reducción del coeficiente de absorción y el consumo de peróxido).

Otros autores (15-17), estudiando la cinética del proceso de blanqueo de pastas químicas con peróxido, manifiestan que la variación experimentada en las curvas cinéticas hacia las 1,5-2 horas del comienzo de la reacción, sugiere un mecanismo complejo para el proceso, que no puede explicarse por una simple ecuación cinética.

Durante las primeras dos horas, en el experimento realizado por los autores, se produce una rápida variación en el consumo de peróxido, después del cual se nivela y permanece prácticamente constante (figuras 7.8 y 7.9).

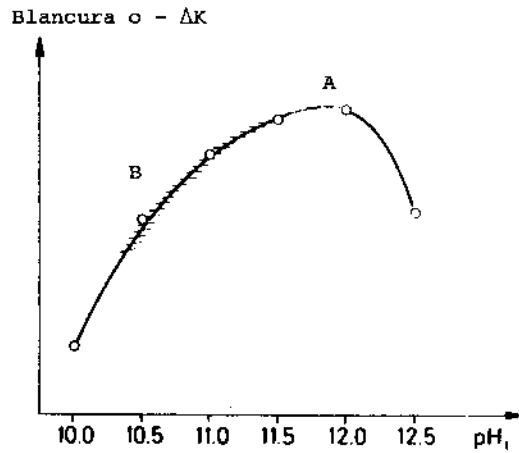


FIGURA 7.7.- Reducción del coeficiente de absorción K_{457} en función del pH inicial (14). Zona A: Blancura máxima, Zona B: Estequiometría óptima.

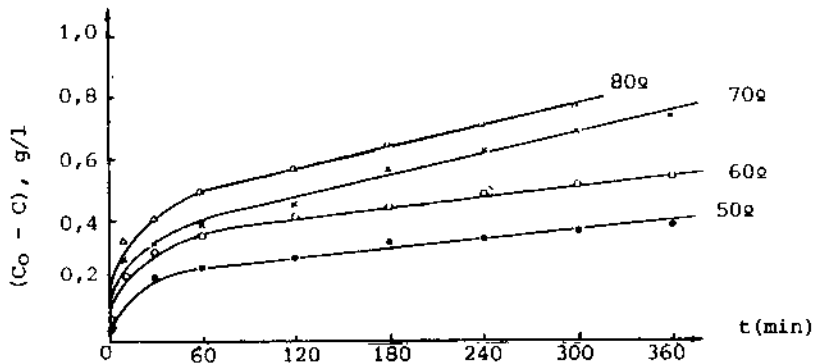


FIGURA 7.8.- Peróxido consumido en relación con el tiempo de reacción a una consistencia del 7% y varias temperaturas.

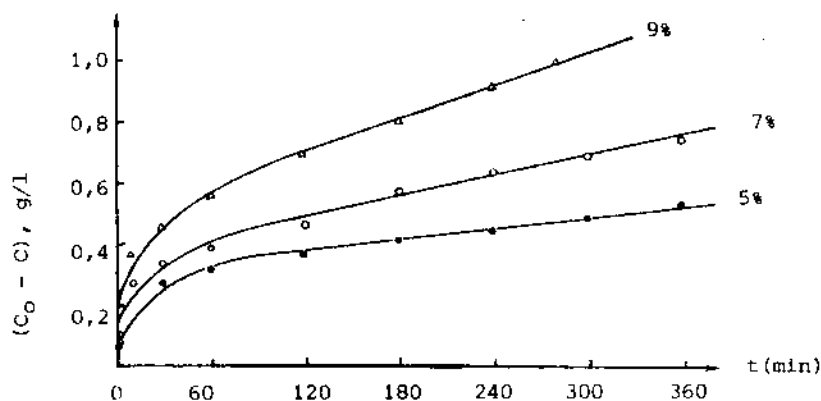


FIGURA 7.9.- Consumo de peróxido en función del tiempo a 70°C y varias consistencias.

En este periodo se produce, además, la mayor ganancia en el grado de blancura junto con una variación insignificante en el grado de polimerización -los valores de $\Delta DP/\Delta t$ son dos o tres veces menores que los obtenidos a partir de la segunda hora-.

La interacción peróxido-lignina, y por tanto el blanqueo, tiene lugar principalmente hasta la 2ª hora mientras que, más adelante, la degradación y oxidación de la celulosa comienzan a interferir.

La velocidad de reacción para el segundo periodo se describe por la ecuación cinética:

$$v = k_0 C_0^n C^0 \exp(-E/RT)$$

donde

$$k_0 = 2,2 \times 10^2$$

$$E = 8 \text{ kcal/mol}$$

C_0 = concentración inicial de peróxido

La velocidad de reacción en este intervalo está relacionada únicamente con la temperatura y la concentración inicial de peróxido, C_0 , en la solución.

Una ecuación de este tipo describe también procesos de oxidación y degradación iniciados por otros agentes de blanqueo.

Para la descripción cuantitativa del proceso seguido hasta la segunda hora, proponen la siguiente relación cinética exponencial:

$$V = V_0 \exp \{-2,3 \alpha (C_0 - C)\}$$

o bien:

$$C_0 - C = \frac{1}{\alpha} \log(2,3\alpha V_0) + \frac{1}{\alpha} \log t$$

Donde V_0 es la velocidad de reacción inicial cuando $C_0 - C \rightarrow 0$, y α es un coeficiente que caracteriza la heterogeneidad de la superficie de la pasta (energía, entropía) y, en general, depende de la temperatura y de la concentración inicial de la solución de blanqueo, independientemente de la cantidad de peróxido utilizada.

Existe una relación lineal entre el consumo de peróxido y el logaritmo del tiempo.

La velocidad inicial, V_0 , se incrementa a mayores concentraciones iniciales de H_2O_2 . La dependencia es descrita por una ecuación cinética del tipo.

$$V_0 = K C_0^n$$

donde K es la constante de velocidad y n es el orden de reacción con respecto a la concentración inicial de H_2O_2 .

Según los valores obtenidos por los autores y representados en la tabla 7.III, una mayor concentración de H_2O_2 conduce a valores más bajos para la constante de velocidad y más altos órdenes de reacción. El orden de reacción, respecto a C_0 , decrece al aumentar la temperatura independiente de la cantidad de peróxido introducido.

La dependencia de la velocidad inicial de reacción con la temperatura sigue la ecuación:

$$\log V_0 = \log A_0 - E/2,3 RT$$

La energía de activación E y el factor preexponencial A_0 , que no son constantes, dependen de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en la lejía de blanqueo y del tipo de pasta utilizada.

Utilizando diferentes pastas de distinta consistencia y variando la cantidad de peróxido, se ha encontrado que la

TABLA 7.III

Orden de reacción y constante de velocidad al comienzo de la reacción.

Temperatura °C	0,65% H ₂ O ₂ adicionado		1% H ₂ O ₂ adicionado	
	n	K(g/l) ¹⁻ⁿ min ⁻¹	n	K(g/l) ¹⁻ⁿ min ⁻¹
30	2,5	0,109	-	-
40	2,0	0,126	-	-
50	1,3	0,141	4,1	0,074
60	1,0	0,159	3,0	0,100
70	0,3	0,250	2,0	0,126
80	-	-	0,6	0,170

blancura y el consumo de peróxido están relacionados:

$$\delta = \delta_0 + \gamma (C_0 - C)$$

El coeficiente γ , independiente de la temperatura, depende sólo del tipo de pasta estudiado.

La variación de la blancura de la pasta, que puede considerarse como un parámetro adecuado para el examen cinético del proceso de blanqueo podría relacionarse, por consiguiente, con el tiempo, t , según la ecuación siguiente:

$$\delta - \delta_0 = \frac{\gamma}{\alpha} \log(2,3 \alpha V_0) + \frac{\gamma}{\alpha} \log t$$

7.2.2.1. Acción sobre la lignina

Las reacciones que ocurren entre los componentes de la lejía de blanqueo con peróxido y los substratos orgánicos son muy complejas. Debido a esto, la mayor parte de los estudios se han dirigido más bien hacia las pastas mecánicas, ligninas, ligninas aisladas y compuestos modelo que hacia las pastas químicas o semiquímicas en que la lignina ha sido más o menos modificada.

Las primeras investigaciones apuntan hacia la determinación de la naturaleza de los constituyentes causantes del color y el mecanismo de decoloración con los peróxidos. Jones

(18) atribuye el efecto de blanqueo a la reacción del peróxido con la lignina a través de una porción de los grupos carbonilo y de grupos fenólicos libres. Concluye diciendo que del total del peróxido consumido, la lignina es responsable de alrededor del 40%, la holocelulosa de un 60%, mientras que los extractivos solubles en éter y alcohol de sólo un 1-4%.

Martin (19) observó que el desarrollo de un color amarillo durante el blanqueo de la pasta mecánica con peróxido de hidrógeno (más pronunciado a niveles de pH más elevados), era debido a la formación de grupos cromóforos por reacción del oxígeno, procedente de la descomposición del peróxido, con la lignina.

Bailey y Dence (20), realizando estudios con compuestos modelo de lignina de resinosas, proponen un mecanismo de reacción, cuyo esquema se expresa en la figura 7.10, y que incluye desmetilación, formación de quinonas, rotura de cadenas laterales y apertura del anillo. Estos autores indican que el incremento en 10 + 12 puntos de blancura, normalmente conseguido en un blanqueo de pasta mecánica con peróxido en medio alcalino, representa el efecto neto de varias reacciones secuenciales o competitivas que individualmente pueden tener una influencia adversa o favorable sobre el color de la pasta.

Esencialmente, los hechos se pueden resumir así:

- Una gran porción de los grupos cromofóricos incluidos en la cadena lateral de las unidades de lignina, son eliminados por tratamiento con peróxido en medio alcalino. La eliminación de estos grupos no viene acompañada por la formación de otros nuevos.
- Los grupos fenólicos libres - no eterificados- son en parte oxidados por el peróxido para formar o- y p- benzoquinonas coloreadas, las cuales pueden experimentar transformaciones adicionales para dar ácidos dibásicos no coloreados de bajo peso molecular, o bien originar otros sistemas cromofóricos posiblemente menos susceptibles a la oxidación por el peróxido.

En las condiciones utilizadas en este tipo de blanqueo, sólo los grupos fenólicos no eterificados o los monómeros con cadenas laterales que contengan grupos carbonilo, parecen susceptibles de ser atacados por el peróxido. Esto sugiere que muy poca lignina es degradada hasta el punto de la solubilización y que, por consiguiente, el rendimiento de blanqueo con peróxido de hidrógeno se sitúa normalmente entre el 98 + 100%.

Por otra parte, Kempf y Dence (21) proponen un mecanismo de reacción del peróxido con la lignina de frondosas, utilizando como compuestos modelo el 4- metilsiringol y el α - metilsiringil alcohol. La secuencia de oxidación propuesta se presenta en la figura 7.11.

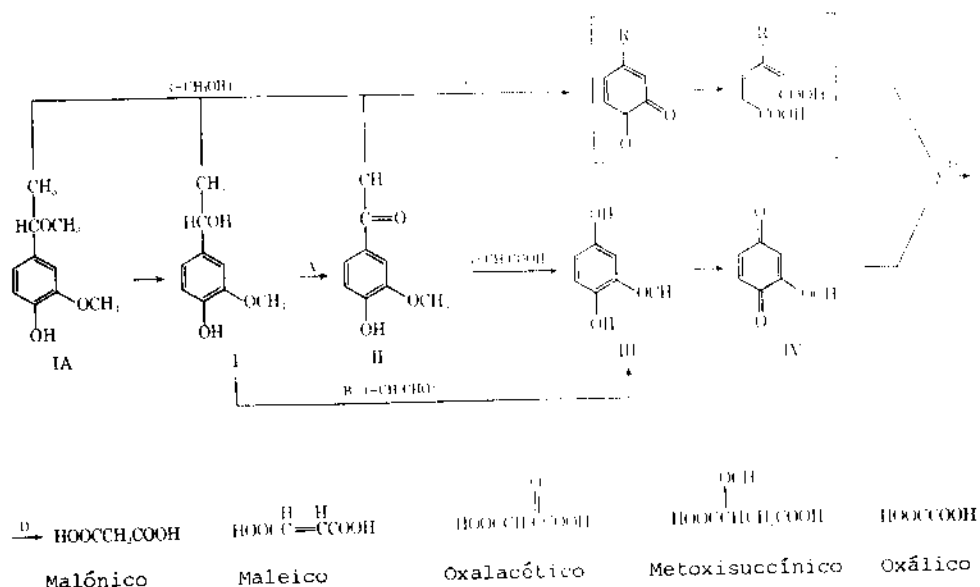


FIGURA 7.10.- Secuencia oxidativa propuesta para la reacción de un compuesto modelo de lignina de resinosas (α-metilvainillalcohol) con peróxido de hidrógeno).

Los resultados muestran que, del mismo modo que para la lignina de resinosas, sólo los núcleos siringilo no eterificados reaccionan con el peróxido en medio alcalino. Sin embargo, en situación competitiva y bajo las mismas condiciones, los núcleos siringilo convenientemente sustituidos (frondosas) son mucho más fácilmente oxidados por el peróxido que las unidades guayacilo correspondientes (resinosas).

Un concepto más generalizado de las reacciones del peróxido de hidrógeno con la lignina, basado en la adición nucleofílica de aniones hidroperóxido sobre estructuras carbonilo y carbonilo conjugadas, ha sido publicado más recientemente por Gierer a Imsgard (24). Los autores estudian conjuntamente la acción del oxígeno y el peróxido sobre la lignina, considerando que ambos oxidantes participan, en extensión variable, en el mecanismo de degradación de la lignina, tanto en un tratamiento con oxígeno-álcali (pasteado y blanqueo) como en un tratamiento de la pasta con peróxido de hidrógeno en medio alcalino. En el primer caso, el H₂O₂ es originado por oxidación de estructuras enodiol; en el segundo, el oxígeno está originalmente presente y/o es formado por descomposición del

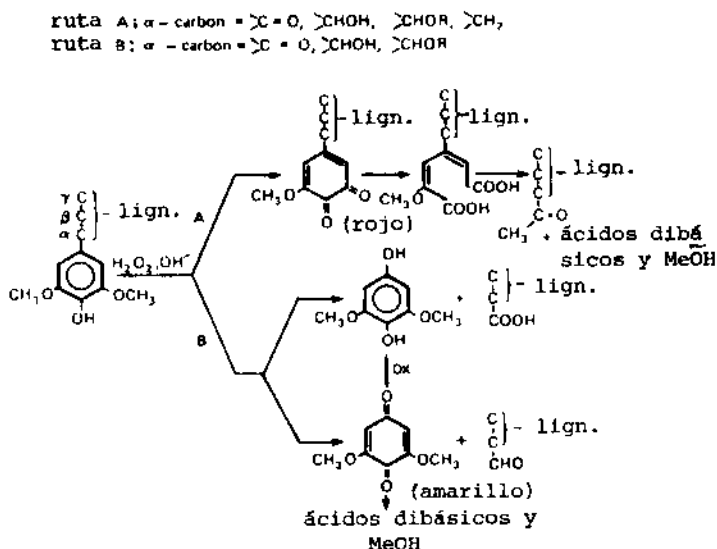


FIGURA 7.11.- Secuencia oxidativa propuesta para reacción de lignina de frondosas con H_2O_2 en medio alcalino.

peróxido. Se puede anticipar, pues, que la acción simultánea o secuencial del oxígeno y el peróxido sobre la lignina durante la cocción o blanqueo, dificulta la interpretación química de estos procesos, complicada, además, por las reacciones no oxidativas promovidas por el álcali, que inician los procesos de oxidación y cooperan o compiten con ellos.

~~A~~ Los grupos fenólicos y enólicos de la lignina constituyen los centros donde se produce la acción oxidativa en medio alcalino.

El mecanismo de reacción, expuesto en orden cronológico, se puede resumir así:

- 1- Reacciones álcali-inducidas, que conducen a la formación de carbaniones y estructuras carbonilo conjugadas, centros activos donde se inician las reacciones de oxidación (figura 7.12).
- 2- Formación de hidroperóxidos

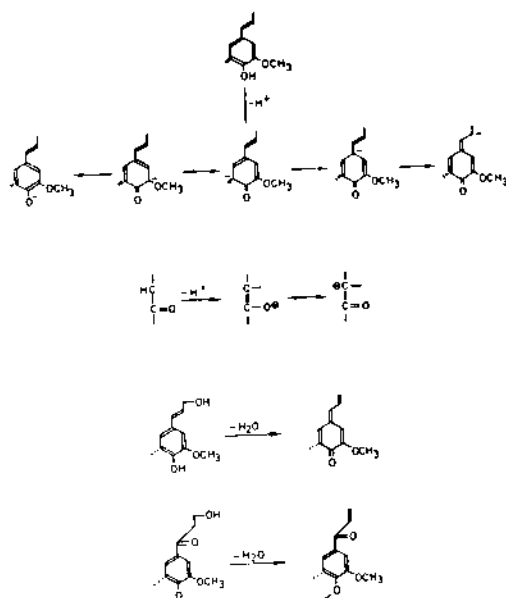


FIGURA 7.12.- Formación de carbaniones y estructuras carbonilo conjugadas a partir de unidades fenólicas y enólicas de la lignina.

- a) oxigenación de carbaniones por oxígeno molecular (ataque electrofílico) (figura 7.13). La oxigenación puede incluir una acción iónica o radical.
- b) Adición nucleofílica de aniones hidropéroxido a estructuras carbonilo y carbonilo conjugadas (figura 7.14).

Posteriormente, estos hidropéroxidos experimentan reordenamientos que dan lugar a roturas de enlaces carbono-carbono, a la formación de epóxidos intermedios o, alternativamente, son convertidos en estructuras orto ó para quinonas (esquemas 7.1, 7.2 y 7.3).

Los productos intermedios así originados sufren finalmente una degradación alcalina oxidativa que da lugar a la formación de ácidos simples y otros productos de descomposición hidrofílicos (esquema 7.4)

Observando los ejemplos presentados en los esquemas 7.1 a 7.4 se puede concluir que la acción del O_2 origina una fragmentación (esquema 7.1) y/o formación de estructuras cromofóricas conjugadas (esquema 7.3). La acción de H_2O_2 implica,

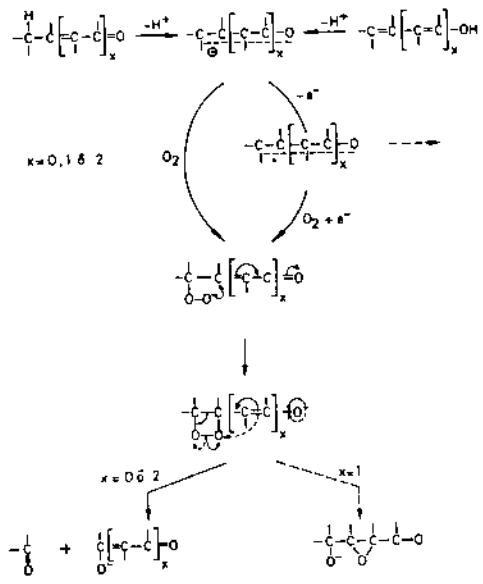


FIGURA 7.13.- Formación de hidroperóxidos por oxigenación de carbaniones y reagrupamientos de estos hidroperóxidos vía dioxietano con rotura de enlace carbono-carbono o formación de epóxidos intermedios.

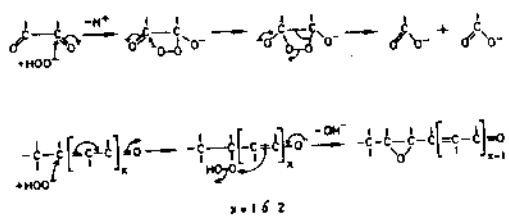
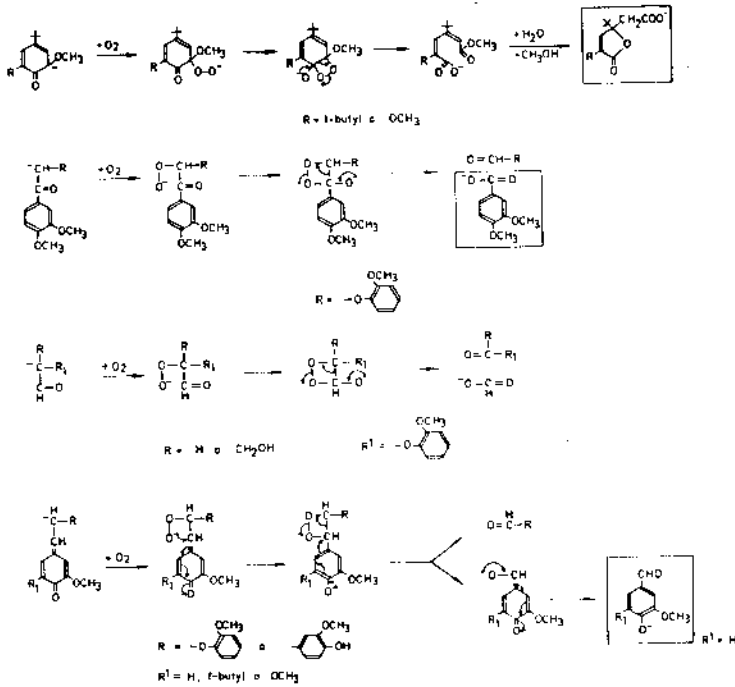


FIGURA 7.14.- Formación de hidroperóxidos por adición de aniones hidroperóxido a estructuras carbonilo y carbonilo conjugadas y reagrupamientos de los hidroperóxidos.

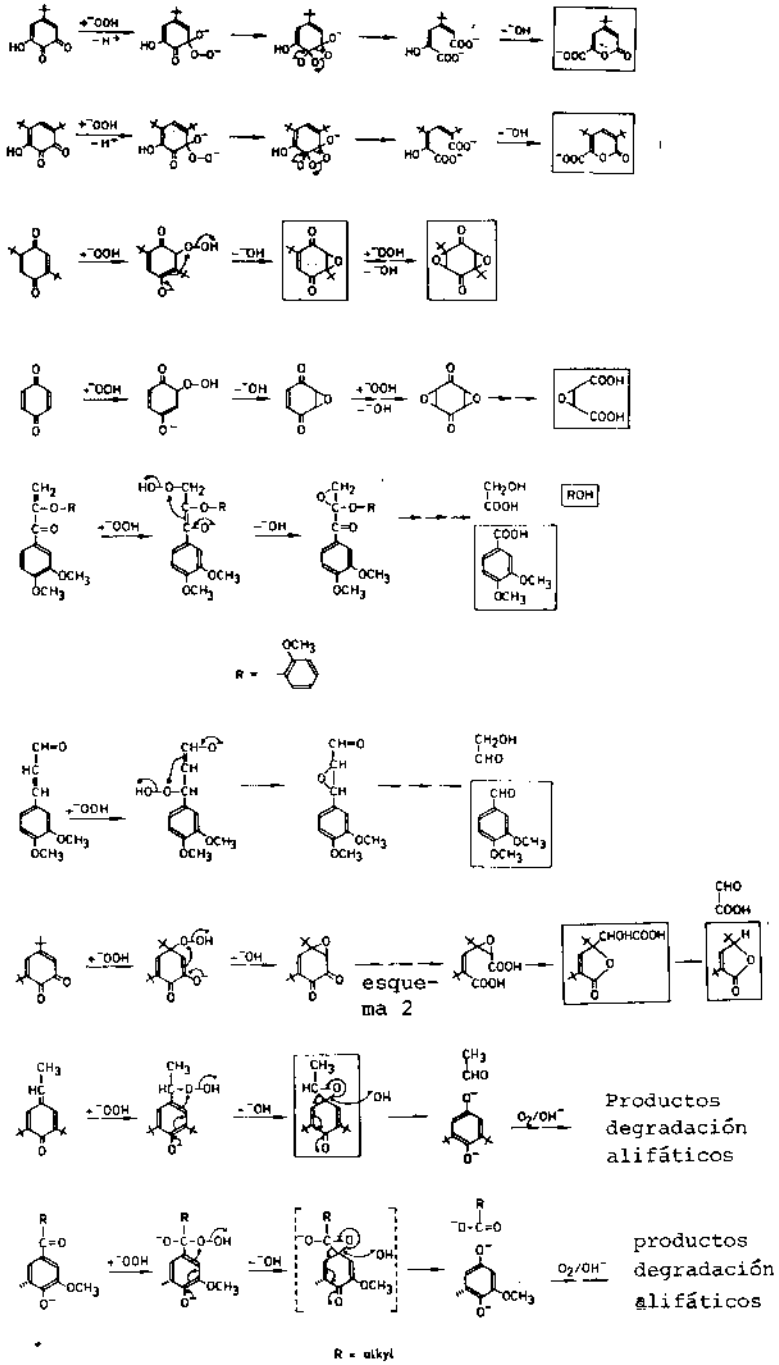


ESQUEMA 7.1.- Degradación oxidativa de compuestos modelo por el oxígeno vía dioxetano.

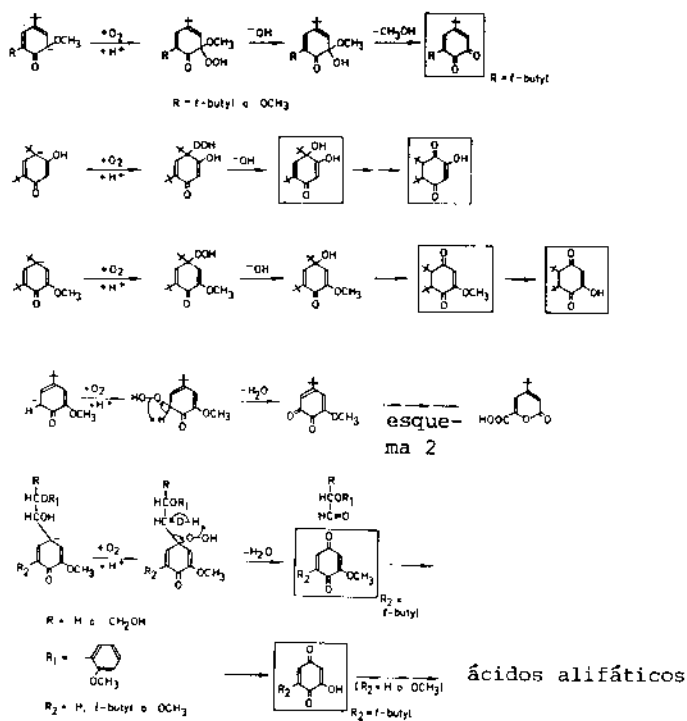
por el contrario, la eliminación de grupos cromóforos sin una apreciable degradación (esquema 7.2).

La formación de grupos cromóforos por el oxígeno se refleja en el comportamiento de la pasta mecánica, que amarillea en medio alcalino en presencia de aire. Tales estructuras pueden, sin embargo, eliminarse en procesos de oxidación secundarios, por reacción con aniones hidropéroxido originados por autooxidación de estructuras enodiol.

Salvo en el caso de que se utilicen condiciones drásticas, el tratamiento de la lignina con H₂O₂-álcali elimina grupos cromóforos originales en la fase inicial de la reacción. Sin, embargo, durante el tratamiento parte del H₂O₂ se descompone para dar O₂ y otras especies oxidantes más reactivas. Esto puede dar lugar a que se produzcan oxidaciones secundarias responsables de la reversión de color y degradación de la lignina.



ESQUEMA 7.2.- Conversión oxidativa de quinonas y otros compuestos carbono conjugados por el peróxido de hidrógeno.



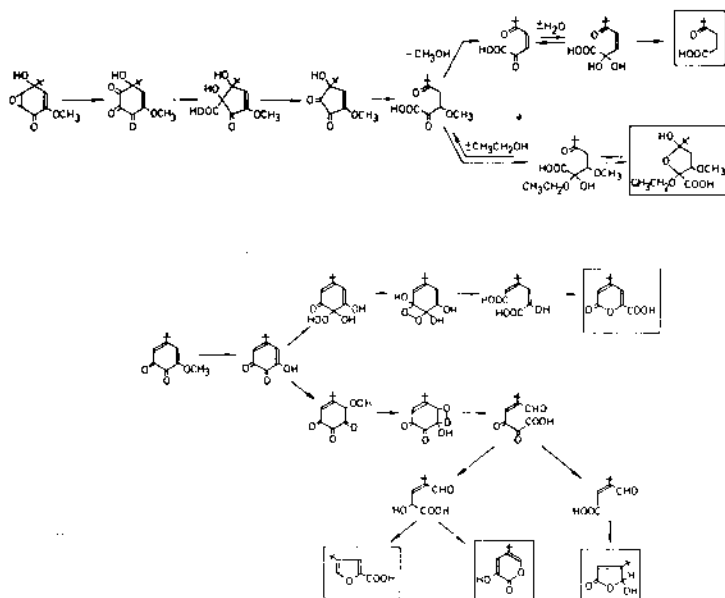
ESQUEMA 7.3.- Conversión oxidativa de compuestos fenólicos modelo por el oxígeno en quinonas o endionas.

Alcalinidad y temperaturas elevadas aceleran la descomposición del H₂O₂. Asimismo, una alcalinidad alta favorece la formación de carbaniones, substratos de las reacciones de oxidación.

Estos efectos son más pronunciados si además no se utilizan estabilizantes.

De todo esto se deduce que sólo podrán obtenerse buenos resultados durante el blanqueo con H₂O₂, si la lejía de blanqueo al final del proceso no es demasiado alcalina (pH < 9,0) y contiene además reactivo de blanqueo residual.

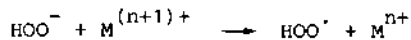
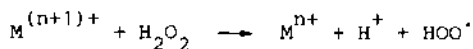
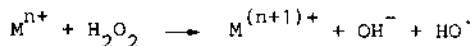
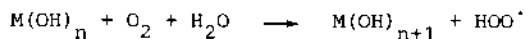
Las reacciones entre el peróxido y los grupos cromofóricos en las pastas químicas y semiquímicas son posiblemente



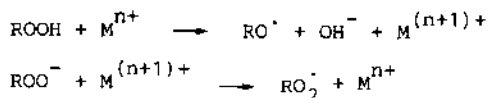
ESQUEMA 7.4.- Degradación alcalina oxidativa de productos intermedios del tipo epóxido y orto-quinona.

similares a las de las pastas mecánicas, pero los efectos observados están profundamente influenciados por el tipo y condiciones del proceso de cocción (3).

Se ha comentado que bajo el efecto de iones de metales pesados, el peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua. Los posibles mecanismos en solución alcalina incluyen la oxidación o reducción del oxígeno, peróxido de hidrógeno y agua con la subsiguiente generación de radicales libres (22,23):



Asimismo, los hidroperóxidos formados en las reacciones de oxidación de la lignina y carbohidratos son también susceptibles de descomponerse en especies radicales (9,25):



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

Es probable, por consiguiente, que en las condiciones en que estos radicales puedan ser generados, el peróxido de hidrógeno se comporte como un eficiente agente de deslignificación.

De hecho ya se está investigando sobre la posibilidad de utilizarlo como un agente de deslignificación en coción y primer estadio de una secuencia de blanqueo de pastas químicas (6,10,26-29).

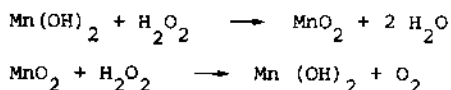
En este caso, en contraste con el blanqueo de las pastas de alto rendimiento, donde la especie activa es el anión perhidroxilo (HO_2^-), no se necesita una fuerte estabilización del H_2O_2 , ya que las especies activas son los productos de descomposición del peróxido -oxígeno, radicales hidróxilo ($\text{HO}\cdot$) y perhidroxilo ($\text{HO}_2\cdot$). La deslignificación se realiza sin la adición de silicato de sodio y sólo con el MgSO_4 , que es capaz de proteger a la celulosa frente a la depolimerización sin afectar a la deslignificación.

La adición de estabilizadores fuertes del tipo polilactona origina un marcado decrecimiento de la eficiencia de la deslignificación. Esto indica que las mejores condiciones resultan controlando la descomposición del peróxido y no evitándola (10).

De los iones de metales de transición causantes de la formación de especies radicales los más importantes son el hierro, cobre, cobalto y manganeso (22,23,30-32).

Los tres primeros tienen dos valencias principales que difieren sólo en una unidad, situación ideal para una catálisis redox monoeléctronica.

El manganeso, por el contrario, interviene a través de un mecanismo redox bielectrónico que no conduce a la formación de radicales libres (22):



Según la literatura consultada, parece ser que afectan de forma diferente a la degradación de los carbohidratos y a la deslignificación. La degradación catalítica promovida por el cobre es relativamente indiscriminante con respecto a la velocidad de deslignificación y degradación de los carbohidratos. El hierro y cobalto, degradan la celulosa sin acelerar la deslignificación, mientras que el manganeso cataliza específicamente la degradación de la lignina.

7.2.2.2. Acción sobre los carbohidratos.

Bajo las condiciones suaves utilizadas en el blanqueo de las pastas mecánicas, las reacciones con los carbohidratos son insignificantes. En el caso de las pastas químicas, los efectos sobre los constituyentes celulósicos son más intensos, aunque no severos, como demuestra el hecho de que las pérdidas en viscosidad de la pasta son pequeñas.

La pérdida de rendimiento a causa de la reacción de "peeling" es poco importante, debido a la formación de ácidos aldónicos por oxidación radical del grupo terminal reductor del carbohidrato por acción del oxígeno (figura 7.15). De este modo, el polímero queda estabilizado frente a la degradación alcalina (33,34,35).

La despolimerización por rotura de la cadena del polisacárido es debida en gran parte a la acción de las especies radicales sobre la glucosa de las cadenas celulósicas. El mecanismo de oxidación es radical y conduce en una primera etapa a la formación de grupos carbonilo (figura 7.16). (9,35)

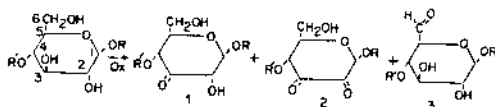
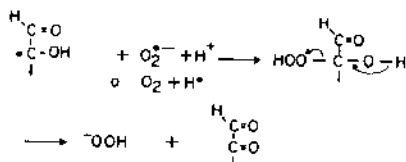
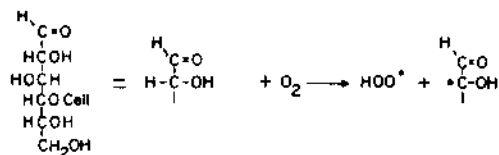


FIGURA 7.16.- Oxidación de una unidad anhidroglucopiranosica con formación de grupos carbonilo.

La oxidación es facilitada por el medio básico que tiende a ionizar las funciones alcohol.

Esta reacción se realiza poco con el oxígeno molecular, más fácilmente con el peróxido de hidrógeno, pero sobre todo

El oxígeno ataca al hidrógeno en α del grupo aldehído.



El grupo glucosona sufre una oxidación radical (hay varias posibilidades de reacción):

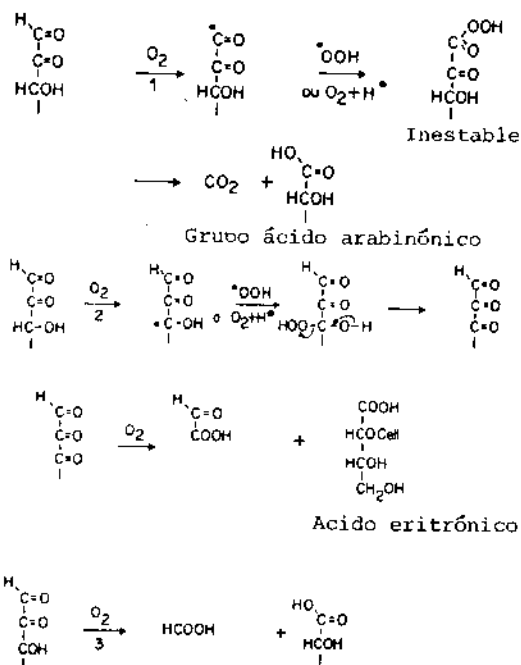
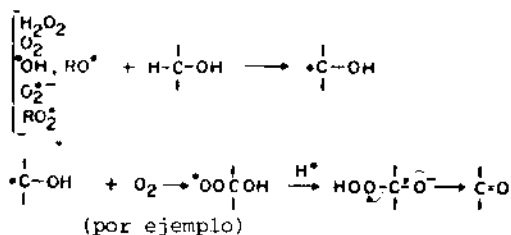
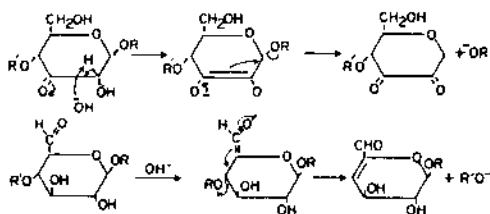


FIGURA 7.15.- Formación de ácidos aldónicos por oxidación radical del grupo terminal reductor del carbohidrato.

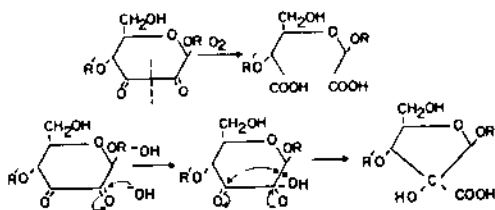
con los radicales:



El ataque oxidante se realiza preferentemente sobre las funciones alcohol de los carbonos en posición 2 ó 3. Los compuestos 1 y 3 formados (figura 7.16) no son estables en medio alcalino y se rompen en posición β del carbonilo, ocasionando la despolimerización de la celulosa, según el esquema:



El compuesto 2 de la figura 7.16 puede ser oxidado a diácido o sufrir en el medio una transformación que conduce a la formación de un ácido pentafuranosídico:



La caída del grado de polimerización de la celulosa resulta particularmente perjudicial para las características físico-mecánicas de las pastas después del blanqueo. La utilización de un agente protector permite remediarlo en gran medida.

7.2.2.2.1. La protección de la celulosa

Los compuestos utilizables deben responder a una u otra de las propiedades siguientes:

- Ser capaces de proteger a la macromolécula de celulosa contra la oxidación o la despolimerización alcalina que le sucede.
- Estabilizar los hidroperóxidos que se formen -descomposición vía iónica-.
- Desactivar a los iones de los metales de transición responsables de una mayor producción de radicales.
- Captar los radicales que se formen.

De todas estas propiedades, la primera es la más importante, puesto que la eliminación del efecto nefasto de los metales de transición no impedirá la formación de especies radicales -el oxígeno molecular, al reaccionar con unidades fenólicas de la lignina o grupos aldehído de la celulosa, puede producir radicales peroxi (HO_2^{\cdot})- y, además, la supresión eventual de tales especies reduciría fuertemente la velocidad de deslignificación, acción no deseable, tal vez en ciertos casos.

E. Sjöstrom y O. Valttila (36) estudiaron la influencia de diferentes aditivos sobre la degradación de la celulosa. De los compuestos inorgánicos utilizados, las sales de magnesio resultaron ser las más eficaces. Aunque la degradación fue también fuertemente inhibida por el sulfato de cerio y el acetato de uranilo, la presencia de estos compuestos ocasionaba un mayor contenido en lignina en comparación con el blanqueo sin aditivos o con magnesio.

De los compuestos orgánicos utilizados (DTPA, HEDTA, EDTA, NTA...) la trietanolamina resultó ser tan efectiva como las sales de magnesio y cuando era utilizada en combinación con el MgSO_4 , la degradación de los carbohidratos era disminuida en mayor extensión.

Recientemente, como ya se ha comentado, se están utilizando otros compuestos orgánicos cuya acción resulta bastante eficaz.

En la tabla 7.IV se puede observar el efecto de la adición de algunos agentes estabilizantes en la lejía de blanqueo (10).

De estos resultados se puede concluir que la polilactona y el $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ protegen de un modo efectivo la degradación de la celulosa. Mientras la polilactona lo hace por una vía de inhibición de la descomposición del peróxido (como consecuencia, la deslignificación es obstaculizada), la acción del $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, que no es capaz de impedir una descomposición

parcial del H_2O_2 , resulta de una acción directa sobre la celulosa o las hemicelulosas que no afecta a la deslignificación.

El efecto favorable de las sales de magnesio en el blanqueo con oxígeno o peróxido en medio alcalino puede resultar:

- de la acción del Mg^{2+} que estabiliza los peróxidos.
- de la acción de $Mg(OH)_2$ que aparece en medio alcalino y que adsorbe los catalizadores de metales pesados. Este hecho ha sido verificado experimentalmente (37) y se ha confirmado por la mejora que aporta un pretratamiento ácido de la pasta por SO_2 ó H_2SO_4 antes del blanqueo. El tratamiento ácido elimina en parte los cationes adsorbidos por la pasta oponiéndose así a la descomposición vía radical de los peróxidos.
- el magnesio podría intervenir en la formación de un complejo magnesio -hierro- ácido aldónico (o ácido sacarínico) o incluso con los peróxidos (38).
- la introducción de un grupo carbonilo en 2 ó 3 sobre la unidad anhidroglucopiranososa de la celulosa, por acción de un radical peroxi, conduce a la rotura del enlace glucosídico en β del carbonilo, bajo la alcalinidad del medio. Se ha comprobado que el ión Mg^{2+} es capaz de formar un complejo con las formas oxidadas de las unidades glucopiranosas, bajo la forma enodiol, estabilizando el enlace glucosídico e impidiendo así la despolimerización (39) (figura 7.17).

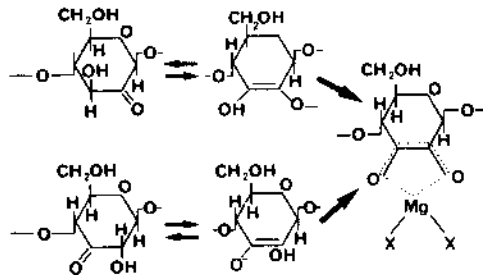


FIGURA 7.17.- Acción protectora del magnesio sobre la celulosa oxidada.

TABLA 7.IV

Efecto de la presencia de agentes estabilizantes en el blanqueo con H_2O_2 de pastas kraft de frondosas (10).

Aditivo	Kappa	DP	Propiedades mecánicas a 400 ml CSF		
			Rotura (km)	Estallido (kPa m ² /g)	Desgarro (mN.m ² /g)
Control	13,0	900	5,4	3,4	6,0
DTPA	13,2	950	6,2	3,6	6,4
Fosfonato 0,2%	13,8	1000	5,8	4,1	6,8
Polilactona 0,1%	14,0	1100	6,6	4,3	7,9
Mg SO ₄ .7H ₂ O 0,5%	12,5	1100	6,5	4,3	7,9

7.3. APLICACIONES PRACTICAS DEL PEROXIDO DE HIDROGENO

Como se ha comentado en la parte introductoria del capítulo, el peróxido de hidrógeno tiene en la actualidad un amplio espectro de aplicación dentro de la industria papelera. Su utilización en el blanqueo de pastas mecánica y semiquímicas será objeto de mención en el capítulo 9, dedicado al blanqueo de pastas de alto rendimiento.

7.3.1. Blanqueo de pastas químicas

El peróxido ha sido comercial y experimentalmente utilizado en una variedad de vías en el blanqueo de pastas al sulfito y kraft, lo más común en conjunción con otros agentes de blanqueo en una secuencia multifase. Sus campos de aplicación se pueden concretar así:

- Peróxido en la última etapa de blanqueo, cuyo objetivo es aumentar el grado y estabilidad de la blancura final.
- Introducción en las etapas alcalinas, con el fin de disminuir el efecto de amarilleamiento provocado en estas fases, obteniendo además una reducción en el consumo de ClO_2 en las últimas etapas oxidativas y una mejora en la calidad del efluente, fundamentalmente en el color.
- Más recientemente, aplicación como agente deslignificante en la primera fase de la secuencia de blanqueo. De este modo es posible la reducción o eliminación de la cloración convencional con la consiguiente disminución de la carga contaminante del efluente global.

Las condiciones de aplicación están ampliamente influenciadas por las características de la pasta, grado de blancura requerido y el papel asignado a la etapa peróxido (blanqueo en una simple etapa, en una etapa intermedia,...). Comparado con el blanqueo de pastas de alto rendimiento, las condiciones son más variadas y tienden a incluir temperaturas más altas. Normalmente no se requiere un pretratamiento de la pasta con agentes secuestrantes puesto que el nivel de contaminantes metálicos es muy bajo como consecuencia de los tratamientos ácidos previos. El silicato de sodio se utiliza a baja concentración, pudiendo incluso ser omitido o reemplazado por otro sistema tampón (fosfato, carbonato...). El rango de concentraciones de hidróxido de sodio varía desde los niveles utilizados en el blanqueo de pastas mecánicas hasta su completa omisión, proporcionando en este caso la alcalinidad requerida el agente tampón. Las dosis de peróxido tienden a ser más pequeñas que en un blanqueo no deslignificante. La post-neutralización con dióxido de azufre no es necesaria cuando el peróxido se aplica en una etapa intermedia de la secuencia y, muchas veces, puede ser omitida después de una etapa final de peróxido.

7.3.1.1. Introducción en las etapas de extracción alcalina.

Puesto que las condiciones de pH más apropiadas para el blanqueo con peróxido están en la zona de pH 10,5, una etapa de extracción alcalina en una secuencia de blanqueo constituye un punto adecuado para la incorporación de una etapa peróxido.

Aunque ya en 1960, algunos autores proponen utilizarlo entre dos estadios de dióxido de cloro (40), no fue hasta 1973, con el comienzo del problema de la energía y un control más rígido del control del medio ambiente, cuando se reaviva el interés en el blanqueo con el peróxido de hidrógeno, aceptación que no alcanza el máximo impulso hasta 1975-76.

En este tiempo, el incremento de los costos de la energía trajo consigo el encarecimiento de muchos reactivos, entre ellos el del clorato de sodio, y, por consiguiente, el del dióxido de cloro. De 1970 a 1982 el aumento medio anual del precio del clorato fue de 9,6%, mientras que el del peróxido de hidrógeno fue de apenas 3,1% (*).

En muchas fábricas, el tonelaje de pasta blanqueada viene limitado por la capacidad de la unidad de producción de dióxido de cloro. Cualquier reducción de la dosis de aplicación de este reactivo posibilitaría un aumento de la capacidad de blanqueo de la instalación.

(*) Datos basados en el mercado de USA (41)

Experiencias realizadas tanto a nivel de laboratorio como industrial, han puesto de manifiesto que mediante la incorporación de peróxido en las etapas alcalinas se puede reducir el consumo de ClO_2 en las etapas oxidativas un 20-50% (1 - 1,3 kg H_2O_2 /t pasta sustituyen a 2 - 2,5 kg ClO_2 /t), cantidad ésta que puede adicionarse a la cloración. Adicionalmente, y debido a que los tres estadios finales de la secuencia (D_1PD_2) son oxidantes, es posible reducir la temperatura de los tres estadios en 5-10°C (12). La eficiencia de la sustitución parcial del dióxido de cloro por peróxido de hidrógeno se resume, para datos obtenidos en fábrica, en las tablas 7.V y 7.VI.

TABLA 7.V

Peróxido de hidrógeno en etapas alcalinas. Pasta de Eucalyptus globulus(42)

Estadio	Productos utilizados	Reactivos, % sobre pasta		
		CEPCD	CEOPD	CPDPD
C	Cl_2	2,5	2,5	2,5
E_1/P_1	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$	1,9/-	1,9/-	1,9/0,3
D_1	ClO_2 (como Cl activo)	1,7	1,20	0,70
E_2/P_2	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,5/-	0,5/0,15	0,5/0,15
D_2	ClO_2 (como Cl activo)	0,44	0,25	0,30
Cloro activo total		4,61	3,95	3,5
Peróxido total		-	0,15	0,45
Blancura final °SCAN		91	91	91
Longitud de rotura, Km		9,2	9,7	9,3
Indice de desgarro		112	116	112
Indice de reventamiento		59	63	62

La utilización del peróxido es menos efectiva en la primera extracción alcalina que en la segunda, puesto que en esta última se utiliza principalmente para el blanqueo de la pasta, mientras que en la primera hay una demanda adicional por la materia orgánica extraída de la pasta por el álcali. Mientras que en la primera extracción se consume el 100% del H_2O_2 adicionado, en la segunda el consumo es de sólo el 50%. La relación dióxido de cloro ahorrado/carga de peróxido es siempre mayor cuando este último se adiciona solamente en la segunda extracción alcalina.

TABLA 7.VI

Peróxido de hidrógeno en etapas alcalinas. Ensayos industriales sobre pasta kraft, fibra larga (41).

	Standard CEDED	con H ₂ O ₂ CEDP ²
ClO ₂ aplicado, kg/t	14,0	9,6
H ₂ O ₂ aplicado, kg/t	-	2,3
Blancura, °Elrepho	90,6	90,4
Temperaturas de las torres		
D ₁	93	74
E ₂	77,8	70,6
D ₂	91	74,4
Viscosidad final, cp	11,2	14,4

Normalmente no es necesario adicionar como estabilizante silicato de sodio puesto que el nivel de contaminantes de iones de metales pesados en esta etapa es muy reducido, después de haber sometido la pasta a etapas ácidas previas. La utilización de un agua dura (que contenga iones Mg²⁺) sería suficiente para mantener la estabilidad alcalina del peróxido y la viscosidad de la pasta.

Adicionalmente, si el peróxido de hidrógeno se utiliza en la etapa alcalina en sustitución parcial del hipoclorito, se mejora la resistencia mecánica de la pasta.

Hay que tener en cuenta que la eliminación de pequeñas astillas que quedan en la pasta (shives) se realiza en las etapas de dióxido de cloro. Cuando este reactivo se reemplaza por peróxido, el blanqueo de dichas impurezas disminuye significativamente (43).

La cantidad de peróxido introducida, que depende del tipo de pasta, grado de cocción y naturaleza del primer estadio -cloración simple o secuencial- es pequeña, oscilando entre el 0,3-0,8%, con relación al peso seco de pasta para la primera extracción alcalina y un 0,15-0,3% para la segunda.

7.3.1.2. Peróxido como etapa única.

La utilización de un simple estadio peróxido en el blanqueo de una pasta química es un proceso antiguo, siendo aplicado en la década de los treinta bajo la forma de peróxido de sodio. Sin embargo, las mejoras conseguidas en las secuencias de blanqueo convencionales con la introducción del dióxido de cloro propiciaron el desvío del peróxido hacia el blanqueo de las pastas mecánicas.

En la actualidad, con la necesidad de conseguir una máxima utilización de los recursos y una mínima contaminación ambiental, ha renacido con fuerza el interés por este proceso.

Un solo estadio peróxido es un medio relativamente ineficaz para el blanqueo de una pasta kraft. Sin embargo, una pasta al sulfito bien cocida puede ser blanqueada en una sola etapa con peróxido y alcanzar niveles de blancura próximos a 80, con rendimientos en pasta y propiedades de resistencia significativamente aceptables (44). El grado de blancura y el descenso en el índice Kappa después del tratamiento están ampliamente influenciados por la dosis aplicada de peróxido. La figura 7.18 muestra el efecto de la concentración de H_2O_2 sobre ambas respuestas, en el tratamiento de una pasta magnésite. Las restantes condiciones de reacción son: 3% de silicato de sodio, 0,2-1,2% de NaOH, 20% de consistencia, 50°C y 4 horas (44).

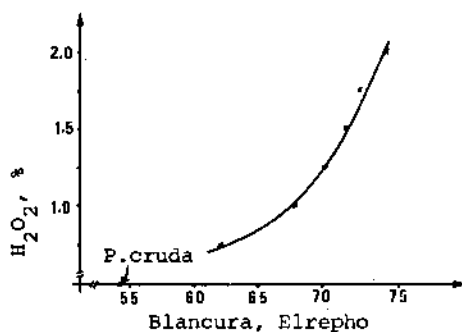
Las propiedades deslignificantes del peróxido apenas se modifican si no se adiciona silicato y sólo se utiliza hidróxido sódico. La razón de aplicar silicato sódico es con el fin de obtener el máximo incremento posible en la blancura.

Hay que tener en cuenta, además, que las pastas al sulfito contienen un alto contenido en compuestos solubles en álcali. Por consiguiente, para la obtención de pastas de blancura y rendimientos elevados, el tratamiento se lleva a cabo a bajas temperaturas con sólo una pequeña cantidad de hidróxido de sodio.

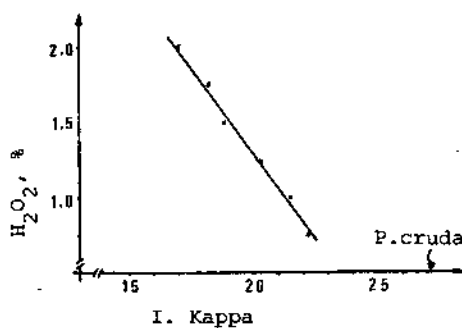
En la tabla 7.VII se indican resultados obtenidos de la bibliografía (44), correspondientes al blanqueo de una pasta magnésite de picea mediante un tratamiento en un solo estadio con peróxido de hidrógeno.

Se ha estudiado, asimismo, la posibilidad de semiblanquear pastas crudas de eucalipto con peróxido, en una o dos etapas a fin de poder efectuar el proceso en las torres de alta densidad o en alguna tina, sin tener que utilizar la tradicional línea de blanqueo (45).

Con H_2O_2 en una sola etapa se consiguen blancuras de hasta 67°SCAN, pero a costa de un consumo de reactivo demasiado elevado (10%) y por ello costosísimo. Con una dosificación normal, 2% sobre pasta seca, se consiguen blancuras de 57,6°, manteniéndose las viscosidades a niveles elevados.



a) Blancura



b) Índice Kappa

FIGURA 7.18.- Efecto de la dosis de H_2O_2 sobre los niveles de blancura e I.Kappa conseguidos. Blanqueo en un solo estadio P de una pasta magnefite (44).

El blanqueo en dos etapas con peróxido (2% en cada una de ellas) es más efectivo que el empleo de la misma cantidad (4%) en una sola etapa, ya que se obtienen respectivamente 62,8 y 61,0°SCAN de blancura. La blancura inicial de la pasta cruda objeto del estudio era de 37°.


TABLA 7.VII

Propiedades de una pasta magnetite blanqueada en un solo estadio con H_2O_2 (44).

	Cruda	Blanqueada C _D EDED	Blanqueada p(*)
Kappa	29	1	20
Blancura	54,9	91,9	73,0
Rendimiento		90,8	98,2
L.Rotura, Km	8,1	5,7	7,3
Estallido, Kg/cm ²	4,5	3,3	4,1
Desgarro, cm g/cm	124	147	139

(*) 1,5% H_2O_2 ; 0,9% NaOH, 3% silicato sódico

7.3.1.3. Utilización del peróxido en la primera etapa de la secuencia.

El empleo de H_2O_2 como agente deslignificante en el primer estadio es relativamente reciente y está relacionado con la necesidad de reducir la contaminación de las fábricas de pastas, fundamentalmente a nivel de los efluentes de blanqueo, donde los valores de DBO, DQO y color ofrecen un problema importante. 

Puesto que la cantidad de contaminantes generados en la planta de blanqueo depende, entre otros factores, del índice Kappa de la pasta cruda a tratar, una solución parcial al problema de la contaminación consistiría en reducir al máximo el contenido en lignina de la pasta antes del blanqueo.

Es conocido que la cocción de la madera se realiza hasta un contenido en lignina residual bien definido, por debajo del cual la degradación de la pasta se hace importante. La no selectividad de los reactivos de cocción - Na_2S y NaOH en el proceso al sulfato- conduce, en las condiciones de cocción, a una solubilización simultánea de los hidratos de carbono y de la lignina y a una despolimerización de la celulosa, con las consiguientes pérdidas en rendimiento y calidad de la pasta. Las reacciones de condensación entre fragmentos de lignina se hacen, asimismo, importantes al final de la cocción, a bajos niveles de álcali residual y altas concentraciones de lignina disuelta, dificultando la deslignificación.

Para conseguir al final de la cocción una mayor deslignificación es necesario utilizar condiciones en las que la celulosa es degradada.

Por el contrario, es posible realizar una deslignificación complementaria por una lejía blanca a baja concentración de sosa y a temperatura moderada (29). En estas condiciones las reacciones de condensación entre fragmentos de lignina no se producen y los carbohidratos son estables frente a la degradación alcalina.

Los resultados muestran que utilizando NaOH en el primer estadio de la secuencia de blanqueo -preblanqueo- es posible realizar alrededor de los dos tercios de la deslignificación obtenida por un blanqueo industrial clásico al oxígeno bajo presión, sin degradar la celulosa (29).

La incorporación del peróxido en un primer estadio de blanqueo a la sosa mejora la selectividad de la deslignificación, protege a la pasta frente a la degradación alcalina y aumenta el rendimiento y la blancura final para unas condiciones de reacción determinadas.

Los resultados obtenidos en la bibliografía (26) muestran que para obtener una deslignificación del 50%, equivalente a la conseguida durante un blanqueo al oxígeno bajo presión, es necesaria una cantidad de peróxido del orden 1,5% sobre peso seco de pasta en el caso de una pasta con bajo contenido en iones metálicos.

Las condiciones más interesantes, teniendo en cuenta el precio relativamente elevado del peróxido, son las que conducen a una deslignificación del 30-40%, con dosis de peróxido entre 0,5 y 1%, cargas de sosa de 2-3%, consistencias superiores al 10%, temperaturas comprendidas entre 80 y 100°C y tiempos de reacción entre 60 y 120 min (26,28,29,46,47).

El blanqueo completo después del tratamiento con peróxido, se realizaría bien siguiendo una secuencia clásica, CEDED, en donde las cantidades de agentes clorados son reducidas con relación a las normalmente utilizadas en ausencia del tratamiento con H_2O_2 , o bien siguiendo una secuencia corta del tipo C/DPD, DPD (26-29,46) ó HPD (11) para el blanqueo de las pastas de frondosas.

Con dosis de peróxido de hidrógeno del 1% en la primera etapa es posible economizar alrededor de 2-2,3% de cloro activo en las etapas subsiguientes sin afectar negativamente la calidad de la pasta (46,47). Los beneficios que conlleva la deslignificación con peróxido son especialmente significativos en lo referente a la calidad de los efluentes (apartado 11.4.2.-capítulo 11-).

La eficacia de la deslignificación está influenciada por la presencia de cationes metálicos en la pasta. Un pretratamiento ácido mejora notablemente la deslignificación, debido esencialmente a la eliminación de una parte de los iones manganeso (26,48). Condiciones óptimas para el pretratamiento ácido son (48): Consistencia 12%, H_2SO_4 2%, 90 min y 70°C.

Mediante secuencias que incluyen un primer estadio de peróxido se pueden obtener pastas blanqueadas de características comparables a las procedentes de secuencias convencionales, tanto en frondosas como en resinosas (tablas 11.VIII y 11.IX -capítulo 11-, tabla 7.VIII).

TABLA 7.VIII

Características mecánicas de pastas blanqueadas por las secuencias CEDED y PCEDED (26).

	CEDED	PCEDED
L. Rotura, m	8750	8720
I. estallido, KPa m ² /g	6,3	6,5
I. desgarro, mN m ² /g	10,3	10,0

La influencia de las condiciones de reacción sobre las características de las pastas obtenidas después del tratamiento con peróxido ha sido objeto de estudios recientes (46,47, 49). Los resultados obtenidos se resumen a continuación:

La reducción conseguida con el índice Kappa depende básicamente de la dosis aplicada de peróxido y en menor grado de la temperatura y la carga de álcali. Un aumento en la dosis de peróxido proporciona una disminución significativa y simultánea en el I.Kappa y viscosidad y una ganancia considerable en el grado de blancura de la pasta. La caída de viscosidad es menos significativa si se utilizan temperaturas bajas y altas dosis de agente secuestrante.

La evolución de la deslignificación con el tiempo muestra una rápida variación al comienzo, que se incrementa a altas temperaturas y mayores concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno, atenuándose después hasta alcanzar un valor prácticamente estacionario que depende básicamente de la dosis aplicada de peróxido.

Temperaturas elevadas ocasionan una disminución en el rendimiento y en el grado de polimerización medio de los hidratos de carbono. Si bien no ejercen una influencia significativa en el grado de deslignificación final alcanzado por la pasta, permiten conseguirlo, sin embargo, en menor tiempo.

La adición de agente secuestrante (DTPA) hace más selectiva la deslignificación. A igualdad de I.Kappa y sin afectar significativamente al rendimiento, un aumento en la dosis de estabilizante proporciona pastas con una mayor blancura y viscosidad, a niveles constantes de las demás variables.

Los valores mínimos de viscosidad corresponden a las condiciones de tratamiento que favorecen la descomposición del peróxido de hidrógeno; es decir, alcalinidad elevada, altas temperaturas y bajos niveles de DTPA.

Los valores máximos de la blancura se sitúan en la zona del campo de experimentación que corresponde a niveles mínimos de sosa y máximos de peróxido. Si bajo estas condiciones el tiempo, la temperatura y el nivel de agente estabilizante aumentan, se modifica significativa y favorablemente el valor final de la respuesta.

Un tiempo de tratamiento demasiado largo bajo condiciones que impidan la presencia de peróxido residual en la lejía de blanqueo, puede dar lugar a una reversión de la blancura por acción del álcali.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rydholm, S.A., "General principles of bleaching". *Pulping Processes*. Interscience Publishers (1967).
- (2) Kraft, F. "Bleaching of pulps". *Pulp and Paper Manufacture*, Vol I. McGraw-Hill (1969).
- (3) Andrews, D.H., Singh, R.P., "Peroxide bleaching". *The Bleaching of pulp*. *Tappi Press* 80 43 (1979).
- (4) Galland, G., Bernard, E., Sauret, G. "Contribution a l'étude de physico-chimique du desencrage". *Atip*. Vol. 30, n°2 (1976)
- (5) Papageorges, G., de Ceuster, J. "Peróxido de hidrogênio no tratamento de aparas de papel. VIII convenção anual da ABCP (1975)
- (6) Lachenal, D., Bourne, C., de Choudens, C., Monzie, P. "Hardwood hydrogen peroxide chemimechanical pulps". *Tappi*, Vol. 62, n°5 (1979)
- (7) Robert, A., Rouger, J. "Quelques aspects théoriques du blanchiment des pates papetières pour les peroxydes". *Atip*, Vol. 17, n°2 (1963)
- (8) Slove, M.L. "The role of alkali in peroxide bleaching" *Tappi*, Vol. 48, n°9 (1965)
- (9) Lachenal, D. "Mécanismes réactionnels des constituants du bois au cours des cuissons soude-oxygène. Synthèse bibliographique". *Atip*, Vol. 30, n°6 (1976)
- (10) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P. "Hydrogen peroxide as a delignifying agent". *Tappi*, Vol. 63, n°4 (1980)
- (11) Tawara, S. "Bleaching sulphate process pulp by removing lignin without using chlorine". Japanese Patent Pre-Publication n°51-102103 (1976)
- (12) Kindron, R.R. "Hydrogen peroxide". Practical applications for bleaching chemical pulps. Status report". *Tappi*, Vol. 62, n°9 (1979)
- (13) Lundquist, M., "Kinetics of hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp". *Svensk Papperstidning*, n°1 (1979)
- (14) Moldenius, S. "The stoichiometry of peroxide bleaching of mechanical pulps". *Svensk Papperstidning*, R 116 (1982)
- (15) Veleva, S., Valtcheva, E., Valtchev, V., Dinkova, S., "Kinetics of the bleaching process of pulp with hydrogen peroxide". I: General Kinetics. *Cellulose Chem. Technol.* 11 (1977)
- (16) Valtcheva, E., Valtcheva, V., Veleva, S. "Kinetics of the bleaching process of pulp with hydrogen peroxide". II: Temperature dependences. *Cellulose Chem. Technol.* 11 (1977)

- (17) Valtcheva, E., Veleva, S., Valtchev, V. "A compensation effect in the kinetics of the pulp peroxide-bleaching reaction". *Cellulose Chem. Technology*, 13 (1979)
- (18) Jones, G.W. *Tappi*, Vol. 33, n°3 (1950)
- (19) Martin, D.M. *Tappi*, Vol 40, n°2 (1957)
- (20) Bailey, C.W., Dence, C.W. "Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds". *Tappi*, Vol. 52, n°3 (1969)
- (21) Kempf, A.W., Dence, C.W. "The reactions of hardwood lignin model compounds with alkaline hydrogen peroxide" *Tappi*, Vol. 58, n°6 (1975)
- (22) Landucci, L.L., Sanyer, N. "Influence of transition metals in oxygen pulping". *Tappi*, Vol. 58, n°2 (1975)
- (23) McCloskey, J.T., Sinkey, J.D., Thomson, N.S. "Catalytic influence of iron and magnesium in oxygen bleaching reaction". *Tappi*, Vol. 58, n°2 (1975)
- (24) Gierer, J., Imsgard, F. "The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media". *Svensk Papperstidning*, n°16 (1977)
- (25) Ericson, B., Lindgren, B.O., Theander, O. "Factors influencing the carbohydrate degradation under oxygen-alkali bleaching". *Svensk Papperstidning*, n°22 (1971)
- (26) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P., "Pâtes kraft. Nouvelles séquences de blanchiment. II-Cas de bois résineux". *Atip*, Vol. 34, n°7 (1980)
- (27) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P., "Two-stage nitrogen dioxide-hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps". *Svensk Papperstidning*, n°17 (1980)
- (28) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P., "New Peroxide-bleaching for Kraft Pulps". *64 th Annual Meeting of the Technical Section, C.P.P.A. Book A* (1978)
- (29) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P., "Pâtes Kraft. Nouvelles séquences de blanchiment. I-Cas de bois feuillus". *Atip*, Vol. 31, n°1 (1977)
- (30) Schumb, Satterfield, Wentword. Hydrogen peroxide. American Chemical Society. Monograph series.
- (31) Landucci, L.L., Sanyer, N. "Influence of metal and iodide ions in oxygen pulping of loblolly pine". *Tappi*, Vol. 57, n°10 (1974).
- (32) Manouchechri, M., Samuelson, O. "Influence of catalysts and inhibitors upon the degradation of carbohydrates during oxygen bleaching". *Svensk Papperstidning*, n°13 (1973)
- (33) Kolmodin, H., Samuelson, O. "Aldonic acid end groups in cellulose after oxygen bleaching". *Svensk Papperstidning*, n°4 (1970)

- (34) Malinen, R., Sjöstrom, E., Ylijoki, J. "Studies on the reactions of carbohydrates during oxygen bleaching. Part II". *Paperi ja Puu*, Vol. 55, n°1 (1973).
- (35) Malinen, R. "Behavior of wood polysaccharides during oxygen-alkali delignification. *Paperi ja Puu*, special number 4a (1975)
- (36) Sjöstrom, E., Valttila O. "Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching". *Paperi ja Puu*, n°11 (1972)
- (37) Robert, A., Viallet, A. "Degradation des polyholosides per l'oxygène en présence d'alcali". *Atip*, Vol. 25, n°3 (1971)
- (38) Gilbert, A.F., Pavlovova, E., Rapson, W.H. "Mechanism of magnesium retardation of cellulose degradation during oxygen bleaching". *Tappi*, Vol. 56, n°6 (1973)
- (39) Defaye, J., Gadelle, A., "Magnesium salts in the alkaline oxygen degradation of cellulose. *Pulp and Paper Canada*, Vol. 75, n°11 (1974)
- (40) Fennel, F.L., Smedberg, G.E., Stalter, N.J. *Tappi*, Vol 43, n°11 (1960)
- (41) Dodson, M.G. Peróxidos do Brasil Ltda. Informe técnico (1983)
- (42) Papageorges, G., Logan, W.R., Ledoux, P., Plumet, L. "Hydrogen peroxide bleaching of kraft pulp and the role of stabilisation of hydrogen peroxide". *Espra Meeting*, Maastricht, 1979
- (43) Rapson, W.H., Maged, A., Reeve, D.W. "Peroxide or hypochlorite in the E₂ stage of CEDED bleaching of kraft pulp: effect on shives". *Tappi*, Vol. 56, n°8 (1983).
- (44) Kruger, H., Suss, H.U. "Benefits of bleaching with peroxide". *Pulp and Paper International*, Junio (1982)
- (45) Reinoso, E., Iglesias, F., Sánchez, F. "Semiblanqueo y blanqueo de pastas crudas de eucalipto y pino en secuencias reducidas". *Investigación y técnica del Papel*. Abril (1979)
- (46) García Hortal, J.A., *Tesis Doctoral*. Universidad Barcelona. Facultad Químicas. Marzo (1982)
- (47) García Hortal, J.A., Torres, A.L., Colom, J.F., "Utilización del peróxido de hidrógeno como agente deslignificante en el blanqueo de una pasta al sulfato cruda de *Pinus Pinaster*". XXI *Eucepa Conference*. Torremolinos (1984)
- (48) Soria, L., Lachenal, D., de Choudens, C., Robert, A. "Optimización de secuencias de blanqueo utilizando H₂O₂ como primera fase". III *Congreso Latinoamericano de Celulosa y Papel*. Sao Paulo (1983)
- (49) Allison, R.W. *Paperi ja Puu*, n°2 (1983)

La velocidad de oxidación depende del Cl_2 depende del H_2O_2

Al aumentar una cierta cantidad de O_2 la velocidad de oxidación aumenta a un determinado nivel de saturación.

La velocidad de oxidación depende de la temperatura y del H_2O_2 que se utiliza.
 La reacción es: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$, $t^\circ < 100^\circ\text{C}$
 es el primero para elucidar la etapa de oxidación

Composición principal: C_2 , H_2 , O_2 , SO_4

Variables: - cantidad - H_2O_2
 - tiempo - H_2O_2
 - % NaOH - H_2O_2

Antes: H_2SO_4 , NaOH , H_2O_2
 Me interesa: H_2O_2 , H_2SO_4 , NaOH

H_2SO_4 %	0-5	10	0-8
NaOH %	2-4	1,1	2,2
C_2 %	50-50	10	2-10
$t^\circ\text{C}$	110-120	80	100 parte inferior recta 10-1 en sup.
presión H_2O_2	4-12	4-6	5-6
cantidad %	50-70	20	40 (35%)
t, min	< 60	50	40

100 %
 100 %

Slugo

se oxidan a H_2O_2
 y a O_2 de los
 metales y otros
 que se oxidan
 a H_2O_2

8 BLANQUEO CON OXIGENO ✓

8.1. INTRODUCCION

El oxígeno, el agente de blanqueo más abundante, ha sido el primer reactivo no clorado utilizado en el preblanqueo de las pastas químicas. Su acción deslignificante se conoce desde hace tiempo y aunque tal descubrimiento constituyó toda una esperanza, su desarrollo ha sido bastante lento por la mala calidad de las pastas obtenidas.

Desde 1952 los investigadores rusos trabajan sobre la posibilidad de su utilización en el blanqueo de pastas. Los primeros resultados interesantes lo obtuvieron en 1960 aplicado a una pasta al bisulfito cruda de abedul destinada a la fabricación de viscosa.

Sin embargo, son los trabajos de Robert y Rerolle (1,2) los que van a dar un impulso decisivo a este nuevo agente de blanqueo. En 1963 los investigadores franceses mencionados descubren la acción protectora de ciertos compuestos inorgánicos (sales de magnesio solubles e insolubles y los silicatos) sobre los carbohidratos, que sin modificar las ventajas del oxígeno en cuanto a la deslignificación y ganancia en blancura, preservan eficazmente las características químicas y físicas de las pastas.

Dada su poca solubilidad en la lejía, el oxígeno no es activo más que bajo una fuerte presión, lo que hace necesario la instalación de un reactor apropiado que representa una inversión muy importante.

Hasta 1970 no apareció la primera planta comercial de blanqueo con oxígeno. La mayor parte de las fábricas que lo utilizan hoy día -unas veinte- lo aplican en la primera etapa, seguida de una secuencia convencional de blanqueo que incluye una fase de cloración.

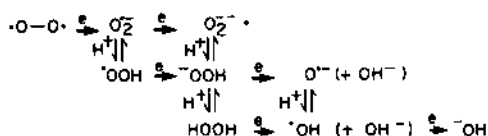
El tratamiento con oxígeno presenta el gran interés de que su efluente no contiene cloruros y que, por consiguiente, no presenta problemas de corrosión en cuanto a su posible incorporación en los circuitos de recuperación de la fábrica.

8.2. QUIMICA DEL BLANQUEO CON OXIGENO

Desde el punto de vista electrónico, la molécula de oxígeno tiene una estructura original. En su estado normal, en la forma electrónicamente estable, posee dos electrones no

apareados. Bajo la acción de radiaciones luminosas o por reacción química (oxidación o dismutación del peróxido de hidrógeno) se obtiene el oxígeno en un estado de energía superior. En estas condiciones el oxígeno es mucho más reactivo y presenta una acción más específica.

Las reacciones del oxígeno se pueden describir según el siguiente esquema (4,5):

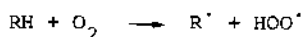
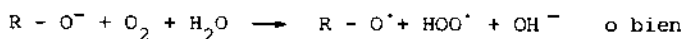


Por aportes sucesivos de electrones el oxígeno da un radical peroxi, después peróxido de hidrógeno y finalmente agua. Los estudios efectuados en estos últimos años ponen en evidencia ciertas analogías entre la acción del oxígeno y el peróxido en medio alcalino. Entre las especies que figuran en el esquema, los compuestos moleculares e iónicos (O_2 , H_2O_2 , HOO^-) son oxidantes relativamente suaves y específicos, mientras que las especies radicales correspondientes son oxidantes fuertes, no específicos y, como consecuencia, en los tratamientos de las pastas celulósicas la oxidación se realizaría a la vez sobre la lignina y los hidratos de carbono. Si se desea evitar una severa degradación de la celulosa es necesario controlar la formación de especies radicales.

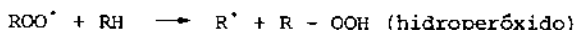
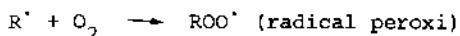
El oxígeno bajo su estado normal presenta una marcada tendencia a dar reacciones radicales en cadena. La oxidación comenzaría por acción sobre un grupo hidroxilo (alcohol o fenol) o el hidrógeno de un alcohol. Los radicales alcoxilo o alcoholilo así formados reaccionan a continuación con el oxígeno para formar hidroperóxidos.

El mecanismo de reacción se puede esquematizar así (6):

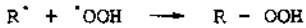
Iniciación



Propagación



Terminación



Los hidroperóxidos formados se descomponen a continuación o inician otras reacciones de oxidación. Existen numerosas posibilidades de evolución para estos hidroperóxidos muy inestables.

8.2.1. Reacciones con la lignina

El mecanismo de deslignificación sólo hace intervenir a los grupos fenólicos de la lignina (3). El medio básico originaría tales grupos por hidrólisis alcalina de enlaces éter, presentándolos en forma ionizada para facilitar su oxidación. Consecuencias de numerosos estudios realizados sobre compuestos modelo de lignina sugieren que la reacción del oxígeno con la lignina en medio alcalino se produce según un mecanismo radical que comenzaría por la transferencia sobre el oxígeno de un electrón de un grupo fenolato libre de la lignina, con formación de un radical fenoxi estabilizado por resonancia (figura 8.1)

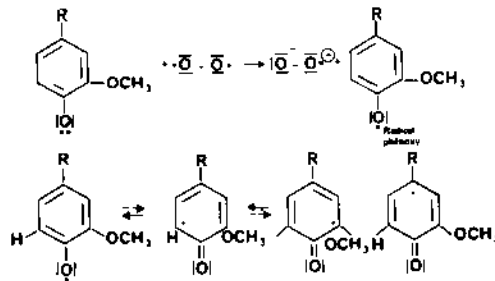


FIGURA 8.1.- Ataque inicial del oxígeno sobre un grupo fenolato libre.

La naturaleza de las etapas posteriores de oxidación del radical fenoxi no es clara.

En las condiciones habituales de cocción o de blanqueo con oxígeno se producen numerosas reacciones de eliminación de cadenas en la macromolécula de lignina. Las cadenas laterales que contienen grupos α -carbonilo y α -carbinol son eliminadas bajo forma de ácidos y de aldehídos respectivamente.

Se han propuesto diferentes mecanismos pero parece ser que la eliminación se realiza por formación de un hidroperóxido intermediario (4,7) (figura 8.2)

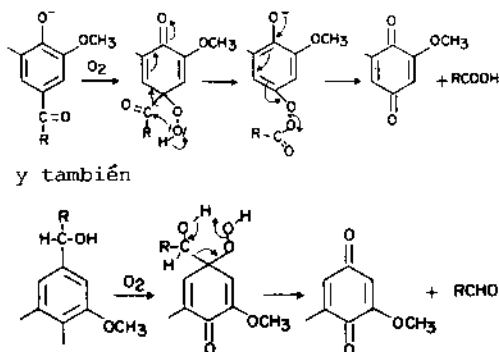


FIGURA 8.2.- Rotura de la macromolécula de lignina por acción del oxígeno (4).

La oxidación de los grupos fenólicos provoca principalmente una despolimerización de la macromolécula de lignina, la desmetoxilación o una recondensación parcial de los núcleos fenólicos. A la mayor parte de estas reacciones está asociada como se ha visto en la figura 8.2 la formación de compuestos quinónicos que contribuyen a la coloración de las pastas y las lejías. Las quinonas son igualmente susceptibles de degradarse en derivados ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular y anhídrido carbónico.

La despolimerización de la lignina está acompañada de la formación de numerosos grupos carboxilo e hidroxilo que aumentan el carácter hidrofílico de los productos de degradación, favoreciendo así su eliminación en el medio alcalino.

Como se ha comentado en el capítulo 7, apartado 7.2.2, tanto en el blanqueo con oxígeno como en los tratamientos con peróxido se encuentran presentes ambas especies, pudiendo actuar simultánea o secuencialmente sobre la lignina. La acción de las lejías en un blanqueo con oxígeno sobre los constituyentes de la pasta es análoga a la propuesta en el blanqueo con peróxido. Mientras que la acción del peróxido implica la eliminación de grupos cromóforos sin una apreciable degradación (esquema 7.2), el oxígeno, por el contrario, origina una fragmentación (esquema 7.1) y/o formación de estructuras cromofóricas conjugadas (esquema 7.3).

En las condiciones clásicas del blanqueo O_2 -NaOH de las pastas celulósicas, una parte de la lignina es oxidada muy rápidamente. La eliminación total de la lignina es mucho más difícil y vendría acompañada de una degradación muy importan-

te de los carbohidratos. Según muchos autores esto ocurriría para contenidos en lignina correspondientes a I. Kappa comprendidos entre 10 y 13 (5).

8.2.2. Reacciones con los hidratos de carbono

La degradación de la celulosa y demás polisacáridos de la madera durante el blanqueo con oxígeno viene acompañada a menudo por pérdidas de rendimiento y viscosidad de la pasta.

En los procesos alcalinos (cocción, blanqueo), la reacción de peeling se considera en general como la causa fundamental de las pérdidas en rendimiento. Dicha reacción conduce a la eliminación sucesiva de monómeros reductores terminales del polisacárido (de 50 a 60 unidades) bajo la forma de ácido isosacarínico. Si bien afecta poco al grado de polimerización medio de la celulosa, puede ocasionar la disolución de la mayor parte de los mananos.

En el blanqueo con oxígeno, las pérdidas en rendimiento a causa de la reacción de peeling es poco importante. El polisacárido se estabiliza frente a la degradación alcalina debido a la transformación, por oxidación, de los grupos reductores terminales de los polímeros en ácidos aldónicos, manónicos y sobre todo arabinónicos y eritrónicos, más estables (8,9,11).

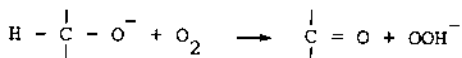
Malinen y al (8,10-14), estudiando el comportamiento de los carbohidratos -mananos, xilanos y celulosa- en un tratamiento sosa-oxígeno, confirman que la velocidad de las reacciones de oxidación que conducen a la formación de ácidos aldónicos por el oxígeno se aceleran cuando se incrementa la concentración de álcali, mientras que la intensidad de las reacciones de peeling disminuye como consecuencia de que los grupos reductores terminales son oxidados más extensivamente. Según los autores, la degradación por peeling podría reducirse, en teoría, consiguiendo una penetración efectiva (altamente dependiente de la concentración de álcali en la lejía, que influye en el grado de hinchamiento de la pasta), que incrementase el contacto de la pasta con las especies oxidantes.

Por el contrario, en condiciones de baja alcalinidad y alta temperatura se incrementa considerablemente la degradación por peeling.

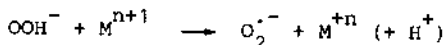
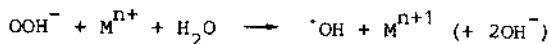
La caída de viscosidad en los tratamientos con oxígeno se debe en gran parte a la formación de una oxixelulosa por oxidación de un alcohol secundario en C_2 ó C_3 por las especies radicales presentes en el medio (RO_2 , O_2^- , $\cdot OH$, $RO\cdot$, HO_2). Las reacciones involucradas son las siguientes (15):

1. Iniciación

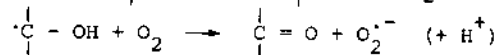
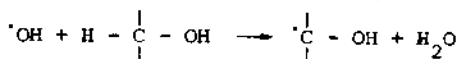
4



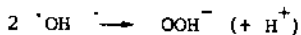
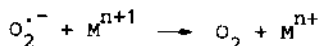
2. Efectos catalíticos



3. Degradación



4. Terminación



En medio alcalino las oxixelulosas formadas se degradan por rotura del enlace glucosídico en β del carbonilo según la figura 8.3.

La degradación de la celulosa durante el blanqueo se debe, en gran parte a reacciones en cadena originadas por radicales libres cuyas velocidades están fuertemente influenciadas por la presencia de peróxido de hidrógeno y de iones de metales de transición.

La aparición de los peróxidos en el medio de reacción se debe a la interacción del oxígeno y álcali con ciertos grupos funcionales, precursores del peróxido, presentes en la misma pasta, tales como los grupos carbonilo en celulosa y lignina (muy reactivos) y las funciones alcohol, menos reactivos, que predominan en los componentes celulósicos.

La degradación indeseable de la celulosa durante el blanqueo con oxígeno o peróxido de hidrógeno puede ser disminuida significativamente por la presencia de agentes inhibidores de las especies radicales o de sales de magnesio.

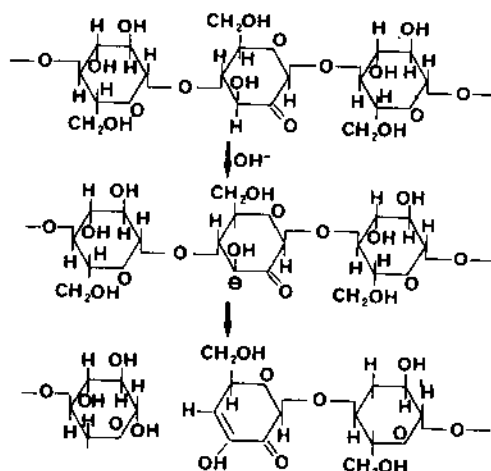


FIGURA 8.3.- Despolimerización de oxicelulosas por rotura del enlace glucosídico.

Los mecanismos de reacción de los hidratos de carbono en un medio alcalino en presencia de oxígeno o peróxido de hidrógeno, la influencia de la presencia de contaminantes metálicos sobre la aparición de especies radicales responsables de la degradación de celulosa y lignina, así como la acción protectora de las sales de magnesio sobre la molécula de celulosa se describen ampliamente en el capítulo 7, apartado 7.2.2.

8.3. VARIABLES DEL PROCESO

En el proceso de blanqueo los reactivos utilizados son oxígeno gas y una solución acuosa de hidróxido de sodio, que reaccionan con la pasta a elevadas temperaturas y presiones. La optimización de los principales parámetros ha sido objeto de numerosas investigaciones, tanto a nivel de laboratorio como industrial. Como condiciones óptimas se pueden adoptar (15,16):

- Presión parcial de oxígeno a la temperatura máxima: puede variar de 4 a 12 kg/cm². El realizar el blanqueo a altas presiones -dentro de ciertos límites- favorece el contacto del oxígeno con la pasta y se consigue, por consiguiente, una mayor deslignificación.
- Porcentaje de sosa: determinada en función del I.kappa de la pasta. Los porcentajes utilizados dependen del tipo de pasta, de la blancura deseada y de la consistencia a la que se realiza el blanqueo. Aumentar la carga de álcali incrementa la deslignificación, la blancura y disminuye el grado de polimerización de la celulosa y las características físicas de la pasta. Un exceso de sosa es siempre perjudicial, ocasionando, aún en presencia de protectores, una degradación considerable en la fracción de hidratos de carbono.

Para cada tipo de pasta existe una tasa de NaOH crítica a la que corresponde un valor crítico del kappa, a partir de los cuales los fenómenos cambian de conducta. Normalmente y para consistencias entre 20-30% se adiciona una carga de sosa de 2-4% sobre pasta seca.

- La temperatura es, junto con la carga de sosa, la variable más importante puesto que interviene directamente sobre las cinéticas de deslignificación y de degradación de los polisacáridos. No debe ser inferior a 80-90°C ni superior a 125°C. El óptimo parece situarse entre 110-120°C.
- El tiempo no debe ser superior a una hora. La deslignificación es muy rápida y para una tasa óptima de sosa y una temperatura de 115°C, el valor mínimo del kappa se alcanza al cabo de un cuarto de hora a la temperatura máxima, permaneciendo después prácticamente constante.
- Una consistencia elevada permite, para una producción dada, reducir el volumen del reactor y el consumo de energía y aumentar la velocidad de reacción, como consecuencia del aumento de [sosa] en la fase líquida. La consistencia debe ser lo más elevada posible (20-25%).

Un pretratamiento suave de la pasta con dióxido de azufre (SO₂) o ácido sulfúrico mejora la blancura y propiedades de resistencia de la pasta como consecuencia de la eliminación de iones de metales pesados de la pasta, que catalizan la degradación de los carbohidratos. El pretratamiento ácido no afecta la deslignificación pero retarda la degradación de la celulosa. Además permite realizar el blanqueo a mayor temperatura (hasta 130°C) y se observa una ganancia en blancura de 5 a 6 puntos.

Condiciones óptimas para el tratamiento ácido se indican a continuación (16):

pH: comprendido entre 2 y 3
 temperatura: ambiente
 tiempo: 10 a 30 minutos
 consistencia en pasta: 5%

El pretratamiento ácido en ningún caso reemplaza la adición de protectores, pero refuerza su eficacia.

El proceso de blanqueo con oxígeno de interés técnico (50-70% de deslignificación) se puede describir con dos reacciones de pseudo-primer orden con respecto a la lignina remanente: una deslignificación inicial rápida seguida por una etapa final lenta (figura 8.4) (17).

El efecto de las variables del proceso sobre la velocidad de deslignificación se puede resumir en la siguiente ecuación cinética (17):

$$-dL/dt = k_1 [\text{OH}^-]^{0,1} P_{\text{ox}}^{0,1} K_{01} + k_2 [\text{OH}^-]^{0,3} P_{\text{ox}}^{0,2} K_{02}$$

donde

K_{01} = cantidad de lignina fácilmente eliminable

K_{02} = cantidad de lignina lentamente eliminable

En la etapa inicial, la velocidad de reacción es alrededor de 20 veces mayor que en la etapa final. En la etapa inicial la velocidad de deslignificación es afectada sólo ligeramente por la concentración de álcali o la presión parcial de oxígeno. Las constantes de velocidad de las etapas inicial y final, k_1 y k_2 , respectivamente, están relacionadas con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, con energías de activación estimadas de 10 kJ/mol para la fase inicial y 45 kJ/mol para la fase final.

La velocidad de degradación de hidratos de carbono se puede describir por dos reacciones de orden cero con respecto a m_n (número de cadenas celulósicas por tonelada de pasta), una de degradación rápida seguida de una etapa de degradación final lenta (figura 8.5):

$$dm_n/dt = k_3 [\text{OH}^-]^{0,2} P_{\text{ox}}^{0,8} + k_4 [\text{OH}^-]^{0,6} P_{\text{ox}}^{0,1}$$

la velocidad de degradación de hidratos de carbono en la fase inicial es cinco mayor que en la fase final. Las energías de activación de Arrhenius son de 40 kJ/mol para la reacción inicial y 53 kJ/mol para la reacción final.

El cambio de la fase inicial rápida a la fase lenta ocurre simultáneamente para las reacciones de lignina y carbohidratos.

Las velocidades de degradación de lignina e hidratos de carbono se incrementan cuando lo hacen la concentración de álcali, la presión parcial de oxígeno, la temperatura y la fuerza iónica. Si la carga de álcali es alta, la deslignificación tendría lugar a presiones más bajas.

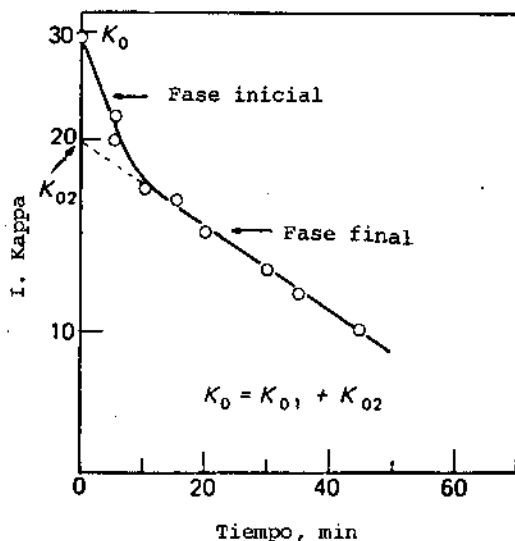


FIGURA 8.4.- I.Kappa después de la etapa oxígeno en función del tiempo a 110°C, 0,02 moles NaOH/l, 0,98 MPa oxígeno.

8.4. APLICACION A ESCALA INDUSTRIAL

A pesar de la necesidad de utilizar reactores especiales que trabajen bajo presión de oxígeno elevada, el procedimiento de blanqueo con oxígeno ha sido adoptado por numerosas fábricas (18-22).

Todas las plantas de blanqueo con oxígeno a escala industrial utilizan sistemas en fase gas a alta consistencia (20-30%). Las operaciones se realizan en las siguientes fases: espesamiento a elevada consistencia, mezcla de reactivos, alimentación a alta presión, tratamiento en el reactor y lavado final (23-25).

Los dos sistemas comerciales que existen actualmente -Sapoxal y Modocil- incluyen los cinco estadios mencionados y utilizan condiciones muy similares.

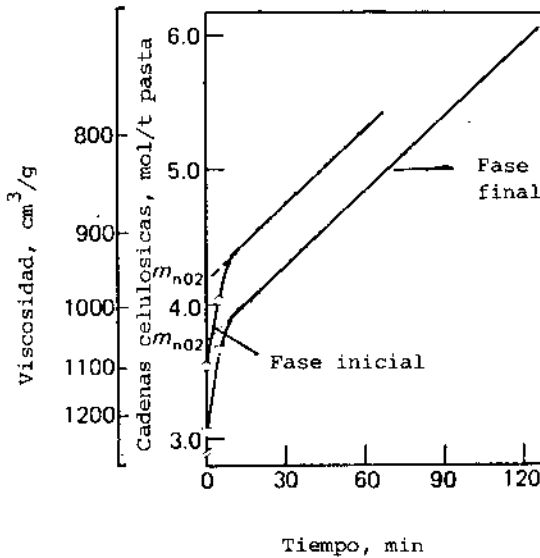


FIGURA 8.5.- Incremento del número de cadenas celulósicas durante el blanqueo con oxígeno para dos pastas kraft crudas.

El sistema Sapoxal utiliza un reactor Kamyrr, cuyo diseño se presenta en la figura 8.6 (23).

En el interior del reactor hay una serie de platos o estadios dispuestos sobre un eje vertical. Los platos giran de forma que en su movimiento ceden una porción de pasta al plato inferior. El tiempo de retención en las bandejas puede variarse entre 8 y 35 minutos. La pasta, que sólo se mueve verticalmente, cae del último plato (normalmente el sexto) a una zona en la que se diluye y enfría antes de ser soplada al exterior con el filtrado del estadio de lavado subsiguiente. El oxígeno se introduce en el reactor por debajo del último plato, mientras que el vapor a alta presión necesario para mantener la temperatura al nivel correcto, se introduce en la parte superior.

En resumen la concepción de este reactor permite (23):

- un control preciso del tiempo de cocción,
- la eliminación del fenómeno de canales de circulación preferencial,
- buen contacto entre la pasta y el oxígeno,

- calentamiento y constantes de transferencia gas/pasta uniformes, cualquiera que sea el nivel de pasta en el reactor,
- un control preciso del proceso gracias a la posibilidad de realizar tomas de muestra sobre cada plato,
- amortiguación de las posibles variaciones de concentración en la alimentación del reactor,
- la separación y mezclado mínimo entre pastas en el momento de pasar de una calidad a otra diferente.

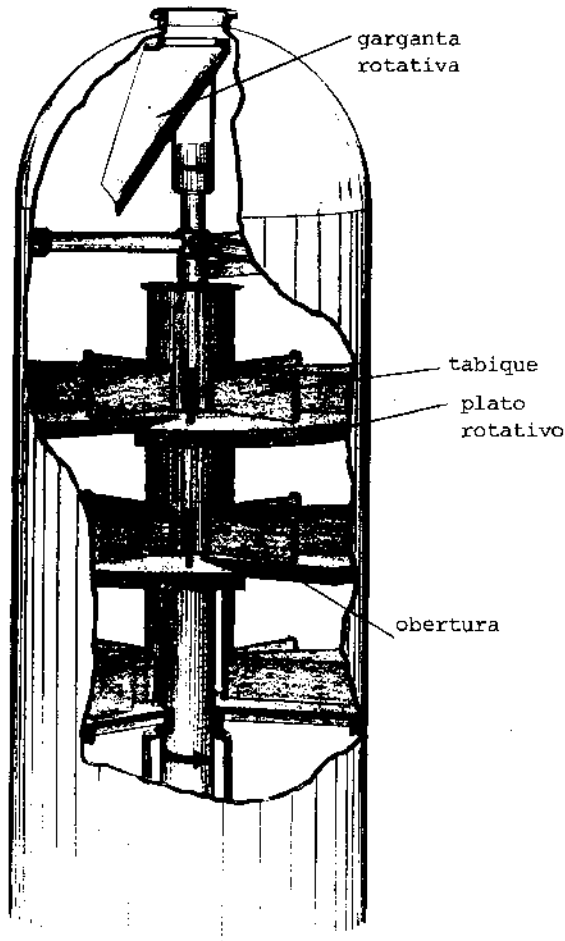


FIGURA 8.6.- Reactor Kamyr

Un diagrama esquematizado del proceso de blanqueo con oxígeno se indica en la figura 8.7 (26).

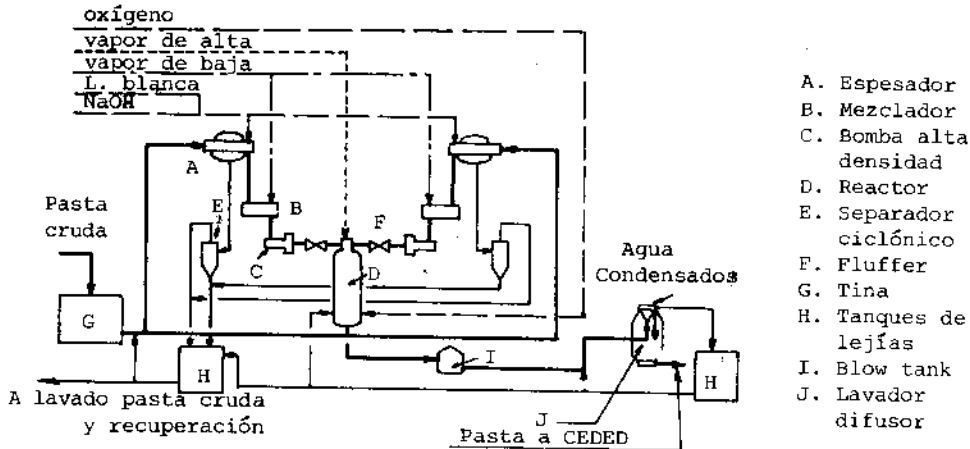


FIGURA 8.7.- Diagrama esquematizado del proceso de blanqueo con oxígeno (26).

El blanqueo se realiza en el reactor a presión donde se introduce el oxígeno gaseoso. Anteriormente se añade una pequeña cantidad de inhibidor (equivalente a alrededor de 0,05% de magnesio) y el álcali (éste a nivel de los espesadores). La pasta es precalentada fuera del reactor hasta una temperatura de 80-100°C con vapor a baja presión. A continuación la pasta se introduce en el reactor mediante dos bombas de alta densidad. La alimentación del reactor es la llave del proceso.

La atmósfera en el interior se mantiene al 50% del límite inferior de explosión, punto en el que el oxígeno y la celulosa llegan a ser autocombustibles, por emanación de gas desde el reactor cuando fuese necesario.

La temperatura y presión son controladas por adición de vapor de alta presión y oxígeno, respectivamente. La variable básica a considerar es la cantidad de NaOH adicionada a la pasta, que se puede controlar por computador si se pueden realizar mediciones o predicciones del $I.kappa$ de la pasta en continuo.

El esquema del procedimiento Modocil es prácticamente idéntico al del proceso Sapoxal. El reactor utilizado no tiene platos y es más sencillo que el Kamy (25,27).

El lavado final de la pasta, después de la etapa oxígeno no está ligado directamente con el proceso o el tipo de reactor. Por razones económicas (recuperación del álcali) y de contaminación, debe realizarse con la máxima eficacia.

El efluente procedente del estadio oxígeno, que no contiene cloruros si el tratamiento se ha realizado al comienzo de la secuencia, se puede utilizar para diluir la pasta antes y después del estadio oxígeno y para el lavado de la pasta cruda. De esta forma el efluente es evaporado y quemado junto con las leñas negras y los reactivos del proceso regenerados en el sistema de recuperación de productos químicos de la fábrica.

El diagrama de flujo de la figura 8.8 (26) muestra la integración de la etapa de blanqueo con oxígeno con el digestor y sistema de recuperación de reactivos.

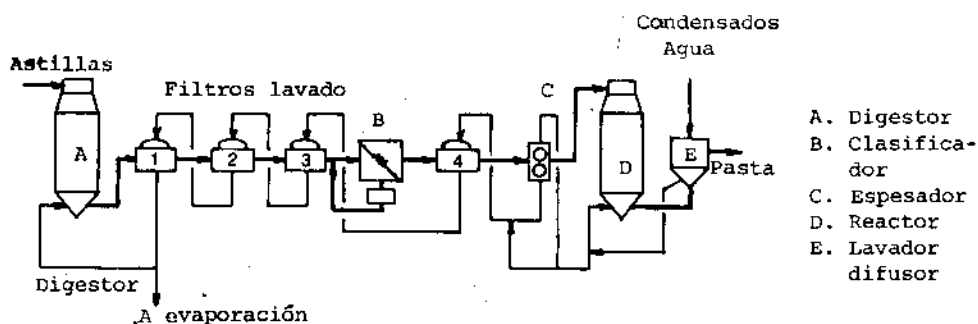


FIGURA 8.8.- Integración de la etapa de blanqueo con oxígeno con el digestor y sistema de recuperación de reactivos (26).

El retorno de efluente procedente del estadio oxígeno al reactor, como consecuencia de su reciclado y un lavado deficiente de la pasta cruda, no presenta interferencias con el blanqueo, en cuanto a consumo de reactivos y propiedades de la pasta(28).

El efecto de la presencia de leñas negras no oxidadas en la etapa oxígeno ha sido también objeto de estudio. Los resultados obtenidos en trabajos experimentales realizados en la planta piloto de Husum conducen a las conclusiones siguientes (28):

- el consumo de sosa es ligeramente menor cuando la lejía negra está presente. Esto sugiere que el álcali en la lejía residual de cocción es aún activo en alguna extensión.
- El consumo de oxígeno para una reducción dada en el I. kappa es mayor en presencia de lejías negras. De los 20-23 kg de O_2 /t pasta consumidos durante el tratamiento, 3 kg correspondían a la lejía negra que acompañaba a la pasta.
- La viscosidad de la pasta blanqueada al oxígeno, para un índice kappa determinado, disminuye con la presencia de lejía negra (tabla 8.I).

TABLA 8.1

Efecto de la presencia de lejías negras en la etapa oxígeno sobre la viscosidad de la pasta (28). I.kappa = 16.

Lejía negra kg sólidos/t pasta	Viscosidad cm ³ /g
0	1000
25	960
30	940
35	920

El balance de reactivos de la fábrica kraft y la economía del blanqueo con oxígeno dependen en gran parte de la posibilidad de utilizar diversas fuentes de álcali en el blanqueo con oxígeno.

La cantidad necesaria de álcali puede añadirse como NaOH, pero parte, si no el total, puede ser reemplazada por otro álcali, como por ejemplo lejía blanca oxidada (exenta de sulfuro que consumiría oxígeno para transformarse en tiosulfato y sulfato) o lejía verde, sin que con ello se afecten las propiedades físicas de la pasta (28).

Si se desea conseguir una máxima reducción de la carga de contaminación en el efluente procedente de la planta de blanqueo, la deslignificación en el estadio oxígeno ha de llevarse lo más lejos posible. El grado de deslignificación conseguido afecta, sin embargo, a las propiedades de resistencia de la pasta y a la viscosidad.

En experiencias de laboratorio se ha observado que dentro del intervalo de I.kappa entre 14-17 (60-50% de deslign-

nificación) cada unidad de I.kappa corresponde a aproximadamente tres unidades del factor de desgarro y 10-15 cm³/g de viscosidad (28).

Para evitar una severa degradación de los carbohidratos, el blanqueo se interrumpe después de haber eliminado alrededor del 50% de la lignina.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Robert, A., Viallet, A., Rerolle, P., Andreolety, J. "Perfectionnements apportés au procédé de blanchiment oxygène-soude des pâtes cellulosiques". *Atip*, vol 20, n°5 (1966).
- (2) Rerolle, P., Myburg, H.H., Robert, A. *Pulp and Paper*, vol 43, n°10 (1969)
- (3) Gierer, J. "The reactions of lignin during pulping. A description and comparison of conventional pulping process". *Svensk Papperstidning*, n°18 (1970)
- (4) Lachenal, D. "Mécanismes réactionnels des constituants du bois au cours des cuissons soude oxygène -synthèse bibliographique- *Atip*, vol 30, n°6 (1976)
- (5) Robert, A., Viallet, A. "Blanchiment O₂-NaOH des pâtes cellulosiques". *Revue annuelle des élèves ingénieurs de l'E.F.P.* (1974)
- (6) Norin, T. "Wood chemical aspects on oxygen bleaching" *Svensk Papperstidning*, n°22 (1971).
- (7) Gierer, J., Imsgard, F. "The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media". *Svensk Papperstidning*, n°16 (1977)
- (8) Malinen, R. "Behavior of wood polysaccharides during oxygen-alkali deslignification". *Paperi ja Puu*, special number 4a (1975)
- (9) Kolmodin, H., Samuelson, O. "Aldonic acid end groups in cellulose after oxygen bleaching". *Svensk Papperstidning*, n°4 (1970)
- (10-14) Malinen, R., Sjöstrom, E. "Studies on the reactions of carbohydrates during oxygen bleaching"
 - Part I. Oxidative alkaline degradation of cellobiose. *Paperi ja Puu*, n°8 (1972)
 - Part II. Stability of aldonic acid end-groups. *Paperi ja puu*, n°1 (1973)
 - Part III. Degradation of cello-oligosaccharides and hydro-cellulose. *Paperi ja Puu*, n°8 (1973)
 - Part IV. Degradation of manno-oligosaccharides and mannam *Paperi ja Puu*, n°11 (1974)

- Part V. Degradation of xylose, xylosone, xylo-oligosaccharides and birch xylan. *Paperi ja Puu*, n°3 (1975)
- (15) Singh, R.P., Dillner, B.C., "Oxygen bleaching". The bleaching of pulp *Tappi Press* 80 43 (1979)
 - (16) Robert, A., de Choudens. C. "L'oxygène dans l'industrie des pâtes cellulósiques". *Atip*, vol 36, n°6-7 (1982)
 - (17) Olm, L., Teder, A. "The kinetics of oxygen bleaching" *Tappi*, vol 62, n°12 (1979)
 - (18) Kalish, J. "Sappi expands bleached pulp operations". *Pulp and Paper International*, agosto (1977)
 - (19) Serafin, J., Samielson, A. "Oxygen bleaching at Husum, Sweden". *Pulp and Paper magazine of Canada*, vol 73, n°10 (1972).
 - (20) Myburg, C.J., "Operation of the Enstra oxygen bleaching plant". *Tappi*, vol 57, n°5 (1974)
 - (21) Jamielson, A.G., Smedman, L.A. "Mill-Scale application of oxygen bleaching in Scandinavia". *Tappi*, vol 57, n°5 (1974).
 - (22) Wable, F. "Le nouveau procédé de blanchiment à l'oxygène est installé a la Cellulose d'Aquitaine Saint-Gaudens". *La papeterie*, n°6 (1973)
 - (23) Duc, J. "Le procédé Sapoxal dans ses réalisations industrielles actuelles". *Revue annuelle des élèves ingénieurs de l'E.F.P.* (1974)
 - (24) Collin, G. "Fabricación de pastas en continuo: cocción, lavado, deslignificación por oxígeno y blanqueo por desplazamiento". *Progresos recientes en la fabricación de pastas*. Cátedra de Tecnología Papelera, Tarrasa (1981)
 - (25) Lachenal, D. "Evolución de los procesos de blanqueo de pastas químicas". *Progresos recientes en la fabricación de pastas*. Cátedra Tecnología Papelera. Tarrasa (1981)
 - (26) David, E., Cannone, A., Carles, J., Durand, M., "Oxygen bleaching-over two years operating experience at French mill". *Pulp and Paper*, n°8 (1976)
 - (27) Campo, R. "Technologie du blanchiment à l'oxygène". *Revue annuelle des élèves ingénieurs de l'E.F.P.* (1974)
 - (28) The SSVL Environmental Care Project. Technical Summary. Stockholm (1974)

9 BLANQUEO DE PASTAS MECANICAS Y DE ALTO RENDIMIENTO

9.1. INTRODUCCION

La pasta mecánica ha sido tradicionalmente utilizada en la fabricación de papel de periódico, cartoncillo y algún otro tipo de papel en que no se necesita un cien por cien de pastas químicas.

Una de las dificultades que presenta la pasta mecánica y que impide que se utilice en mayor proporción es su bajo grado de blancura. La obtención de una blancura elevada, que además sea estable, es un objetivo deseable a la vista de las posibles nuevas utilizaciones de las pastas mecánicas.

Los métodos de blanqueo de las pastas de alto rendimiento difieren de los utilizados en el blanqueo de las pastas químicas. Mientras que en éstas se persigue la total eliminación de las sustancias causantes del color -lignina y sus productos de degradación, resinas y otras impurezas de distinta naturaleza-, el blanqueo de las pastas mecánicas se lleva a cabo mediante tratamientos que destruyen únicamente los grupos cromóforos, causantes del color, sin eliminación de lignina u otros constituyentes de la pasta que daría lugar a pérdidas significativas en el rendimiento.

Para el blanqueo de pastas mecánicas se utilizan agentes oxidantes y/o reductores, que pueden aplicarse individualmente o combinados en un blanqueo con dos etapas, con un agente oxidante en la primera y uno reductor en la segunda etapa o viceversa (1-3)

Los reactivos químicos utilizados son:

- a) Agentes reductores: ditionitos, o más comunmente llamados hidrosulfitos, de sodio o de cinc ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y ZnS_2O_4 en medio neutro); borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio básico; bisulfitos y en laboratorio se ha utilizado también el catión U^{3+} en medio ácido.
- b) Agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno en medio básico, hipoclorito, ácido peracético en medio neutro y ozono.

El peróxido es el agente oxidante más conocido y casi el único utilizado hoy día. El hipoclorito ha sido utilizado también, pero los compuestos de cloro usualmente alteran el color de las pastas mecánicas a menos que se utilicen grandes

cantidades de cloro activo. El ácido peracético y el ozono han sido utilizados sólo en laboratorio o planta piloto.

9.2 BLANQUEO CON AGENTES REDUCTORES

El blanqueo por reducción es el procedimiento más antiguo de blanqueo (4). Se tienen noticias de que en el año 2000 A.C. los egipcios utilizaban SO_2 , preparado por combustión de azufre, para el blanqueo del lino. La introducción de agentes reductores para el blanqueo comercial de pastas mecánicas data de 1877. Los productos utilizados son el ácido sulfuroso y sus sales, los ditionitos y borohidruros.

Usualmente el blanqueo industrial se realiza con ditionito, pero el bisulfito, solo o en mezcla con el sulfito, se utiliza algunas veces para obtener un ligero blanqueo de la pasta. La adición de bisulfito durante el desfibrado mejora la blancura en unos dos puntos, pero este procedimiento se utiliza raras veces. Mucho más interesante es la utilización del bisulfito para el blanqueo de las pastas mecánicas de refinos de discos. La blancura de estas pastas es normalmente más baja que la de las pastas mecánicas de muela, debido en parte a su más bajo coeficiente de difusión, especialmente en las pastas termomecánicas. La reducción del coeficiente de absorción, ocasionada por la adición de bisulfito, es suficiente para incrementar la blancura de la pasta mecánica de refinos de 2 a 4 unidades. El método más simple consiste en adicionar el reactivo en solución en el refino, con las astillas o con el agua utilizada para el control de la consistencia. El otro método comprende un pretratamiento de las astillas antes del refino y/o prevaporizado, pero este procedimiento se considera más como una parte del proceso de pasteado que del proceso de blanqueo (1).

9.2.1. Blanqueo con hidrosulfitos (o ditionitos).

Los hidrosulfitos son los agentes reductores más utilizados en el blanqueo de las pastas mecánicas. La naturaleza del catión utilizado no es un factor importante para el nivel de blancura alcanzado si las condiciones de tratamiento se ajustan adecuadamente. Se prefiere, no obstante el bisulfito de sodio aunque el de cinc es más estable, particularmente a bajo pH, y puede producirse en fábrica. El inconveniente de este último es que es tóxico para los peces.

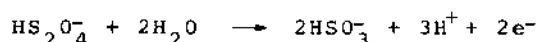
Mientras que el potencial de oxidación-reducción indica que el ión hidrosulfito presenta un mayor potencial reductor en solución alcalina que en ácida, los resultados prácticos muestran que las pastas se blanquean mucho más fácilmente en medio ligeramente ácido. Puesto que tales condiciones se aproximan a las que incrementan la inestabilidad del hidrosulfito, es importante controlar el pH. Con este objetivo se u-

tiliza, a menudo, un tampón (el tripolifosfato de sodio).

Es necesario, asimismo, evitar una aireación excesiva de la pasta para impedir su fácil oxidación por el aire(4-6).

9.2.1.1. Aspectos químicos del blanqueo con hidrosulfitos

El blanqueo de las pastas está en relación con la oxidación del hidrosulfito (donde la valencia promedio del azufre es 3) a ión sulfito (azufre valencia 4), según la reacción:



Esta ecuación indica que la reducción sería más efectiva incrementando el pH, obteniéndose el efecto máximo a pH alrededor de 9. Sin embargo y como se verá más adelante, el pH óptimo se sitúa entre 5 y 6. La razón de esta discrepancia puede estar en que las estructuras cromofóricas reaccionan más fácilmente bajo condiciones ácidas (7) o que a alto pH la formación de nuevos grupos cromóforos es más rápida que su eliminación por acción del ditionito.

Además y de acuerdo con la ecuación anterior, la reacción debería proceder más fácilmente a bajas concentraciones de sulfito. Se ha comprobado, sin embargo, que la adición de sulfito mejora la respuesta de blanqueo hasta el punto que algo de hidrosulfito puede ser reemplazado por sulfito (1).

Estudios sobre las reacciones fundamentales de los hidrosulfitos apoyan la hipótesis de que la eliminación de color es debida a una reducción de estructuras coloreadas (quinonas y grupos coniferilaldehidos) por el hidrosulfito a derivados fenólicos incoloros.

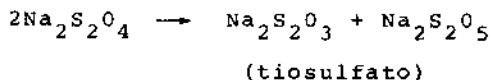
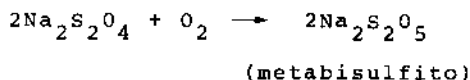
El efecto blanqueante puede ser debido también a una adición del bisulfito a grupos carbonilo.

Polcin y Rapson (8), estudiando los cambios producidos en los espectros visible, infrarrojo y ultravioleta de pastas mecánicas de muela con ocasión del tratamiento con agentes reductores, indican que los grupos cromóforos difieren según las especies madereras utilizadas y que los diversos agentes actúan según vías diferentes: el ditionito ataca fundamentalmente estructuras quinónicas y grupos α - β carbonilos no saturados, mientras que el borohidruro y el uranio trivalente pueden reducir también los grupos carbonilo conjugados con el anillo aromático.

Para un máximo aprovechamiento de la capacidad reductora del hidrosulfito hay que tener en cuenta una serie de factores que normalmente conducen a pérdidas del agente de blanqueo. Entre estos factores se incluyen las temperaturas ex-

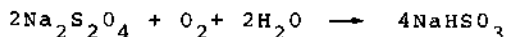
cesivamente altas, bajos niveles de pH de las soluciones, excesiva exposición de las soluciones de hidrosulfito al aire y una lenta e inadecuada mezcla de la solución de blanqueo con la pasta.

El efecto del oxígeno atmosférico es debido a la oxidación y desproporción de parte del hidrosulfito en agentes reductores menos poderosos, como muestran, por ejemplo, las ecuaciones siguientes (4,9):



Dependiendo del pH y de la temperatura se pueden formar otros compuestos de azufre. Algunos de ellos, como tiosulfatos y sulfuros, son particularmente perjudiciales para las telas de la máquina. En consecuencia, cuando se trata una pasta con hidrosulfitos en presencia de aire, a una pérdida de la eficacia del blanqueo, se suma el problema ocasionado por la corrosión.

Otras reacciones de descomposición del hidrosulfito se indican a continuación (6):



La cantidad efectiva de hidrosulfito utilizado en el blanqueo queda disminuida, por consiguiente, por reacciones secundarias.

El efecto de la presencia de aire en el blanqueo con ditionito se muestra en la figura 9.1(5). Se puede observar como se obtiene un incremento en el nivel de blancura obtenido cuando se utiliza gas nitrógeno para purgar de aire la suspensión de pasta.

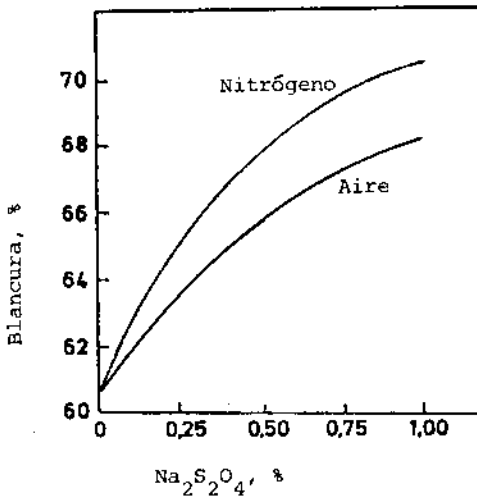


FIGURA 9.1. Efecto de la presencia de aire sobre el blanqueo de pastas mecánicas con hidrosulfito.

9.2.1.2. Condiciones de blanqueo

El blanqueo usualmente se realiza a baja consistencia, obteniéndose la máxima respuesta de blanqueo a alrededor del 4%.

Temperaturas elevadas durante el tratamiento son beneficiosas en cuanto que aceleran las reacciones de blanqueo e incrementan la ganancia en blancura. Los valores máximos se obtienen a alrededor de 70°C.

Si bien la solución acuosa del hidrosulfito de sodio es alcalina (por hidrólisis), cuando se mezcla con la pasta, el pH disminuye rápidamente debido a los grupos ácidos formados como resultado de la reacción de blanqueo y a la reacción entre el hidrosulfito y el oxígeno. Sin la adición de álcali o de un agente tampón el pH al final del blanqueo sería inferior a 5. La figura 9.2 muestra el efecto del pH sobre la blancura, a diferentes temperaturas, en un sistema tamponado de ditionito de sodio. La blancura máxima se obtiene entre pH 5 y 6.

Para el caso del ditionito de cinc el pH óptimo de blanquea es alrededor de una unidad más bajo que para el de sodio (10). Se ha sugerido (11) que cuando se utiliza hidrosulfito de cinc el pH óptimo está comprendido entre 4 y 6, mientras que para el sodio se situaría entre 6 y 8.

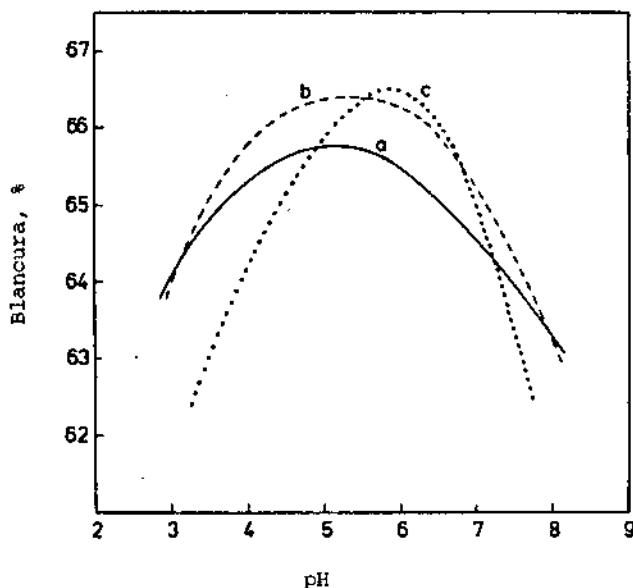


FIGURA 9.2. Influencia del pH y la temperatura en el blanqueo con ditionito. (a) 50°C, (b) 60°C y (c) 80°C (1,7)

El tiempo requerido para conseguir el máximo nivel de blancura posible a una dosis determinada de hidrosulfito está relacionado con la temperatura de reacción. La velocidad de reacción es alta y la ganancia en blancura ($\approx 75\%$) se consigue en un período inicial de 10-15 minutos (9). Después de esta fase se produce un lento incremento durante unas 2 horas que probablemente es causado por los productos de descomposición del hidrosulfito. Se recomienda un tiempo de reacción de al menos una hora a 60°C y de 30 a 45 minutos a temperatura de 75°C (6,9).

Una buena respuesta de blanqueo se obtiene con pequeñas cantidades de hidrosulfito, utilizándose normalmente de 0,5 a 1%.

Dosis superiores al 1% dan sólo un ligero incremento a la blancura (12).

Existen, además de las variables expuestas anteriormente, otros factores que influyen en mayor o menor grado sobre la blancura de las pastas tratadas con hidrosulfito. Entre estos factores se pueden citar: la especie maderera, el tiempo transcurrido entre el corte del árbol y el desfibrado, las condiciones de almacenado, la temperatura del agua en las desfibradoras y la presencia de iones de metales pesados y de hongos.

Las pastas mecánicas del eucalipto son difíciles de blanquear. Las procedentes de los eucaliptos viejos, que tienen una alta concentración de taninos, deben de ser extraídas con agua caliente o álcali antes del proceso de blanqueo para obtener un incremento razonable de blancura. La utilización de agentes secuestrantes de iones metálicos en dosis normales no tendrá efecto en el caso de estas maderas debido a que los taninos tienen una fuerte tendencia a reaccionar con los iones metálicos. Si los árboles son cortados en la época adecuada del año y no son almacenados durante largo tiempo, se pueden obtener buenos resultados de blanqueo. El almacenado de los troncos disminuye normalmente la blancura de las pastas cruda y blanqueada.

Si en la mayoría de las especies la ganancia obtenida en blancura después del tratamiento con ditionito no se reduce por el almacenado, con el álamo temblón, sin embargo, el almacenado y los defectos en la madera pueden influir considerablemente.

Con respecto a la influencia del proceso de desfibrado, las pastas mecánicas de refino muestran, en la práctica, una ganancia en blancura tan alta o superior que las de las pastas mecánicas de muela (13). Las pastas termomecánicas sin embargo, presentan generalmente una menor respuesta que las mecánicas clásicas (14), debido probablemente a cambios en el carácter y en la cantidad de sustancias coloreadas producidas durante el pretratamiento de las astillas con el vapor.

Hay que tener en cuenta que las pastas mecánicas de refino, y las termomecánicas tienen un coeficiente de difusión de la luz menor que las mecánicas de muela. Desde un punto de vista teórico la ganancia en blancura con estas pastas debería ser, por consiguiente, mayor, puesto que las pastas con más bajo coeficiente de difusión deberían incrementar más su blancura para la misma reducción en el coeficiente de absorción de la luz.

La presencia de metales puede ser debida a la misma pasta (procedentes de la madera), a su manipulación (sierras, desfibradoras, etc.) o provenir del agua utilizada y de los productos químicos de blanqueo.

En general, podemos considerar que los iones procedentes de metales pesados, afectan la blancura de la pasta y la eficacia del blanqueo con hidrosulfitos (1,6,9).

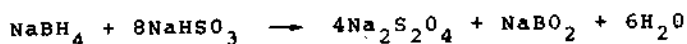
En las pastas mecánicas, las concentraciones de iones de metales de transición, como el hierro y el cobre, pueden diferir considerablemente de las encontradas en la madera, debido a la contaminación durante el proceso. El ión férrico, cuyas sales ya son coloreadas, contribuye además a que se produzca una reversión de color rápida por reacción con grupos fenólicos libres de la lignina - formación de quelatos coloreados -. El ión ferroso, menos coloreado, se oxida rápidamente a ión férrico cuando la pasta se expone al aire, particularmente a elevada temperatura. El manganeso casi no afecta el blanqueo con ditionito y el cobre, níquel, cinc, plomo y cromo están presentes normalmente en concentraciones tales que su efecto no es significativo (1).

El efecto de los iones metálicos sobre el blanqueo se puede reducir adicionando agentes secuestrantes. Los más efectivos son las sales de los ácidos aminocarboxílicos, tales como las sales di y tetrasódicas del ácido etilendiámina tetracético (EDTA) y la sal pentasódica del ácido dietilentriamino pentacético (DTPA). Otros agentes utilizados son el ácido nitrotriacético (NTA), el tripolifosfato de sodio (STPP), los citratos y, recientemente, se ha propuesto el silicato de sodio (6).

La adición de un agente secuestrante incrementa normalmente la blancura de 2 a 4 puntos (15,16). El punto de adición del agente secuestrante es importante. El efecto es menor para el blanqueo con hidrosulfito de cinc que para el de sodio, especialmente si se utilizan los ácidos aminocarboxílicos, ya que forman complejos con el cinc debido en parte a su alta concentración- reduciendo de este modo su eficacia(1).

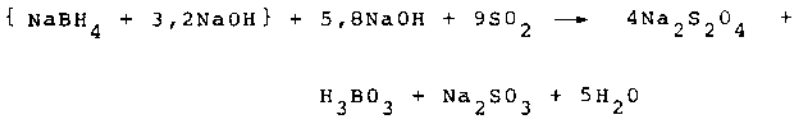
9.2.2. Blanqueo con borohidruros

En el proceso de blanqueo con borohidruro se utiliza una solución alcalina de borohidruro de sodio para reducir dióxido de azufre, produciendo así una solución de hidrosulfito "in situ" que puede usarse directamente en el blanqueo de pastas (6,17):



El bisulfito de sodio reducido por el borohidruro se ha formado a partir del dióxido de azufre y la sosa caústica.

En la práctica se utiliza bajo la forma de solución comercializada con el nombre de Borol, que contiene el 12% de NaBH_4 , 42% de NaOH y 46% de H_2O . Se utiliza un mol extra de bisulfito de sodio para obtener una eficacia óptima en la reacción de generación del hidrosulfito. Expresando el bisulfito de sodio por sus proporciones equivalentes de NaOH y SO_2 y separando la sosa contenida en la solución comercial, la ecuación queda así (6,17):



La reacción de generación es muy rápida y se completa en menos de dos minutos, por lo que es preciso conseguir una mezcla controlada y eficiente de los tres reactivos.

Las condiciones experimentales medias de blanqueo con borohidruro se indican en la tabla 9.I.

TABLA 9.I

Condiciones experimentales en blanqueo con borohidruro (17)

Borol, %	5-10
Consistencia, %	20
Temperatura, °C	50
Tiempo, h	1 a 3
Silicato de sodio, %	5
DTPA, %	0,5

Con estas condiciones una pasta de picea, de blancura inicial 65%, se blanquea en laboratorio hasta un grado de 78% (17).

9.3. BLANQUEO CON AGENTES OXIDANTES

El blanqueo con agentes oxidantes de las pastas mecánicas

se introdujo después y tiene ciertas ventajas sobre el blanqueo con agentes reductores. La ganancia en blancura obtenida puede ser mucho más alta y se presentan menos problemas de corrosión.

Se han realizado experimentaciones con diversos agentes oxidantes para el blanqueo de pastas mecánicas, pero el único que se utiliza en un blanqueo industrial es el peróxido.

9.3.1. Blanqueo con peróxido

Durante mucho tiempo, la pasta mecánica ha sido poco utilizada para la fabricación de papeles de alta calidad debido a su baja blancura. Actualmente este obstáculo prácticamente ha desaparecido gracias a la posibilidad de alcanzar blancuras que sobrepasan los 80°C SCAN, mediante la utilización de peróxido de hidrógeno. Este hecho permite, además, reducir la cantidad de pasta química a añadir a la pasta mecánica para alcanzar una blancura determinada o utilizar una pasta química de blancura menos elevada.

Aunque el proceso basado en este oxidante requiere un mayor costo que cuando se utiliza hidrosulfito, se emplea usualmente para la producción de pastas mecánicas de alta calidad.

Los aspectos químicos de la utilización del peróxido en el blanqueo de pastas, la interacción de la lejía de blanqueo con los constituyentes de la pasta, incluyendo los mecanismos de destrucción de los grupos cromóforos, se describen ampliamente en el capítulo 7.

9.3.1.1. Factores que afectan la respuesta de blanqueo

El blanqueo de las pastas mecánicas, como ya se ha comentado anteriormente, supone la destrucción de los grupos cromóforos sin una degradación significativa de la macromolécula de lignina.

Las condiciones del proceso, por consiguiente, deben ser estimadas para conseguir estos fines. Normalmente el blanqueo se realiza en una sola etapa, con una lejía de blanqueo tamponada y estabilizada y temperatura moderada.

Los resultados del blanqueo, para una dosis determinada de peróxido, dependen de la alcalinidad, consistencia, temperatura y tiempo de retención. El efecto de las variables del proceso sobre la velocidad de eliminación de grupos cromóforos ha sido estudiado por Lundquist (18), cuyos resultados se presentan en el capítulo 7, apartado 7.2.1.

El consumo de peróxido es afectado por las condiciones de blanqueo. La estequiometría óptima, es decir, el máximo incremento en blancura para un consumo dado de peróxido, se favorece a consistencias elevadas, pH inicial no demasiado alto y baja carga de peróxido, mientras que la temperatura no tiene un efecto significativo (19).

La blancura de la pasta se incrementa cuando lo hace la dosis aplicada de peróxido. Consideraciones económicas, sin embargo, limitan la carga del reactivo, en la mayor parte de las operaciones de blanqueo comercial, en una sola fase, al rango 1-2 % de H_2O_2 , con ganancias de blancura de 10 a 15 unidades.

La respuesta del blanqueo, además de depender de las variables propias del proceso en sí, está considerablemente influenciada por otros factores, tales como el origen y la calidad de la madera utilizada, las condiciones del desfibrado, el material de preparación y clasificación utilizado, el tiempo de almacenado de la pasta...

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

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

Las condiciones de desfibrado o refinado pueden afectar la respuesta de blanqueo, particularmente si tiene lugar un calentamiento excesivo o una captación de metales procedentes del equipo o del agua del proceso. La pasta también puede contener contaminantes metálicos y bacterias productoras de enzimas (peróxidasa o catalasa), que catalizan la descomposición del peróxido e inhiben, por consiguiente, la eficacia del proceso de blanqueo.

El efecto adverso de las enzimas y trazas metálicas, puede superarse mediante pretratamientos químicos de las pastas.

Las enzimas son destruidas efectivamente por reacción con pequeñas cantidades de cloro o hipoclorito (6,20). En una operación típica, se mezcla rápidamente una solución acuosa de cloro con la pasta a una consistencia de 0,5-3%, a temperatura ambiente y a una dosis de cloro de 0,1% sobre la pasta seca. La reacción es completa al cabo de unos segundos.

A continuación la pasta es espesada en un espesador de vacío antes de ser blanqueada con peróxido.

Las trazas de metales pesados constituyen un problema importante si el contenido en Mn^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} es alto o si la distribución de la lejía de blanqueo a través de la pasta es deficiente. La eliminación de los contaminantes metálicos es muy importante para obtener una respuesta máxima de blanqueo. El método usual para tal fin es pretratar la pasta antes del blanqueo con un agente secuestrante (DTPA, EDTA, Tri-polifosfato...), a dosis muy pequeñas (0,2-0,4% con relación al peso seco de pasta), a una consistencia en pasta de 0,5-3 %, temperatura ambiente y un tiempo de retención de unos minutos (6,20). Mientras que el manganeso es fácilmente eliminado, algo de hierro queda fuertemente retenido en la pasta y no puede ser eliminado por un simple tratamiento con agentes secuestrantes (21). La efectividad del pretratamiento depende de la eliminación de los iones junto con el agua, por espesado de la pasta. El DTPA, que es comparativamente estable bajo las condiciones del blanqueo con peróxido, se puede adicionar durante el blanqueo, pero se ha comprobado que la adición de DTPA sin espesamiento de la pasta antes del blanqueo puede tener un efecto adverso (22).

Un pretratamiento ácido de la pasta con H_2SO_4 da igualmente buenos resultados (20), puesto que una gran parte de los elementos metálicos pasan a la solución y se eliminan con el espesado de la pasta.

El tratamiento, sin embargo, supone también una pérdida en iones calcio y magnesio, que deberá ser compensada mediante un lavado con agua dura o por adición de sal de Epsom.

El pretratamiento ácido se suele realizar con una dosis de H_2SO_4 de aproximadamente 1,5 g/100 g de pasta seca, para descender a un pH de 2-3, durante un tiempo de 5-10 minutos.

Después del blanqueo debe subsistir una pequeña cantidad de peróxido residual, puesto que en ausencia de oxidante la pasta amarillea en medio alcalino (1,6,9). Se recomienda realizar al final del tratamiento una neutralización de la pasta y, en ciertos casos, destruir el exceso de peróxido mediante un agente reductor (20). La adición del reductor permite, además, la transformación de los iones férricos, eventualmente presentes, en iones ferrosos menos coloreados.

La neutralización (a pH 5-6) se lleva a cabo adicionando ácido sulfúrico o anhídrido sulforoso que al mismo tiempo desempeñará el papel de reductor. El tratamiento se efectúa generalmente a baja consistencia (5%) a la salida de la torre de blanqueo. Las plantas al sulfito utilizan para este fin las lejías residuales bisulfíticas.

La neutralización, en ciertos casos, permitirá ganar un punto suplementario de blancura.

La lejía de blanqueo debe ser lo suficientemente alcali-

na como para mantener una adecuada concentración de iones perhidroxilo, pero no lo suficiente como para originar una descomposición excesiva del peróxido. El oxígeno procedente de la descomposición, en conjunción con el álcali, reacciona con la lignina para generar nuevos cromóforos.

Preferentemente, el pH al comienzo de la reacción se fija entre 10,5 y 11,0, zona a la que corresponde una estequiometría óptima (19). Es necesario que una parte de la alcalinidad se adicione bajo forma de base débil para que actúe como tampón y evite que el pH durante el tratamiento descienda hasta un punto tal que cese el blanqueo. El pH final debe estar entre 9,0-9,5. Habitualmente se utiliza silicato de sodio (el silicato sódico comercial - 41,5°Bé - contiene aproximadamente 11,5% en peso de NaOH libre).

A consistencia y temperaturas bajas se prefiere una alcalinidad elevada mientras que en el caso contrario es preferible una baja carga de álcali. Slove (23) recomienda que del total del álcali aplicado al menos el 25% proceda del silicato. La cantidad de álcali a utilizar depende en gran medida de los niveles adoptados por las restantes variables, más concretamente de la dosis de peróxido y de la consistencia. La experiencia aconseja que para un nivel de 1% de H₂O₂, la lejía de blanqueo debe contener 1,6-1,7% de álcali total y 4-5% de silicato sódico.

Fuera del intervalo 0,5-1,5% de peróxido, la concentración de silicato puede mantenerse constante pero la carga de sosa, se debe incrementar 0,2% por cada incremento de peróxido de 0,25% (6).

El efecto del incremento de la alcalinidad y de la dosis de peróxido sobre la blancura se puede observar en la figura 9.3. A un nivel dado de peróxido, la blancura pasa por un máximo cuando se incrementa la alcalinidad para descender después.

El tiempo de blanqueo y la temperatura se deben de ajustar de modo que reste una pequeña cantidad de peróxido en la pasta al final del tratamiento para que no ocurra una reversión de blancura en ausencia de oxidante. Este peróxido residual debe ser del orden del 10% de la cantidad inicial presente.

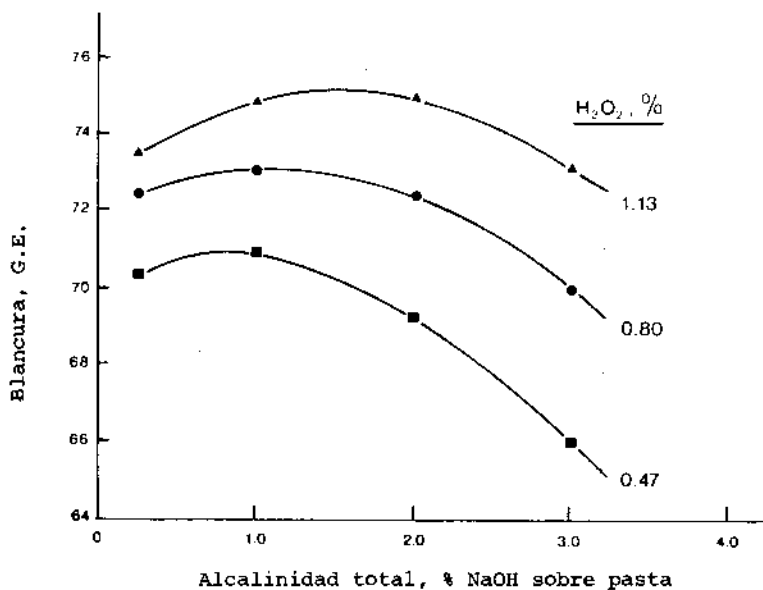


FIGURA 9.3. Efecto de la alcalinidad y dosis de peróxido sobre la blancura de pasta mecánica. Consistencia, 10%; silicato sódico, 5%; temperatura, 57°C; tiempo, 3 h (16).

TABLA 9.II

Condiciones experimentales en el blanqueo de pastas mecánicas con H₂O₂ (6,17,20).

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

9.3.1.2. Tratamiento en varias etapas

Un procedimiento económico para conseguir elevados niveles de blancura, en aquellas pastas mecánicas que así lo requieran, se basa en tratamientos en dos o más estadios. Un blanqueo oxidativo con peróxido seguido por un tratamiento reductor con hidrosulfito es el método más usual para el blanqueo de pastas mecánicas en múltiples etapas.

El peróxido residual debe ser eliminado y el pH ajustado convenientemente antes de adicionar el hidrosulfito. Para tal fin se suelen utilizar dióxido de azufre o lejías residuales bisulfíticas (1).

La secuencia inversa, hidrosulfito-peróxido, ha sido también considerada pero los resultados obtenidos han mostrado su ineffectividad. Algunos de los grupos cromóforos reducidos por el hidrosulfito son subsiguientemente oxidados de nuevo por el peróxido.

El proceso peróxido-hidrosulfito está especialmente indicado para el blanqueo de diversas especies de pinos (6).

Una instalación de blanqueo en dos etapas peróxido-hidrosulfito se indica en la figura 9.4. El blanqueo con peróxido se efectúa a consistencia elevada.

Este tratamiento permite blanquear una pasta de blancura inicial 65%, hasta un nivel de blancura del orden de 85%. El incremento de blancura que deriva del estadio hidrosulfito disminuye usualmente cuando se incrementa la carga de peróxido, es decir, cuanto mayor sea la blancura obtenida en la primera etapa.

La respuesta de una pasta mecánica de frondosa -chopo del Canadá- a un proceso peróxido-hidrosulfito se puede observar en la figura 9.5 (6,15).

En este proceso deben seguirse las mismas normas indicadas para cada uno de los tratamientos por separado. Condiciones de tratamiento típicas se indican en la tabla 9.III(20).

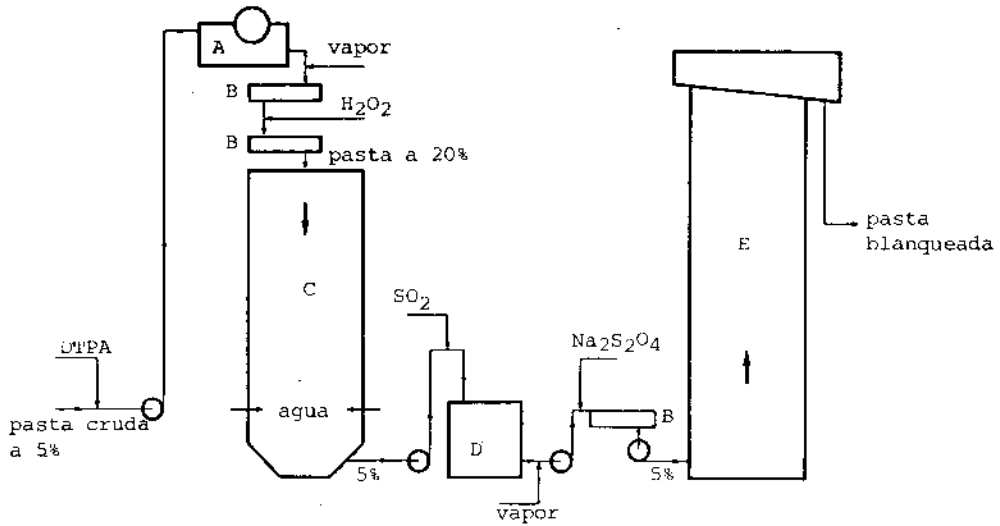
9.3.1.3. Blanqueo de pastas termomecánicas

Las pastas termomecánicas (TMP) pueden ser blanqueadas del mismo modo que las mecánicas clásicas. Sin embargo y debido a las propiedades ópticas inherentes a las TMP, la blancura de este tipo de pastas es algo más baja que la de las pastas mecánicas de muela producidas a partir de la misma materia prima (14). Por consiguiente, para obtener los mismos niveles de blancura necesitan de 10 a 20% más peróxido.

TABLA 9.III

Condiciones de tratamiento típicas en un proceso peróxido-hidrosulfito (20)

Pretratamiento o etapa	Reactivo	Dosis %	Temperatura °C	Tiempo h	Consistencia %	pH inicial	pH final
DTPA	DTPA, 40 %	0,2-0,4	ambiente	1/6	1-5	4-8	4-8
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	1,5	ambiente	1/6-1/12	1-5	2-3	2-3
Peróxido	H ₂ O ₂ , 100 %	1-2	40-60	1-4	20	10,5-11	8,5
	NaOH, 100 %	1-2					
	Silicato 38°Be	3-5					
	Mg SO ₄ ·7H ₂ O	0,05					
Hidrosulfito	Na ₂ S ₂ O ₄ 100 %	0,5-1	60	1	3-5	6-7	6-7
	Na ₅ P ₃ O ₁₀ 100%	0,5					



- | | | | |
|---|--|---|---|
| A | espesador | D | Tina de neutralización |
| B | mezcladores | E | Torre de blanqueo con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ |
| C | Torre de blanqueo con H_2O_2 | | |

FIGURA 9.4. Instalación de blanqueo en dos etapas peróxido-hidrosulfito (20).

El blanqueo con peróxido de hidrógeno se efectúa generalmente en torre y, por razones de eficacia, se debe aplicar a consistencia elevada. Esta técnica requiere un equipo especial que comprende:

- un filtro espesador para llevar la pasta a una consistencia de 15-20%.
- un mezclador para homogeneizar pasta y reactivos.
- una torre de blanqueo para asegurar un tiempo de reacción de 2 a 4 horas.

Con el desarrollo de los refinados de discos, que trabajan a alta consistencia, surgió la idea de introducir la lejía de blanqueo en el refino y utilizar éste como mezclador, con el fin de simplificar el proceso y disminuir el costo del equipo.

Recientemente ha sido puesto a punto un proceso de blan-

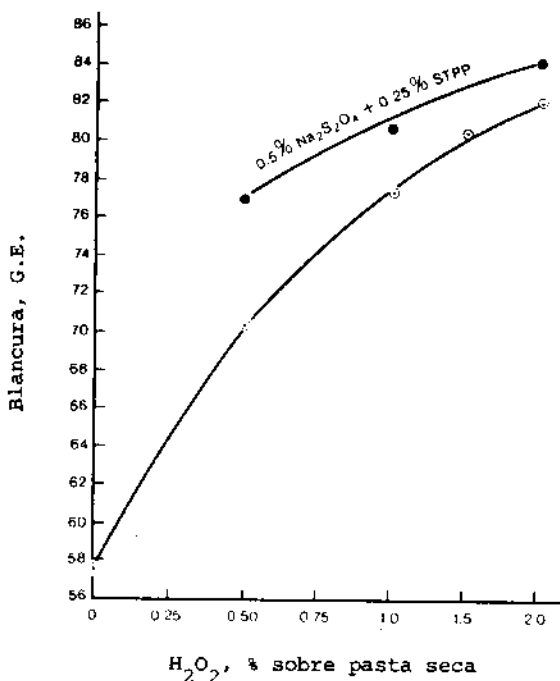


FIGURA 9.5. Respuesta de una pasta mecánica de chopo del Canadá a un proceso peróxido-hidrosulfito (6,15).

queo de las pastas termomecánicas en Suecia por Defibrator (24,25). El procedimiento consiste en introducir la lejía de blanqueo a la entrada del desfibrador bajo presión. El medio de reacción dentro del desfibrador, caracterizado por una intensa turbulencia y temperatura elevada, proporciona altas velocidades de transferencia de materia y de reacción, por lo que el peróxido se mezcla instantáneamente con la pasta y se consume prácticamente en unos segundos.

Bajo condiciones de blanqueo óptimas, la blancura se puede incrementar, según la especie utilizada, hasta en 15-20 puntos para una adición de peróxido del 2% (24-26).

Los consumos de peróxido son superiores a los de un blanqueo clásico en torre, pero pueden ser compensados ampliamente por el menor consumo de energía en el desfibrado (que puede ser de hasta 10%) y por una mejor significativa en determinadas propiedades de las pastas obtenidas, que las hace

aptas para una utilización más diversa, concretamente en papeles de impresión-escritura. Las fibras son más flexibles y, en consecuencia, los papeles tienen una mayor densidad, propiedades de resistencia y lisura que los fabricados con TMP convencional.

El proceso no requiere prácticamente ninguna inversión puesto que la pasta casi alcanza su grado máximo de blancura a la salida del desfibrador, incrementándose aún ligeramente a su paso por el tornillo transportador y en la tina de almacenado.

Una formulación optimizada para el blanqueo en refino de pastas termomecánicas en continuo se indica en la tabla 9.IV (25).

TABLA 9.IV

Condiciones de blanqueo en refino de pastas termomecánicas con peróxido (25).

Reactivos	Dosis % sobre pasta seca
Peróxido de hidrógeno (100 %)	1,5
Hidrógeno de sodio (100 %)	0,9
Silicato de sodio (38-42°Be)	2,9
DTPA (40 %)	0,2
Mg SO ₄ ·7H ₂ O (sólido)	0,05

En la figura 9.6 se muestra un esquema del tratamiento de blanqueo en refino con peróxido (26).

El tratamiento de pastas mecánicas con peróxido de hidrógeno, en relación con el blanqueo con hidrosulfito, ofrece las posibilidades siguientes (6,20):

- La cantidad de extractivos en la pasta se reduce hasta un 60 %.
- El incremento en blancura obtenido es netamente superior
- Confiere a la pasta una mayor estabilidad de blancura durante el envejecimiento.
- Al contrario que el hidrosulfito, el peróxido se adapta perfectamente al blanqueo a elevada consistencia, lo que permite un consumo reducido de vapor.

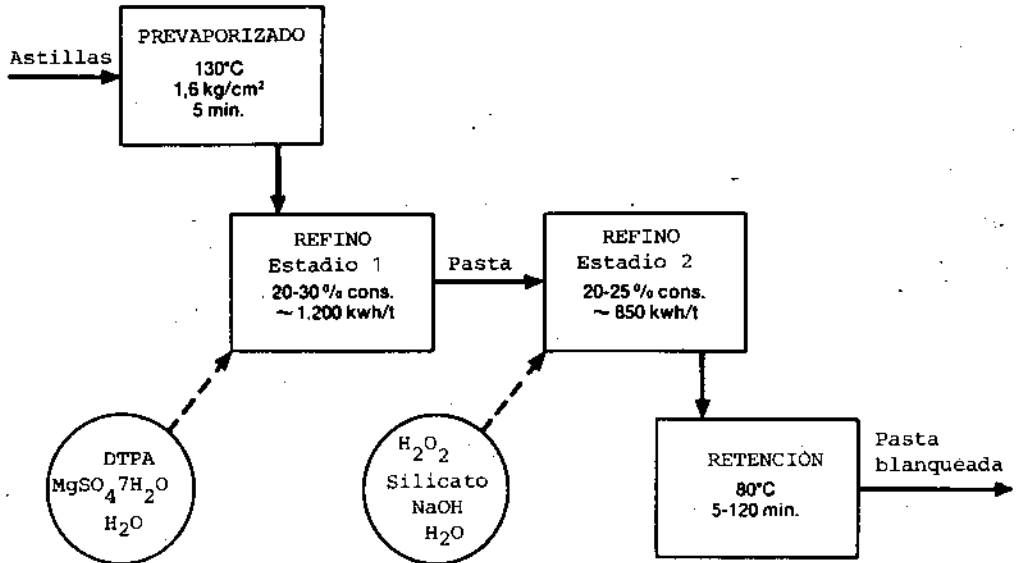


FIGURA 9.6. Esquema del blanqueo en refino de pastas termomecánicas con peróxido (26).

- La pasta blanqueada con peróxido generalmente no presenta problemas de corrosión sobre la tela de la máquina de papel, particularmente sensible al hidrosulfito.
- Como consecuencia del tratamiento en medio alcalino, el blanqueo con peróxido aumenta la capacidad de absorción de agua y la suavidad de las fibras, lo que es importante para pastas destinadas a la fabricación papeles para tirar (pañuelos, servilletas...)
- Se mejora la capacidad de desintegración de las pastas.
- Una pasta blanqueada con peróxido absorbe agua más rápidamente que una pasta mecánica cruda, conservando además la misma capacidad de absorción.
- Al blanqueo con peróxido se acompaña una reducción de la rigidez, un aumento de la capacidad de enlace de las pastas, una mejora en las propiedades hidrofílicas y, en ciertos casos, de las características mecánicas.

9.3.2. Blanqueo con ozono

La capacidad deslignificante del ozono se conoce desde hace tiempo, habiendo sido aplicado ya en 1913 por Doree y Cunningham a una madera de haya (27).

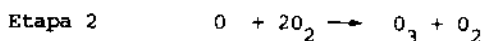
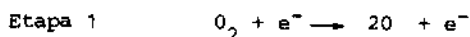
El efecto favorable del ozono sobre la calidad de las pastas mecánicas fué descubierto en 1968 (28). Desde entonces se han realizado numerosos estudios, tanto en laboratorio como en planta piloto, con el objeto de evaluar su efecto sobre las pastas mecánicas y el subsiguiente incremento en sus propiedades de resistencia (28-37).

9.3.2.1. Obtención del ozono

El ozono se prepara por el método de la descarga eléctrica en aire seco o en oxígeno a un voltaje de alrededor de 15.000 V. Como dieléctrico se utiliza vidrio Pyrex y se utiliza agua para eliminar la energía generada. El gas que sale del generador contiene 1 a 4 % de ozono y como el ozono se descompone rápidamente, se debe utilizar sin almacenado.

Si se utiliza oxígeno para producir ozono, el que no ha reaccionado debe purificarse, secarse e introducirse en el proceso. El ozono es un gas tóxico que puede olerse a concentraciones muy bajas, siendo fácil de detectar en el aire, y la producción debe pararse automáticamente si la concentración en el ambiente alcanza un determinado valor (27,38,39).

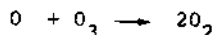
La formación de ozono puede ser a través de dos etapas:



El proceso energético necesario para su producción puede también destruirlo. La disociación del ozono se realiza según la ecuación:



Además, puede tener lugar otra ecuación:



La concentración de ozono no puede superar un valor límite (6 vol%), obteniéndose a esta concentración un estado de equilibrio en el que las velocidades de formación y destrucción del ozono son iguales (27).

9.3.2.2. Química del ozono

El ozono tiene un elevado potencial de oxidación (+2,07 V). Se puede representar, en una forma simple, como un híbrido de resonancia con contribuciones de cuatro estructuras mesómeras- figura 9.7 (27)-

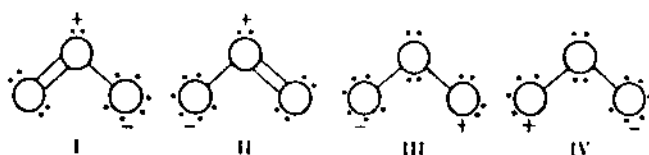


FIGURA 9.7. Estructuras mesómeras del ozono (27).

En todas las estructuras, el átomo de oxígeno central tiene una configuración electrónica exterior completa con ocho electrones. En los estados híbridos III y IV, uno de los átomos de oxígeno terminales contiene solamente seis electrones exteriores. Esta deficiencia de electrones en la capa exterior es lo que da al ozono su alto potencial oxidativo.

La solubilidad en agua fría del ozono es diez veces mayor que la del oxígeno. Reacciona con el agua para dar diferentes productos intermedios tales como peróxidos, epóxidos y radicales hidroxilo y perhidroxilo (27).

La vida media de estos intermedios no se ha evaluado.

El ozono es sin embargo, un agente oxidante no específico que reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos(27).

9.3.2.3. Reacciones del ozono con los constituyentes de la pasta

La reacción del ozono con compuestos modelo de lignina se indica en la figura 9.8. (33,40) y sobre la lignina, en su cadena lateral o en el núcleo aromático, puede observarse en las figuras 9.9 y 9.10 (27).

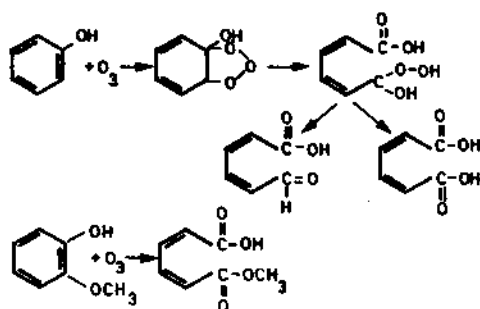


FIGURA 9.8. Reacción del ozono con estructuras fenólicas (33)

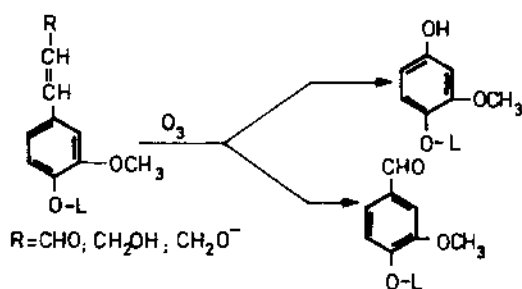


FIGURA 9.9. Reacción del ozono con la cadena lateral de la lignina(18)

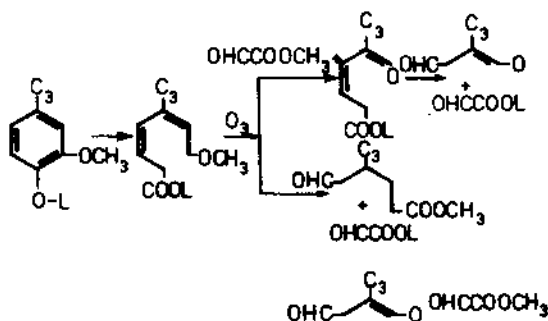


FIGURA 9.10. Reacción del ozono con el núcleo aromático de la lignina (18)

La reacción del ozono con la lignina da lugar a una degradación y apertura del anillo aromático (27). Sin embargo, su reacción con la celulosa da lugar a una oxidación no específica (41).

9.3.2.4. Influencia de la consistencia en el tratamiento con ozono.

Osawa y Schuerch (42) observaron que la velocidad de ozonización es mucho mayor cuando la reacción del ozono con las fibras se realiza en fase gas que cuando la fibra está en una suspensión acuosa.

En la figura 9.11.(27) se indican las interfases a través de las cuales el ozono debe difundirse antes de alcanzar el punto de reacción.

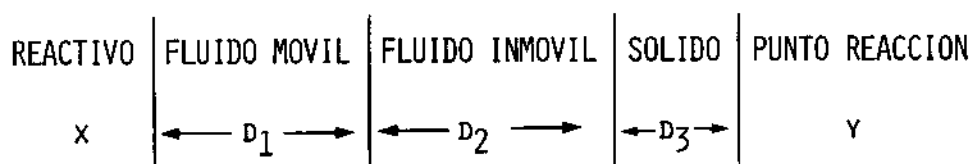


FIGURA 9.11. Interfases de difusión del O_3 en su reacción sobre sistemas celulósicos (27).

En casi cualquier reacción del ozono sobre la celulosa o madera, el proceso de absorción del reactivo viene controlado por la difusión y el problema primordial para lograr una reacción rápida y homogénea es minimizar las distancias d_2 y d_3 y/o maximizar las velocidades de difusión correspondientes.

La posible ventaja de una reacción en fase gas es que la capa fluida móvil d_1 virtualmente no existe y que la capa fluida inmóvil d_2 debe ser muy pequeña. Esto significa que la velocidad de difusión del ozono, para llegar al punto de reacción, es mucho más rápida (27).

Para la ozonización de una pasta de alto rendimiento, un tratamiento a alta consistencia (30-40%) es más eficiente que uno en suspensión acuosa (28). Sin embargo varios autores (29,30) han observado que una ozonización a baja consistencia (1-3%) puede ser efectiva si se utiliza un reactor diseñado especialmente con un buen sistema de agitación.

Una agitación violenta afecta a la resistencia a la difusión rompiendo la capa de fluido inmóvil que rodea a las fibras (30).

Por otra parte, se conoce que una agitación violenta afecta a las propiedades de las pastas mecánicas (29), disminuyendo el grado de desgote e incrementando la densidad aparente y la resistencia a la tracción.

A - *Comparación de los tratamientos a baja y alta consistencia*

Lindholm (30) hizo una comparación de los tratamientos con ozono a alta y baja consistencia. Los resultados de la investigación, que se indican en la tabla 9.V., ponen de manifiesto las conclusiones siguientes:

Cuando el tratamiento con ozono se realiza en fase gas el pH de la suspensión disminuye más rápidamente debido a la formación de grupos ácidos. El consumo de hidróxido sódico necesario para neutralizar la pasta a su pH inicial para consistencias del 30 y 1% puede observarse en la tabla 9.V. y en la figura 9.12. (30).

En fase gas el tratamiento con ozono tiene un efecto mayor sobre la resistencia a la tracción, lo que está en relación con el mayor incremento de la densidad aparente puesto que en las pastas mecánicas hay una clara correlación entre las dos propiedades.

Por otro lado el tratamiento en fase gas tiene un menor efecto sobre el coeficiente de difusión de luz en relación con el tratamiento a baja consistencia. La relación entre la resistencia a la tracción y el coeficiente de difusión de la luz es más favorable para altas consistencias. Figura 9.13.

El principal beneficio en un tratamiento a baja consistencia es la utilización de una tecnología más sencilla (30).

TABLA 9.V

Influencia de los tratamientos con ozono a alta y baja consistencia sobre las propiedades de una pasta (30).

Consistencia %	Consumo de ozono, %	pH final	Alcali para neutralizar la suspensión fibrosa hasta el pH inicial, mol NaOH/mol O ₃	Densidad aparente g/cm ³	Índice tracción Nm/g	Índice desgarró mNm ² /g	Coefficiente de difusión de la luz m ² /Kg
1	0	7,3	-	0,395	27,9	3,15	72,8
1	1,7	4,5	0,45	0,401	32,3	3,27	65,2
1	3,3	3,6	0,59	0,403	34,8	3,45	58,0
30	0	7,3	-	0,395	27,9	3,15	72,8
30	1,8	5,4	0,26	0,410	33,1	3,16	66,5
30	3,5	4,2	0,36	0,458	38,1	3,16	62,7

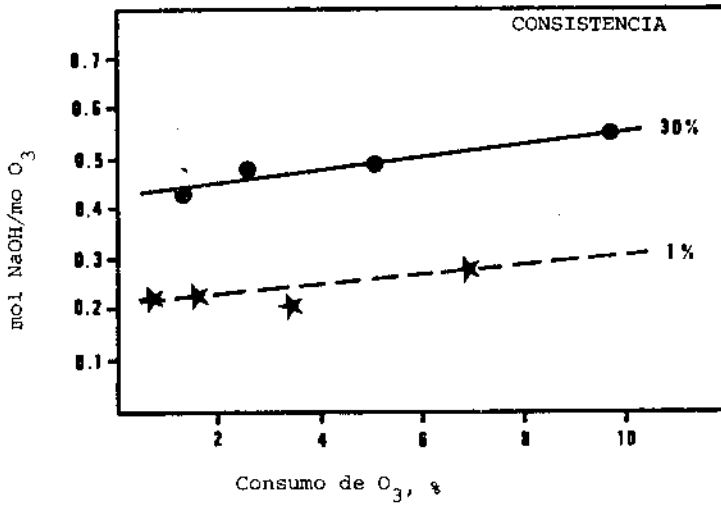


FIGURA 9.12. Relación entre el consumo de O_3 y el NaOH necesario para neutralizar la pasta a su pH inicial (30).

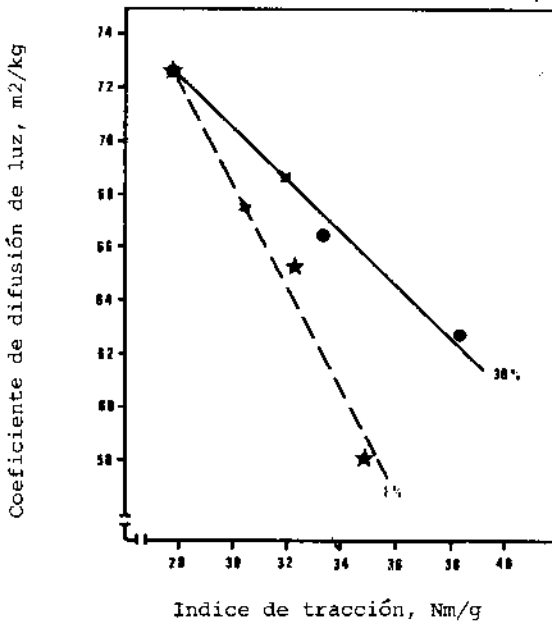


FIGURA 9.13. Relación entre el coeficiente de difusión de luz y el índice de tracción (8).

9.3.2.5. Influencia del tratamiento con ozono sobre las propiedades de las pastas mecánicas.

La ozonización de las pastas mecánicas incrementa su resistencia a expensas de algunas unidades de blancura. Este aumento de resistencia se atribuye al incremento del potencial de enlace entre las fibras, ya que la ozonización modifica la superficie de las fibras, incrementando su hidrofilia, mediante la oxidación del material de superficie formado principalmente por lignina. Este incremento de enlace justifica también la pérdida de blancura ya que se reduce el coeficiente de difusión de la luz.

A - *Influencia del tratamiento con ozono sobre las propiedades de resistencia de la pasta.*

Las pastas mecánicas no contienen fibras morfológicamente enteras, sino que están compuestas de paquetes gruesos de fibras, fibras individuales, fibras rotas y enmarañadas y finos.

Las razones de las bajas propiedades de resistencia de las hojas de pasta mecánica en comparación con las de las pastas químicas pueden resumirse de la siguiente manera:

- corta longitud media de las fibras de pasta mecánicas.
- baja cantidad de fibras enteras, en relación al peso de la hoja.
- baja capacidad de enlace de las fibras de pasta mecánica.

Mediante un tratamiento químico no es posible incrementar la longitud de las fibras. Por eliminación de lignina y hemicelulosas se puede incrementar la cantidad de fibras en relación al peso de la hoja, pero se obtiene una pérdida de rendimiento, no pudiéndose afectar las propiedades de resistencia por este camino. Por consiguiente, el tratamiento con ozono de la pasta mecánica debe incrementar la capacidad de enlace de las partículas de fibras (31).

El tratamiento con ozono afecta a las propiedades de resistencia de las pastas mecánicas por dos caminos:

- mejora la flexibilidad de las fibra ("plasticidad húmeda") haciéndolas más compresibles e incrementando así su capacidad mecánica de enlace.
- incrementa la capacidad de enlace de las partículas de fibras por formación de grupos carbonilo y carboxilo sobre las fibras, aumentándose el enlace por puentes de hidrógeno entre ellas.

En la Tabla 9.VI.(31) puede observarse el efecto de los diferentes mecanismos que incrementan la capacidad de enlace sobre algunas de las propiedades de las pastas.

TABLA 9.VI
Efecto del incremento de enlace sobre algunas propiedades de las pastas (31)

	Grado de desgote	Resistencia en húmedo inicial	Densidad	Resistencia tracción	Resistencia desgarró
Incremento de enlaces debido:					
- Incremento de la capacidad química de enlace	0	0	0	+	+
- Incremento de la capacidad de enlace mecánico en la etapa de drenaje.	-	+	+	+	+
- Incremento de la capacidad de enlace mecánico en la etapa de prensado húmedo	0	+	+	+	+

0 = ningún efecto; + = efecto positivo; - efecto negativo

En la tabla 9.VII.(31) puede observarse la influencia del consumo de ozono y del prensado húmedo sobre algunas de las propiedades de las pastas termomecánicas.

Un incremento de la capacidad de enlace químico y de la densidad da lugar a un aumento de la resistencia a la tracción. Un incremento de la capacidad de enlace mejora la resistencia al desgarrar, mientras que un aumento de la densidad la reduce. La proporción de estos dos efectos puede variarse alterando las condiciones de tratamiento.

Los tratamientos a baja consistencia tienen poco efecto sobre la densidad y resistencia a la tracción pero un efecto mayor sobre la resistencia al desgarrar que los tratamientos a alta consistencia.

El ozono afecta poco a la compresibilidad y flexibilidad de las fibras, mientras que tiene un gran efecto sobre la capacidad de enlace químico. El grado de refinamiento y la resistencia en húmedo inicial son bajos.

La influencia del ozono sobre el rendimiento en pasta puede observarse en la figura 9.14.(33).

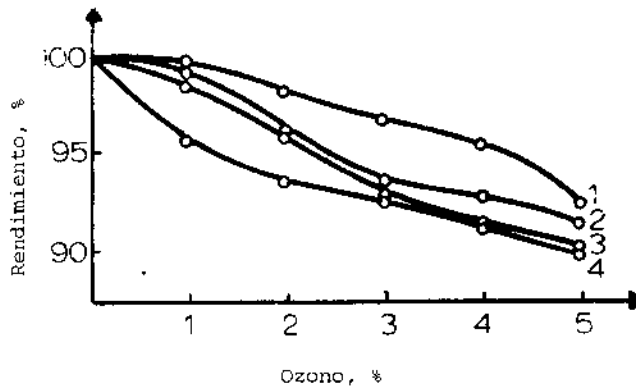


FIGURA 9.14. Influencia del ozono sobre el rendimiento (33)

1. Pasta termomecánica (picea)
2. Pasta mecánica de astillas (álamo)
3. Pasta mecánica de muela (picea)
4. Pasta termomecánica (pino)

TABLA 9.VII.

Influencia del consumo de ozono a diferentes niveles de prensado sobre algunas propiedades de las pastas termomecánicas. (CSF 110) (31).

Consumo de O_3 , % sobre pasta seca.	Presión prensado húmedo, MPa	Densidad aparente g/cm^3	Índice de tracción Nm/g	Índice de desgarramiento Nm^2/g	Coefficiente de difusión de luz, kg/m^2	Área de enlace relativa, %
0	0.1	0.262	19.3	6.28	50.1	17
0	0.5	0.342	24.5	6.45	49.7	17
0	7.4	0.475	32.1	6.56	44.1	27
0	14.7	0.564	34.3	6.27	39.7	34
2.4	0.1	0.279	25.5	7.66	47.8	20
2.4	0.5	0.362	30.2	7.56	46.1	23
2.4	7.4	0.485	35.1	6.83	40.6	32
2.4	14.7	0.565	38.4	6.07	37.0	38
4.2	0.1	0.303	27.1	7.40	46.3	23
4.2	0.5	0.382	33.3	7.52	44.0	27
4.2	7.4	0.503	42.2	6.78	38.5	36
4.2	14.7	0.575	40.6	5.86	34.8	42
7.3	0.1	0.338	34.9	8.00	43.0	28
7.3	0.5	0.426	41.2	7.17	36.9	39
7.3	7.4	0.555	44.6	5.61	32.8	45
7.3	14.7	0.611	49.3	5.30	28.9	52

Un tratamiento con ozono viene acompañado de una pérdida de rendimiento. Para un 3% de consumo de ozono el 75% de los productos eliminados están formados por lignina y extractivos y el 25% restante por hidratos de carbono (17,33).

B- *Influencia sobre las propiedades ópticas*

Como se ha indicado en el apartado anterior las propiedades de resistencia de las pastas mecánicas pueden mejorarse por tratamiento con ozono (28-31), pero tiene un efecto negativo sobre algunas propiedades ópticas tales como la blancura, la estabilidad a la blancura y la opacidad (28,32, 33). Esto dificulta la utilización de las pastas para la fabricación de papeles para impresión.

Los papeles destinados para la impresión y escritura deben poseer niveles de blancura y opacidad elevados y blancura estable.

Los parámetros ópticos que se utilizan para evaluar estas propiedades son: blancura, el índice post-color (pc) y la opacidad. Estos parámetros se determinan por la cantidad de luz reflejada, absorbida, dispersada y transmitida junto con su distribución en el espectro.

La absorción de luz se debe a los grupos cromóforos de la pasta y la dispersión a las interfases sólido-aire de las partículas de fibras.

El tratamiento con ozono influye en los parámetros ópticos de las pastas mecánicas por afectar a los grupos cromóforos y a la capacidad de las partículas de fibras a formar enlaces ópticamente inactivos (28,32,33). La influencia del del tratamiento con ozono sobre los parámetros ópticos puede explicarse por las variaciones experimentadas en los coeficientes de absorción (k) y difusión (s) de la luz (figura 9.15). La influencia sobre la blancura, un índice post-color (pc) y opacidad puede observarse en la figura 9.16.

9.3.2.6. Procedimiento Paprizona (17)

Liebergott ha puesto a punto el procedimiento Paprizona que consiste en efectuar un pretratamiento de las pastas mecánicas con peróxido de hidrógeno antes del tratamiento con ozono. Las condiciones de pretratamiento se indican en la tabla 9.VIII.

La pasta impregnada de los reactivos es inmediatamente sometida a ozonización. La cantidad de ozono consumida es de 1% (respecto a pasta).

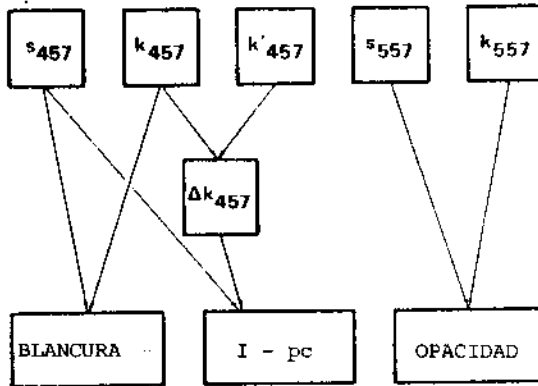


FIGURA 9.15. Relación entre los coeficientes de difusión y absorción de luz y los parámetros ópticos. k' se refiere al coeficiente de absorción medido después del envejeamiento.

TABLA 9.VIII.

Condiciones en el blanqueo con peróxido (17)

- Concentración en pasta:	30%
- H_2O_2	: 0,2%
- Temperatura ambiente	
- Silicato de sodio	: 1% a 3%
- Na OH	: 0 a 1%

Los resultados obtenidos con diferentes pastas mecánicas se indican en la tabla 9.IX.

Parece, pues, que el procedimiento Paprizona permite mejorar a la vez las características mecánicas y el nivel de blancura de las pastas mecánicas de astillas o de muela. El pretratamiento con peróxido de hidrógeno suprime el amarilleo y aumenta el nivel de blancura de 4 a 9 puntos. El rendimien-

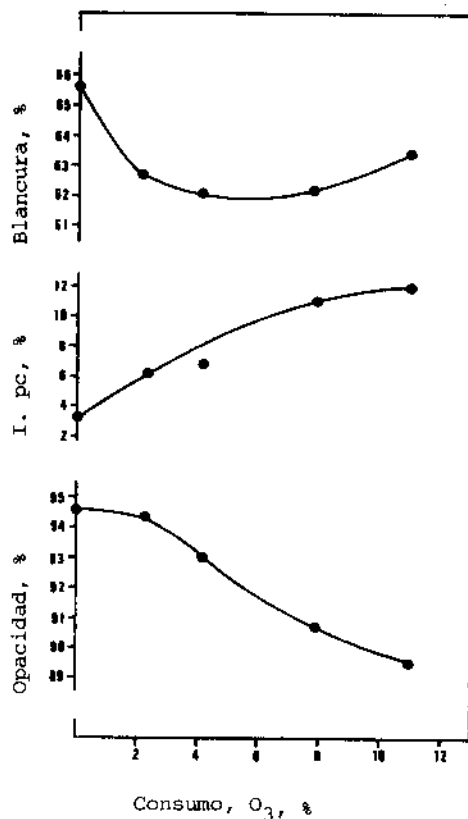


FIGURA 9.16. Influencia del O₃ sobre la blancura, índice post-color (PC) y opacidad (32).

to de las pastas disminuye en un 1%.

El tratamiento por ozono mejora las características mecánicas de las pastas termomecánicas blanqueadas en refino con peróxido de hidrógeno en proporciones idénticas a la mejora de las características producida por tratamiento con ozono de pastas crudas (17).

En lo que concierne al tratamiento de las pastas mecánicas por ozono, al nivel actual de los estudios emprendidos en los diferentes centros de investigación de todo el mundo la situación del procedimiento depende esencialmente de la evolución del precio del ozono, es decir, del coste de la energía (17).

TABLA 9.IX
Procedimiento Paprizone (17,29)

Pastas	Tiempo de tratamiento (minutos)	PH final	Mano (cm ³ /g)	Longitud de rotura (Km)	Indice de re- venta- miento	Indice de des- garro	Blancura (%)
Pino del sur (I)	-	-	2,71	2,0	8	33	59,5
	30	4,6	2,43	3,0	14	45	67,5
Pino del Norte (I)	-	-	2,53	3,7	17	46	58,4
	30	10,3	1,80	5,7	28	48	62,9
Picea (II)	30	4,2	2,51	4,2	18,4	60	51,4
Abeto de Douglas (II)	-	-	3,28	2,0	7,6	43	51,4
	30	10,2	2,71	4,6	20,3	62	58,3
Picea (II)	-	-	2,69	2,5	9	30	64,6
	30	4,5	1,82	5,6	28	44	73,6

I - Pasta mecánica de muela
II - Pasta mecánica de astillas

BIBLIOGRAFIA

- (1) Lorås, V. *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*, vol. I, cap. 5, J.P. Casey. John Willey & Sons, (1.980)
- (2) Rydholm, S.A. *Pulping Processes*, cap. 13, Interscience Publishers, (1.967)
- (3) Colom Pastor, J.F., Alegre, F. *Investigación y Técnica del Papel*, n° 22, octubre (1.969)
- (4) Kraft, F. *Pulp and Paper Manufacture. Vol. I: The pulping of wood*, cap. 11, Mc. Graw-Hill, (1.969)
- (5) Andrew, D.H. *Pulp and Paper Magazine Canada*, junio, (1.960)
- (6) Kise, M.A. *The Bleaching of pulp*, Tappi Press, BO 43, cap. 9, (1.979)
- (7) Tyminski, A. *Pulp and Paper Magaz. Canada*, 68, 6, (1.967), T268
- (8) Polcin, J., Rapson, W.H. *Pulp and Paper Magaz. Canada*, 72, 3, (1.971), T103
- (9) Keays, J.L., Meret, R.G. *The Bleaching of pulp*, Tappi Monograph series n° 27, cap. 10, (1.963)
- (10) Ingruber, O.V., Kopanidis, J. *Pulp and Paper Magaz. Canada*, 68, 6, (1.967), T-258
- (11) Robinson, G.W.F. *Pulp and Paper Magaz. Canada*, 64, 10, (1.963), 81-84
- (12) Rapson, W.H., Wayman, M., Anderson, C.B. *Pulp and Paper Canada*, 66, 5, (1.965), T-255
- (13) Kindron, R.R. *Tappi*, 46, 12, (1.963), 152A
- (14) Lorås, V. *Tappi*, 59, 11, (1.976), 99
- (15) Andrews, D.H. *Pulp and Paper Magaz. Canada*, 69, 11, (1.968), T-273
- (16) Gupta, V.N., Mutton, D.B. *Pulp and Paper Magaz. Canada*, 70, 11, (1.969), T-174
- (17) De Choudens, C. "Procedimientos de blanqueo de pastas mecánicas y termomecánicas. Tratamiento con ozono". *Progresos Recientes en la Fabricación de Pastas. Cátedra de Tecnología Papelera*. Terrassa, (1.981)
- (18) Lundquist, M. *Svensk Papperstidning*, n° 1, (1.979), 16

- (19) Moldenius, S. "The stoichiometry of peroxide bleaching of mechanical pulps". *Svensk Papperstidning*, (1.982)
- (20) "Blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques et chimico-mécaniques". *Interox*. Informe técnico.
- (21) Dick, R.H., Andrew, D.H. *Pulp and Paper Magaz. Canada*, 66, 3, (1.965), T-201
- (22) Paasonen, P.K. *Paperi ja Puu*, 52, 9, (1.970), 555
- (23) Slove, M.L. *Tappi*, 48, 9, (1.965), 535
- (24) Ryrberg, K.J. *Pulp and Paper International*, vol. 59, n° 11 (1.976), 47
- (25) Soteland, N., Sandberg, S., Morris, J.A. "Peroxide bleaching of TMP in refiner and flash dryer". *Congreso EUCEPA*, Oslo, junio, (1.981)
- (26) Löras, V., Carles, J., Papageorges, G. "Blanchiment en raffineur au peroxyde d'hydrogène de pâte thermomécanique". *ATIP*, vol, 30, n° 9, (1.976), 322
- (27) Gangolli, J. *Paper Technology and Industry*, 23, 5, (1.982), 152
- (28) Soteland, N., Kringstad, K. *Norsk Skogindustri*, 22, 2, (1.968), 46-52
- (29) Liebergott, N. *Pulp Paper Mag. Can.*, 74, 9, (1.972), 70
- (30) Lindholm, C.A. *Paperi ja Puu*, 1, (1.977), 17
- (31) Lindholm, C.A. *Paperi ja Puu*, 2, (1.977), 47
- (32) Lindholm, C.A. *Paperi ja Puu*, Specialnummer, 4a, (1.977), 217
- (33) Soteland, N., *Pulp Paper Canada*, 78, 7, (1.977), T157
- (34) Lindholm, C.A. *Paperi ja Puu*, 3, (1.979), 141
- (35) Hornof, V., Hopmans, J.J. *Cellulose Chem. Technol.*, 13, (1.979), 363
- (36) Allison, R.W. *Appita*, 32, 4, (1.979), 279
- (37) Kibblewhite, R.P., Brookes, D., Allison, R.W. *Tappi*, 63, 4, (1.980), 133
- (38) Kirk, R.E. Othmer, D.E. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 14, 2a. ed., Wiley-Interscience, New York, (1.972), 421

- (39) L&oras, V. *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*, vol. I, 3a. ed., Wiley-Interscience, New York, cap. 5, (1.980), 746
- (40) Kratzl, K., Claus, P., Reichel, G. *Tappi*, 59, 11, (1.976), 86
- (41) Shafizadeh, F. Ph. D. *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*, vol. I, 3a. ed., Wiley-Interscience, New York, cap. 1, (1.980), 1
- (42) Osawa, Z., Schuerch, C. *Tappi*, 46, 2, (1.963), 79

10 CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO

10.1. INTRODUCCION

En la actualidad y junto con la cuestión energética, la conservación del medio ambiente ha pasado a ser uno de los temas que más preocupan a la opinión pública.

La industria papelera y alguno de sus subsectores, como el de la fabricación de pastas, puede resultar altamente contaminante si no se toman las oportunas medidas.

Entre las aguas residuales procedentes de las distintas operaciones que componen el proceso global de fabricación de pastas, destacan por su potencial contaminante los efluentes de blanqueo.

Tradicionalmente el blanqueo de pastas químicas se realiza en varios estadios con cloro, dióxido y, en algunos casos, hipoclorito. Entre estas etapas oxidativas la pasta es tratada con álcali para disolver los productos de degradación de la lignina.

La pasta es lavada con agua sobre un filtro de tambor después de cada uno de los tratamientos y bombeada, una vez adicionados los nuevos reactivos, a la siguiente etapa.

Este proceso de blanqueo presenta entre otros inconvenientes el de un consumo elevado de agua, lo que engendra un gran volumen de aguas residuales cuyo tratamiento resulta complicado y costoso por su gran cantidad y por la baja concentración de las sustancias disueltas, así como un fuerte consumo de energía, elevados costos en el tratamiento del agua fresca aportada y problemas de manipulación, bombeo, almacenado y concentración de la pasta -prensado o evaporación.

En la tabla 10.I se resumen los volúmenes promedio de efluentes de plantas de blanqueo de pastas al sulfato (1,2).

Hay que hacer notar que el efluente de cloración representa la mayor fuente de emisión de aguas residuales en la planta de blanqueo, consecuencia de la baja concentración en pasta (3-3,5%) a que se realiza dicha etapa

TABLA 10.I

Volúmenes de los efluentes de plantas de blanqueo

Efluente de blanqueo	m ³ /t pasta
Promedio de 22 plantas (total)	91
Frondosas	64
Resinosas	101
Estadio de cloración	53

247 t pasta blanqueada (promedio)/día. 90% blancura SCAN

10.2. FUENTES DE CONTAMINACION EN EL BLANQUEO

El blanqueo de las pastas químicas se realiza para solubilizar y eliminar la porción de componentes residuales no fibrosos de la madera en la pasta cruda, causantes del color, con el fin de obtener una pasta apta para la fabricación de determinados tipos de papeles en los que se requiere un alto grado de blancura.

Puesto que la acción de los reactivos de blanqueo no es selectiva hacia las sustancias causantes del color, se produce, además, una degradación y solubilización de carbohidratos que ocasiona una pérdida de rendimiento (3,4,5).

Al contrario que la lignina disuelta, que se considera relativamente estable a la degradación bioquímica, la fracción de carbohidratos es fácilmente biodegradable y contribuye a elevar la demanda bioquímica de oxígeno en el efluente (6,7).

Durante el proceso de blanqueo se disuelve aproximadamente un 5-10% del producto crudo. Es comprensible, pues, que esta operación constituya una considerable fuente de contaminación, si los efluentes que contienen las sustancias orgánicas disueltas, más los reactivos utilizados en el proceso son desechados sin tratamiento alguno.

Las características más comúnmente utilizadas para cuantificar el efecto de un efluente de blanqueo sobre la calidad del medio ambiente son la cantidad de fibras -determinadas mediante la medición de las materias en suspensión-, sustancias oxidables bioquímica o químicamente -DBO y DQO-, pH y color -ligninas y productos de degradación-.

Los efluentes contienen, además, sales inorgánicas -algunas de ellas nutrientes- y residuos de los reactivos utilizados en el proceso.

Las fibras modifican el sedimento y las sustancias con demanda de oxígeno, agotan dicho elemento en el recipiente. Las sustancias causantes del color reducen la claridad del agua y, por consiguiente, la actividad fotoquímica y el nivel de oxígeno. En algunos casos, las sales nutrientes conducen a un incremento en la actividad biológica y por tanto a un agotamiento adicional del oxígeno.

En la tabla 10.II se muestran de una forma simplificada las fuentes de contaminación y el carácter de sus efectos contaminantes en los efluentes de blanqueo (2).

TABLA 10.II

Fuentes de contaminación en el blanqueo y efectos principales (2).

Fuente	Efectos
Ligninas y productos de degradación	Color, DQO, DBO y toxicidad
Hemicelulosas	DQO y DBO
Reactivos de blanqueo	pH, corrosión y toxicidad
Resinas, terpenos...	Depósitos de pitch, olor, sabor y toxicidad

La cantidad total de contaminantes generados durante el blanqueo depende de varios factores (1,2,8).

- Grado de cocción, expresado en rendimiento o contenido en lignina en la pasta cruda (I. Kappa).
- Eficiencia del lavado de la pasta cruda.
- Secuencia de blanqueo utilizada.
- Condiciones de blanqueo.
- Blancura y propiedades de resistencia finales requeridas.
- Tipo de proceso de pasteado, así como diseño global del sistema de obtención de pastas que afecta principalmente al volumen del efluente.
- Materia prima utilizada, puesto que la composición química puede diferir substancialmente -frondosas, resinosas u otras fuentes-. Las pastas de frondosas, que son cocidas hasta un contenido más bajo en lignina, producen unos efluentes con una carga contaminante más baja que los obtenidos a partir de las pastas de resinosas, especialmente con respecto al color.

Una distribución típica de las descargas de una fábrica de pastas moderna con blanqueo convencional se muestra en la tabla 10.III. Más de la mitad de la DBO_7 y el 90% del color de la descarga total es originado por la planta de blanqueo (1,9).

TABLA 10.III

Niveles de contaminación y consumos de agua en fábricas de pastas al sulfato (1,9)

	Consumo de agua (m ³ /t)	Descarga (kg/t)	
		DBO_7	Color
Descortezado	0 - 30	1 - 5	0
Cocción, evaporación	3	12	0
Lavado, depuración	8-15, 20-100	10	10 - 50
Cloración	25 - 50	2 - 5	15 - 25
Extracción alcalina	15 - 30	5 - 10	130
Blanqueo final	20 - 40	2 - 3	1 - 15
Secado	20 - 100	1 - 2	1
Vertidos transitorios		10 - 20	10 - 20
TOTAL	120 - 350	45 - 65	170 - 240

Como indica la tabla 10.IV y según estudios llevados a cabo por The Swedish Environmental Care Project (1), alrededor del 80% de la DBO_7 y el 95% del color total atribuibles a la planta de blanqueo provienen de los dos primeros estadios de la secuencia -cloración y extracción alcalina-.

TABLA 10.IV

Color y DBO_7 de plantas de blanqueo en fábricas de pastas al sulfato de resinosas (1)

Estadio de blanqueo	DBO_7 (kg/t)	Color (kg Pt/t)
C	4,6	7
E	4,8	138
Blanqueo final	2,6	9
Total	12,0	154

La mayor parte de la lignina residual de la cocción y una pequeña cantidad de material carbohidratado de la pasta cruda, es degradada por la acción oxidativa del cloro en fragmentos solubles en agua y álcali, que son eliminados y separados de la pasta en los procesos de lavado y extracción alcalina subsiguientes.

Estos componentes consisten principalmente en fenoles simples, fenoles e hidratos de carbono oligoméricos, productos neutros y ácidos formados en la rotura oxidativa de los anillos fenólicos. Algunos de estos productos se indican en la tabla 10.V. (10). Las cantidades de algunos de los más abundantes se indican en la tabla 10.VI.

Entre los componentes de bajo peso molecular en el efluente de cloración predomina el metanol (11) -concentraciones de aproximadamente 110 ppm- que es responsable de la mayor parte de la DBO de dicho efluente. Los azúcares sencillos no se encuentran en las lejías, pero sí como fragmentos oligoméricos ya que han sido detectados después de una hidrólisis ácida -en un rendimiento del 2-3% sobre el peso total de sólidos-. De ellos los más abundantes son la xilosa y galactosa.

Asimismo, se han identificado ácidos aldónicos y clorofenoles a niveles de concentración muy bajos. Estos últimos consisten casi exclusivamente en especies poliméricas -oligoméricas- de bajo peso molecular y son bastante significativos, como se verá más adelante, en términos del efecto tóxico potencial sobre los organismos vivos de los cauces que reciben tales descargas (10,12).

TABLA 10.VI

Cantidades de algunos componentes identificados en las lejías de cloración (10)

Componente	kg/t pasta blanqueada
Metanol	4,6
Acido fórmico	1,2
Acido acético	0,1
Acidos no volátiles	0,3
Hidratos de carbono	0,4
Clorofenoles	$2,3 \cdot 10^{-3}$

TABLA 10.V

Compuestos y derivados identificados en las lejías de cloración de una pasta kraft (10).

Acidos carboxílicos			
Acético	Malónico	Maleico	Clorofumárico
Fórmico	Pirúvico	Fumárico	α ó β cetoglutárico
Oxálico	Mesoxálico	Cloromaleico	4-clorocatecol
Glicólico	Succínico		
Neutros		Hidratos de carbono (después de la hidrólisis)	
Metanol		Xilosa	
Cloroformo		Arabinosa	
Acetaldehido		Galactosa	
Metil etil cetona		Manosa	
Glioxal		Glucosa	
Tetracloro-o-benzoquinona			
Fenoles y sus derivados oligoméricos			
Fenoles		Fenoles oligoméricos (a)	
Diclorofenol		I	$R_1=R_2=H; R_3=Cl$
2,4,6-Triclorofenol		II	$R_1=R_3=H; R_2=Cl$
Dicloroquayacol (3 isómeros)		III	$R_1=H; R_2=R_3=Cl$
Tricloroquayacol (3 isómeros)		IV	$R_1=R_2=R_3=Cl$
Tetracloroquayacol		V	$R_1=R_2=H; R_3=-COOH$
Monoclorodeshidroabiético		VI	$R_1=R_3=H; R_2=-COOH$
Diclorodeshidroabiético		VII	$R_1=H; R_2=-COOH; R_3=Cl$
Diclorocatecol			
Triclorocatecol (2 isómeros)			
Tetraclorocatecol			
Monocloropropioquayacona			

(a) Obtenidos después de metilación y oxidación con permanganato en efluentes de cloración de una pasta kraft de pino.

10.3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REACCION SOBRE LA CALIDAD DE LOS EFLUENTES

La influencia de las condiciones utilizadas en las etapas de cloración y extracción alcalina sobre los niveles de contaminación de los efluentes procedentes de las etapas de preblanqueo (C y E), ha sido objeto de numerosos estudios (8,13-16).

Existe una relación entre la disminución del I. Kappa y la carga contaminante. En general, al aumentar la temperatura y la dosis de cloro activo en la cloración se produce una mayor deslignificación y degradación de hidratos de carbono con el consiguiente incremento en las descargas contaminantes (DBO, DQO y color).

En lo referente al color hay que precisar que si bien el color del efluente global (C + E) y el de la extracción alcalina (E) aumentan cuando lo hace la carga de cloro, en el efluente de la cloración se ha observado una tendencia inversa: el valor inicial del color (medido inmediatamente después del blanqueo) cae cuando se incrementa la carga de cloro (8). Esto es debido probablemente al efecto blanqueante del ácido hipocloroso formado a partir del cloro residual, una vez neutralizada la muestra antes de la medida del color. El color estabilizado, medido después de un tiempo, donde no hay cloro activo presente en la lejía, se eleva ligeramente con la carga de cloro, hasta alcanzar un valor máximo (correspondiente a dosis de cloro $\approx 1,3 \times I.Roe$), para descender después.

Para Voss y colaboradores (13) un incremento en la carga de cloro proporciona mayores niveles de DBO y DQO; sin embargo, los valores máximos de color, para un pH y temperatura de cloración determinados, se obtienen con dosis de cloro activo correspondientes al $80 \pm 120\%$ de la demanda de cloro de la pasta. Porcentajes de cloro activo superiores o inferiores a los indicados proporcionan, en definitiva, menor color en el efluente.

El pH de cloración (entre 1,0 y 2,5) tiene un efecto poco significativo sobre la DBO y DQO. Sin embargo, para una dosis constante de cloro activo, el color total del efluente (C+E) disminuye sustancialmente cuando el pH al final de la cloración es incrementado. Un pH final elevado (superior a 2) tiene, no obstante, un efecto adverso sobre la viscosidad y rendimiento de la pasta. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Rapson y Anderson (16).

La carga de álcali, hasta un cierto nivel, tiene una fuerte influencia sobre el grado de deslignificación. Incrementos por encima de este nivel (que depende de la pasta) da sólo un ligero incremento en la deslignificación y el valor de pH de la lejía (8).

Para unas condiciones determinadas y fijas en la cloración, altas cargas de NaOH y alto pH final en la etapa de ex-

tracción alcalina incrementan la carga de color aproximadamente en un 10%.

La DBO también depende de la carga de álcali. Un aumento en el pH final de 10,5 a 11,5 incrementará la DBO en alrededor del 20%, independientemente de la carga de cloro en la etapa oxidativa. El I.Kappa de la pasta resultante será aproximadamente una unidad más bajo para esta elevación de pH.

10.3.1. Cloración en presencia de dióxido de cloro

Una de las maneras de reducir la cantidad de contaminantes en las etapas de cloración y extracción alcalina sin producir un efecto adverso sobre la calidad de las pastas es mediante la adición de dióxido de cloro en la primera etapa, ya sea en pequeñas cantidades (8) o en sustitución sustancial del cloro por dióxido de cloro: ya como mezclas (13,16) o secuencialmente (17,18).

Alftan y al. (8) han observado una reducción de 10-20% en la DBO del efluente cuando un 6% de la carga total de cloro activo se adiciona como ClO_2 . La reducción en el color del efluente total es de un orden de magnitud de 5-10%, independientemente de la temperatura de cloración.

La reducción obtenida en el color por adición de ClO_2 puede ser explicado por una rotura de los núcleos aromáticos, con la subsiguiente formación de ácido mucónico y otros ácidos alifáticos no coloreados.

Para Rapson y al (16) la DQO disminuye en un 11% de promedio para las resinosas y 30% para las frondosas para una tasa de sustitución del 70%. El color del efluente combinado (D/C + E) disminuye casi linealmente cuando aumenta la tasa de sustitución. La reducción conseguida es de alrededor del 50% para sustituciones del 70%.

Los estudios realizados por Voss y al (13) ponen de manifiesto, asimismo, una disminución apreciable en la DQO y color del efluente combinado cuando se sustituye Cl_2 por ClO_2 . El efecto conseguido es más significativo en los efluentes de resinosas. En lo concerniente a la DBO y en contradicción con lo encontrado en otras citas (8,18), estos autores concluyen que la sustitución de Cl_2 por ClO_2 incrementa significativamente el nivel de esta característica en el efluente. Para pastas de resinosas, tasas de sustitución entre 25 y 100% dan alrededor del 75% más DBO en el efluente C + E que en un blanqueo con 100% de Cl_2 . El cambio más importante se observó en el efluente procedente de la etapa alcalina, no en el de cloración, siendo poco significativa la influencia de la temperatura de blanqueo.

Es de tener en cuenta, pues, que la relación DBO/DQO se incrementa significativamente cuando se utilizan conjuntamente

te Cl_2 y ClO_2 . Dicha relación fue aproximadamente dos veces más alta a tasas de sustitución $>25\%$ que a 0% de sustitución.

El incremento en la DBO del efluente cuando se sustituye parcialmente el cloro por dióxido de cloro en la etapa de cloración puede ser explicado por un aumento en la fracción de cloro activo que reacciona por oxidación, con la consiguiente formación de ácidos orgánicos más fácilmente biodegradables.

Mediante dichas reacciones de oxidación se produce la transformación de núcleos fenólicos de la lignina en estructuras no aromáticas incapaces de experimentar reacciones de sustitución aromática y de desplazamiento electrofílico, bajo las condiciones normales de cloración (10). En consecuencia la producción de cloruros orgánicos disminuye y con ello la toxicidad del efluente.

Los efluentes de las secuencias que incluyen dióxido de cloro en la etapa de cloración contienen, por consiguiente, menos cloruros orgánicos que las que utilizan únicamente cloro.

Como puede observarse existen discrepancias en cuanto a los resultados presentados por los diferentes autores en lo relativo al efecto de la incorporación del ClO_2 en la etapa de cloración, sustituyendo parcialmente al cloro, sobre la carga de DBO en los efluentes.

En las figuras 10.1 y 10.2 se resumen y comparan algunos de los datos obtenidos en la bibliografía (19).

En la figura 10.3 se indican las cantidades relativas de productos químicos consumidos y producidos cuando el dióxido de cloro reemplaza al cloro en la primera etapa de la secuencia de blanqueo en una fábrica sin efluente (16).

La cloración secuencial conlleva, junto con una disminución en el color, DQO y DBO del efluente global, una menor producción de ácido clorhídrico, una reducción en la acidez, en el consumo de sosa en la siguiente etapa alcalina, en el porcentaje de cloruros inorgánicos descargados por tonelada de pasta blanqueada y en la corrosividad del efluente.

Hay que tener en cuenta que en comparación con el cloro elemental -que sólo tiene un equivalente de oxidación- el dióxido de cloro tiene cinco equivalentes por cada átomo de cloro. En consecuencia, el dióxido de cloro requiere cinco veces menos hidróxido de sodio (u otro álcali), para mantener el balance estequiométrico, que la cantidad equivalente de cloro.

Estos factores son muy de tener en cuenta en las fábricas de pastas kraft sin efluente, en donde el efluente procedente de la planta de blanqueo, (disminuido al máximo) es introducido en los circuitos de recuperación de la fábrica. Por ca-

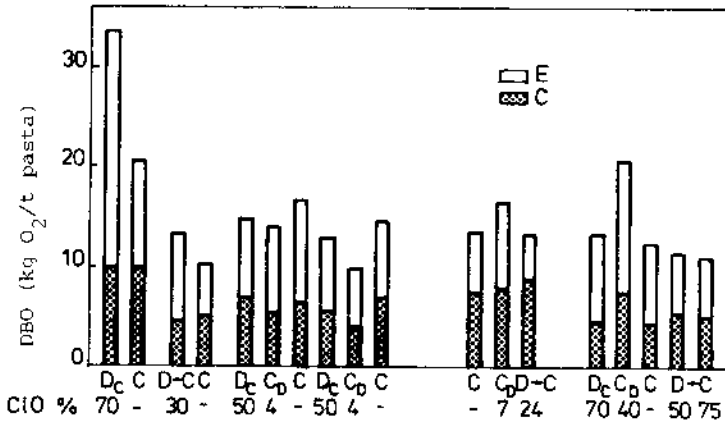


FIGURA 10.1.- Efecto de la adición de ClO₂ en la cloración sobre la DBO del efluente combinado, C + E, según diferentes autores (pastas de resinosas).

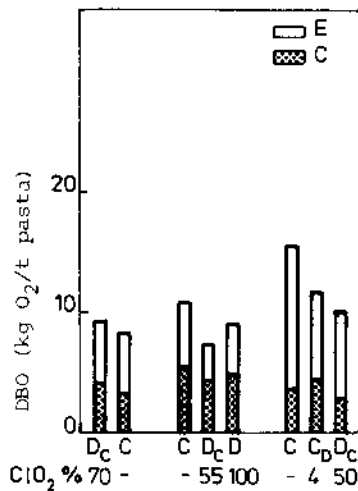


FIGURA 10.2.- Efecto de la utilización de ClO₂ en la cloración sobre la DBO del efluente combinado, C + E, según diferentes autores (pastas de frondosas).

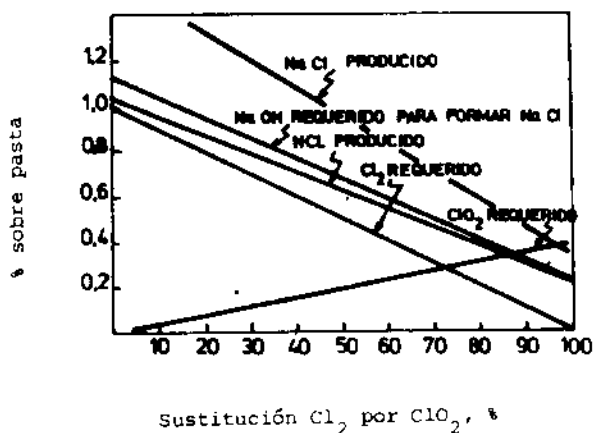


FIGURA 10.3.- Cantidades relativas de compuestos consumidos y producidos cuando se sustituye cloro por dióxido de cloro. Cloro activo total aplicado: 1%.

da átomo de cloro introducido en la planta de blanqueo, debe proporcionarse un átomo de sodio para la subsiguiente eliminación como cloruro de sodio en el sistema de recuperación de sales (20,21).

La influencia de las condiciones utilizadas en un tratamiento secuencial $\text{D} \rightarrow \text{C}$, aplicado sobre una pasta previamente deslignificada con peróxido de hidrógeno, sobre la calidad de los efluentes, se muestra en las figuras 10.4, 10.5 y 10.6 (22).

La carga de color en los efluentes de las etapas oxidativas (figura 10.4a) sigue el orden $\text{C} > \text{D} \rightarrow \text{C} > \text{D}$. En etapas con cloración secuencial, el valor máximo se obtiene a tasas de sustitución del 40% cualquiera que sea la temperatura utilizada, mientras que el color mínimo corresponde a tasas del orden del 80% y temperaturas no superiores a 45°C . Cuando se utilizan tasas de sustitución de 20 y 40%, las curvas presentan un mínimo a 45°C .

En lo que respecta al color de las etapas alcalinas (figura 10.4b) y del efluente global (figura 10.4c), las curvas obtenidas ponen de manifiesto, en ambos casos, una disminución del color conforme aumenta el porcentaje de ClO_2 , a cantidad total de cloro activo constante, cualquiera que sea la

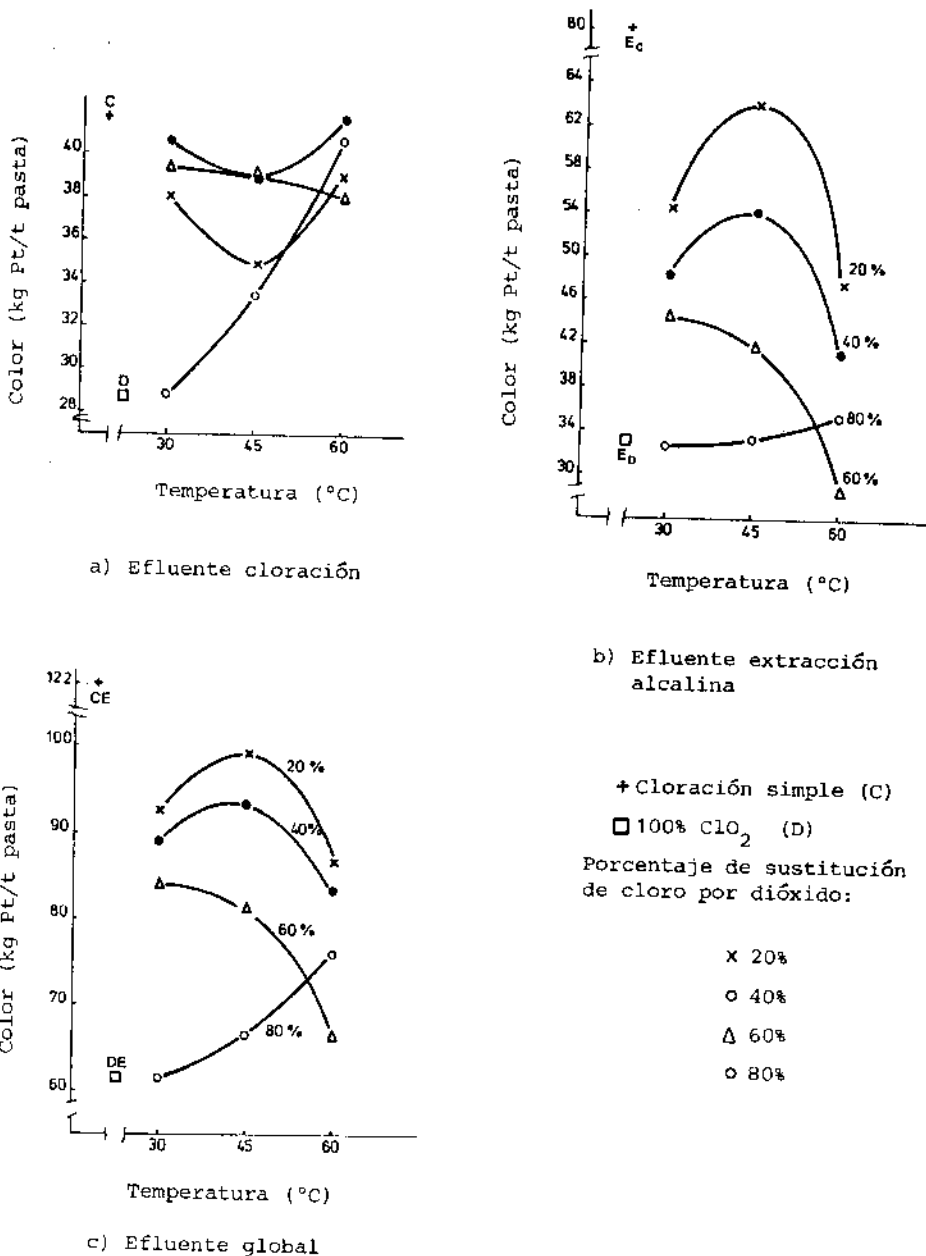


FIGURA 10.4.- Efecto de las condiciones utilizadas en las etapas D+C sobre el color de los efluentes: a) Efluente de la cloración. b) Efluente de la extracción alcalina. c) Efluente global.

temperatura utilizada.

La influencia de la temperatura depende de la tasa de sustitución utilizada. A porcentajes de 20 y 40% de ClO_2 , se presenta un máximo a 45°C; a 60% el color disminuye siempre con el aumento de temperatura, invirtiéndose la tendencia a niveles de sustitución del 80%, en donde la pendiente de la curva obtenida indica un incremento positivo en la respuesta cuando lo hace la variable.

La Demanda Química de Oxígeno de los efluentes se indica en la figura 10.5. Se puede observar cómo la temperatura de cloración tiene una importancia considerable sobre los valores de esta característica, tanto en los efluentes D→C como en los procedentes de las etapas alcalinas. Mientras en los primeros los valores máximos se presentan a temperaturas elevadas, cualquiera que sea la tasa de sustitución, en los segundos se manifiesta una tendencia inversa: los valores mínimos se obtienen a temperaturas de 60°C.

En los efluentes de las etapas oxidativas, y para una temperatura dada, la mayor carga de DQO corresponde a tasas de sustitución del 40%. Los valores mínimos a tasas del orden de 80% y temperaturas no superiores a 45°C.

Considerando el efluente global (figura 10.5c) las mayores descargas se obtienen, asimismo, a tasas del 40% y las menores a los niveles más elevados (80%), siendo de tener en cuenta el máximo generalizado que presentan las curvas a temperaturas de 45°C.

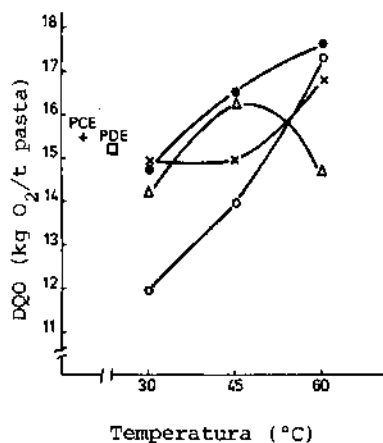
En relación con el Carbono Orgánico Total (TOC), la figura 10.6 pone de manifiesto que el efecto de las condiciones utilizadas en las etapas de cloración sobre los valores obtenidos, tanto en los efluentes individuales como en el total, es similar al indicado para la DQO.

En los efluentes de las etapas alcalinas, para una temperatura determinada, los valores máximos se presentan a porcentajes del 20%, con una tendencia a ir disminuyendo conforme aumenta la tasa de sustitución. Los efluentes con menor carga de TOC se corresponden con altas tasas de ClO_2 y temperaturas elevadas.

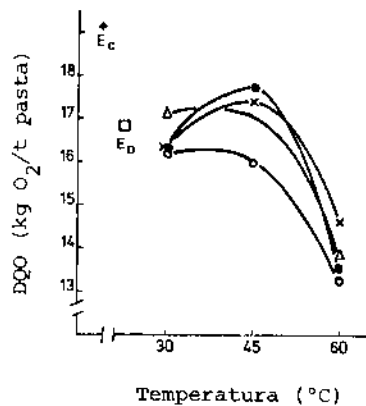
10.4. TOXICIDAD Y PROPIEDADES MUTAGENÉTICAS

Muchos artículos se han publicado recientemente relacionados con la toxicidad acuosa de los efluentes de blanqueo (12, 15, 17, 23-33). Aunque la toxicidad no es sólo exclusiva de los efluentes de las etapas de cloración y extracción alcalina, sí que producen el impacto dominante con respecto a esta característica.

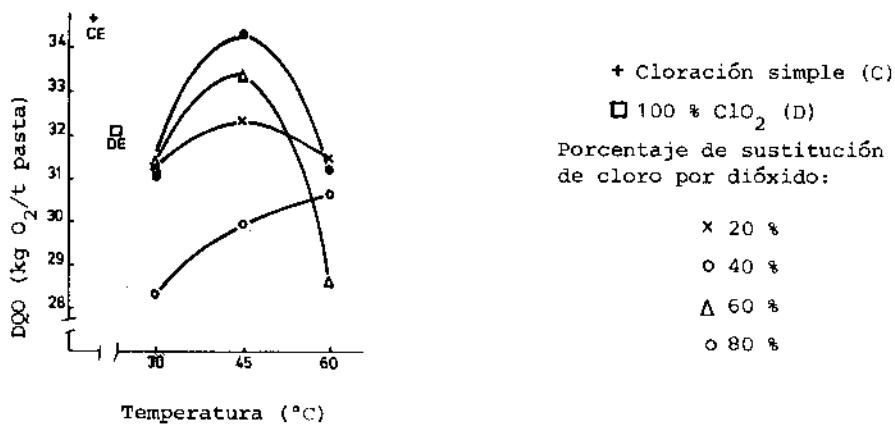
Las investigaciones realizadas al respecto muestran que



a) Efluente de cloración

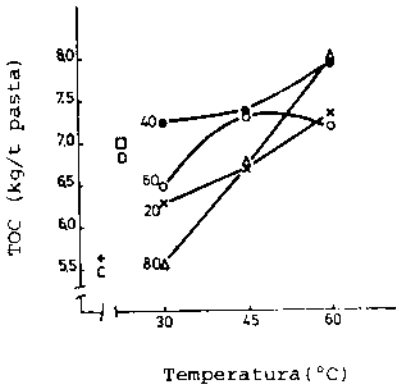


b) Efluente extracción alcalina

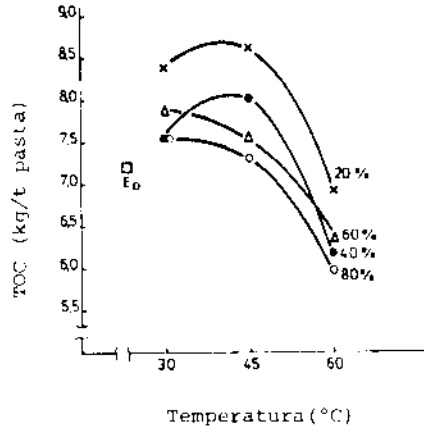


c) Efluente total

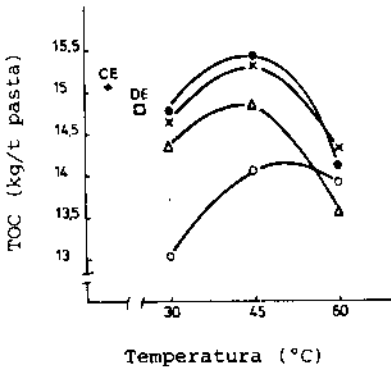
FIGURA 10.5.- Efecto de las condiciones utilizadas en las etapas D → C sobre la DQO de los efluentes. a) Efluente de la cloración. b) Efluente de la extracción alcalina. c) Efluente global.



a) Efluente cloración



b) Efluente extracción alcalina



c) Efluente global

+ Cloración simple (C)
 □ 100 % ClO₂ (D)
 Porcentaje de sustitución de cloro por dióxido:

- × 20 %
- 40 %
- △ 60 %
- 80 %

FIGURA 10.6.- Efecto de las condiciones utilizadas en las etapas D + C sobre el Carbono Orgánico Total (TOC) de los efluentes. a) Efluente de la cloración. b) Efluente de la extracción alcalina. c) Efluente global.

las fuentes de toxicidad más contribuyentes son compuestos derivados de los ácidos resínicos, de ácidos grasos no saturados y los clorofenoles.

La mayor parte de los clorofenoles presentes en los efluentes de blanqueo pueden agruparse esencialmente en seis clases (figura 10.7). Se han aislado e identificado derivados clorados de la vainillina así como de catecoles, fenoles, guayacoles, sirringoles y sirringilaldehidos. De hecho, los dos últimos sólo se encontrarían en los efluentes procedentes del blanqueo de pastas de frondosas.

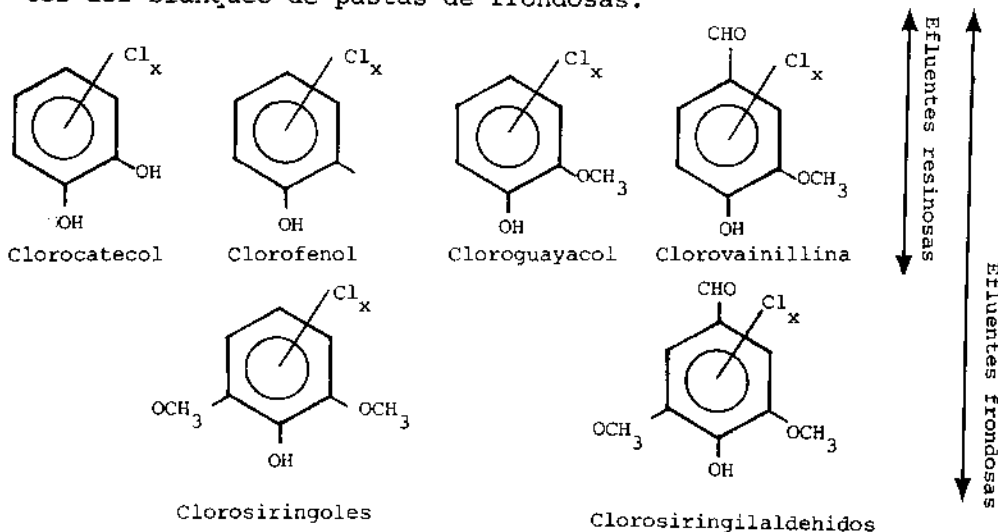


FIGURA 10.7.- Estructura química de los principales clorofenoles presentes en los efluentes de blanqueo.

El grado de toxicidad de estos compuestos está relacionado con el tipo de grupo funcional sobre el anillo aromático así como del grado de sustitución del cloro. Un aumento en el número de átomos de cloro por molécula ocasiona un incremento en la toxicidad (33).

En la tabla 10.VII se indica la toxicidad de diversas sustancias que han sido identificadas como tóxicas así como sus contenidos en los efluentes de blanqueo, datos recopilados de la bibliografía (31-33). La unidad tóxica utilizada (96 h LC_{50} , mg/l) se refiere a una solución que es letal al 50% de los peces en 96 horas.

Es interesante tener en cuenta que los clorofenoles conocidos presentes en los efluentes de blanqueo, son de uno a tres órdenes de magnitud menos tóxicos que el cloro en agua, cuyo valor LC_{50} es del orden de 0,14 a 0,029 mg/l.

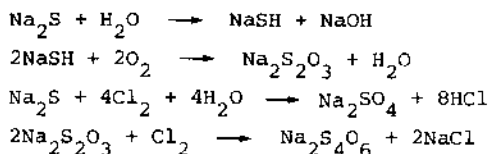
TABLA 10.VII

Toxicidades de diferentes componentes y su contenido en los efluentes de blanqueo(31-33)

COMPUESTOS	TOXICIDAD 96h LC ₅₀ , mg/l	CONCENTRACIONES EN EFLUENTES (*)			
		Resinosas		Fronosas	
		C	E	C	E
RELATIVAMENTE ESTABLES					
<u>Acidos grasos</u>					
Acido oleico	24	-	0,10	0,04	0,10
Acido linoleico	9	-	-	-	-
<u>Acidos resinicos</u>					
Acido pimárico	0,8	0,10	0,11	0,02	0,04
Acido abiético	1,1	0,04	0,10	0,04	0,02
Acido deshidroabiético	1,6	0,14	0,10	0,08	0,33
<u>Clorofenoles</u>					
3,4-diclorocatecol	2,7				
Tetraclorocatecol	0,8	5,515	0,276	0,178	-
Fenol	7,7				
m-clorofenol	2,1				
o-clorofenol	2,9				
2,4-diclorofenol	2,8	0,678	1,938	-	0,396
Tetraclorofenol	0,48	-	0,343	-	0,203
Guayacol	44				
4,5-dicloroguayacol	2,3	1,634	3,768	-	1,416
3,4,5-tricloroguayacol	0,75	0,142	19,047	-	1,449
Tetracloroguayacol	0,32	0,079	9,114	-	0,347
<u>Derivados ácidos resinicos y grasos</u>					
Ac. monoclorodeshidroabiético	0,6	-	0,44	-	0,18
Ac. diclorodeshidroabiético	0,6	-	0,6	-	0,19
9,10-dicloroesteárico	2,5	-	-	-	0,03
9,10-epoxiesteárico	1,5	-	0,15	-	-
FUGACES					
Sulfuro de sodio	0,9				
Sulfuro de hidrógeno	0,5				
Cloro	0,014-0,29				
LABILES					
Tetracloro-o-benzoquinona	(100% mortalidad a 3 mg/l)				

(*) Las concentraciones vienen expresadas en mg/l (32), salvo para los clorofenoles que lo están en g/t pasta (33)

El cloro residual es una de las sustancias tóxicas, denominadas fugaces, presentes en los efluentes del proceso. Afortunadamente su contribución a la toxicidad se pierde cuando el efluente de cloración se mezcla con el efluente principal de la fábrica, presumiblemente como resultado de la reacción con el sulfuro de sodio y el tiosulfato (resultado de la oxidación del sulfuro) presentes en dicho efluente (31):



Mientras que el sulfuro y el cloro son altamente tóxicos, el tiosulfato, sulfato y tetratiónato de sodio producidos no lo son a las concentraciones halladas en el efluente final. El hidróxido de sodio y el cloruro de hidrógeno se transforman en cloruro sódico.

La concentración de los compuestos tóxicos es muy baja. Cuando los efluentes son descargados sobre el cauce receptor, son diluidos muy ampliamente y su concentración se reduce hasta niveles que se hallan muy por debajo del nivel de toxicidad. Esto implica que normalmente, desde el punto de vista de la toxicidad, la descarga de la planta de blanqueo no es un problema crítico. Muchos cloruros orgánicos son, sin embargo, resistentes a la descomposición natural, lo que significaría que animales y seres humanos pueden estar expuestos a estas sustancias durante largos periodos de tiempo con consecuencias nocivas (cambios en el código genético de las células vivas -una mutación- o un cambio en la función de un gen inalterado -un cambio de expresión-).

Las principales especies tóxicas encontradas en el efluente de cloración son los clorocatecoles. Se han identificado asimismo la tetracloro o -benzoquinona, la 2, 6- diclorohidroquinona y diferentes derivados policlorados del dihidro-xibenceno. No (o apenas) se han encontrado cloroguaiacoles y clorovainillinas en el efluente de cloración. Esto puede ser debido a la baja solubilidad de estos componentes en medio ácido, a una sorción sobre las fibras a bajo pH o a que su producción sólo ocurre después de la hidrólisis alcalina de las cloroligninas.

La toxicidad del efluente procedente de la extracción alcalina es adscrita fundamentalmente a derivados clorados de los ácidos resínicos (mono y diclorodeshidroabiético), de ácidos grasos y a los cloroguaiacoles y clorovainillinas (en el caso de las pastas de frondosas se encuentran también derivados clorados del dimetoxifenol, siringilaldehído y ácido siringico).

En los efluentes alcalinos se han encontrado cantidades importantes de ácidos epoxiesteárico y dicloroesteárico, que se han formado por cloración del ácido oleico, ácido graso no saturado presente en las leñas negras y condensados. Estos productos de reacción son sustancialmente más tóxicos que los ácidos grasos de que derivan. La contribución de los ácidos grasos y resínicos a la toxicidad del efluente podría minimizarse mediante una eliminación eficiente (de sus sales solubles) en el lavado de la pasta cruda o por su introducción en la etapa de cloración en forma de sales insolubles de calcio, formando aglomerados, depósitos de pitch. Bajo esta forma física ofrecen poca superficie como para que su cloración tenga lugar con eficiencia (31).

Los depósitos insolubles, cuya formación se favorece si para el lavado de la pasta se utiliza un agua que contenga calcio, se pueden disolver después en la extracción alcalina.

10.4.1. Influencia de las variables de tratamiento sobre la formación de clorofenoles.

Las condiciones de reacción utilizadas en la etapa de cloración tienen una influencia importante sobre el tipo y cantidad de clorofenoles formados, tanto en las etapas oxidativas como en las de extracción alcalina (29, 33), y, por consiguiente, sobre la toxicidad.

La mayor cantidad de clorofenoles en el efluente de cloración se presenta cuando se utiliza el 100% de la demanda de cloro de la pasta (figura 10.8). A dosis más elevadas se ha especulado que la formación de tales compuestos no se ve favorecida químicamente y/o algunos clorofenoles ya formados se descomponen rápidamente para dar derivados clorados no aromáticos (por rotura del anillo). A dosis más bajas (por ejemplo, el 50%) puede ser debido a la presencia de una cantidad inadecuada de Cl_2 para completar la degradación de la lignina y la subsiguiente formación de fenoles clorados.

Para un pH final dado de cloración, la carga máxima de clorofenoles totales en el efluente de la extracción ocurre también a dosis de Cl_2 en el rango de 80-100% de la demanda de cloro activo de la pasta. Los dos componentes mayoritarios, cloroguaicoles y clorovainillinas muestran tendencias opuestas (figura 10.9).

En la figura 10.10 se pone de manifiesto que el efecto de la dosis de Cl_2 y de la temperatura utilizada es considerablemente mayor en resinosas que en frondosas. Para las primeras y para una dosis de Cl_2 y pH final determinados, bajas temperaturas de cloración proporcionan una menor carga de clorofenoles en el efluente combinado C + E. En general los efluentes de frondosas contienen de 2 a 5 veces menos clorofenoles que los de resinosas.

La influencia del pH final de cloración a dosis constante de Cl_2 se indica en la figura 10.11. Se observa, en general, una reducción significativa en la cantidad de cloruros orgánicos conforme se incrementa el pH. La influencia es más importante en el caso de resinosas.

Tanto para el efluente de cloración como para el de extracción, las cantidades de compuestos fenólicos clorados disminuye conforme aumenta la tasa de sustitución de Cl_2 por ClO_2 . A 100% de sustitución la carga de clorofenoles en el efluente es mínima. La explicación de esto podría estar, como ya se ha comentado anteriormente, en la transformación de núcleos fenólicos de la lignina, mediante reacciones de oxidación, en estructuras no aromáticas. Kachi y al (28) concluyen que las reacciones del dióxido de cloro e hipoclorito con la lignina producen mucha menor cantidad de compuestos fenólicos clorados que en las reacciones con cloro. En las lejías de blanqueo sólo se encuentran compuestos fenólicos monoclorados, excepto el dicloroguayacol que se forma en la oxidación con hipoclorito. Estos dos agentes de blanqueo producen, sin embargo, cantidades considerables de compuestos fenólicos no clorados en las lejías de blanqueo (vainillina, ácido vainilínico y diversos tipos de siringil derivados).

La formación de compuestos fenólicos clorados se podría disminuir, en definitiva, incrementando el pH final de la cloración (ocasionando consecuencias adversas en la calidad de la pasta), utilizando dosis de cloro activo superiores o inferiores al 80 - 100% de la demanda de cloro de la pasta e incrementando la sustitución de cloro por dióxido de cloro en la primera etapa.

Nikki y Korhonen (34) han estudiado recientemente la formación de cloruros orgánicos y la toxicidad en efluentes de blanqueo con lavado a contracorriente (sistema directo y en "Jump-Stage", comparando los resultados a los obtenidos en un sistema de blanqueo abierto sin recirculación de aguas. Con la consecuencia D_{20}/C_{80} ED, un sistema de blanqueo cerrado con recirculación de los filtrados reduce significativamente el contenido en clorofenoles en relación con el sistema abierto (figura 10.12a). La dilución de la pasta en la primera etapa con el filtrado de cloración, usando el sistema a contracorriente directo, disminuye la cantidad de clorofenoles más que si se utiliza el sistema de circulación jump-stage, en el que el filtrado de la etapa E deja el sistema sin retornar a la etapa de cloración. El segundo procedimiento de recirculación de aguas es preferido, sin embargo, desde el punto de vista de blanqueo, puesto que requiere un menor consumo de reactivos (figura 10.12b). La utilización de la secuencia DED (100% de ClO_2 en la primera etapa) reduce el contenido en clorofenoles alrededor del 70% con los dos sistemas a contracorriente. Esta reducción es inferior a la conseguida con el sistema abierto. La recirculación probablemente incremente la formación de Cl_2 a partir de ClO_2 y en consecuencia las reacciones de sustitución en la etapa D.

Un aumento de las pérdidas en el lavado de la etapa de la pasta cruda incrementan claramente el contenido en clorofenoles y la toxicidad en la siguiente etapa D/C. Para unas pérdidas equivalentes a 20kg de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{t}$, el contenido en fenoles clorados se incrementa alrededor del 50% y la toxicidad

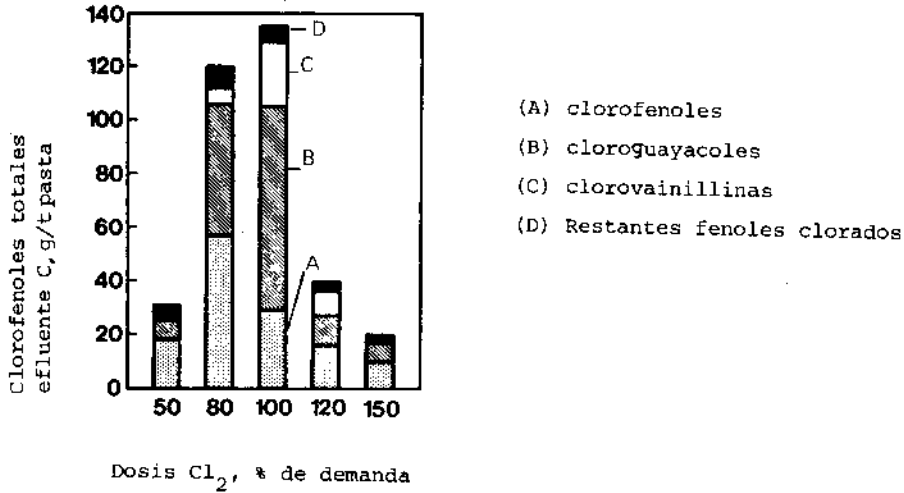


FIGURA 10.8.- Efecto de la dosis de Cl_2 sobre la formación de clorofenoles. Condiciones cloración: pH final = 1,5; temperatura = 25°C

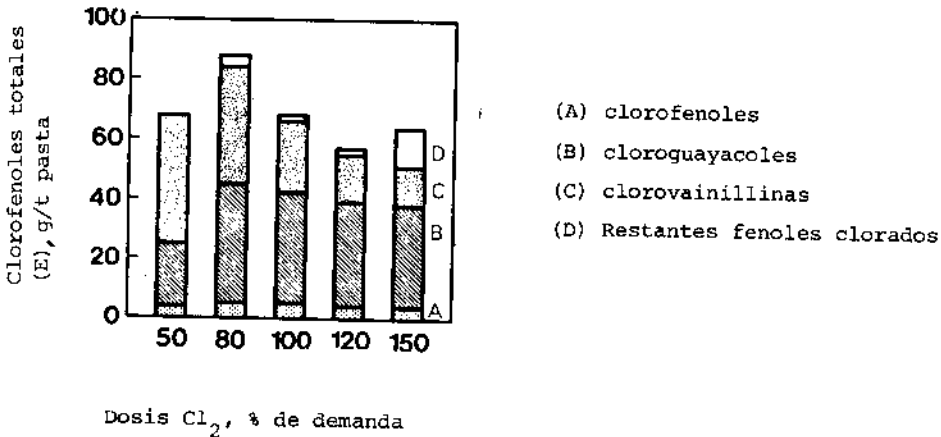


FIGURA 10.9.- Efecto de la dosis de Cl_2 en la etapa de cloración sobre los clorofenoles totales en el efluente E.

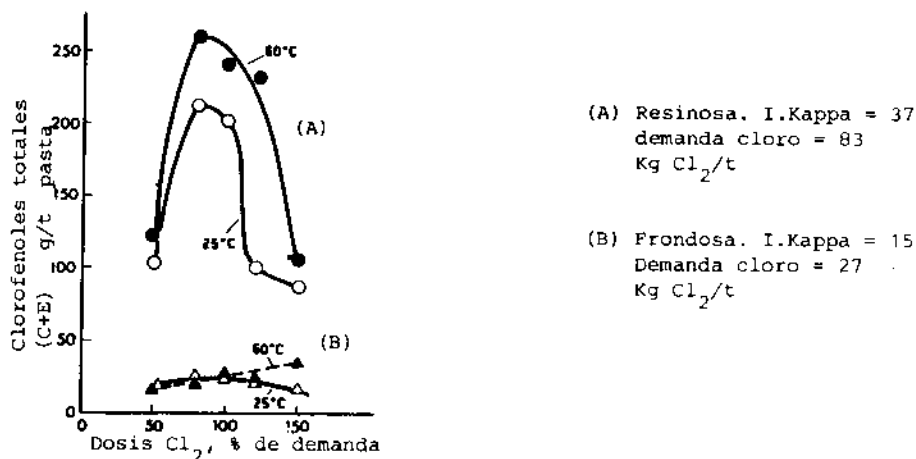


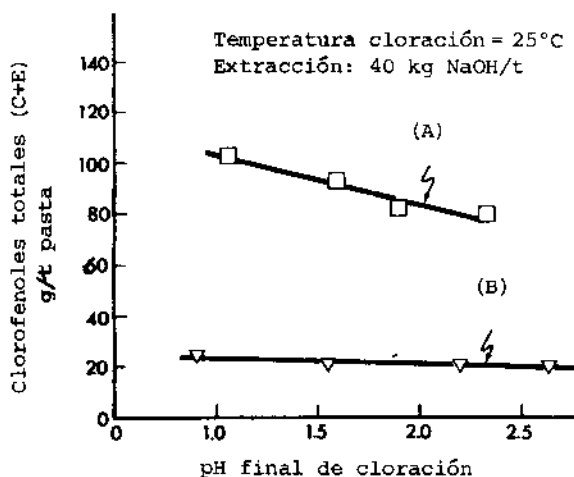
FIGURA 10.10.- Efecto de la dosis de Cl₂ y la temperatura de cloración sobre la carga de clorofenoles en el efluente global C + E. pH final = 1,5.

en cerca del 20% con la secuencia D/CED. Para DED no se ha observado incremento alguno.

10.4.2. Detoxificación

Se han considerado una serie de soluciones para detoxificar los efluentes de blanqueo. La utilización del cloro en fase gaseosa -consistencia más elevada- (25), la utilización de hipoclorito de sodio en lugar de cloro (35) o la sustitución parcial del cloro por el dióxido de cloro en el primer estadio de cloración (17, 24, 25), permite reducir en parte el nivel de toxicidad como consecuencia de un menor contenido en cloro residual y una menor producción de cloruros orgánicos.

El efluente de cloración, como se ha comentado anteriormente, pierde parte de su toxicidad cuando se mezcla con el efluente principal de la fábrica. Esta detoxificación parcial puede ser causada en parte por reacción del tiosulfato de sodio con el cloro, residual o procedente de la descomposición de cloruros orgánicos lábiles.



- (A) Resinosa. I.Kappa = 37
Demanda cloro = 99,6 Kg Cl₂/t
- (B) Frondosa. I.Kappa = 15
Demanda cloro = 32,4 Kg Cl₂/t

FIGURA 10.11.- Efecto del pH final de cloración sobre la carga de clorofenoles en el efluente combinado C + E.

El tratamiento del efluente de cloración, parcialmente neutralizado, con pequeñas dosis de SO₂ es un procedimiento rápido, irreversible, económico y efectivo para reducir simultáneamente la toxicidad y mutagenicidad (36,37,38). Entre 0,020 y 0,025% de SO₂ a pH superior a 5 sería la dosis óptima (38).

Por esta vía desaparecen derivados clorados lábiles como la tetracloro-*o*-benzoquinona. Los mecanismos de reacción que ocasionan la destrucción de los mutagenes por el SO₂ o bisulfito no han sido dilucidados. Para el caso del componente anteriormente citado se ha propuesto que incluye la reducción y sulfonación (38).

La detoxificación mediante tratamientos biológicos también ha sido investigada (39). Para conseguir reducciones hasta un nivel aceptable se requieren periodos de tratamiento relativamente largos.

La biodegradabilidad de muchos de los compuestos responsables ha sido examinada. Las sales de sodio de los ácidos

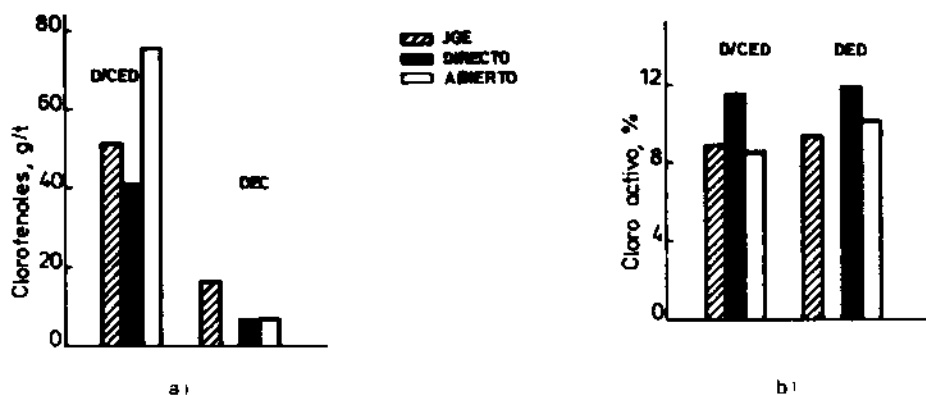


FIGURA 10.12.- a) contenido en clorofenoles en función de la dosis de cloro total para sistemas de blanqueo abierto y cerrado. b) consumo de reactivos.

resínicos son rápidamente degradadas en los sistemas de biotratamiento o por la flora en el cauce receptor (40); el ácido diclorodehidroabiético y el tricloroguayacol son poco biodegradables, mientras que el tetracloroguayacol se ha manifestado biodegradable en sistemas de laboratorio donde los microorganismos fueron aclimatados a esta especie molecular.

En cuanto a las propiedades mutagenéticas de los efluentes de blanqueo, los resultados muestran claramente que de todos los efluentes experimentados -industriales o preparados en el laboratorio- sólo los del primer estadio de blanqueo -cloración simple o en mezcla con dióxido de cloro- contienen compuestos con efectos genotóxicos. Todos los demás, a concentraciones normales del proceso, no dan respuesta positiva cuando son sometidos al test de Ames (36, 41).

Los compuestos responsables son altamente inestables al álcali y tienen una vida media corta, incluso en condiciones neutras (36, 42).

La persistencia de la actividad mutagenética en los efluentes de blanqueo ha sido objeto de estudio (41, 43, 44). La adición de sistemas metabólicos preparados a partir de microsomas de organismos vivos disminuye la actividad mutage-

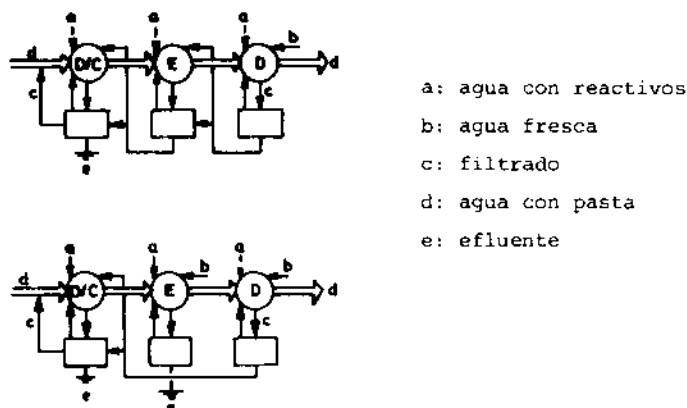
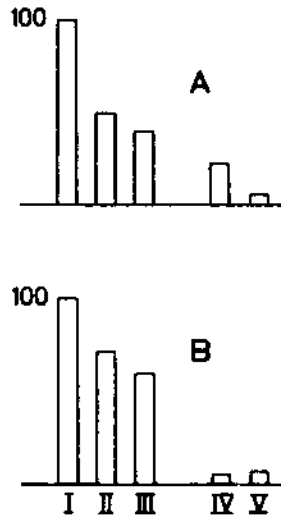


FIGURA 10.13.- Lavado a corriente: Sistemas directo y Jump Stage.

nética, indicando que los compuestos genotóxicos son parcialmente degradables en el ser vivo.

En la figura 10.14 se establece una comparación del número de mutantes para efluentes de blanqueo industriales (36). Se puede observar que la mutagenicidad total producida es más baja para un blanqueo de pastas kraft de frondosas que de resinosas. De la figura se puede concluir que la materia orgánica disuelta en la cloración de una pasta al sulfito de resinosa debe contener una fracción mucho más pequeña de compuestos mutagénicos que la materia orgánica disuelta en la cloración de una pasta kraft de resinosa.

La influencia de la adición de dióxido de cloro en la primera etapa de cloración sobre las propiedades mutagénicas de los efluentes se pone de manifiesto en la figura 10.15 (36). La mutagenicidad disminuye linealmente con el incremento de la razón ClO_2/Cl_2 .



A = Número de mutantes hallado multiplicado por el volumen total del efluente.

B = Número de mutantes hallado y corregido para contenidos iguales de DQO. Los valores para el efluente de cloración de pastas kraft de resinosas se toma arbitrariamente como 100.

I: Efluente cloración (C) de blanqueo de pasta kraft de resinosa.

II: Efluente estadio C + D de blanqueo de pasta kraft de resinosa pre-blanqueada con oxígeno.

III: Efluente estadio C de blanqueo de pasta kraft de frondosa.

IV: Efluente estadio C de blanqueo de pasta al sulfito de resinosa.

V: Efluente estadio C de blanqueo de pasta al sulfito de resinosa previamente extraída con álcali.

FIGURA 10.14.- Comparación de número de mutantes de efluentes de blanqueo industriales (36).

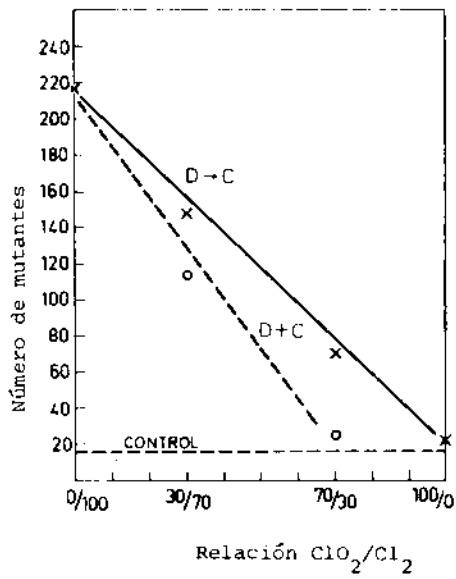
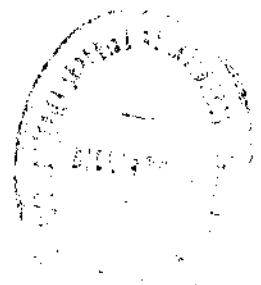


FIGURA 10.15.- Número de mutantes en función de la razón ClO_2/Cl_2 (36).
(blanqueo en laboratorio sobre una pasta de resinosá).



BIBLIOGRAFIA

- (1) *The SSVL Environmental Care Project. Technical Summary.* Stockholm (1984)
- (2) Trubacek, I., Wiley, A. "Bleaching and Pollution". *The Bleaching of Pulp*, Cap. 17, Tappi Press BO 43 (1979)
- (3) Ridholm, S.A. "General principles of bleaching". *Pulping Processes.* Interscience Publ. (1967)
- (4) *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology.* Vol. 1. Ed. por J.P. Casey. John Wiley and Sons (1980)
- (5) Kraft, F. "Bleaching of Pulps". *Pulp and Paper Manufacture*, Vol. 1. Mc Graw-Hill (1969)
- (6) Bouveng, J.O., Solyom, P. "Long-term Stability of waste lignins in aquatic systems". *Svensk Papperst.*, Vol. 76, n°1 (1973)
- (7) Vian, A., Tijero, J., Rodriguez, J.J. "Estudio cinético de la degradación biológica natural de los efluentes lignínicos diluidos en fábricas de pasta al sulfato". *Afinidad*, sep-oct (1980)
- (8) Alfthan, C.V., Norrström, H., Akerlund, G., "Efluentes from chlorination and alkaline extraction of pine sulphate pulp". *Svensk Papperst.*, n°6 (1976)
- (9) Norrström, H. "Chlorides in the Kraft recovery System". Recent developments in pulp and papermaking. XVIII Eucepa conference. Viena (1977)
- (10) Dence, C.W., Annegren, G.E. "Chlorination". *The Bleaching of Pulp*, Cap. 3. Tappi Press BO 43 (1979)
- (11) Ota, M., Durst, W.B., Dence, C.W. "Low molecular weight compounds in spent chlorination liquor", *Tappi*, Vol. 56 n°6 (1973)
- (12) Rogers, I.H. "Isolation and chemical identification of toxic components of kraft mill wastes". *Pulp and Paper Canada*, Vol. 74, n°9 (1973)
- (13) Voss, R.H., Wearing, J.T., Wong, A., "Effect of pulp chlorination conditions on the BOD, COD and Colour of bleaching effluents". *66th Annual Meeting CPPA. Preprints "A"* (1980)
- (14) Hardell, H.L., de Sousa F. "Characterization of spent bleaching liquors". Part I. *Svensk Papperst.* n°4 (1977)
- 15 Hardell, H.L., de Sousa F. "Characterization of spent bleaching liquors". Part II. *Svensk Papperst.* n°7 (1977)

- (16) Rapson, H., Anderson, C.B., Reeve, D. "The effluent-free bleached Kraft pulp mill". Part VI. *Pulp and Paper Canada*, vol 78, n°6 (1977)
- (17) Gall, R.J., Thomson, F.H. "The Antipollution sequence. A new route to reduced pollutants in bleach plant effluent". *Tappi*, vol 56, n°11 (1973)
- (18) Gall, R.J., Partidge, H.D., Jaszka, D.J., Roseman, G.R., "Sequential Chlorination-Impact on the Environment". *Tappi* vol 59, n°4 (1976)
- (19) Reeve, D.W. "The effect of chlorine dioxide substitution in the first stage of pulp bleaching on bleach plant effluent BOD". *Pulp and Paper Canada*, vol 82, n°10 (1981)
- (20) Reeve, D.W. "The effluent-free bleached kraft pulp mill" Part VII. *Pulp and Paper Canada*, vol 77, n°8 (1976)
- (21) Rapson, W.H. "The closed-cycle bleached kraft pulp mill" Recent developments in pulp and papermaking. XVII Eucepa conference. Oct (1977). Viena.
- (22) García Hortal, J.A., Torres, A.L., Colom Pastor, J.F. "Utilización del peróxido de hidrógeno como agente deslignificante en el blanqueo de una pasta al sulfato de Pinus pinaster". XXI Eucepa International Conference. Torremolinos (1984)
- (23) Seppovaara, O. "The toxicity of the sulphate pulp bleaching effluents. *Paperi ja Puu*, n°10 (1973)
- (24) Rapson, W.H., Anderson C.B. *Pulp and Paper Mag. Canada*, vol 67, n°1 (1966)
- (25) Wong, A., Le Bourhis, M. Wostradowski, R., Prahacs, S. "Toxicity, BOD and Color of effluents from novel bleaching processes". *Pulp and paper Canada*, vol 79, n°7 (1978)
- (26) Sameshima, K., Simson, B., Dence, C.W. "The fractionation and characterization of toxic materials in kraft spent bleaching liquors". *Svensk papperstidning*, n°6 (1979)
- (27) Holmbom, B., "A procedure for analysis of toxic compounds in pulp and paper mill waste waters". *Paperi ja Puu*, n°9 (1980)
- (28) Kachi, S., Yonese, N., Yoneda, Y. "Identifying toxicity from bleached hardwood mills". *Pulp and Paper Canada*, vol 81, n°10 (1980).
- (29) Voss, R.H., Wearing, J.T., Wong, A. "Effect of softwood chlorination conditions on the formation of toxic chlorinated compounds". *Environment improvement conference*. Canadian Pulp and Paper Assn. (1979)

- (30) Walden, C.C., Howard, T.E. "Toxicity of pulp and paper mill effluents. A review". *Environment improvement conference. Canadian Pulp and Paper Assn.* (1979)
- (31) Tomlinson, G.H. "Toxic contribution of process effluent streams to a bleached kraft mill effluents". *Environment improvement conference. Canadian Pulp and Paper Assn* (1979)
- (32) Holmbom, B., Lehtinen, K.J. "Acute toxicity to fish of kraft pulp mill waste waters". *Paperi ja Puu*, n°11 (1980)
- (33) Voss, R.H., Wearing, J.T., Mortimer, R.D., Kovacs, T., Wong, A. "Chlorinated organics in kraft bleachery effluents". *Paperi ja Puu*, n°12 (1980)
- (34) Nikki, M., Korhonen, R. "Chlorinated Organic Compounds in Effluents of bleaching with Countercurrent washing". *Pulp and Paper Canada*, n°11 (1983)
- (35) Moy, W.A., Sharpe, K., Betz, G. "New Bleaching sequence for SBK cuts effluent color and toxicity". *Pulp and Paper Canada*, vol 76, (1975)
- (36) Eriksson, K.E., Kolar, M.C., Kringstad, K. "Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents". Part 2. *Svensk Papperstidning*, n°4 (1979).
- (37) Lee, E.G., Mueller, J.C., Walden, C.C., Stich, H. *Pulp and Paper Canada*, vol 82, n°5 (1981)
- (38) Donnini, G.P., Jankey, S.G. "Reduction of the environmental impact of pulp bleaching effluents". *Svensk Papperstidning*, n°12 (1983)
- (39) Jank, B.E., Bissett, D.W., Cairn, V.M., Metikosk, S. "Toxicity removal from bleachery effluent with activated sludge". *Pulp and Paper Canada*, vol 76, n°4 (1975)
- (40) Hemingway, R.W., Greaves, H., "Biodegradation of resin acid sodium salts". *Tappi*, vol 56, n°12 (1976)
- (41) Ander, P., Erikson, K.E., Kolar, M.C., Kringstad, K. "Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents". *Svensk Papperstidning*, n°14 (1977)
- (42) Rapson, W.H. "Pulp bleaching as of today". Feature review. *Tappi*, vol 62, n°6 (1979)
- (43) Höglund, C., Allard, S., Neilson, A.H., Landner, L. "Is the mutagenic activity of bleach plant effluents persistent in the environment? *Svensk Papperstidning*, n°15 (1979)
- (44) Nazar, M.A., Rapson, W.H. "Elimination of the mutagenicity of bleach plant effluents", *Pulp and Paper Canada*, vol 81, n°8 (1980)

11 NUEVAS TENDENCIAS EN BLANQUEO

11.1. INTRODUCCION

Como ya se ha comentado en el capítulo 10, dedicado al blanqueo y a la contaminación, la industria papelera es responsable de una importante contaminación de las aguas, habiéndose estimado en España equivalente a la producida por una población de 1,5 M, 5 M e incluso 10 M de habitantes(1,2).

Los efluentes de blanqueo, coloreados, presentan valores elevados de DBO y DQO y no pueden ser recirculados en los circuitos de recuperación de la fábrica debido a su dilución y, sobre todo, a la presencia de cloruros que originan graves problemas de corrosión. Son desechados y se estima que el blanqueo es responsable del 50-70% de la contaminación acuosa de una fábrica de pastas Kraft.

Las limitaciones impuestas en el mundo industrializado por las nuevas reglamentaciones en materia de protección ambiental, han hecho necesaria la realización de una serie de modificaciones en la operación de blanqueo.

Las investigaciones se han dirigido hacia tres vías principales (3, 4):

- Reducción del volumen de los efluentes de blanqueo.
- Modificaciones en la secuencia convencional.
- Introducción de nuevos procesos de blanqueo.

11.2. REDUCCION DEL VOLUMEN DE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO

Experiencias realizadas en fábrica han demostrado que el consumo de agua fresca en una planta de blanqueo puede reducirse considerablemente, sin afectar adversamente la calidad de la pasta o el requerimiento de reactivos de blanqueo, con el consiguiente ahorro de energía.

Esta reducción en el consumo de agua conduce a una disminución considerable del volumen del efluente, a un menor coste de su tratamiento, a una reducción en la descarga de fibras -por tanto, un aumento en el rendimiento- y posiblemente en los niveles de DBO, DQO y color.

Las soluciones propuestas han sido las siguientes:

- Consecución de una fábrica con reciclado total de los

efluentes de blanqueo (fábrica sin efluente).

- Lavado por difusión y blanqueo dinámico.

11.2.1. Reciclado total. Fábrica de pastas kraft sin efluente

Constituye la única tecnología factible que ofrece la posibilidad de eliminar completamente todos los contaminantes del agua: DBO, DQO, materias en suspensión, color, sólidos disueltos, toxicidad y propiedades mutagénicas.

El primer paso hacia la consecución de una fábrica sin efluente ha sido la disminución drástica del consumo de agua por adopción de un sistema de lavado a contracorriente en la planta de blanqueo, utilizando la misma agua para el lavado sucesivo de la pasta después de cada etapa (3-6).

El segundo paso ha sido utilizar el efluente de blanqueo -disminuido ya ampliamente- para el lavado y dilución de la pasta cruda, eliminando así la introducción de agua fresca en la sección de pasteado, e introduciendo toda la materia orgánica y el ClNa procedentes de la planta de blanqueo en el sistema de recuperación de la fábrica (7).

La tercera proposición ha consistido en utilizar los condensados procedentes de los evaporadores de múltiple efecto, como agua de lavado en la etapa final del blanqueo y para la disolución de reactivos. De este modo no hay necesidad de consumir agua fresca salvo para compensar las pérdidas a la atmósfera.

Asimismo ha sido necesario desarrollar un proceso apropiado para la eliminación de sales cuya introducción en el sistema de recuperación de reactivos es inevitable (8,9).

Una representación esquemática de la fábrica sin efluente se indica en la figura 11.1.

En las figuras 11.2, 11.3 y 11.4 se muestran los diagramas de flujo de los tres principales sistemas de lavado a contracorriente (5,6).

En el sistema de lavado a contracorriente directo, la aportación de agua se efectúa en el estadio D_2 y en la primera mitad del filtro de cloración. El volumen total de los efluentes de blanqueo oscila entre 30 y 40 m^3 por tonelada de pasta.

En el sistema "split-flow" el aporte de agua se realiza en el estadio D_2 , en la primera mitad del filtro E_2 y en la segunda mitad del filtro D_1 . Los reciclados de los efluentes se efectúan sobre dos filtros anteriores y en volúmenes iguales. El volumen total del efluente de blanqueo oscila entre 35 y 45 m^3/t de pasta.

En el sistema "Jump Stage" se efectúa el reciclado de cada filtrado saltando el estadio anterior y la aportación de agua fresca sobre los filtros D_2 y E_2 . Los vertidos se hacen en las tinas de filtrado en cada estadio con aproximadamente 25m^3 de efluente ácido por tonelada de pasta y 15m^3 de pasta de efluente alcalino.

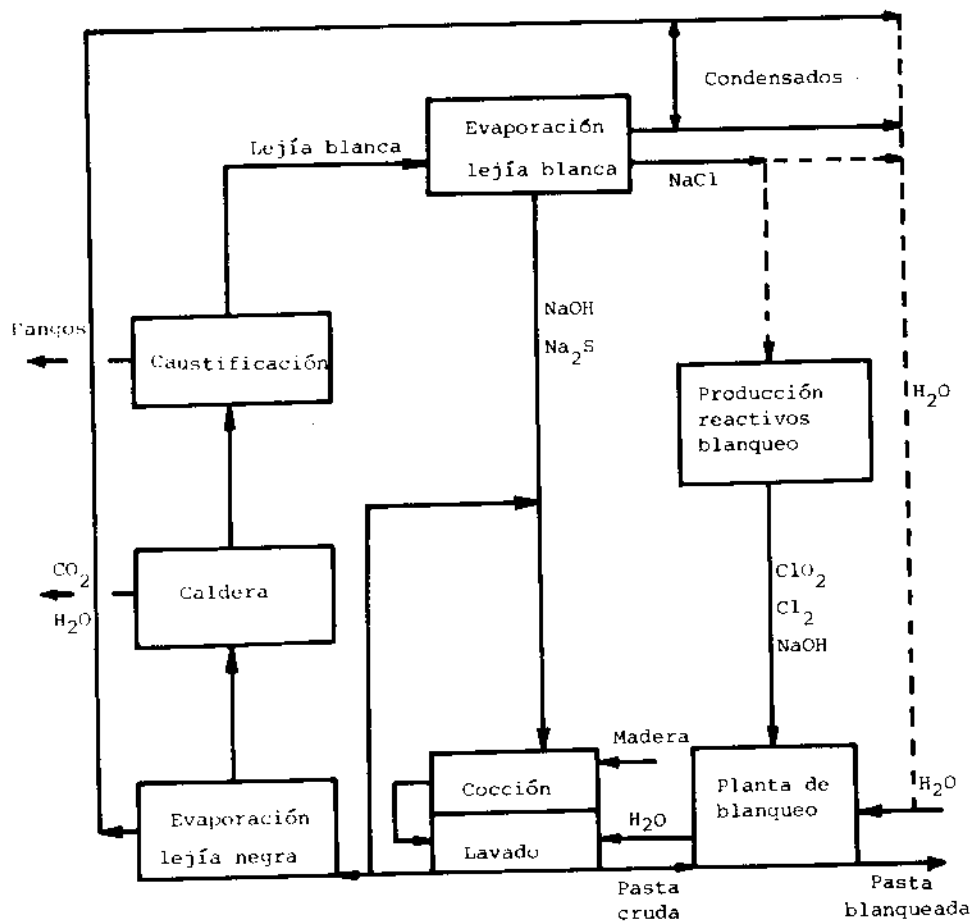


FIGURA 11.1.- Fábrica sin efluente.

Comparando las figuras 11.2, 11.3 y 11.4 se puede observar que el sistema de lavado a contracorriente directo ofrece la mejor oportunidad para una reducción adicional del volumen del efluente de blanqueo.

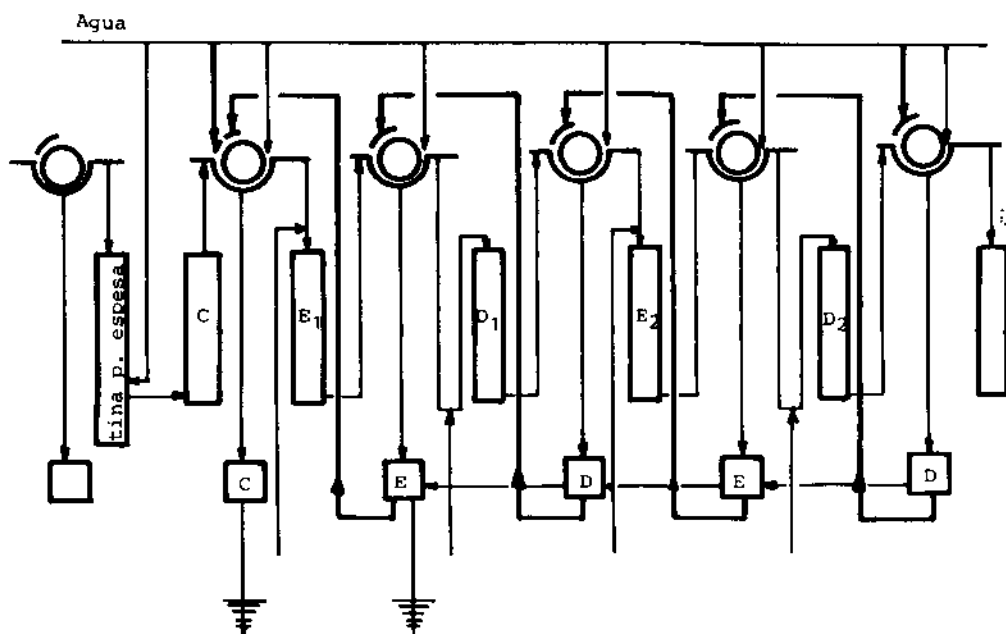


FIGURA 11.2.- Sistema de lavado a contracorriente directo.

Un problema que aparece cuando se quiere efectuar un lavado a contracorriente completo es la reutilización del filtrado procedente de la primera extracción alcalina (E_1). Dicho efluente, que es el más contaminante de la planta de blanqueo, no debe aplicarse íntegra y directamente en el lavado de la pasta a la salida del estadio de cloración ya que por acidificación y especialmente en presencia de una alta concentración de calcio, puede ocurrir la reprecipitación de la lignina del filtrado E_1 . Este precipitado, que tiene una alta demanda de cloro, retornaría con la pasta a la fase de blanqueo con el consiguiente incremento en el consumo de reactivo.

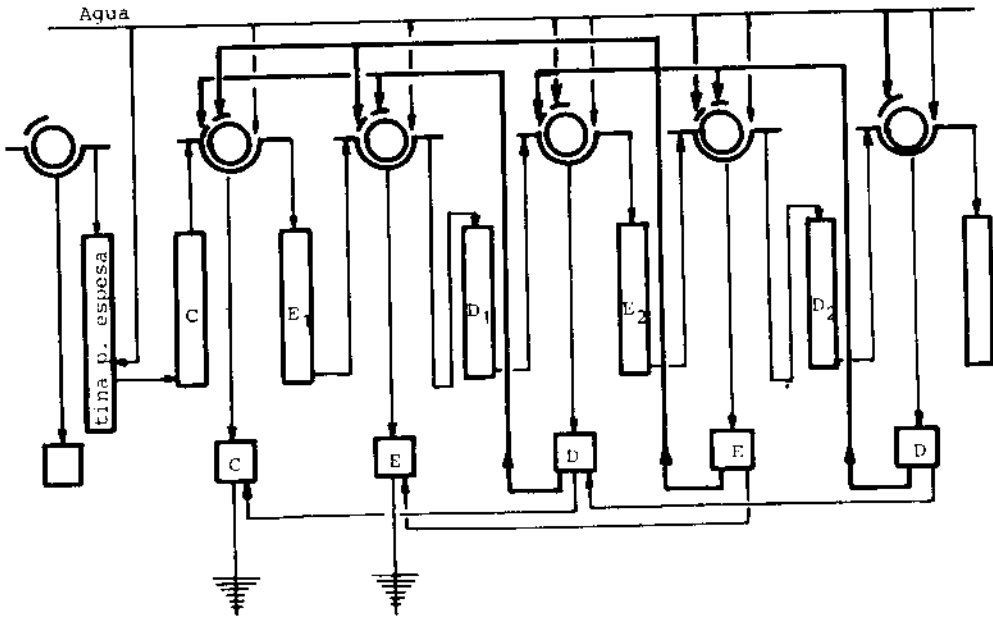


FIGURA 11.3.- Sistema de lavado a contracorriente "split-flow".

Para soslayar este inconveniente, Rapson (10,11) propone que a la salida del primer estadio de blanqueo la pasta sea lavada primero con una parte del filtrado D_1 en las primeras regaderas y después con el E_1 , pero sólo con una cantidad capaz de desplazar la mayor parte del agua de la pasta -no lo bastante como para que el filtrado E_1 pase íntegramente a través de la capa de pasta-. El efluente E_1 restante se puede utilizar en el último filtro de lavado de la pasta cruda -no en el espesador, que en realidad es el último- evitando así su vuelta a la etapa de cloración donde consumiría agente oxidante.

Asimismo, se podría utilizar otra parte para diluir la solución de NaOH comprada hasta la concentración conveniente para usar en el blanqueo y otra tercera parte para la dilución de la lejía blanca concentrada a la salida de la etapa de recuperación del ClNa (proceso SRP), transfiriendo así parte del filtrado E_1 a través del digestor a los evaporadores y de aquí a la caldera de recuperación.

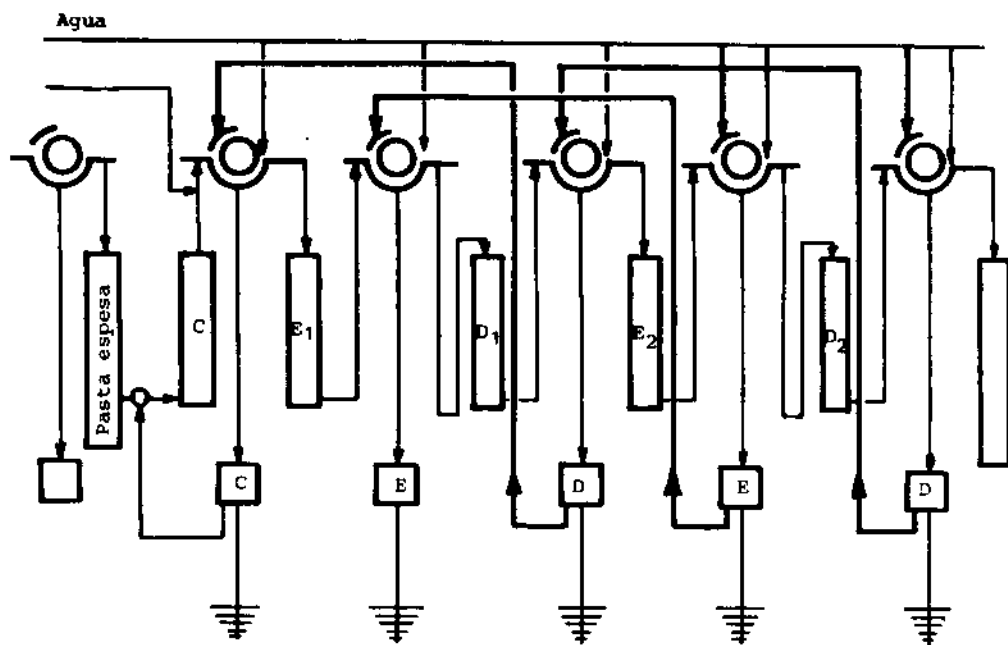


FIGURA 11.4.- Sistema de lavado a contracorriente "jump-stage".

El filtrado procedente del primer estadio se puede utilizar para la inyección de gas cloro, para la dilución de la pasta cruda antes de la mezcla con el reactivo de blanqueo, previamente neutralizado a pH 8 para lavado final de la pasta cruda en el espesador y para limpieza de los gases procedentes del horno de cal (figura 11.5) (10, 11, 12).

Como consecuencia de la introducción de los efluentes de blanqueo en los circuitos de recuperación se produce una acumulación de $ClNa$ y de ciertos elementos presentes en la madera, tales como potasio, silicio y magnesio. Dichas sales crean problemas de corrosión en la caldera de recuperación y en los filtros de lavado, ensucian la caldera y aumentan las emisiones de polvos, modifican las propiedades físicas del salino (punto de fusión, viscosidad) y mineralizan la lejía negra y, por consiguiente, disminuyen su poder calorífico (9,13).

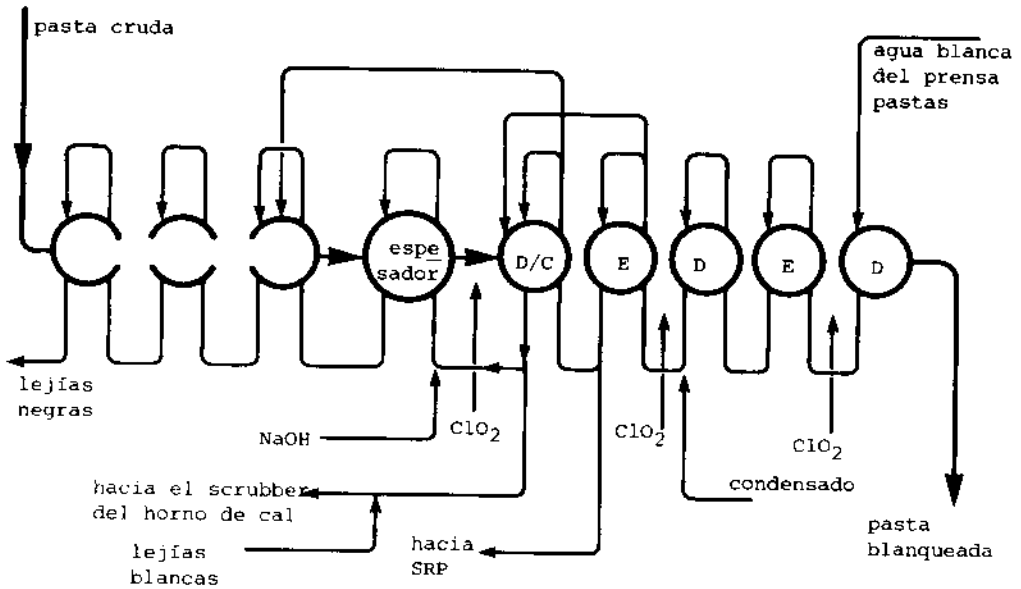


FIGURA 11.5.- Recuperación de los filtrados de la planta de blanqueo en una fábrica sin efluente.

Un incremento en el contenido en cloruros en la lejía blanca disminuye, además, ligeramente la deslignificación en la cocción. Este efecto es debido probablemente a un incremento en la fuerza iónica de la lejía. Para una concentración de cloruros por debajo de 10 g/l el efecto es pequeño y puede ser compensado por cambios en las condiciones de cocción.

La cantidad de cloruros introducida depende de la secuencia de blanqueo utilizada (figura 11.6) (14). En una secuencia convencional CEHDED, la cantidad de cloruros en el efluente de la planta de blanqueo es alrededor de 80 kg/t pasta, cuando el I. Kappa de la pasta cruda es de 35. Mediante una cocción hasta un I. Kappa bajo, seguida de una etapa de deslignificación complementaria (con oxígeno o peróxido de hidrógeno), previa a la cloración convencional, o por el uso de un alto porcentaje de dióxido de cloro en la primera etapa de blanqueo, se puede reducir la cantidad de cloruros en el efluente de la planta de blanqueo hasta 15-20 kg/t pasta.

Los cloruros -orgánicos e inorgánicos- que entran al horno de recuperación se dividen entre el salino y el gas de combustión. Según muestra la figura 11.7 (13), en donde apa-

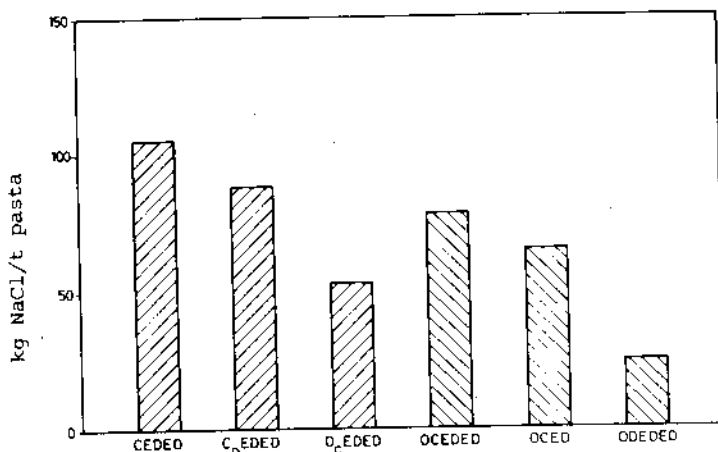


FIGURA 11.6.- Cloruro de sodio producido en diferentes secuencias de blanqueo (14).

rece un balance de cloro esquematizado para una caldera de recuperación y precipitador electrostático, alrededor del 25% del cloro que entra con la lejía negra sigue los gases de combustión como NaCl. Este valor varía considerablemente entre las distintas calderas. Parte de este NaCl ($\sim 45\%$ sobre base Cl) reacciona para formar HCl que sale con el gas al exterior junto con algo de NaCl que no ha sido eliminado en el precipitador.

Se han propuesto diferentes técnicas para eliminar los cloruros de los circuitos. (8-10,15,22,23) Henricson y colaboradores (15) proponen la eliminación a partir de la lejía verde. La lejía es enfriada por debajo de 20°C , el carbonato de sodio cristaliza entonces bajo forma de decahidrato y se separa, en su mayor parte, de la lejía. Después de ser disuelto en agua por calentamiento el carbonato es caustificado. La lejía verde remanente, que contiene sulfuro, cloruro de sodio y pequeñas cantidades de carbonato de sodio, se caustifica en una segunda cadena de caustificación y posteriormente se evapora; el cloruro de sodio cristaliza entonces y se elimina. La solución resultante, que contiene básicamente sulfuro de sodio, se mezcla con la solución sódica de la primera cadena de caustificación para dar la lejía blanca.

- A: Lejía negra concentrada
 B: Caldera de recuperación
 C: Precipitador electrostático
 D: Gas de salida
 E: Retención precipitador
 F: Salino
- Cl_t : Cantidad total de Cl que entra en la caldera
 Cl_r : Fracción de Cl que acompaña a los gases de combustión

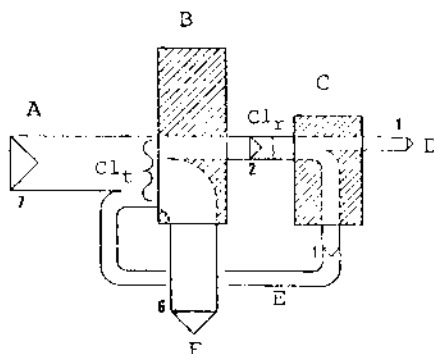


FIGURA 11.7.- Balance de cloro esquematizado, expresado como kgCl/t pasta para una caldera de recuperación al sulfato y precipitador electrostático. El cloro en el gas de combustión está como NaCl y/o HCl (13).

Rapson y colaboradores (8,9,10) han propuesto un método denominado SRP (Salt Recovery Process), que consiste en evaporar la lejía blanca y realizar cristalizaciones fraccionadas. El tratamiento es el siguiente (figura 11.8):

La lejía verde se prepara, clarifica y caustifica de manera clásica. La lejía blanca obtenida se concentra en dos etapas. En la primera (26-30% de sólidos) cristalizan y se separan el Na_2CO_3 y Na_2SO_4 en forma de una sal doble. Estas sales de sodio son incorporadas de nuevo con la lejía negra al sistema de recuperación para su transformación en hidróxido de sodio (por caustificación) y sulfuro sódico (por reducción). La lejía blanca, que aún contiene el NaCl, se concentra en una segunda etapa a 36-42% de sólidos, a una temperatura de 74-93°C, para cristalizar el cloruro sódico.

El cloruro de sodio es posteriormente purificado y utilizado para la síntesis de agentes de blanqueo (Cl_2 , NaOH, ClO_2).

Los condensados de la evaporación, una vez purificados por eliminación de metanol, sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, sulfuro y disulfuro de dimetilo y otras sustancias volátiles, pueden ser utilizados en diferentes puntos de la fábrica o descargados.

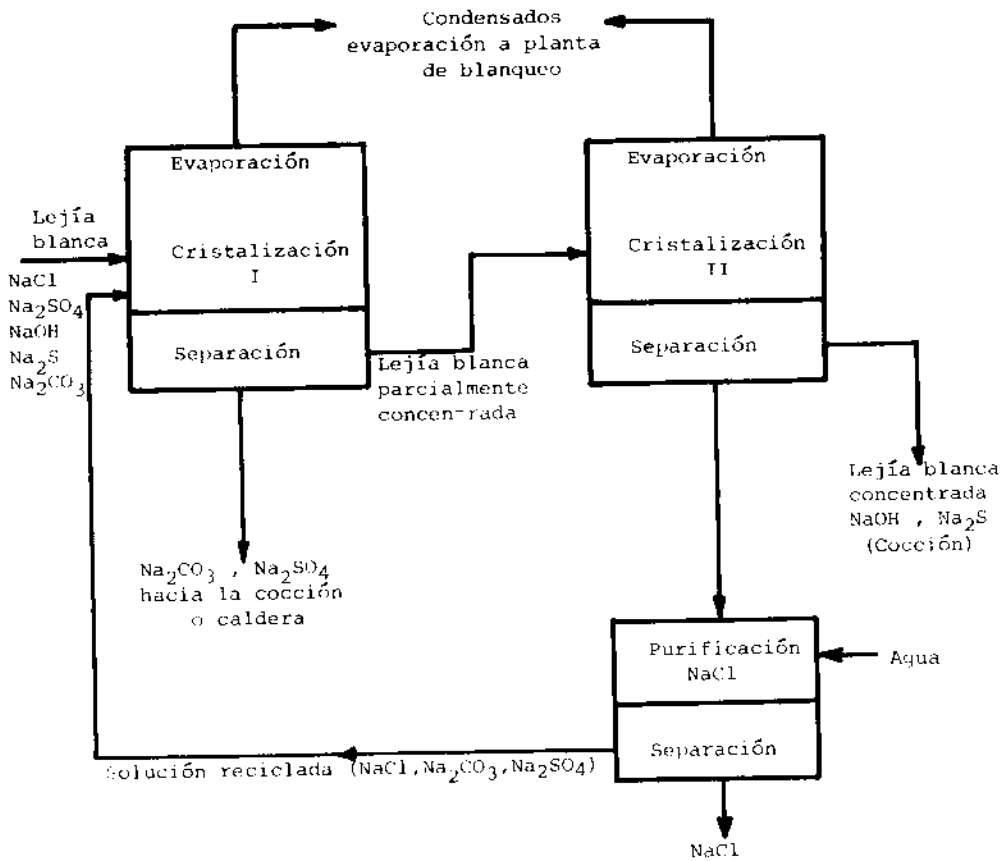
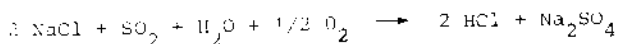


FIGURA 11.8.- El proceso de recuperación de sales (SRP).

La concentración de cloruros en equilibrio en la lejía blanca evaporada depende de la sulfidez. A niveles comunes de esta variable (20-30%) las concentraciones están alrededor de 10 g/l, mientras que a 40% de sulfidez la concentración de cloruros se aproxima a 20g/l (13).

La eliminación de cloruros, como ya se ha comentado anteriormente, se puede realizar también en parte a través de los gases que salen de la caldera de recuperación, mediante reacción con SO₂ y oxígeno y formación de HCl:



La reacción ocurre en la zona oxidante de la caldera y su desarrollo depende de la cantidad de SO_2 presente -el oxígeno y vapor de agua normalmente están en exceso-.

El efecto producido por el reciclado de los efluentes de blanqueo sobre el consumo de reactivos y propiedades de las pastas obtenidas ha sido, asimismo, objeto de estudio (3,6, 16,17,18). Las conclusiones obtenidas de la bibliografía se pueden resumir así:

- El reciclado incrementa el contenido en materia orgánica e inorgánica -particularmente ácido clorhídrico- disueltos en la primera etapa de blanqueo. Como consecuencia de ello se produce un incremento en el consumo de reactivos (figura 11.9) y una disminución significativa del pH en dicho estadio.
- Como consecuencia del descenso de pH, se favorece la reacción de sustitución sobre la de oxidación (en la cloración) con lo cual disminuye la cantidad de cloruros inorgánicos formados (6,19).
- Cuando el grado de cierre de los circuitos se hace más completo es necesario incrementar la carga de álcali y de ClO_2 en los estadios subsiguientes para mantener así los niveles de blancura e índice Kappa deseados. En la figura 11.10 se puede observar cómo influye la cantidad de materia orgánica introducida con el reciclado del filtrado del primer estadio sobre el índice Kappa y la blancura de la pasta (18).
- Cuando la materia orgánica disuelta introducida en la primera etapa procede de las lejías negras (por lavado incompleto de la pasta) o del filtrado E, (reciclado incorrecto), el efecto es aún más significativo (figura 11.11). El incremento del índice Kappa es grande incluso con pequeñas cantidades de TOC (carbono orgánico total) (18).
- No hay un efecto significativo sobre las propiedades físicas y analíticas de la pasta.

Los principales problemas planteados por el reciclado intensivo de los efluentes son un aumento de temperatura de algunas de las etapas que puede modificar la calidad de la pasta (20,21) y la corrosión (24,27) por lo que deben ser tomadas ciertas precauciones (25,26).

11.2.2. Blanqueo por desplazamiento

El consumo de agua en el blanqueo puede ser igualmente reducido mediante un proceso de blanqueo por desplazamiento, una concepción nueva en la que los reactivos no son mezclados con la pasta sino que se desplazan a través de ella en una dirección transversal al del movimiento continuo de la pasta (28). De este modo la transferencia de materia entre la fibra y el medio que le rodea es rápida y continua, la fibra está expuesta continuamente a altas concentraciones de

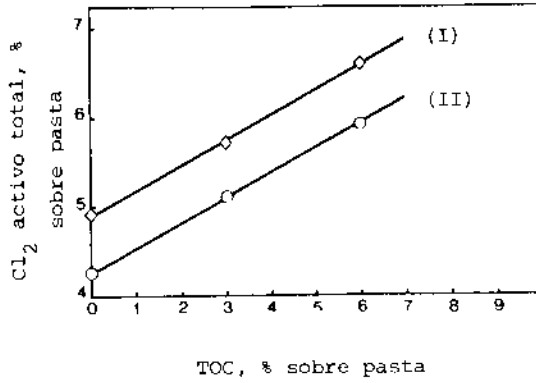


FIGURA 11.9.- Efecto del reciclado del filtrado D/C sobre el consumo de reactivos en el primer estadio. (I): 90% Cl₂, 10% ClO₂. (II) 70% ClO₂, 30% Cl₂ (18).

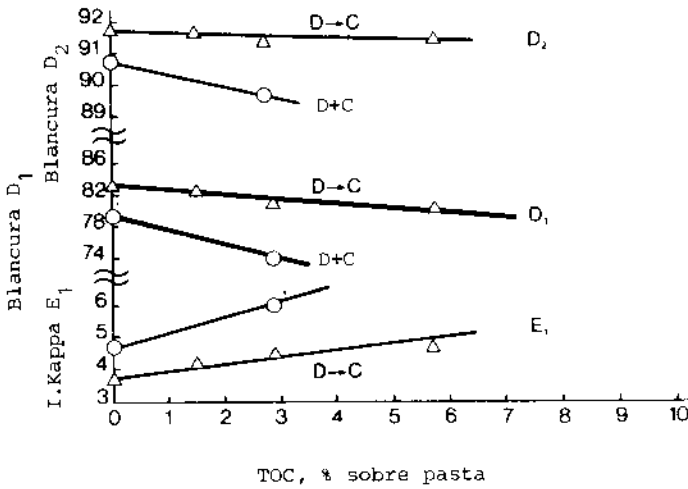


FIGURA 11.10.- Blancura e índice Kappa en función de la materia orgánica introducida con el reciclado del filtrado procedente del primer estadio (18).

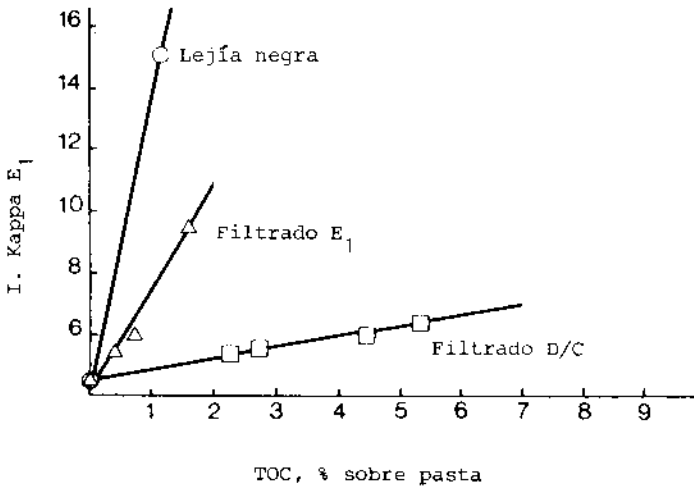


FIGURA 11.11.- Presencia de lejías negras y filtrado E₁ en el primer estadio de blanqueo. Comparación con el filtrado procedente del primer estadio (18).

reactivos -más bien que a una solución que se debilita progresivamente, como sucede en el blanqueo tradicional- por lo que la reacción es casi inmediata y se reducen considerablemente los tiempos de reacción (29).

La tecnología adoptada es la del difusor continuo, desarrollada en la década de los 60 por Kamy AB de Suecia (29, 30, 31, 34).

El difusor continuo es un dispositivo de lavado por difusión -cuyo principio de funcionamiento es, esencialmente, el mismo que se sigue en el blanqueo por desplazamiento- que puede colocarse en una torre de blanqueo y operar sin los circuitos típicos de dilución y transporte de pasta de un tambor lavador.

Hasta cinco estadios de blanqueo, más lavado después de la última etapa, se pueden realizar en una sola torre eliminando los estadios de lavado entre las diferentes fases. Los agentes de blanqueo son introducidos y sacados sucesivamente a diferentes niveles de la torre, en la que la pasta circula de abajo a arriba y donde la solución fresca de blanqueo des-

plaza a la del estadio precedente. La lejía es recogida y reciclada después de una aportación de productos químicos (figura 11.12).

Tres etapas separadas se pueden distinguir en una fase de blanqueo por desplazamiento: un periodo inicial dinámico en que los reactivos se desplazan a través de la pasta; un segundo periodo, estático, cuando la suspensión de fibras se mueve hacia la siguiente zona de desplazamiento y, finalmente un periodo dinámico en el que el líquido, que aún contiene cantidades considerables de reactivo de blanqueo, es desplazado fuera de la suspensión por el agua de lavado o la lejía de blanqueo de la siguiente etapa de la secuencia.

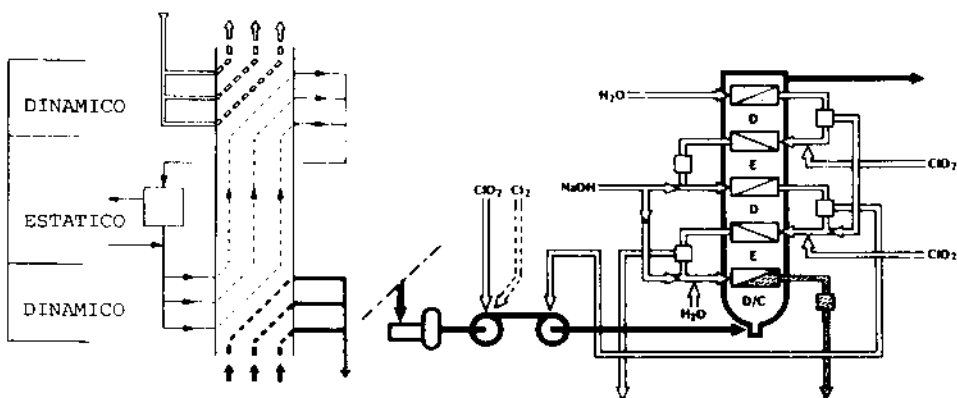


FIGURA 11.12.- Principio y diagrama de flujo del blanqueo por desplazamiento.

Las características de este proceso en cuanto a consumo de reactivos, calor y energía, volumen del efluente y gastos de instalación se resumen en las tablas 11.I y 11.II.

Como se puede observar las ventajas son numerosas. Sin embargo, su desarrollo durante los primeros años de funcionamiento no ha estado exento de inconvenientes, entre los que cabe citar (36):

- La cloración a alta temperatura crea problemas ligados a la disminución de la solubilidad del cloro (introducción de un mezclador estático).
- El control de blanqueo es relativamente difícil y debe hacerse sobre los efluentes.

- La corrosión es importante tanto en los estadios ácidos como en los alcalinos. Las partes corroídas han debido ser reemplazadas por piezas de titanio.
- Se han observado deposiciones importantes a nivel de los estadios alcalinos (necesidad de un lavado periódico con ácido).

TABLA 11.I (32,33)

Consumo de reactivos de blanqueo (%)

Estadio	Desplazamiento	Convencional
D + C	0,6 + 2,8	0,5 + 2,9
E ₁	1,5	2
D ₁	1,9	2
E ₂	0,7	0,6
D ₂	0,5	0,6
Total C	5,8	6
Total E	2,2	2,6

TABLA 11.II

Comparación de datos económicos de base para dos aplicaciones de la secuencia D/CEDED (29,32,34,35).

	Blanqueo por desplazamiento con cloración a alta consistencia	Convencional con tambor lavador
Costo relativo del equipo	1.00	1.00
Espacio relativo requerido	0,15	1.00
Volumen construcción	0,15	1.00
Efluente total m ³ /t	13	40
Consumo calor MJ/t	800	2000
Demanda energía eléc- trica (kWh/t)	40	140

11.3. MODIFICACIONES DE LA SECUENCIA CONVENCIONAL

11.3.1. Cloración en presencia de dióxido de cloro

Como consecuencia del reciclado intensivo de los efluentes de blanqueo, se produce un incremento de temperatura en todos los estadios, particularmente en el de cloración -donde se pueden alcanzar hasta 55-60°C- que ha obligado a efectuar modificaciones con el fin de evitar la degradación de la pasta.

Se ha demostrado que la sustitución de una parte del cloro por dióxido de cloro en la primera etapa de blanqueo permite proteger eficazmente la celulosa. Numerosos estudios se han realizado con el fin de determinar la tasa óptima de sustitución y el modo más favorable de introducir los reactivos (21, 37-41).

Virkola y Kiiskila (37), en un estudio realizado sobre una pasta kraft de pino donde determinan el índice de Kappa, viscosidad y otras propiedades de la pasta después de la primera extracción alcalina, concluyen que una secuencia D + C (adición simultánea de cloro y dióxido de cloro) es preferible a bajos niveles de sustitución de ClO_2 (<30%), mientras que la adición secuencial, D + C, es más atractiva a dosis más altas de ClO_2 . Una secuencia C + D no reporta ventajas especiales en lo concerniente al índice de Kappa y viscosidad obtenidos.

Du Manoir (41) indica que la adición secuencial no proporciona una protección adecuada de la viscosidad salvo a temperaturas moderadas y altos niveles de sustitución. El período de demora entre la adición de los dos reactivos debe ser lo bastante corto como para asegurar que el dióxido de cloro no es consumido completamente antes de la adición del cloro.

Las ventajas que conlleva la sustitución de cloro por dióxido de cloro en el primer estadio de blanqueo de pastas kraft, en cuanto a la calidad del efluente, características de las pastas obtenidas y consumos de reactivos, se pueden resumir así (21,42):

- El rendimiento en pasta es incrementado debido a una menor degradación y extracción de carbohidratos.
- La pasta obtenida es más limpia, blanca y resistente. La velocidad de reacción para la eliminación de astillas y partículas de corteza en un blanqueo final con dióxido de cloro, aumenta significativamente cuando se incrementa la cantidad relativa de dióxido de cloro en un primer estadio D + C (47).
- Menor reversión de color frente al envejecimiento, debido al bajo contenido en grupos carbonilo y carboxilo en la

pasta blanqueada.

- Disminución de los problemas de pitch.
- La producción de ácido clorhídrico es sustancialmente disminuida, y con ello la acidez, la concentración de cloruros y la corrosividad de la solución.
- La cantidad de hidróxido de sodio requerida es menor.
- Disminución substancial del color, DBO y DQO (3,21,42,43,46).

La reducción total de color es de un orden de magnitud del 5-10% y puede explicarse por una rotura de los núcleos aromáticos, con la subsiguiente formación de ácido mucónico y otros ácidos alifáticos en lugar de cloroquinonas, etc (43).

La DQO de los filtrados D/C y E₁ disminuye en un 11% de promedio para las resinosas y 30% para las frondosas para una tasa de sustitución del 70% (21).

- La fracción de cloruros orgánicos contenida en el efluente disminuye cuando la secuencia incluye dióxido de cloro en el primer estadio (43,46). Esta reducción en cloruros orgánicos, que incluye derivados fenólicos tóxicos, implica una reducción de la toxicidad de los efluentes.
- Las propiedades mutagenéticas del efluente disminuyen linealmente con el incremento de la relación dióxido de cloro/cloro (44,45). Si el pH del filtrado D/C se eleva a 7-8 por neutralización con el filtrado de la extracción alcalina, se destruye gran parte de esta actividad genotóxica en un tiempo relativamente corto (44). Esto se realiza normalmente en muchas fábricas antes de la descarga.

Como desventajas, que son pocas, se pueden citar:

- Se requiere una capacidad más amplia de generación de ClO₂, que puede suponer una inversión adicional de capital.
- El ahorro en hidróxido de sodio y las mejoras conseguidas en la pasta y la calidad del efluente pueden no compensar el costo del dióxido de cloro comparado con el cloro, aunque esto dependa de los precios relativos de estos dos reactivos.

11.3.2. Introducción del peróxido de hidrógeno en las secuencias convencionales.

Durante muchos años, la única aplicación práctica del peróxido en el blanqueo de pastas químicas se ha limitado al final de la secuencia multifase, junto con silicato como estabilizador, para mejorar la blancura, aumentar su estabilidad y mantener la resistencia de la pasta (48).

Como se ha comentado en el capítulo 7, apartado 7.3.1.1., la incorporación del peróxido en las etapas de extracción alcalina permite reducir la cantidad de dióxido de cloro en el blanqueo final, mejorando, en las fábricas cuya capacidad de instalación de producción de dióxido de cloro es limitada, el rendimiento de la sección de blanqueo (50,51).

Desde el punto de vista de la calidad de las aguas vertidas, la utilización del peróxido de hidrógeno disminuye la cantidad de cloruros en los efluentes (factor positivo de cara al reciclado de los efluentes en los circuitos de la fábrica) y reduce el color un 20-50% si además es introducido en la primera extracción alcalina (secuencia CPDPD) (49, 50,52).

El efecto de la adición de H_2O_2 en las extracciones alcalinas sobre el color del efluente global se puede observar en la figura 11.13 (52). Aumentando la dosis de peróxido lo hace la reducción de color en el efluente, incrementándose además el nivel de blancura final de la pasta (números sobre la curva).

La influencia sobre la DBO y DQO no es apenas significativa (52).

11.3.3. Adición de hipoclorito en la primera extracción alcalina.

La adición de hipoclorito en el primer estadio de extracción alcalina reduce la cantidad de color en esta etapa en un 20-40%, descenso que parece estar en relación directa con la carga de hipoclorito adicionada -10 a 20 kg/t pasta- (3).

El poder decolorante del hipoclorito parece ser debido a la oxidación, por parte de este agente, de componentes quinónicos y fenólicos de la lignina a fragmentos alifáticos incoloros, y posiblemente a ácido fórmico y dióxido de carbono.

La adición de hipoclorito parece no afectar a la descarga de DBO.

En cuanto a la cuestión económica, para una carga elevada de hipoclorito se produce un incremento en los costos de reactivos para alcanzar un grado de blancura determinado. Esto es debido por una parte al costo del hipoclorito y por otra a la necesidad de añadir dióxido de cloro en el primer estadio de cloración con el fin de mantener la viscosidad de la pasta.

En la tabla 11.IV, se comparan varias secuencias alternativas de blanqueo con respecto a costos de reactivos, viscosidad de la pasta y descargas de color y DBO (3).

TABLA 11. IV

Comparación de diferentes secuencias de blanqueo con respecto a cantidades y costos de reactivos, viscosidad de la pasta y descargas de DBO y color (3).

	Consumos kg/t			
	A CEHDED	B CE/H ₁₀ HDED	C CE/H ₂₀ DED	D CE/H ₂₀ DED
C + D	55 + 0	55 + 0	55 + 0	52 + 3
E + H	30 + 0	30 + 10	30 + 20	30 + 20
H	10	5	5	5
D	10	10	5	5
E	10	10	10	10
D	10	5	5	5
Diferencia costos				
coronas suecas/año	0	+ 75.000	+ 570.000	+ 660.000
(Producción 300 t/día)				
Viscosidad cp	75	75	65	85
Reducción en la descarga	-	0	0	-15
DBO ₇ %	-	-15	-30	-30
color %	-	-15	-30	-30

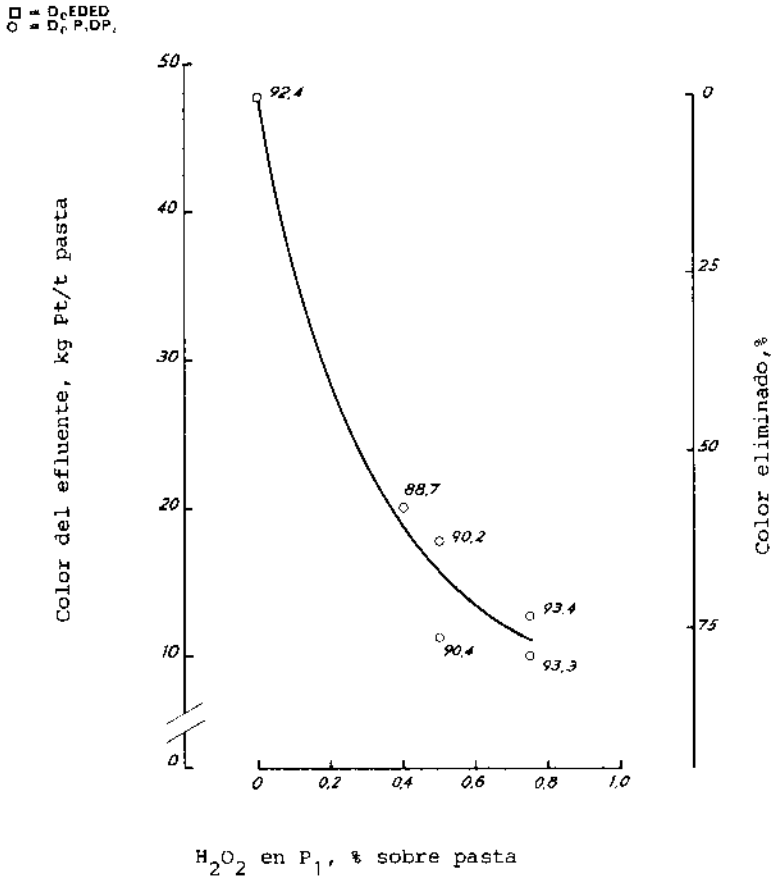


FIGURA 11.13.- Efecto de la adición de H₂O₂ en extracciones alcalinas sobre el color de los efluentes. Pasta kraft de eucalipto; I. Kappa = 17,6 (52).

11.4. INTRODUCCION DE NUEVOS PROCESOS DE BLANQUEO

Una solución parcial al problema de la contaminación acuosa originada por el proceso de blanqueo consistiría en reemplazar los dos primeros estadios de la secuencia clásica -cloración, extracción alcalina-, causantes de un 80-90% de la contaminación total atribuida al proceso de blanqueo (3, 43) por otros agentes deslignificantes no clorados, cuyos efluentes, que no contienen cloruros, puedan ser recirculados en los circuitos de la fábrica -por ejemplo, en el lavado de la pasta cruda-.

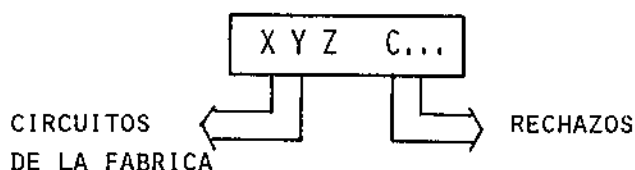
El blanqueo ulterior podría realizarse siguiendo una secuencia clásica sin un consumo excesivo de dióxido de cloro (figura 11.14) (36)

NUEVAS SECUENCIAS DE BLANQUEO

SITUACION ACTUAL



NUEVAS SECUENCIAS



X, Y y Z: REACTIVOS NO CLORADOS; C: REACTIVO CLORADO

FIGURA 11.14.- Nuevas secuencias de blanqueo de las pastas químicas.

Las investigaciones por esta vía se han dirigido hacia la utilización del oxígeno, peróxido de hidrógeno y ozono.

11.4.1. Blanqueo con oxígeno

El oxígeno ha sido el primer reactivo no clorado utilizado en el primer estadio de blanqueo de pastas kraft crudas. Aunque su acción deslignificante en medio alcalino se conoce desde hace bastante tiempo, su aplicación en el pasteado o blanqueo ha sido bastante lenta por la mala calidad de las pastas obtenidas.

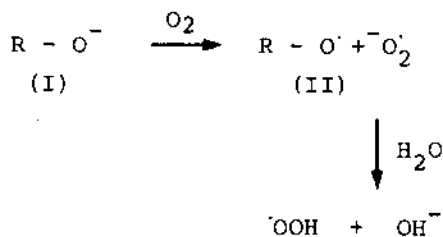
La acción oxidativa del oxígeno, que no es muy selectiva hacia la lignina, trae consigo una degradación de los carbohidratos que conduce a una disminución en la viscosidad, resistencia y en el rendimiento de la pasta.

Con el descubrimiento de que las sales de magnesio eran capaces de proteger eficazmente a la celulosa frente a la degradación por el oxígeno (53), su aplicación a escala industrial encuentra su desarrollo en los años 70.

Además, y debido a la baja solubilidad del oxígeno en la lejía, es preciso aplicar una fuerte presión para aumentar su actividad, que hace necesaria la instalación de un reactor apropiado que representa una inversión importante (54).

El mecanismo de deslignificación sólo hace intervenir a los grupos fenólicos de la lignina. El medio básico tiene por objeto originar grupos fenólicos libres por hidrólisis alcalina de ciertos enlaces éter, e ionizar los grupos fenólicos y facilitar así su oxidación (54-56).

La oxidación se produciría según un mecanismo radical que comenzaría por la transferencia sobre el oxígeno de un electrón de un grupo fenolato (I) libre de la lignina:



El radical formado (II) iniciaría inmediatamente una reacción en cadena que daría lugar a la ruptura de la macromolécula de lignina, formándose compuestos solubles en medio alcalino.

La celulosa es degradada en medio sosa-oxígeno en las condiciones habituales de blanqueo al oxígeno. Esta degradación es consecuencia de la oxidación de los grupos hidroxilo de las unidades glucopiranosas de las cadenas de celulosa por las especies oxidantes presentes en el medio (55,57). Se ha demostrado que la despolimerización de la celulosa es acelerada por ciertos cationes metálicos presentes en la pasta que darían lugar a la formación de especies radicales particularmente oxidantes (58-59). La utilización de sustancias inhibitorias ha sido, asimismo, objeto de estudio (60).

Las condiciones de blanqueo al oxígeno de pastas al sulfato de frondosas y resinosas se indican en la tabla 11.V (36).

Actualmente, todas las plantas de blanqueo con oxígeno a escala industrial utilizan sistemas en fase gas a alta consistencia (20-30%), que representa un alto costo de capital e importantes problemas de operación. Algunos de estos son: llevar la pasta a una consistencia elevada uniforme; intro-

ducción y esponjado de la pasta espesa en el interior del reactor bajo presión; mala distribución de la sosa en la pasta... Es necesario además, controlar la acumulación en el reactor de metano, terpenos, monóxido de carbono y otros gases orgánicos que son explosivos, mediante evacuaciones de gas -que ocasiona pérdidas en oxígeno- o por oxidación catalítica en continuo (42).

TABLA 11.V
Condiciones en la fase oxígeno(36)

Temperatura en el reactor	110 a 130°C
Presión de oxígeno en frío	5 a 7 bar
Consumo de oxígeno	2 a 2,5%
*Consumo de sosa	1,5 a 2,5%
Consumo de Mg ²⁺	0,05%

*Generalmente bajo forma de lejía blanca oxidada.

La introducción del efluente del estadio oxígeno en el sistema de recuperación de reactivos, proporciona una cantidad más importante de álcali a regenerar que puede no ser aceptada por un sistema cerrado de recuperación. Este problema se puede solventar utilizando como fuente de álcali en la etapa oxígeno, lejías verdes o lejías blancas, que previamente han sido oxidadas para que de este modo no se incremente el consumo de oxígeno y disminuya el rendimiento y la resistencia de la pasta (3).

Todos los problemas ocasionados por el blanqueo con oxígeno en fase gas -alta consistencia- han conducido a la proporción de un blanqueo con oxígeno a baja consistencia (3-4%) (36). Este nuevo procedimiento permite una reducción importante de la inversión y la posibilidad de deslignificar más rápidamente y sin degradación de la celulosa. El principal inconveniente es el volumen importante del efluente a recircular que provoca una dilución de la lejía negra de la cocción, lo que implica un aporte suplementario de energía.

Los resultados industriales han confirmado que es posible eliminar el 50% de la lignina residual de una pasta kraft cruda, sin degradación significativa de la celulosa (3,54) en un efluente reciclable.

El reciclado permite una reducción importante de la carga contaminante del efluente total (tablas 11.VI y 11.VII). Como indica la tabla 11.VI, las propiedades físicas de las pastas blanqueadas con oxígeno son comparables a las obtenidas mediante secuencias clásicas de blanqueo (61).

TABLA 11.VI

Comparación de blanqueo con oxígeno con blanqueo convencional (61)

	CEDED	OCEDE
Propiedades de la pasta		
Blancura (°Elrepho)	89,5	90,4
Grado de polimerización, cm ³ /g	810	805
(°SR) Refino Jokro	40	40
Longitud de rotura (km)	6,0	6,0
Desgarro	73,5	73,5
Estallido	32,5	31,5
Efluente de la fábrica		
Color (kg Pt/t)	73	36
DBO	73	63
DQO	26	19

11.4.2. Utilización del Peróxido de hidrógeno en la primera etapa

Hasta estos últimos años el peróxido de hidrógeno sólo ha sido utilizado en el blanqueo de pastas químicas en las etapas posteriores a la cloración. Recientemente, en particular después de los trabajos efectuados por el "Centre Technique du Papier" de Grenoble (36, 63-65), se ha demostrado que el peróxido de hidrógeno, utilizado en condiciones más severas, es capaz de deslignificar una pasta química kraft y puede, por consiguiente, utilizarse en el primer estadio de una secuencia de blanqueo, igual que el oxígeno, reemplazando parcialmente al cloro. Aunque resulte ligeramente menos ventajoso y más costoso en producto químico que el blanqueo con oxígeno, el tratamiento con peróxido presenta el gran interés de que por ser perfectamente soluble en una lejía alcalina y activo a baja temperatura (< 100°C), puede ser aplicado a la presión atmosférica y en una instalación convencional.

TABLA 11.VII

Comparación de los efluentes de blanqueo con oxígeno y convencional (62)

Secuencia	Carga del efluente, kg/t de pasta blanqueada				
	Color	DBO	DQO	Cloruros	Sólidos totales
CEHDED	166	16	49	101	256
OCEDED	108	22	74	64	366
OCEDED (reciclado)	25	11	19	60	174
Reducción sobre la secuencia CEHDED	85%	31%	61%	40%	32%

La utilización de un estadio peróxido-álcali como complemento a la cocción permite reducir el contenido en lignina residual de la pasta cruda, antes del blanqueo final, un 30-40% (63-67) sin afectar significativamente la calidad de la pasta.

Comparado con el tratamiento al oxígeno bajo presión, el blanqueo con peróxido de hidrógeno es menos degradante a índices Kappa iguales después del tratamiento (36).

En las tablas 11.VIII y 11.IX se comparan los resultados obtenidos mediante secuencias de blanqueo que incluyen peróxido de hidrógeno en la primera etapa con los obtenidos según secuencias convencionales (66,67). La sustitución parcial del cloro por un estadio peróxido, con recirculación del efluente, hace posible una reducción de alrededor del 60% en el color, 40% en la DQO y 30% en el TOC del efluente global. La aplicación de 1% de peróxido de hidrógeno en el preblanqueo de la pasta permite economizar alrededor de 2-2,3% de cloro activo en las etapas siguientes sin afectar negativamente la calidad de la pasta.

11.4.3. Otros agentes de blanqueo

Recientemente se han realizado investigaciones sobre las posibilidades de utilización del ozono y del óxido de nitrógeno como agentes deslignificantes. Los datos encontrados de la bibliografía (68) ponen de manifiesto que mediante una etapa al ozono (Z) seguida de un tratamiento alcalino, en presencia o no de H_2O_2 , se puede eliminar el 50% de la lignina de la pasta cruda, deslignificación equivalente a la con-

TABLA 11.VIII

Comparación de secuencias cortas, que incluyen una primera etapa peróxido con un tratamiento convencional CE. Pasta de resinsosa (67).

Secuencia	Carga contaminante efluente global, Kg/t pasta			Características de las pastas		
	Color	DQO	TOC	Kappa	Viscosidad (cm ² /g)	Biancura (%)
CE	159	47	18,5	5,0	792	30,2
CE	122	35	15,1	4,0	731	34,1
DE	61	32	14,8	4,6	781	41,2
D/C ⁽¹⁾ E	61	28	13,1	4,0	809	42,5
P (reciclado efluente)	66	29	13,5	3,8	790	42,0
D/C ⁽²⁾ E	89	31	14,8	2,9	795	43,3
D/C ⁽³⁾ E	84	31	14,4	2,8	769	43,7
D/C ⁽⁴⁾ E						
Reducción posible respecto CE convencional	62%	40%	30%			

(1) Tasa de sustitución = 80%, Temperatura = 30°C; (2) 60% de ClO₂, 60°C; (3) 40% de ClO₂, 30°C; (4) 60% de ClO₂, 30°C
Cloro activo total aplicado: secuencia convencional CE = 6,3%; secuencias con peróxido = 4,5%

TABLA 11.IX

Comparación de blanqueo con peróxido con blanqueo convencional. Pasta de frondosa (66).

Carga contaminante
efluente global, kg/t pasta

Características de las pastas

Secuencia	Color	DBO	DQO	Sólidos totales	Viscosidad (cm ² /g)	Blancura %
CEDED	20,6	6,2	23,1	81,2	849	86,1
CEDPD	19,6	6,3	24,2	82,9	891	88,2
P (reciclado efluente)	5,4	3,2	16,5	42,4	927	86,5
	3,6	3,0	14,6	57,0	814	86,2
	4,8	3,1	14,3	42,8	919	86,5
	3,0	3,0	15,4	47,5	932	87,8
Reducción respecto CE convencional	75%	50%	35%	40%		

(1) Tasa de sustitución 40%, 30°C; (2) Tasa sustitución 80%, 30°C
Cloro activo total adicionado: secuencias convencionales = 6,55%; secuencias con P = 4,2%.

seguida mediante un blanqueo al oxígeno bajo presión. A igual tasa de deslignificación, el costo de reactivos químicos en las secuencias ZE y ZP es netamente más elevado que el del blanqueo al oxígeno, por lo que, económicamente, no parece justificado utilizar dichas secuencias para el blanqueo de pastas kraft de resinosas. La cantidad de ozono a utilizar debe ser como mínimo 1% en peso con relación a la pasta.

Un tratamiento con dióxido de nitrógeno (N) seguido de una etapa P puede eliminar más del 60% de la lignina de la pasta cruda sin degradar la celulosa. La sustitución de la secuencia CEDED por NPDED (con reciclado de los efluentes procedentes de los dos primeros estadios) permite una reducción de alrededor del 90% en el color, 60% en la DBO y 75% en la DQO del efluente global. En contrapartida el costo de reactivos es superior en la 2a secuencia en un 23%.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Asenjo, J.L., " Ponencia de industrias del papel y la celulosa en el I Simposium el agua en la industria". *Investigación y Técnica del Papel*, enero (1973)
- (2) Enseñat de Villalonga, A. Primera sesión del trabajo del III Simposium sobre polución del agua (1974)
- (3) *The SSVL Environmental Care Project. Technical Summary*. Stockholm (1974)
- (4) Muratore, E. "Fábrica de pasta al sulfato sin efluente". *La contaminación en la industria papelera. Tratamientos internos*. Cátedra de Tecnología Papelera. Tarrasa (1978)
- (5) Histed, J.A., Nelson, Jr.G.G. "Water reuse and recycle in Bleaching". *The Bleaching of pulp*. BO 43 (1979)
- (6) Histed, J.A., Nicolle, M.A., "Water reuse and recycle in kraft Bleacheries". *Pulp and Paper Canada*, vol 74, n°12 (1973)
- (7) Nelson, G.G., Yankowski, A.A., Trostel, G.H., Clark, M. P., "Water reuse in bleaching-Panel discussion". *Tappi*, Vol. 55, n°6 (1972).
- (8) Reeve, D.W., Lukes, J.A., French, K.A., Rapson, W.H. "The effluent free bleached kraft pulp mill. Part IV. The salt recovery process". *Pulp and Paper Canada*, Vol 75, n°8 (1974).
- (9) Reeve, D.W., "The effluente free bleached kraft pulp mill. Part VII: Sodium Chloride in alkaline pulping and Chemical recovery". *Pulp and Paper Canada*, Vol 77, n°8 (1976).
- (10) Rapson, W.H. "The closed-cycle bleached kraft pulp mill". Recent developments in pulp and papermaking. XVII Eucepa Conference. Oct. 1977 Viena.
- (11) Reeve, D.W., Rowlandson, G., Kramer, J.D., Rapson, W.H. "The closed cycle bleached kraft pulp mill-1978". *Tappi*, vol 62, n°8 (1979)
- (12) Singh, R.P. "New developments in bleaching". *The bleaching of pulp*. Tappi press BO 43 (1979)
- (13) Norrström, H. "Chlorides in the kraft recovery system". Recent developments in pulp and papermaking. XVII Eucepa Conference, Viena (1977).
- (14) Loras, V. "Bleaching". *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Thecnology*. Third Ed. Editado por James P. Casey. John Wiley & Sons (1980)
- (15) Henricson, K., Kiiskila, E., Virkola, N.E., *Paperi ja Puu*, Vol 57, n°10 (1975)
- (16) Martiovaara, I. " The Chemical Consumption of a closed D/CEDED bleacherie. *Paperi ja Puu*, n°5 (1980).

- (17) Martiovaara, I. "Water reuse in bleacherie". *Pulp and Paper Canada*, Vol 81, n°7 (1980)
- (18) Reeve, D.W., Andersson, C.B., Rapson, W.H. "Dissolved organic matter affects the first bleaching stage". *Pulp and Paper Canada*, Vol 81, n°6 (1980).
- (19) Dence, C.W., Annegren, G.E. "Chlorination". *The Bleaching of pulp*, Cap. 3, Tappi Press BO 43 (1979)
- (20) Histed, J.A., Nicolle, F.M.A. Water reuse and recycle in the C_DEHDED bleach sequence. *Tappi*, vol 59, n°3 (1976)
- (21) Rapson, W.H., Andersson, C.B., Reeve, D.W. "The effluent free kraft mill". Part VI. *Pulp and Paper Canada*, Vol 78, n°6 (1977).
- (22) Joice, P., Moy, W.A., Styan, G.E. "Removal of sodium chloride from kraft recovery systems". *Pulp and Paper Canada*, Vol 75, n°4 (1974).
- (23) Reeve, D.W., Rapson, W.H. "The effluent-free bleached kraft pulp mill. II. Equilibrium data for NaCl recovery by white liquor evaporation". *Pulp and Paper magazine of Canada*, Vol 74, n°1 (1973)
- (24) Ahlers, P.E., Norrström, H., Warnquist, B. "Chlorides in kraft recovery: Effects on process and equipment". *Pulp and Paper Canada*, Vol 79, n°5 (1978)
- (25) Perkins, J.K. "Specific Problems involved in reduced water usage in early continuous bleach plants". 1977 *Alkaline pulping*, Tappi Conference papers.
- (26) Histed, J.A., "Possibles problems areas when closing in bleach plants". 1977 *Alkaline pulping*. Tappi Conference papers.
- (27) Sharp, W.B. "Closing up complicates corrosion". *Pulp and paper Canada*, Vol 78, n°7 (1977)
- (28) Rapson, W.H., Anderson, C.B. "Dynamic bleaching: Continuous movement of pulp through liquor increases bleaching rate", *Tappi*, Vol 49, n°8 (1966)
- (29) Gullichsen, J. "Displacement bleaching". *The bleaching of pulp*. Tappi Press BO 43 (1979)
- (30) Anónimo (Revisión Técnica: Gaspar, M.A.). "La firma Eatex pone en marcha la primera instalación del mundo de blanqueo por desplazamiento". *Información Técnica Económica*. IPE. Julio-Sept (1978)
- (31) Collin, G. "Fabricación de pastas en continuo: Deslignificación por oxígeno y blanqueo por desplazamiento". *Progresos recientes en la fabricación de pastas*. Cátedra Tecnología Papelera. Terrassa (1980)
- (32) "Displacement bleaching now commercial". *Pulp an paper international*", Junio (1978)
- (33) Haas, L., "Finnish displacement bleaching line achieves over 90°final brightness" *Pulp and Paper*, July (1978)

- (34) Gullichsen, J. "Displacement bleaching" Recent Developments in pulp and papermaking. XVII Eucepa Conference, Viena (1977)
- (35) Gullichsen, J. "Displacement bleaching-past, present, future", *Tappi*, vol 62, n°12 (1979)
- (36) Lachenal, D. "Evolución de los procedimientos de fabricación de pastas químicas". *Progresos recientes en la fabricación de pastas*. Cátedra de Tecnología Papelera (1981).
- (37) Virkola, N.E., Kiiskila, E. "The role of chlorine dioxide in chlorination". *Tappi*, Vol 62, n°12 (1979).
- (38) Macleod, M., "International pulp bleaching: revolution becomes evolution". *Pulp and Paper Canada*, vol 80, n°8 (1979).
- (39) Hartler, N., Norrström H., Ostting, P.O. *Svensk Papperstid*. Vol. 72, n°9 (1969)
- (40) Vidal, T., "Influencia del sistema cloro-dióxido de cloro en la primera fase de blanqueo sobre los hidratos de carbono en pastas de Eucalyptus globulus". *Tesis Doctoral*. Universidad de Barcelona (1982).
- (41) Du Manoir, J.R. "ClO₂ addition in pulp chlorination" *Tappi*, Vol. 62, n°11, pag. 7 (1979)
- (42) Rapson, W.H. "Pulp bleaching as of today". Feature review. *Tappi*, Vol 62, n°6 (1979).
- (43) Alftan, C.V., Norrström, H., Akerlund, G. "Effluents from chlorination and alkaline extracction of pine sulphate pulp". *Svensk Papperstid*, n°6 (1976)
- (44) Erikson, K.E., Kolar, M.C. Kingstad, K., "Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents. Part 2". *Svensk Papperstid*, n°4 (1979)
- (45) Nazar, M.A., Rapson, W.H. "Elimination of the mutagenicity of bleach plant effluents". *Pulp and Paper Canada*, Vol 81, n°8 (1980)
- (46) Wong, A., Le Bourhis, M., Wostradowski, R., Prahacs, S. "Toxicity, BOD and Color of effluents from novel bleaching process". *Pulp and Paper Canada*, vol 79, n°7 (1978)
- (47) Axegard, P. "Effect of prebleaching with chlorine and chlorine dioxide on cleanliness of softwood kraft pulp" *Svensk Papperstid*. n°10 (1980).
- (48) Fennel, F.L., Stalter, N.J. "Hydrogen peroxide for bleaching kraft pulp. *Tappi*, vol 51, n°1 (1968)
- (49) Delatre, M.G., Papageorges, G. "Introducao do peróxido de hidrogenio nos estágios de extração alcalina durante o alvamento das pastas kraft. VI Convenção Anual ABCP. Trabalhos técnicos. Nov. (1973)
- (50) Papageorges, G., Logan, W.R., Ledoux, P., Plumet, L. "Hydrogen peroxide bleaching of kraft pulp and the role of estabilisation of hydrogen peroxide". *Espra Meeting*, Maastricht, 1979.

- (51) Kindrom, R.R. "Hydrogen peroxide. Practical applications for bleaching chemical pulps. Status report". *Tappi*, vol 62, n°9 (1979).
- (52) Delatre, M. "Present possibilities for hydrogen peroxide as a bleaching agent for kraft pulps". *Appita*, vol 28, n°2 (1974)
- (53) Robert, A., Rerolle, P., Viallet, A., Martin Borret, O. *Atip*, vol 18, n°4 (1964)
- (54) Singh, R.P., Dillner, B.C. "Oxygen bleaching". *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press BO 43 (1979)
- (55) Lachenal, D. "Mécanismes réactionnels des constituants du bois au cours des cuissons soude-oxygène. Synthèse bibliographique". *Atip*, vol 30, n°6 (1976)
- (56) Gierer, J. "The reactions of lignin during pulping. A description and comparison of conventional pulping process". *Svensk Papperst.* n°18 (1970)
- (57) Malinen, R. "Behavior of wood polysaccharides during oxygen-alkali delignification". *Paperi ja Puu*, especial nummer 4a (1975)
- (58) Landucci, L.L., Sanyer, N. "Influence of transition metals in oxygen pulping". *Tappi*. vol 58, n°2 (1975).
- (59) Mc Closkey, J.T., Sinkey, J.D., Thompson, N.S. "Catalytic influence of iron and magnesium in oxygen bleaching reactions". *Tappi*. Vol 58 n°2 (1975)
- (60) Sjöstrom, E., Valttila, O. "Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching". *Paperi ja puu*, n°11 (1972)
- (61) David, E., Cannone, A., Carles, J., Durand, M. "Oxygen bleaching two years of operating experience in France". *Pulp and Paper International*, junio (1976).
- (62) Carpenter, W.L., McKean, W.T., Berger, H.F., Gellman, I. "Characteristics of effluents from conventional and oxygen bleaching sequences". *Tappi*, vol 59, n°11 (1976).
- (63) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P. "Pâtes kraft. nouvelles sequences de blanchiment. I-Cas des bois feuillus". *Atip*, vol 31, n°1(1977)
- (64) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P. "New peroxide-bleaching sequences for kraft pulps". *64 th Annual meeting of the Technical Section, C.P.P.A.* (1978), Book A.
- (65) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P. "Hydrogen peroxide as a delignifying agent". *Tappi*, vol 63, n°4 (1980)
- (66) García Hostal, J.A. "Contribución al estudio sobre la utilización del peróxido de hidrógeno en la primera fase de blanqueo de pastas químicas al sulfato de *Eucalyptus globulus*". *Tesis Doctoral*. Universidad de Barcelona (1982).

- (67) García Hortal, J.A., Torres, A.L., Colom, J.F., "Utilización del peróxido de hidrógeno como agente deslignificante en el blanqueo de una pasta al sulfato de Pinus Pinaster". XXI Eucepa internacional Conference, Torremolinos (1984)
- (68) Lachenal, D., de Choudens, C., Monzie, P. "Pâtes kraft. Nouvelles sequences de blanchiment. II. Cas de bois résineux". *Atip*, vol 34, n°7 (1980).

12 ANALISIS Y CONTROLES EN EL BLANQUEO

12.1. INDICES DE APTITUD AL BLANQUEO

La aptitud al blanqueo de una pasta, cualquiera que sea el procedimiento de blanqueo a utilizar, viene dada por la cantidad de agente de blanqueo necesaria para obtener un grado de blancura determinado.

Además de depender del tipo de pasta a tratar (1) -kraft, bisulfito, ...- la facilidad de blanqueo es función del contenido en lignina residual en la pasta y, por consiguiente, del grado de cocción.

La determinación de la aptitud al blanqueo, expresada por medio de índices, se realiza mediante un tratamiento oxidativo de la lignina contenida en la pasta. El resultado de la determinación depende de la naturaleza del agente utilizado así como de las condiciones de tratamiento.

En general, todos los métodos empleados pueden dividirse en dos grandes grupos:

- métodos al cloro, en los que el agente oxidante es el cloro en forma de cloro gas, agua de cloro o de hipoclorito de calcio o de sodio.
- métodos al permanganato, que difieren entre sí en la concentración del permanganato potásico empleada, y en las condiciones de reacción.

No existe una correlación absoluta entre los índices de blanqueo y la cantidad de agente de blanqueo a utilizar, sobre todo cuando se realizan sobre pastas diferentes. Hay sin embargo factores de conversión, curvas y gráficos basados en datos empíricos que permiten traducir los valores de los índices en demanda de agente de blanqueo -figura 12.1- (1).

Los métodos al cloro pueden utilizarse para todo tipo de pastas, químicas y semiquímicas, crudas y semiblanqueadas y guardan una relación lineal con el contenido en lignina. Los métodos al permanganato, aunque sencillos y rápidos, sólo son válidos para pastas de fácil blanqueo con bajo contenido en lignina (2 -8).

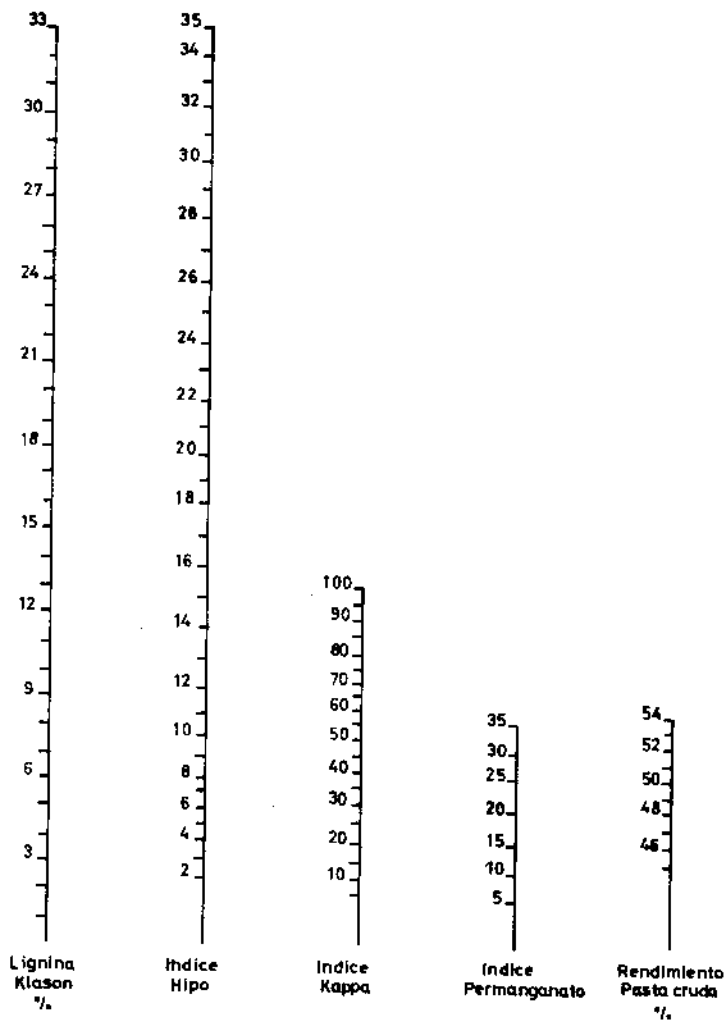


FIGURA 12.1. Correlación entre la lignina de Klason, diferentes índices de aptitud al blanqueo y el rendimiento de una pasta de picea (1).

12.1.1. Índice de hipoclorito.T 219 os-54

Este método está basado en el procedimiento de Seborg (9). El índice de hipoclorito se define como la cantidad de hipoclorito cálcico (expresado como cloro activo) necesaria para llevar la pasta a un grado de blancura previamente seleccionado, cuando se blanquea en una sola fase. Este índice es aplicable a cualquier tipo de pasta que pueda blanquearse con hipoclorito cálcico.

El reactivo es una solución clara de hipoclorito cálcico con un contenido de 30 ± 5 gramos de cloro activo por litro. La muestra de ensayo consiste en una cantidad representativa de pasta de humedad conocida, consistencia uniforme y libre de paquetes de fibras.

Varias muestras de pasta se sitúan en recipientes de vidrio de 1/4 de litro. Se añade la lejía exactamente medida, se ajusta la consistencia, se agitan los recipientes y se mantienen a temperatura de 55°C . La cantidad de agente de blanqueo necesario se calcula a partir de las curvas de blancura y consumo de cloro.

12.1.2. Índice de cloro de la pasta.T 202 os-69

El índice de cloro es el número de gramos de cloro consumidos por 100 gramos de pasta seca en 15 minutos a 25°C .

El cloro se utiliza en el blanqueo de pastas como un agente de deslignificación selectivo. La cantidad de cloro que reacciona con una pasta, es paralelo al contenido en lignina de la misma y da una medición del grado de cocción o deslignificación durante el proceso de cocción, dando una estimación de la cantidad de reactivo necesario, especialmente en la cloración.

El cloro también reacciona con las resinas insaturadas por lo que las pastas con un gran contenido en resina pueden presentar interferencias en la estimación de la lignina. En estas circunstancias puede ser necesario extraer la resina antes de determinar la lignina por este método.

El índice de cloro para una madera y proceso de cocción dados presenta una relación lineal con el contenido en lignina hasta un 25% de lignina ó 75% de rendimiento sobre madera.

Relación con otras normas: CPPA G.16

12.1.3. Índice Hipo de la pasta.T 253 os-75

El índice Hipo es el número de gramos de cloro, corregidos al 50 por ciento del consumo de cloro adicionado, consumi

dos por 100 gramos de pasta seca en las condiciones de la norma.

Este método se aplica para la determinación relativa de la dureza, blanqueabilidad o grado de deslignificación de la pasta. Se puede aplicar a cualquier tipo y grado de pastas, crudas y semiblanqueadas.

Los índices Hipo están relacionados con el contenido en lignina de las pastas y puede utilizarse también como un método indirecto para la estimación del contenido en lignina.

La pasta reacciona con una solución acidificada de hipoclorito a 25°C, durante 10 minutos. La cantidad de cloro consumido por la pasta se determina por valoración y se expresa como índice Hipo.

En general el índice Hipo es una medida de las mismas propiedades de la pasta que el índice Kappa, pero mientras que éste debe aplicarse a pastas con un rendimiento inferior al 70%, el índice Hipo puede aplicarse a todas las calidades de pasta, no blanqueadas, sin limitación en relación al rendimiento.

Este método se basa en el mismo principio de cloración de la pasta que el índice cloro, pero emplea cloro generado en la solución en lugar de cloro gas y un tiempo de reacción más corto (10 minutos en lugar de 15). Los resultados obtenidos por los dos métodos no son idénticos, siendo el índice Hipo cerca de 10 a 15 por ciento inferior, por lo que las defniciones de índice Hipo e índice cloro no pueden ser intercambiadas.

Se ha demostrado experimentalmente que hay una relación lineal entre el consumo de cloro y el contenido total de lignina.

Relación con otras normas: CPPA G.32 (técnicamente idéntica); SCAN C 29; ISO DIS3260. Las normas SCAN e ISO (Consumo de cloro por la pasta) se basan en el mismo principio pero emplean procedimientos diferentes y corrigen los resultados de las pruebas a un hipotético cien por cien de cloro adicionado en exceso.

12.1.4. Determinación del índice Kappa. UNE 57.034

El índice Kappa es el número de centímetros cúbicos de solución de permanganato potásico 0,1N consumidos por un gramo de pasta seca, en las condiciones especificadas por la norma. Los resultados se refieren al 50 por cien del consumo de permanganato adicionado.

El objeto de la norma es indicar el método para la determinación relativa de la dureza, aptitud al blanqueo o grado

de deslignificación de las pastas. Se aplica a toda clase y calidades de pastas químicas y semiquímicas, crudas y semi-blanqueadas obtenidas con un rendimiento inferior al 60 por cien. En el caso de pastas bien depuradas, es decir, libres de incocidos e impurezas, puede aplicarse a pastas obtenidas con un rendimiento previo a la depuración de hasta 70 por 100.

Relación con otras normas: T 236 os-76; ISO R302; SCAN-C1; CPPA G.18; NF-T 12-018.

12.1.5. Determinación del índice micro-Kappa (grado de deslignificación). UNE 57.089-74

El grado de deslignificación de una pasta para papel, durante su blanqueo, viene dado por el número de centímetros cúbicos de permanganato potásico consumidos por un gramo de pasta seca, en las condiciones especificadas en la norma.

El objetivo de la norma es indicar el método que se ha de seguir para determinar el grado de deslignificación de pastas químicas con un contenido muy bajo en lignina -alrededor del 0,15%- o para muestras muy pequeñas.

El método utilizado es una modificación del método standard aplicable a pequeñas muestras y a pastas semiblanqueadas con bajo consumo de permanganato. Los volúmenes de agua y reactivos adicionados se reducen proporcionalmente, mientras que las concentraciones de agente oxidante y ácido son las indicadas en el método standard.

Relación con otras normas: Tappi Useful Method 246; SCAN CI; AFNOR FDT 12-019.

12.1.6. Índice de permanganato de la pasta. T 214 su-71

El índice de permanganato es el número de centímetros cúbicos de solución de permanganato potásico 0,1N consumidos por un gramo de pasta seca en condiciones bien determinadas y controladas.

Esta norma proporciona una medida de la dureza o aptitud al blanqueo de las pastas químicas con un contenido en lignina inferior al 6%.

La oxidación con permanganato es una medida del contenido en lignina de la pasta y consecuentemente una medida de la demanda de blanqueo.

En la bibliografía se encuentran curvas empíricas que relacionan la demanda de cloro y el índice de permanganato para pastas crudas al sulfito y kraft (1 - 4).

Relación con otras normas: NF T 12-007.

12.2. ANÁLISIS DE LOS REACTIVOS DE BLANQUEO

12.2.1. Valoración del cloro

Una solución de agua de cloro se valora por iodometría en medio ácido (10).

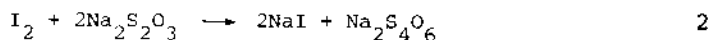
12.2.1.1. Reactivos

- Acido acético al 20%
- Solución de ioduro potásico 1N
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N
- Solución de almidón al 0,5-1%

12.2.1.2. Procedimiento

Se toman 10 ml de agua de cloro medidos en una pipeta y se vierten en un erlenmeyer de 500 ml que contenga 200 ml de agua destilada, 10 ml de ácido acético al 20% y 10 ml de una solución de ioduro potásico 1N. El iodo libre se valora con una solución de tiosulfato sódico 0,1N, añadiendo algunas gotas de solución de almidón cerca del punto final.

12.2.1.3. Reacciones



12.2.1.4. Cálculos

La concentración en cloro se determina según la siguiente expresión:

$$\text{g/l de Cl}_2 \text{ activo} = 0,355 \times \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N} \quad 3$$

12.2.2. Valoración del hidróxido sódico

La concentración de una solución de hidróxido sódico se determina por una volumetría ácido-base (7, 11).

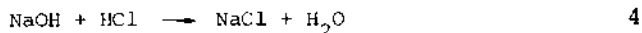
12.2.2.1. Reactivos

- Fenolftaleína
- Anaranjado de metilo
- Acido clorhídrico 0,1N

12.2.2.2. Procedimiento

Se toman 5 ml de la solución de hidróxido sódico, se introducen en un erlenmeyer de 100 ml y se valoran con ácido clorhídrico 0,1N, usando primero como indicador fenolftaleína y después, continuando la valoración, se usa anaranjado de metilo. La diferencia entre los volúmenes de ácido clorhídrico 0,1 N correspondientes a los virajes de la fenolftaleína y del anaranjado de metilo representa el volumen consumido por la mitad del carbonato sódico presente. Restando esta diferencia del volumen de ácido clorhídrico empleado con la fenolftaleína se obtiene el volumen necesario para neutralizar el hidróxido sódico, calculándose a partir de este volumen la concentración de hidróxido sódico en gramos por litro.

12.2.2.3. Reacciones



12.2.2.4. Cálculos

Si se representa por "f" los ml de ácido clorhídrico 0,1 N correspondientes al viraje de la fenolftaleína y por "a" los consumidos hasta viraje del anaranjado de metilo, la concentración, en gramos por litro, viene dada por:

$$\text{g/l de NaOH} = \frac{(2f - a) \times 0,1}{5} \times 40 = (2f - a) \times 0,8 \quad 5$$

12.2.3. Valoración de los hipocloritos sódico o cálcico (10, 12)

12.2.3.1. Reactivos

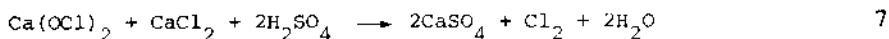
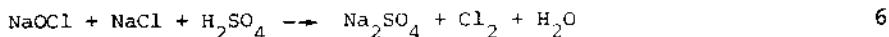
- Acido acético al 20% o ácido sulfúrico 1N
- Solución de ioduro potásico 1N
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N
- Solución de almidón 0,5 - 1%

12.2.3.2. Procedimiento

En un erlenmeyer de 500 ml se introducen 200 ml de agua destilada, 20 ml de ácido acético al 20% o ácido sulfúrico 1N y 20 ml de una solución de ioduro potásico 1N. Se toman 5 ml, medidos en pipeta, de la solución comercial de hipoclorito y se vierten en el erlenmeyer. El iodo libre se valora con una solución de tiosulfato sódico 0,1N, añadiendo algunas gotas de solución de almidón 0,5 a 1% cerca del punto final

de la reacción.

12.2.3.3. Reacciones



12.2.3.4. Cálculos

$$\text{g/l de Cl}_2 \text{ activo} = \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N} \times 0,71 \quad 10$$

12.2.4. Valoración del dióxido de cloro (6, 8, 10, 12)

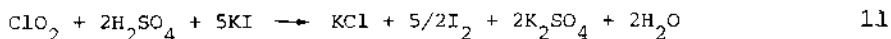
12.2.4.1. Reactivos

- Acido sulfúrico al 20%
- Solución de ioduro potásico 1N
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N
- Solución de almidón 0,5 a 1%
- Solución de arsenito sódico 0,01N

12.2.4.2. Procedimiento para la valoración del dióxido de cloro

A un erlenmeyer de 250 ml se añaden 50 ml de agua destilada, 15 ml de solución de ioduro potásico 1N y 5 ml de ácido sulfúrico al 20%. Debajo del nivel del líquido del erlenmeyer, se adicionan 5 ml, medidos en pipeta, de una solución de dióxido de cloro. El iodo libre se valora con solución de tiosulfato sódico 0,1N, añadiendo algunas gotas de solución de almidón cerca del punto final.

12.2.4.3. Reacciones



12.2.4.4. Cálculos para la valoración del dióxido de cloro

$$\text{g/l de ClO}_2 = 0,27 \times \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N} \quad 13$$

expresado como cloro activo:

$$\text{g/l de ClO}_2 \text{ como cloro activo} = \text{g/l de ClO}_2 \times 2,63 \quad 14$$

12.2.4.5. Procedimiento para la valoración del dióxido de cloro en presencia de cloro

En algunos de los procesos industriales de obtención de dióxido de cloro la concentración de cloro puede ser notable y el procedimiento de valoración anterior puede llevar a error ya que el cloro se considera como dióxido. En estos casos debe realizarse una valoración en medio neutro y a continuación en medio ácido para determinar la concentración de los dos elementos. El procedimiento a seguir es el siguiente:

A un erlenmeyer de 250 ml se añaden 50 ml de agua, 15 ml de solución de yoduro potásico 1N y 5 ml, medidos en pipeta, de la solución de dióxido de cloro. La solución se valora con solución de tiosulfato sódico 0,1N hasta desaparición del color amarillo. Se anotan los ml consumidos de tiosulfato N.

A continuación se adicionan 5 ml de ácido clorhídrico 1:1 o ácido sulfúrico al 20% y se continúa la valoración utilizando una solución de almidón para el punto final. Sean A los ml consumidos en la segunda valoración.

12.2.4.6. Cálculos para la valoración del dióxido de cloro en presencia de cloro

$$\begin{aligned} \text{g/l de ClO}_2 &= A \times \text{normalidad} \times \frac{67,46}{4 \times 1.000} \times \frac{1.000}{\text{ml de muestra}} = \\ &= A \times 0,337 \quad 15 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g/l de Cl}_2 &= \left(N - \frac{A}{4}\right) \times \text{normalidad} \times \frac{35,5}{1.000} \times \frac{1.000}{\text{ml de muestra}} = \\ &= \left(N - \frac{A}{4}\right) \times 0,355 \quad 16 \end{aligned}$$

12.2.4.7. Procedimiento para la valoración del dióxido de cloro en presencia de cloro y ácido clorhídrico

Si la solución contiene ácido además de cloro (como ocurre en el proceso Mathieson) debe realizarse una valoración con solución de arsenito para el cloro, además de las valoraciones en medio neutro y ácido.

En este caso el procedimiento a seguir es:

A un erlenmeyer de 250 ml se adicionan 25 ml de una solución de hidróxido sódico al 10% (sin agua adicional) y 5 ml medidos en pipeta de la solución de dióxido de cloro. Agitar

y esperar exactamente 10 minutos. Adicionar bicarbonato sódico seco (aproximadamente 25 g), agitar bien y adicionar 10 ml de solución de ioduro potásico 1N. Valorar con solución de arsenito sódico 0,01N utilizando solución de indicador almidón cuando el contenido del recipiente toma un color amarillo.

12.2.4.8. Cálculos para la valoración del dióxido de cloro en presencia de cloro y ácido clorhídrico

$$\text{g/l de Cl}_2 = \frac{\text{valoración con arsenito}}{100} \times 0,355 \quad 17$$

$$\begin{aligned} \text{g/l de ClO}_2 &= (N + A - \frac{\text{valoración con arsenito}}{10}) \times 0,1 \times \\ &\times \frac{67,46}{5 \times 1.000} \times \frac{1.000}{\text{ml de muestra}} \quad 18 \end{aligned}$$

g/l de ácido expresado como HCL =

$$= \left\{ N - \frac{(N+A - \frac{\text{valoración arsenito}}{10})}{5} \right\} \times 0,365 \quad 19$$

12.2.5. Valoración del peróxido de hidrógeno (10, 12)

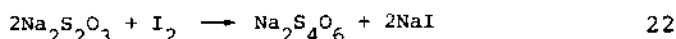
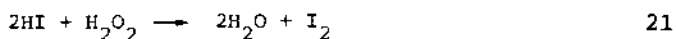
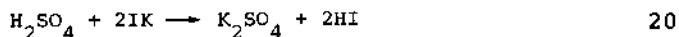
12.2.5.1. Reactivos

- Acido sulfúrico 1N
- Ioduro potásico
- Solución de molibdato amónico al 2%
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N
- Solución de almidón 0,5 a 1%

12.2.5.2. Procedimiento

Se toman 10 ml de la solución de peróxido de hidrógeno a analizar y se diluyen hasta un volumen de 1.000 ml. De esta solución se toman 10 ml y se introducen en un erlenmeyer de 250 ml que contiene 40 ml de ácido sulfúrico 1N y 1 gramo de ioduro potásico. Se añaden 3 ó 4 gotas de solución de molibdato amónico al 2% que actúa como catalizador acelerando la reacción de formación de iodo. El iodo libre se valora con solución de tiosulfato sódico 0,1N, empleando solución de almidón para la determinación del punto final de la valoración.

12.2.5.3. Reacciones



12.2.5.4. Cálculos

$$\text{g/l de H}_2\text{O}_2 = 17 \times \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N} \quad 23$$

12.2.6. Valoración del cloro residual en una cloración convencional (6, 7, 8, 10, 12)

12.2.6.1. Reactivos

- Acido acético al 20%
- Solución de yoduro potásico 1N
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N
- Solución de almidón 0,5 a 1%

12.2.6.2. Procedimiento

Se toman 100 ml de lejía residual obtenida de la cloración, se introducen en un erlenmeyer de 250 ml y se acidulan con ácido acético al 20%, añadiendo inmediatamente 20 ml de solución de yoduro potásico 1N. El yodo liberado se valora con una solución de tiosulfato sódico utilizando indicador almidón para el punto final.

12.2.6.3. Cálculos

Como queda algo de cloro unido a los productos de reacción y dan indicación positiva aún en el caso de que se haya completado la cloración, es conveniente corregir la valoración. De acuerdo con esto, el tanto por ciento de cloro residual sobre peso de pasta seca se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{Cl}_2 \text{ sobre peso de pasta seca} = \frac{0,355 (V-0,2) (100-C)}{100 C}$$

24

siendo:

V = ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N consumidos

C = consistencia en %

12.2.7. Valoración de los reactivos residuales en cloraciones con cloro y dióxido de cloro (8, 13)

12.2.7.1. Reactivos

- Solución de hidróxido sódico 2N
- Solución de ioduro potásico al 10%
- Solución de arsenito sódico 0,1N
- Solución de almidón 0,5 - 1 %
- Acido sulfúrico al 10%
- Solución de tiosulfato sódico 0,01N
- Acido sulfúrico 2N
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N
- Solución de bromuro sódico al 10%
- Acido clorhídrico concentrado

12.2.7.2. Procedimiento

- Cloro libre Cl_2 : se determina por adición de 5 ml de una solución de hidróxido sódico 2N a 100 ml de lejía residual para convertir el cloro en hipoclorito y el dióxido de cloro en clorito y clorato. Transcurridos 10 minutos se echa un exceso de bicarbonato sódico para disminuir el pH a 8,5. Se adicionan 5 ml de solución de ioduro potásico al 10% e indicador almidón cerca del punto final. La solución se valora con una solución de arsenito sódico 0,1N (A).

- Ión clorito ClO_2^- : a 100 ml de lejía residual se adicionan 10 ml de ácido sulfúrico al 10% junto con 5 ml de solución de ioduro potásico al 10% y se valora con solución de tiosulfato sódico 0,01N (B).

- Dióxido de cloro ClO_2 : a 100 ml de lejía residual se adicionan 10 ml de ácido sulfúrico 2N más 5 ml de solución de ioduro potásico al 10% y se valora con solución de tiosulfato sódico 0,01N (C).

- Ión clorato ClO_3^- : a 100 ml de lejía residual se adicionan 10 ml de solución de bromuro sódico al 10% y 100 ml de ácido clorhídrico concentrado en un frasco cerrado para reducir el dióxido de cloro, cloro, clorito y clorato a cloruro y formar el bromo equivalente. Finalmente se adicionan 10 ml de solución de ioduro potásico al 10% y se valora con solución de tiosulfato sódico 0,01N (D).

12.2.7.3. Cálculos

$$\% \text{ de } \text{Cl}_2 \text{ sps} = A \times \text{normalidad} \times 0,355 \left(\frac{100 - C}{C} \right) \quad 25$$

$$\% \text{ de } \text{ClO}_2^- \text{ sps} = \frac{B}{4} \times \text{normalidad} \times 0,355 \left(\frac{100 - C}{C} \right) \quad 26$$

Si el cloro está presente:

$$\% \text{ de ClO}_2 \text{ sps} = \left(\frac{C}{5} - A \right) \times \text{normalidad} \times 0,355 \left(\frac{100-C}{C} \right) \quad 27$$

Si el ClO_2^- está presente:

$$\% \text{ de ClO}_2 \text{ sps} = \left(\frac{C}{5} - \frac{B}{4} \right) \times \text{normalidad} \times 0,0355 \left(\frac{100-C}{C} \right) \quad 28$$

$$\% \text{ de ClO}_3^- \text{ sps} = \left(\frac{D}{6} - \frac{C}{5} - \frac{B}{4} - A \right) \times \text{normalidad} \times \\ \times 0,0355 \times \left(\frac{100 - C}{C} \right) \quad 29$$

siendo:

C = consistencia en %
sps = sobre pasta seca

12.2.8. Determinación de cloro y dióxido de cloro por métodos espectrofotométricos

12.2.8.1. Introducción

La determinación de compuestos inorgánicos de cloro en las lejías de blanqueo puede determinarse volumétricamente (6, 8, 10, 12, 13, 14) y espectrofotométricamente (15).

Sjöström y Tormund (15) han desarrollado un procedimiento para la determinación cuantitativa de dióxido de cloro y cloro en las lejías de blanqueo. El dióxido de cloro se determina por un método directo y el cloro por uno indirecto o vía determinación del cloro activo.

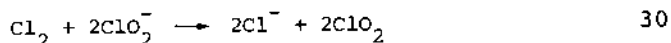
El dióxido de cloro absorbe fuertemente en la radiación ultravioleta y se determina por medida de la absorbancia máxima a 357 nm. La absorbancia a esta longitud de onda es corregida por las absorbancias del cloro, compuestos de lignina y materia en suspensión, por medida de las absorbancias a 322, 278 y 500 nm.

Para la determinación del cloro se proponen dos métodos:

Si el cloro es el componente mayoritario, primero se determina el cloro activo total volumétricamente. El dióxido de cloro se determina espectrofotométricamente y la concentración de cloro se calcula por diferencia.

Si el cloro es componente minoritario, se propone otro procedimiento que se basa en la reacción química entre el cloro y el clorito en medio ácido, para dar una cantidad molar

de dióxido de cloro que es exactamente el doble que la de cloro (ecuación 30).



La muestra se trata con una solución de clorito y el dióxido de cloro se determina espectrofotométricamente. Se realizan dos medidas, espectrofotométricas del dióxido de cloro, una antes y otra después de que la muestra haya sido tratada con la solución de clorito. La concentración de cloro de la muestra se determina por diferencia.

El método es verdaderamente selectivo; permite la determinación de una pequeña cantidad de cloro o dióxido de cloro en presencia de un gran exceso del otro componente. La precisión es bastante satisfactoria para concentraciones de hasta 0,1 mmol/l.

12.2.8.2. Instrumentación

- Espectrofotómetro
- Pareja de cubetas de cuarzo, preferiblemente del tipo cubeta de flujo de 0,1; 0,5 y 1 cm
- Jeringas de inyección graduadas de 20 ml

12.2.8.3. Reactivos

- Solución de clorito sódico, 0,08 mol/l. Disolver alrededor de 0,6 g de clorito sódico (de una calidad técnica del 80% y purificada por recristalización) en agua destilada y diluir a 50 ml. La solución es inestable y debe almacenarse en un lugar frío.
- Ácido sulfúrico, 1 mol/l
- Solución patrón de tiosulfato sódico 0,05 mol/l
- Solución de almidón 0,2 g/l
- Solución de yoduro potásico 0,1 mol/l, 17 g de yoduro potásico por litro

12.2.8.4. Procedimientos y cálculos

A. Cloro es el componente mayoritario

1. Dióxido de cloro

Con una jeringa, transferir alrededor de 20 ml de la muestra a la cubeta de flujo (Nota 1) y medir las absorbancias a 357 nm, 322 nm, 278 nm y 500 nm (en este orden). Utilizar agua destilada en la célula de referencia (Nota 4).

Cálculos:

$$C_{\text{ClO}_2} = \frac{A^{357} - 0,33 \times A^{322} - 0,07 \times A^{278} - 0,7 \times A^{500}}{1.130 \times 0,79 \times b} \text{ mmol/l } 31$$

donde:

c_{ClO_2} = concentración de dióxido de cloro en mmol/l

A^n = absorbancia, medida a la longitud de onda apropiada
($n = 357, 322, 278$ ó 500 nm)

b = longitud de la célula, cm

2. Cloro

Con una jeringa, transferir 25 ml u otro volumen, V , de la muestra a un recipiente que contenga 20 ml de una solución de yoduro potásico y 1 ml de ácido sulfúrico. Valorar el iodo liberado con una solución de tiosulfato sódico utilizando solución de almidón como indicador.

Cálculos:

$$C_{\text{ac}} = a \times 50/V \text{ mequiv/l} \quad 32$$

$$c_{\text{Cl}_2} = \frac{C_{\text{ac}} - 5 \times c_{\text{ClO}_2}}{2} \text{ mmol/l} \quad 33$$

donde:

C_{ac} = cloro activo determinado, miliequivalentes/l

c_{Cl_2} = concentración de cloro determinada, mmol/l

c_{ClO_2} = concentración de dióxido de cloro determinada en
A1, mmol/l

a = solución de tiosulfato sódico consumido, ml

V = volumen de muestra, ml

B. *Dióxido de cloro es el componente mayoritario*

1. Dióxido de cloro

Con una jeringa, transferir alrededor de 20 ml de una solución de la muestra en cubeta de flujo (Nota 1) y medir la absorbancia a 357 nm, 322 nm, 278 nm y 500 nm (en este orden). Utilizar agua destilada en la célula de referencia (Nota 4). Calcular la concentración de dióxido de cloro utilizando la ecuación 31.

2. Cloro

a) Determinar la concentración original de dióxido de cloro de acuerdo con B1. Los cálculos dan c_{ClO_2} (orig.).

b) Tomar con una jeringa 18 ml de muestra (Nota 2) e inmediatamente después 2 ml de una solución de clorito (Nota 3). Agitar suavemente e inyectar la mezcla de reacción en cubeta de flujo. Leer las absorbancias a 357, 322, 278 y 500 nm. Calcular la concentración de dióxido de cloro utilizando la ecuación 31. Los cálculos dan c_{ClO_2} (react.).

c) Utilizando agua destilada en lugar de muestra, determinar el valor del blanco por procedimiento 2b. Los cálculos dan c_{ClO_2} (blanco).

d) Calcular la concentración de cloro (en mmol/l) a partir de la expresión:

$$c_{\text{Cl}_2} = 0,5 \times [1,11 C_{\text{ClO}_2} (\text{react.}) - C_{\text{ClO}_2} (\text{orig.}) - 1,11 C_{\text{ClO}_2} (\text{blanco})] \quad 34$$

Nota 1: Debe seleccionarse una célula adecuada. Células de longitudes de 0,1, 0,5 y 1 cm son las apropiadas para las soluciones de dióxido de cloro con concentraciones máximas de 10, 2 y 1 mmol/l, respectivamente, sin previa dilución.

Nota 2: La proporción muestra/reactivo de 18:2 es suficiente para asegurar un exceso de reactivo si la concentración de cloro no excede de 4 mmol/l. El factor de dilución en este caso es 1,11 como se indica en la ecuación 34. Si la concentración excede de 4 mmol/l, debe elegirse otra proporción.

Nota 3: El valor del pH de la mezcla de reacción debe estar entre 2 y 4. Si no es así, debe acidificarse con algunas gotas de ácido sulfúrico inmediatamente antes de utilizarlo.

Nota 4: Si la muestra contiene solamente pequeñas cantidades de otros componentes absorbentes de luz es suficiente leer solamente las absorbancias a 357 y 322 nm. Entonces la ecuación 31 se reduce a:

$$c_{\text{ClO}_2} = A^{357} - 0,33 \times A^{322} / 1.130 \times 0,79 \times b \quad 35$$

12.2.9. Valoración del hidróxido sódico residual (6, 8, 11)

La valoración del hidróxido sódico residual después de una etapa de extracción alcalina se realiza potenciométricamente utilizando electrodos de vidrio y calomelanos, debido al color intenso de las lejías (11).

12.2.9.1. Reactivos

- Acido clorhídrico 0,1N

12.2.9.2. Instrumentación

pHmetro con electrodos de vidrio y calomelanos.

12.2.9.3. Procedimiento

Se introducen 50 ml de lejía en un recipiente de 100 ml y se neutralizan con ácido clorhídrico 0,1N. Mediante la curva de neutralización se determinan los ml de ácido clorhídrico 0,1N necesarios para neutralizar el volumen de lejía tomada.

12.2.9.4. Cálculos

$\text{g/l de NaOH} = 0,08 \times \text{ml de HCl consumidos en la neutralización}$ 36

$\% \text{ NaOH sobre pasta seca} = \frac{\text{concentración (g/l)} (100-C)}{100 \times C}$ 37

siendo C = consistencia en %.

12.2.10 Valoración del hipoclorito residual (10, 12)

12.2.10.1. Reactivos

- Acido acético al 20%
- Solución de almidón 0,5 - 1 %
- Solución de yoduro potásico 1N
- Solución de tiosulfato sódico 0,1N

12.2.10.2. Procedimiento

Se toman 100 ml de lejía y se introducen en un erlenmeyer de 500 ml, se acidulan con ácido acético al 20% añadiendo inmediatamente 20 ml de solución de yoduro potásico 1N. El yodo liberado se valora con una solución de almidón para el punto final.

12.2.10.3. Cálculos

$\text{Hipoclorito residual, \% cloro activo} = \frac{0,355 \times V (100-C)}{100 \times C}$

siendo,

$V = \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N consumidos}$

$C = \text{consistencia, \%}$

12.2.11. Valoración del dióxido de cloro residual (6, 8, 10, 12)

Al final del tratamiento con dióxido de cloro, la lejía puede contener dióxido de cloro, clorito o ambos. Por iodometría en medio ácido se valoran las dos sustancias no haciendo distinción entre ellas.

La metódica a seguir es la misma que la descrita en el apartado 12.2.4. Procedimiento 12.2.4.2. pero con 100 ml de lejía.

12.2.11.1. Cálculos

El porcentaje de dióxido de cloro sobre pasta seca, expresado como dióxido de cloro, se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ de ClO}_2 \text{ residual} = \frac{V \times 0,135 (100 - C)}{100 \times C} \quad 39$$

siendo,

$V = \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N consumidos}$

$C = \text{consistencia, \%}$

12.2.11.2. Procedimiento para la valoración del dióxido de cloro y clorito

Para distinguir entre dióxido de cloro y clorito, la valoración debe realizarse en condiciones neutras y ácidas. A 100 ml de lejía se adicionan 10 ml de KH SO_4 (ajustando el pH a 7 con NaOH) y 20 ml de una solución de yoduro potásico 1N. Se valora con solución de tiosulfato sódico 0,1N hasta desaparición del color amarillo, dando la valoración V. Adicionar 10 ml de ácido sulfúrico al 20% y continuar la valoración utilizando indicador almidón para el punto final, dando la valoración A.

12.2.11.3. Cálculos

$$\% \text{ClO}_2 \text{ residual sps} = \frac{(N - \frac{A}{4}) \times 0,675 (100 - C)}{100 \times C} \quad 40$$

$$\% \text{ClO}_2^- \text{ residual sps} = \frac{A}{4} \times \frac{0,905 (100 - C)}{100 \times C} \quad 41$$

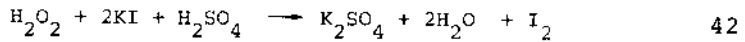
siendo,

C = consistencia, %

12.2.12. Valoración del peróxido de hidrógeno residual (6)

La determinación se realiza por iodometría, método aplicable cualquiera que sea la composición de la lejía en aditivos dentro de las condiciones normalmente utilizados. Se ha demostrado que la fracción de pasta solubilizada durante el proceso de blanqueo no perturba la valoración.

El peróxido de hidrógeno en medio ácido es capaz de oxidar al ioduro potásico según la reacción:



La reacción es lenta por lo que se utiliza molibdato amónico como catalizador.

El iodo liberado, cuya cantidad es función del peróxido de hidrógeno inicial presente, se valora con tiosulfato sódico utilizando almidón como indicador.

La presencia de hidróxido sódico en concentraciones elevadas obliga a realizar la acidificación del medio con ciertas precauciones. La adición de reactivos se efectúa respetando un orden definido de introducción para conseguir una buena reproductibilidad de los resultados.

12.2.12.1. Reactivos

- Acido sulfúrico 4N
- Solución de ioduro potásico, 266 g/l
- Solución de molibdato amónico, 50 g/l
- Solución de tiosulfato sódico, 0,1N

12.2.12.2. Procedimiento

A un erlenmeyer de 500 ml se introducen sucesivamente 10 ml de solución del peróxido de hidrógeno a valorar, 100 ml de agua destilada, 10 ml de ácido sulfúrico 4N, 15 ml de solución

de ioduro potásico a 266 g/l y 2 ml de solución de molibdato amónico a 50 g/l. Se agita a continuación, se deja reposar 5 minutos y se valora con solución de tiosulfato sódico 0,1N.

La introducción del agua y ácido se efectúa simultáneamente y agitando.

12.2.12.3. Cálculos

La concentración de peróxido de hidrógeno residual expresada en gramos por litro, y para una toma de lejía de 10 ml, se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\text{g/l de H}_2\text{O}_2 = \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N} \times 0,17 \quad 43$$

o bien, expresada como porcentaje sobre pasta seca:

$$\% \text{ H}_2\text{O}_2 = \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0,1N} \times 0,017 \left(\frac{100}{\text{consistencia, \%}} - 1 \right)$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) Sing, R.P. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press. BO 43, cap. 11, (1.979), 297
- (2) Loras, V. *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*. Vol. I, cap. 5. Ed. J.P. Casey. John Willey and Sons (1.980), 633
- (3) Kyrklund, B., Strandell, G. *Paperi ja Puu*, 4a, (1.969)
- (4) Kyrklund, B., Strandell, G. *Paperi ja Puu*, n° 3, (1.967)
- (5) Methods Standard CPPA, G 17-H "Permanganate Number of Pulp".
- (6) García Hortal, J.A. *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias Químicas de Barcelona (España), febrero (1.982)
- (7) Navas, A. *Tesis Doctoral*. E.T.S.I.I. de Terrassa (España), septiembre (1.976)
- (8) Vidal, T. *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias Químicas de Barcelona (España), septiembre (1.982)
- (9) Seborg, C.O. *Paper Trade Journal*, 98, n° 8 : 109, febrero (1.934), 22
- (10) Seymour, G.W. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Monograph, n° 27, cap. 18, (1.963), 360
- (11) Brown, G.H., Sallee, E.M. *Química Cuantitativa*. E. Revérté, (1.967), 426
- (12) Seymour, G.W., Lavigne, J.R. *The Bleaching of Pulp*. Tappi Press. BO 43, cap. 18, (1.979), 463
- (13) Rapson, W.H., Anderson, C.B. *Pulp & Paper Mag. Can.* Enero, (1.966), T-47
- (14) Eriksson, B., Sjöström, L. *Svensk Papperstidning*, 17, (1.976), 570
- (15) Sjöström, L., Tormund, D. *Svensk Papperstidning*, 4, (1.978), 114

Otras publicaciones de la Cátedra de Tecnología Papelera y el CIPAGRAF

- Estucado del papel.
- Relaciones tinta-papel I
- Relaciones tinta-papel II
- La formación de la hoja.
- Ligantes para estucado.
- El secado del papel
- Cargas para papel. Pigmentos para estucado
- Introducción a la industria papelera. Iniciación al conocimiento del papel.
- La contaminación en la industria papelera. Tratamientos internos.
- La contaminación en la industria. Tratamientos externos.
- Accionamientos papeleros.
- Estructura y propiedades de la hoja I
- Estructura y propiedades de la hoja II
- Las economías de energía en la industria papelera.
- La industria papelera española y las comunidades económicas supranacionales.
- Preparación y refinado de pastas.
- Sistemas de conducción de suspensiones de sólidos y de pastas. Estaciones de bombeo.
- Inglés aplicado a la industria papelera.
- Progresos recientes en la fabricación de pastas.
- Los productos químicos auxiliares en la industria papelera.
- Materiales complejos. Envase y embalaje flexible.
- Papel, cartón e impresión en el embalaje de alimentos: Aspectos legales, sanitarios y técnicos.
- El prensado del papel: Últimos avances en la sección de prensas.
- Pastas absorbentes (Fluff)
- Monografía de física del papel. Estructura porosa.
- Monografía de física del papel. Propiedades ópticas de pastas y papeles.
- Monografía de manipulaciones del papel y técnicas de la impresión. Tintas de impresión.

- Monografía de manipulaciones del papel y técnicas de la impresión. El color y su aplicación en la industria gráfica.
- Monografía de tecnología papelera. La regulación automática en la industria papelera.
- Monografía de materias papeleras. Panorámica general de la utilización papelera de las fibras artificiales y sintéticas.
- Monografía de materias papeleras. Estudio de la madera para la fabricación de papel.
- Obtención de pasta química de calidad blanqueable a partir del Quercus Ilex.
- Influencia de la extracción alcalina en el contenido de hemielulosas en las pastas para papel.
- Estudio de la influencia del hidrógeno, fósforo y grado de desasimilación en la depuración biológica de las aguas residuales de la fabricación de pastas de papel por el proceso al sulfato.
- Estudio del funcionamiento de una planta depuradora frente a los vertidos transitorios de efluentes de fábricas de pasta al sulfato.
- Estudio de las posibilidades de fabricación de pastas para papel a partir del cáñamo integral (Cannabis Sativa).
- Contribución al estudio sobre la utilización del peróxido de hidrógeno en la primera fase de blanqueo de pastas químicas al sulfato de Eucalyptus Globulus.
- Influencia de los parámetros de la fabricación de papel en sus características físico-mecánicas y su relación con el arrancado en la impresión offset.
- Influencia del sistema cloro-dióxido de cloro en la primera fase de blanqueo sobre los hidratos de carbono en pastas de Eucalyptus Globulus.

Cátedra de Tecnología Papelera

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales

c/ Colón 7-9; telf. (93) 786 01 93

Terrassa (Barcelona) -España-