

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Quimica

EVOLUCION DE LOS PROCESOS DE BLANQUEO
DE PULPAS DE CELULOSA

274

INGENIERIA QUIMICA

SALVADOR LOPEZ GUTIERREZ
PABLO ARTURO GOMEZ DURAN

MEXICO, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Vrsii
ABO 1976
FECHA 16/7
PROC 148



QUIMICA

PRESIDENTE Ing. Adalberto Tirado A.

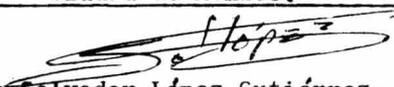
V O C A L Ing. Mario Guevara Vera.

Jurado asignado originalmente según el tema. SECRETARIO Ing. Jorge A. Castañares A.

1er. Suplente Ing. Jorge Martínez Montes.

2do. Suplente Ing. Cutberto Ramírez C.

Sitio en donde se desarrolló el tema: Ciudad de México.

Nombre completo y firma del sustentante:  Salvador López Gutiérrez.

Nombre completo y firma del sustentante:  Pablo Arturo Gómez Durán.

Nombre completo y firma del asesor del tema:  Ing. Mario Guevara Vera.

Nombre completo y firma del supervisor técnico: no hay.

A nuestros padres:

FIDELINA GUTIERREZ

DIONISIO LOPEZ S.

ELIDE DURAN S.

VICTOR M. GOMEZ R.

A nuestros hermanos:

MA. DEL CARMEN

ROBERTO

GERARDO

ROSA MARIA

TERESA

VICTOR MANUEL

A todas aquellas personas
que han contribuido, a nuestra
formación humana y profesional.

Agradecemos profundamente al
Ing. MARIO GUEVARA VERA, su
inapreciable ayuda y dirección
para la realización de este
trabajo .

INTRODUCCION

Este trabajo ha sido elaborado, pretendiendo alcanzar -
los objetivos siguientes:

- Sintetizar parte de la extensa bibliografía dispersa, que existe acerca de los procesos de blanqueo de pulpas de celulosa.
- Puntualizar la importancia que tiene el proceso de blanqueo, en la obtención de productos de calidad en las industrias de la -- pulpa y del papel.
- Describir en forma breve, la evolución histórica de los proce-- sos de blanqueo y reportar algunos de los principales avances - tecnológicos en este campo.

No se pretende que este trabajo abarque en forma exhaustiva, todos los aspectos relacionados con el tema, y solo se han tratado los puntos mas sobresalientes acerca del mismo en forma - general.

INDICE

INTRODUCCION.	5
CAPITULO I.- GENERALIDADES.	9
1.1 Breve descripción histórica de los Procesos de Blanqueo.	9
1.2 Importancia de las características de la pulpa en la fabricación del papel.	13
1.3 Objetivos que se persiguen en los Procesos de Blanqueo.	16
CAPITULO II.- COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA Y PRINCIPIOS GENERALES DE OBTENCION DE PULPAS <u>CELULOSICAS.</u>	18
2.1 Composición química de la madera.	18
2.1.1 Fracción de Carbohidratos.	18
2.1.2 Lignina.	21
2.1.3 Otros compuestos.	26
2.2 Principios generales de obtención de pulpas <u>celulósicas.</u>	28
2.2.1 Procesos ácidos.	29
2.2.2 Procesos alcalinos.	33
2.2.3 Otros procesos.	37
CAPITULO III.- QUIMICA DE LOS PROCESOS DE BLANQUEO.	38
3.1 Agentes blanqueadores utilizados en la industria y su acción sobre la pulpa.	38
3.1.1 El cloro.	39

3.1.2 El hipoclorito.	53
3.1.3 El dióxido de cloro.	59
3.1.4 El peróxido.	64
3.1.5 El oxígeno.	67
3.1.6 Los hidrosulfitos.	75
3.1.7 El hidróxido de sodio.	75
3.2 Variables Fisico-químicas que intervienen en los procesos de blanqueo.	80
3.2.1 El pH	80
3.2.2 La temperatura.	88
3.2.3 La concentración de los reactivos y la consistencia de la pulpa.	99
⑧ CAPITULO IV.- EVOLUCION DE LOS PROCESOS DE BLANQUEO. X	104
4.1 Primeros procesos con hipoclorito.	104
4.2 Procesos con cloro, álcali e hipoclorito.	112
4.3 Procesos y reactivos modernos.	121
CAPITULO V.- SECUENCIAS DE BLANQUEO MAS COMUNES APLICADAS A DIFERENTES TIPOS DE PULPAS. A--	143
5.1 Pulpas al sulfito.	143
5.2 Pulpas al sulfato.	148
5.3 Pulpas a la sosa fría.	158
5.4 Pulpas semiquímicas al sulfito neutro.	159
5.5 Pulpas mecánicas.	161
5.6 Comentarios sobre otras secuencias.	162
5.6.1 El proceso Papribleach.	164
5.6.2 El proceso de blanqueo por pulsos.	169
5.7 Condiciones promedio recomendadas para el blan-	

queo de varios tipos de pulpas con secuencias co-	
munes en la actualidad	172
5.7.1 Pulpa al sulfito.	172
5.7.2 Pulpas al sulfato.	174
5.7.3 Pulpa mecánica.	175
5.7.4 Pulpa semiquímica (NSSC).	175
CONCLUSIONES.	176
BIBLIOGRAFIA.	178

C A P I T U L O I

GENERALIDADES.

1.1 BREVE DESCRIPCIÓN HISTÓRICA DE LOS PROCESOS DE BLANQUEO.

Los procesos de blanqueo empezaron a ser utilizados por las comunidades humanas desde tiempos muy remotos; en realidad, - en la antigüedad era una operación de decoloración de fibras vegetales. Dichos materiales se hervían en una solución alcalina extraída de maderas u otros vegetales y en ella se trataba de dispersar y disolver la estructura natural de la fibra; se removía la solución con un lavado subsecuente y las fibras se sometían a la acción de la luz solar para obtener una decoloración gradual - y cierta blancura. Durante varios siglos, este fue el único método de blanqueo de fibras vegetales; los textiles obtenidos de ellas fueron la única fuente de materia prima para elaborar papel y otros materiales similares (17).

En 1774, fue descubierto el cloro elemental por el químico sueco C.W. Scheele. Este observó que el cloro tenía una acción blanqueadora sobre las fibras vegetales y fue el pionero en utilizar cloro como agente blanqueador. Después de este descubrimiento, el blanqueo con cloro desplazó rápidamente la operación anterior y los textiles y pulpas para papel fueron tratadas con este agente. Durante este período inicial, la operación de blanqueo empezó a complicarse debido al trato delicado que había que tener con el cloro gaseoso y con las soluciones del mismo.

Se notó rápidamente la acción degradante del cloro sobre las fibras cuando se utilizaba en exceso para obtener mayor blancura. El químico francés Berthollet descubrió que si el cloro se absorbía en una solución de carbonato de potasio se obtenía una poderosa y eficiente solución blanqueadora con una acción menos degradante sobre las fibras. Esta solución se conoció como agua de Javelle. Tiempo después, Labarraque en Francia, descubrió que el cloro absorbido en una solución de carbonato de sodio, era una solución blanqueadora tan buena como la anterior.

Cuando se empezaron a usar a escala industrial estas dos soluciones, se tenían que preparar en el lugar del blanqueo debido a la dificultad de su transportación. Antes de que se empezaran a utilizar las soluciones anteriormente mencionadas, el proceso mediante el cual se utilizaba el cloro gaseoso en el blanqueo consistía en colocar el material a blanquear en una centrifuga; el cloro era generado por la acción de ácido muriático sobre un mineral de manganeso e introducido a la centrifuga de tal manera que el gas circulara libremente alrededor de la pulpa; este método resultó muy costoso y de capacidad limitada.

A fines del siglo XVIII C. Tennant, en Escocia, descubrió que el cloro disuelto en una lechada de cal, producía una solución que después de ser sedimentada blanqueaba satisfactoriamente. En 1799 el mismo investigador descubrió que el cloro puede ser absorbido sobre cal apagada y seca, y que la solución blanqueadora se podía generar por disolución del sólido. Este fué un paso importante en el desarrollo de los procesos de blanqueo, ya que el agente blanqueador se generaba en forma de polvo y se podía trans-

portar con suma facilidad, en barriles, por ejemplo y utilizarse en lugares remotos del lugar de fabricación.

El blanqueo con soluciones a base de pelvos se extendió rápidamente en Europa y América del Norte, el principal pelvo utilizado era el hipoclorito de sodio. En esta época, las fibras obtenidas de textiles seguían siendo la fuente principal de pulpas. En las fábricas de papel, el blanqueo se llevaba a cabo en lavadores de tipo holandeses. Las fábricas textiles, después de cocimiento con álcali, eran parcialmente desfibradas y lavadas para eliminar el exceso de base, entonces se adicionaba el licor blanqueador; una vez que la reacción se llevaba a cabo, la pulpa era lavada y se drenaba el licor, el blanqueador que quedaba absorbido completaba la acción.

Al advenimiento de las pulpas de madera, el sistema de blanqueo cambió. Este tipo de pulpas requería mayor blanqueo, además de que la acción sobre la madera es mucho más lenta y la prolongada acción mecánica de los lavadores que entonces se utilizaban iba en detrimento de la calidad de la pulpa, con lo que se dió pie a desarrollar nuevos equipos.

A fines del siglo pasado, empezaron a desarrollarse procesos de blanqueo para tratar pulpas de madera a escala comercial importante. El hipoclorito fué el reactivo principal que se utilizó durante esta época y los primeros 30 años de este siglo. Alrededor de 1930, se introdujeron a escala industrial dos reactivos que marcaron una nueva época en el desarrollo de los procesos de blanqueo: el cloro y la sosa cáustica; el primero como deslignificante y el segundo como disolvente de sustancias oxidadas solu---

bles. Por esta misma época, surgieron algunos reactivos reductores, aplicados al blanqueo como los hidrosulfitos; tales reactivos se usaron en el blanqueo de pulpas de alto rendimiento (mecánicas y semiquímicas), en las cuales no se desea oxidar a los constituyentes de la pulpa.

Durante los años posteriores, los procesos de blanqueo giraban alrededor del hipoclorito, sosa cáustica y cloro desde el punto de vista de reactivos, mientras que en el desarrollo de equipo y secuencias de aplicación de agentes blanqueadores, el avance continúa.

Hacia 1945 se empezaron a utilizar los peróxidos de hidrógeno y sodio en el blanqueo de pulpas de alto rendimiento, con estos reactivos mejoraron los efectos de los agentes reductores que se utilizaban anteriormente.

A fines de la década 1940-1950, se empezó a usar un reactivo que, aunque ya se conocían sus propiedades como agente blanqueador, no se había incorporado al blanqueo por su alta toxicidad, difícil manejo y efectos corrosivos; tal agente es el dióxido de cloro. Dicho reactivo permitió elaborar pulpas de alta calidad, tanto en blancura como en propiedades físico-mecánicas en combinación con los demás reactivos ya establecidos anteriormente. Con el desarrollo de materiales anticorrosivos, se incorporó el dióxido de cloro a los procesos de blanqueo con mayor facilidad.

Se puede decir que no fué sino hasta la década 1945-1955, cuando los procesos de blanqueo se pudieron hacer definitivamente continuos, ya que en los años anteriores la mayor parte -

de los procesos eran intermitentes; cabe decir que esta transición se debió a avances tecnológicos adecuados en el equipo de blanqueo.

A partir de 1960, se han investigado procesos de blanqueo [en los que interviene el oxígeno como agente blanqueador, obteniéndose resultados prometedores. Fué hasta 1971 cuando se instaló la primera planta de blanqueo que utiliza oxígeno como agente blanqueador, en Husum, Suecia (3,14,26).

Se han investigado gran variedad de agentes blanqueadores, sobre todo de acción reductora (hidroboratos, por ejemplo) los cuales blanquean la pulpa con mínimas pérdidas en el rendimiento, pero hasta que la generación de estos reactivos para uso industrial sea económicamente posible, se modificarán de manera substancial los procesos de blanqueo actuales.

1.2 ⁴⁶ ~~IMPACTO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA PULPA EN LA PRODUCCIÓN DE PAPEL.~~ ⁷³ IMPORTANCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA PULPA, EN LA PRODUCCIÓN DE PAPEL.

La alta demanda de papel en el mundo moderno, ha originado avances en la tecnología para la producción de papel, para cubrir esta demanda se han desarrollado, entre otros equipos las máquinas productoras de papel de alta velocidad. Este hecho ha ocasionado el mejoramiento de las características físico-mecánicas de las pulpas para poderse utilizar en los nuevos equipos.

Entre las características más importantes de las pulpas en la fabricación del papel, pueden mencionarse las siguientes:

a) Características físico-mecánicas:

Tamaño de fibras. Las fibras utilizadas en la produc---

ción de papel deben tener un tamaño adecuado, dependiendo del tipo de papel al que se destinan. En el proceso de refinación se mejora la unión entre las fibras, y si estas no están dentro de un rango dimensional adecuado no se tendrán las características deseadas.

Resistencia. Esta propiedad está íntimamente relacionada con el tamaño y grado de unión entre fibras. Fibras fuertes y largas con altos niveles de unión darán un papel con gran resistencia a la tensión, explosión y doblez. La resistencia al razgado decrece cuando las uniones entre fibras se incrementan.

b) Características ópticas:

Las características ópticas, tales como la brillantez y opacidad, están asociadas a las propiedades de absorción y dispersión de la luz que se deseen en el papel. Tales propiedades, están influenciadas por la cantidad de material colorido removido durante la operación de blanqueo y las áreas de las fibras expuestas -- a la acción de la luz.

El correcto equilibrio de las propiedades anteriores está determinado por factores relacionado con las especies de maderas u otras fuentes de fibras, las condiciones de pulpeo y el proceso de blanqueo. En la figura 1 se muestran en forma general los factores que afectan el proceso de fabricación de papel, y en qué partes del proceso, se pueden controlar las condiciones que dan lugar a las propiedades del producto terminado.

De aquí que sea importante controlar eficientemente los factores que influyen en la calidad del papel, debiendo cuidar que

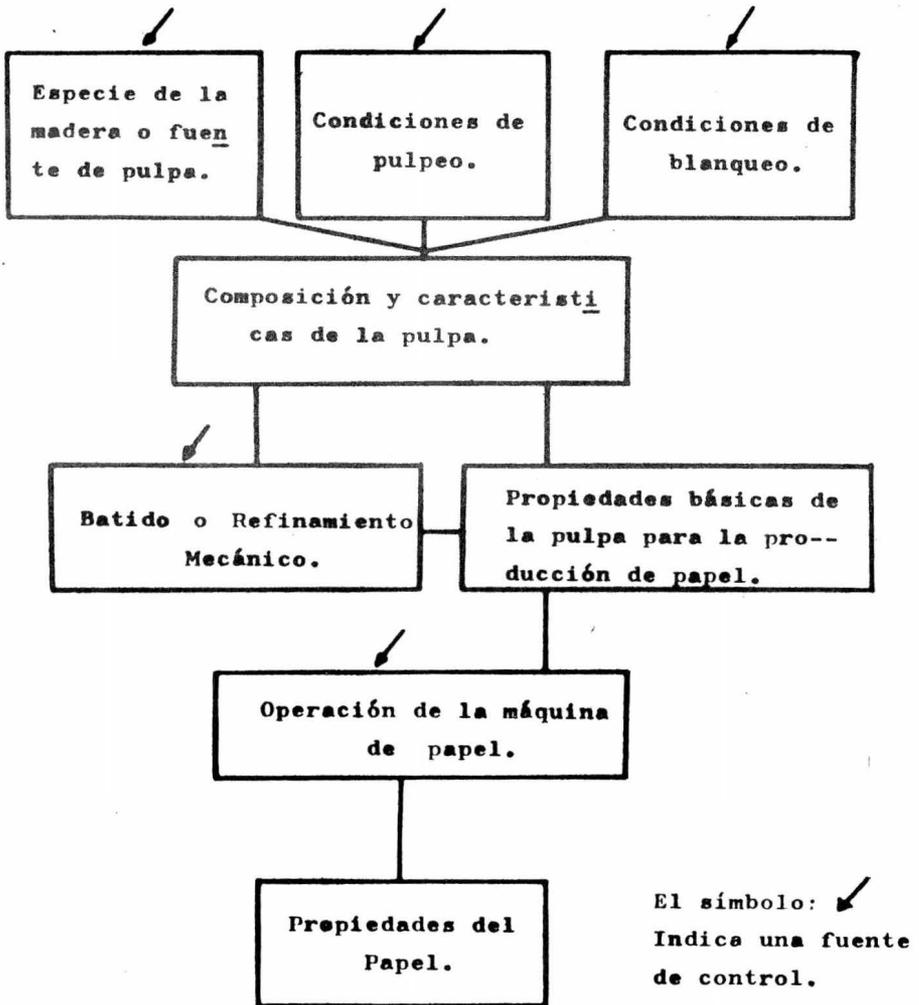


FIG: 1 LA NATURALEZA DE LAS FUENTES Y FACTORES QUE TIENEN INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES DEL PAPEL.

los procesos de pulpeo y blanqueo se lleven a cabo en condiciones adecuadas para evitar pérdidas en las propiedades deseadas.

1.3 OBJETIVOS QUE SE PERSIGUEN EN LOS PROCESOS DE BLANQUEO.

Dentro de los objetivos principales del proceso de blanqueo de pulpas pueden mencionarse los siguientes:

1.- Cambio de color o de tono, sin cambiar en forma sensible la brillantez.

2.- Aumento de brillantez para que la apariencia sea mas agradable.

3.- Facilitar la impresión a varios colores sin que éstos pierdan su correcto equilibrio.

4.- Eliminar o estabilizar aquellos componentes que tienden a modificar el color debido a una regresión de brillantez --- cuando son expuestos a la luz o al color.

5.- Reducir un mejoramiento en las propiedades de la pulpa, de acuerdo con el uso final a que se les destine. Las propiedades pueden ser: aumento de resistencia, opacidad, volumen, suavidad, absorbencia, etc.

Los constituyentes principales que originan color en la pulpa cruda son los compuestos diferentes a los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa que son intrínsecamente blancos) que generalmente son cromóforos; para los carbohidratos, el único efecto de color que desarrollan se presenta cuando se trata con álcalis.

Aún cuando se desconoce la naturaleza química exacta de

los componentes coloridos, en general se acepta que la porción -- de lignina de las pulpas representa probablemente la mayor parte - de los sitios en donde se desarrolla el color.

Ya que la lignina, contiene un gran número de grupos fenólicos, tanto en forma libre como eterificada, como se verá mas adelante, se supone que algunos procesos oxidativos podrían conver tir una parte de dichos grupos a sustancias del tipo de la quino- na que absorben la luz visible.

Incuestionablemente, los constituyentes extraños de la - madera, también contribuyen al color de ciertas pulpas, especial-- mente en las pastas mecánicas. Las Leucoantocianinas del abeto -- (Tzuga heterophylla) y del pinabete (género Picea) han sido con-- sideradas como [sustancias potenciales de formación de color ya -- que son fácilmente oxidadas a compuestos fuertemente coloridos. Un menor efecto de color se puede deber a los compuestos resinosos de la madera, como las grasas, ácidos resínicos y esteroides. Los - iones de metales pesados, tales como los iones férricos y cúprico pueden formar complejos coloridos con los elementos fenólicos de la pulpa y así intensificar su color. En otras maderas los tani-- nos poseen un efecto similar.

Para alcanzar los objetivos mencionados anteriormente, - existen dos procedimientos para disminuir el color de las pulpas. Primero, se pueden usar agentes selectivos de blanqueo que destru- yan al menos, una parte de los grupos comofóricos sin ser material- mente consumidos por el cuerpo de la lignina. Este método se usa - para pulpas de alto rendimiento. El otro camino, es una purifica- ción seguida del blanqueo propiamente dicho, tal y como se realiza

con las pulpas químicas.

C A P I T U L O I I

COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA Y PRINCIPIOS GENERALES DE OBTENCION DE PULPAS CELULOSICAS.

2.1 COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA.

La composición de la madera es un factor determinante en la producción de pulpas celulósicas, ya que de ella se derivan los criterios que se utilizan tanto para el proceso de pulpeo como para el proceso de blanqueo. A continuación se presenta un análisis breve de las características de la madera desde el punto de vista de su constitución.

Los componentes principales que constituyen la madera -- se han clasificado en tres grupos generales: (a) fracción de carbohidratos (holocelulosa) (b) ligninas y (c) otros compuestos (extractos y cenizas). Cada tipo de componentes juega un papel diferente durante los procesos mencionados por lo cual es conveniente puntualizar algunas características de los mismos.

2.1.1 FRACCION DE CARBOHIDRATOS.

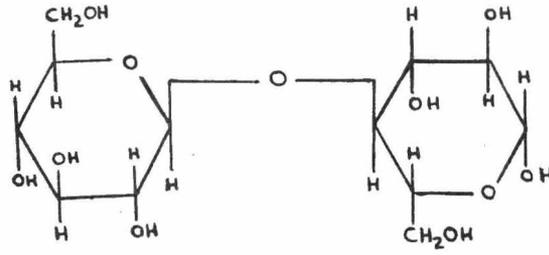
De los compuestos naturales del carbono, la celulosa parece ser el más abundante. En nuestro planeta se forma anualmente en enormes cantidades, como resultado de la fotosíntesis, y es el principal componente de la pared celular de todas las maderas, pajas, pastos, fibras liberianas y pelos de semillas.

La celulosa es un carbohidrato como los azúcares. Sin embargo, es un polisacárido, al analizar la celulosa en general, se observa que contiene aproximadamente un 44.44% de carbono, 6.22% de hidrógeno y 49.34% de oxígeno; para la celulosa de algodón, correspondiendo dichos porcentos a la forma empírica $(C_6H_{10}O_5)$. La evidencia experimental demuestra que el peso molecular de la celulosa es mucho mayor que el de 162 requerido por la fórmula anterior, la que generalmente se modifica para leerse $(C_6H_{10}O_5)_n$. Muchas determinaciones individuales de peso molecular y mucho otros datos experimentales indican que el valor de "n" es muy grande, estando a menudo comprendido entre 1000 y 5000. Al número de veces que se repite la unidad $(C_6H_{10}O_5)$ se le llama a menudo grado de polimerización (G.P.). Frecuentemente, el peso molecular está comprendido entre 163,000 y 810,000.

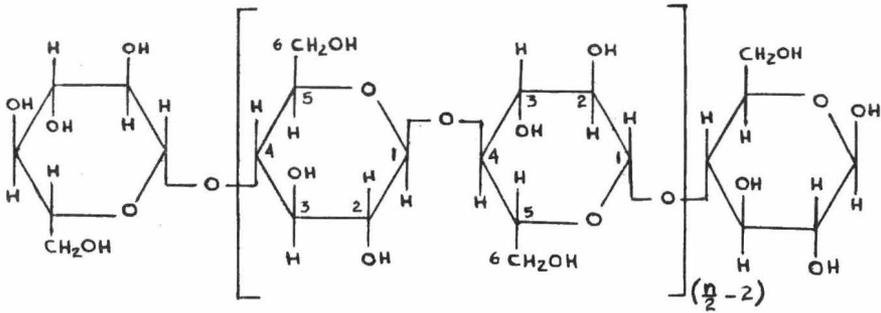
La estructura de la celulosa se ha determinado en parte gracias al conocimiento de la estructura de la celobiosa, figura 2-a.

Cada unidad estructural de celulosa contiene tres grupos hidroxilo alcohólicos en los átomos de carbono que se indican como 2, 3, y 6 en la figura 2-b. Los dos primeros son secundarios y el otro es un grupo hidroxilo alcohólico primario.

Afortunadamente para el fabricante de pulpa la celulosa



2-a CELOBIOSA.



2-b CELULOSA.

FIG: 2 ESTRUCTURAS DE LA CELULOSA Y CELOBIOSA.

es relativamente resistente a la oxidación (particularmente con agentes de blanqueo); y las operaciones de blanqueo, cuidadosamente reguladas pueden servir para eliminar cantidades pequeñas de impurezas sin un daño apreciable a la resistencia de la pulpa. No obstante, los muchos grupos hidroxilo de la celulosa hacen suponer que ciertos oxidantes, cuando se usan en exceso, pueden tener efectos de marcado deterioro sobre ésta.

Los demás constituyentes de la fracción de carbohidratos de la madera son las hemicelulosas que son polisacáridos que contienen unidades de azúcares diferentes de la glucosa, por lo general están constituidos por unidades de Xilosa y Mannosa.

Las hemicelulosas contribuyen a la resistencia y a la tensión, explosión y doblez de la hoja de pulpa. Aunque son indeseables porque propician la reversión del color del papel.

2.1.2 LIGNINA.

Eliminando de la madera la celulosa, hemicelulosas, azúcares, almidones, proteínas, aminoácidos, sales inorgánicas, grasas, ceras, resinas, taninos, terpenos, flavonoides, materiales colorantes u otros extractos, el 20 o 30% remanente se conoce con el nombre de lignina. A parte de los taninos, que están presentes en pequeños porcentajes, la lignina es el único polímero diferente de los carbohidratos en la madera y se concentra principalmente en la zona de la lámina media funcionando como relleno o sustancia adhesiva que imparte rigidez al tejido leñoso. Es de comprenderse la importancia que tiene el conocer la estructura y propie-

dades químicas de la lignina de madera, sobre todo para los procesos de pulpeo y blanqueo.

A pesar de dicha importancia mas de 100 años de investigación química, no han logrado revelar la estructura exacta de la lignina. Esta falta de éxito se puede atribuir a tres factores.

1) La lignina en la madera es un polímero que no puede convertirse en sus partes de monómeros con buenos rendimientos y sin bastante alteración de las unidades estructurales.

2) Las unidades estructurales que comprende el polímero de lignina no son todas de idéntica estructura, ni están ligadas unas a otras de la misma manera.

3) Es difícil aislar la lignina de una manera completa, sin alterar la estructura de los componentes con que está asociada en la madera.

La lignina es más compleja que la celulosa, por lo que respecta, a que las unidades estructurales de esta última son todas de glucosa y están ligadas de la misma manera, pudiendo obtenerse en rendimiento casi cuantitativo por hidrólisis. La lignina es también más compleja que ciertas proteínas, porque aunque las unidades estructurales de aminoácidos que constituyen una proteína no son todas idénticas, estas unidades están ligadas de la misma manera. La complejidad de la lignina rivaliza con la de cualquier polímero conocido que exista en la naturaleza.

En la madera, las ligninas existen probablemente como moléculas de polímeros de cadenas ramificadas que pueden constituir una red casi infinita la cual a su vez puede estar entreteji-

da y/o combinada químicamente con la holocelulosa y otros componentes de la madera, diferentes de la lignina.

A la lignina en este estado o en cualquier otro en que se encuentre en la naturaleza, se le conoce como protolignina, es decir, lignina primera o primaria. Actualmente, no se conoce método alguno por medio del cual se puedan aislar sin cambio y en rendimiento cuantitativo las protoligninas de la madera.

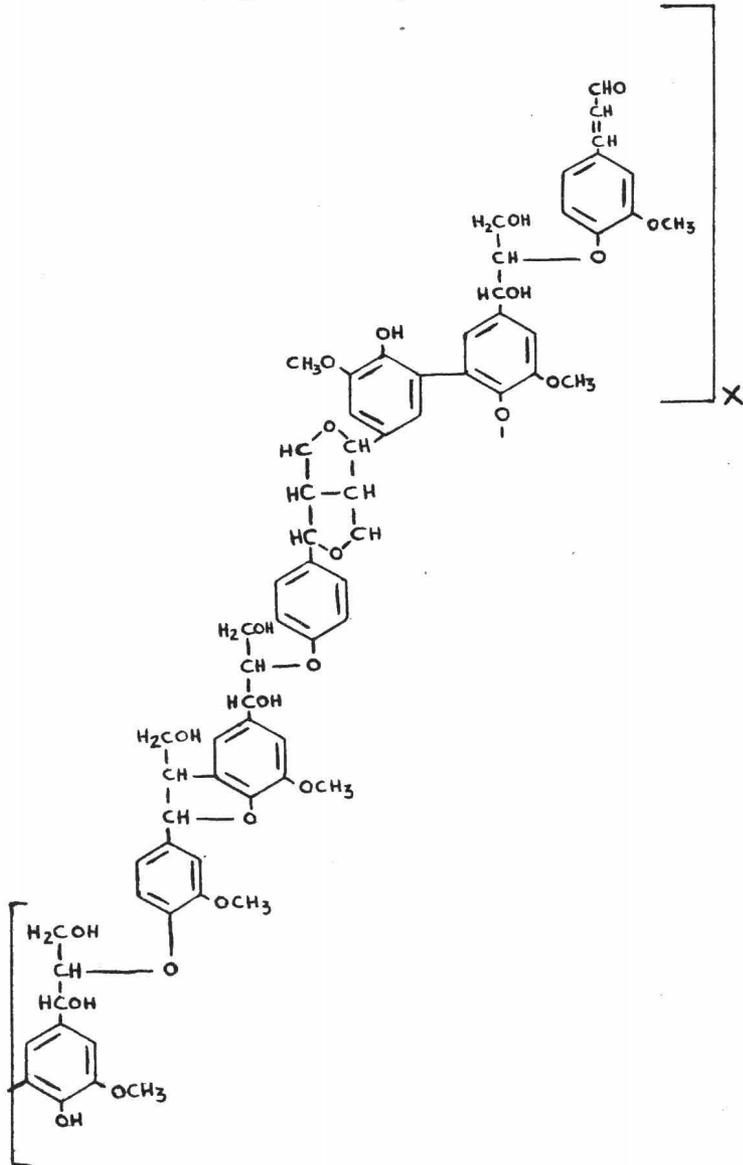
En términos generales la lignina puede ser separada de los componentes con que se encuentra asociada en la madera, ya sea disolviendo preferentemente la lignina o disolviendo los componentes diferentes de ella.

Para lograr la separación de la lignina parece ser necesario que se hidrolicen algunas uniones químicas en la supuesta red molecular tridimensional de protolignina, y que, quizá sufran otras reacciones diferentes con objeto de rendir entidades de bajo peso molecular de polímeros de lignina, o derivados que sean de tamaño suficientemente pequeño y de configuración molecular apropiada, para ser solubles en un solvente adecuado.

El peso molecular promedio de este compuesto es aproximadamente de 11 000 y para el monómero de alrededor de 184 y su grado de polimerización es casi 60 .

En la figura 3 se muestra una representación esquemática y especulativa de la estructura de un segmento de protolignina de maderas de coníferas. En la actualidad por lo general, se acepta que la protolignina está constituida aproximadamente de esta manera aunque todavía no hay pruebas de una estructura com-

FIG: 3 ESTRUCTURA DE LA PROTOLIGNINA.
(Según Adler y colaboradores)



pleta para cualquier molécula del polímero de lignina.

La figura 3 muestra que la molécula del polímero de lignina está formada por varias unidades estructurales. Estas unidades son de configuración similar y puede considerarse que tienen un esqueleto común que es del tipo fenilpropano, el polímero de lignina en maderas de coníferas parece incluir una proporción menor de unidades p-hidroxifenilpropano.

Con las ligninas pueden tener lugar muchos tipos de reacciones de oxidación y, dependiendo de los agentes oxidantes usados y de las condiciones de reacción, pueden presentarse, tanto cambios en los grupos funcionales como en la tamaño molelucar.

La lignina es resistente a la hidrólisis, ya que las unidades estructurales están ligadas probablemente por medio de uniones éter en su mayor parte, estas uniones son en general resistentes a la dicha reacción.

Durante la sulfonación de la madera se considera que el polímero lignina sufre tres reacciones principales: formación de grupos de sulfonato de alquilo, hidrólisis y condensación. Se cree que para la disolución de la lignina presente en la madera se requiere, cuando menos, un grupo sulfonato por cada cuatro unidades estructurales. Asimismo, el máximo número de grupos sulfonato que se pueden introducir en la lignina es como máximo de uno por cada unidad estructural. En la práctica, los sulfonatos de lignina, contienen aproximadamente un grupo sulfonato por cada 2 o 3 unidades estructurales.

La halogenación de la lignina con cloro se ha investiga-

do extensivamente, ya que es la base para el blanqueo de la pulpa. El curso de la reacción depende de manera crítica, del solvente, - pH y temperatura, de acuerdo con las condiciones el cloro puede entrar en tres reacciones principales:

- 1) Sustitución de hidrógenos insertados a los átomos de carbono alifáticos o aromáticos.
- 2) Adición a dobles ligaduras carbono-carbono.
- 3) Oxidación de carbonos. Estas reacciones son críticas e importantes para el proceso de blanqueo.

La nitración de la lignina con ácido nítrico implica hidrólisis y oxidación además de reacciones de sustitución. El interés de la nitración de la lignina puede ser renovado por los recientes desarrollos en los métodos de obtención de pulpas al ácido nítrico en frío; con el NH_3 y con la hidrazina la lignina incorpora N_2 , aunque no se conoce como se lleva a cabo esta reacción.

2.1.3 OTROS COMPUESTOS.

Existen otros componentes de la madera, los llamados -- componentes extraños o extractos. En realidad se ha encontrado -- cientos de estos constituyentes extraños en maderas de diversas -- especies, ellos incluyen: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, -- terpenos y sus derivados, alcoholes, aldehídos, fenoles, quinonas -- y muchos otros, específicamente ciertas maderas contienen aceites -- esenciales, ácidos resínicos y esteroides, otras tienen colorantes -- y taninos, etc.

Una de las formas en que afecta a la madera la presencia de estos extractos es en su resistencia a los ataques de los microorganismos e insectos, su color, olor y sabor, o inflamabilidad poco usual; pueden originar estos extractos propiedades indeseables en las pulpas celulósicas, aunque pueden proporcionar valiosos subproductos a esta industria.

En el proceso Kraft de obtención de pulpas, las maderas tratadas producen licor negro alcalino, que al concentrarse rinde una mezcla de jabones que flotan en la superficie del mismo. Este producto se llama jabón de sulfato o natas. Estos jabones se forman por la saponificación de los extractos de la madera. Cuando se disuelve en agua caliente, el jabón se libera del licor negro y se precipita por la adición de sal, luego se trata con un ácido mineral como el $H_2SO_4(aq)$ resultando una mezcla llamada aceite de Bogol (tall-oil) .

Este aceite de Bogol requiere purificación, por estar contaminado con otros subproductos de la cocción Kraft. Encuentra este producto aplicación en: aceites para cortar metales, emulsificantes, jabones, linóleos, pinturas, barnices, plastificantes, pulidores, tintas de impresión, aceites sulfonados, agentes químicos a prueba de agua y encolantes de brea para la fabricación de papel. Los rendimientos varían bastante promediando 27-50 kg. por tonelada de pulpa.

Otro subproducto importante es el aguarrás al sulfato, este recupera de los gases de alivio del digestor, condensándose posteriormente. Sus rendimientos varían de 5.0-8 kg. por tonelada de pulpa, pero requiere purificación antes de que se pueda usar --

como solvente en competencia con el aguarrás de resina.

Se debe hacer notar que los extractos no se distribuyen uniformemente ni en todo el tronco del árbol, ni en una astilla -- individual, estas diferencias en la distribución algunas veces -- conducen a dificultades tecnológicas, pues en el pulpeo originan -- a veces soluciones coloidales; las resinas se precipitan sobre las fibras, y más tarde tapan los depuradores, las telas de las máquinas y las cajas de succión.

Es evidente que cuando se va a usar un nuevo tipo de pulpa, el estudio de sus componentes debe ser tomado en cuenta de manera importante por el fabricante, para conocer exactamente, o lo mas que se pueda, el total de extractos presentes en dicha pulpa. No olvidando que inclusive es posible obtener subproductos comerciales útiles.

2.2 PRINCIPIOS GENERALES DE OBTENCION DE PULPAS CELULOSICAS.

La madera y otras plantas fibrosas se convierten en pulpas para la fabricación de papel por medio de varios procesos. Dependiendo del equipo y acción utilizados, se puede decir que los materiales vegetales se muelen, cuecen, digieren, desfibran, deslignifican o se refinan para convertirse en pulpas celulósicas.

Actualmente la industria de la pulpa y del papel utiliza un rango mas amplio de especies de madera y materiales vegetales -- que en años anteriores. Las pulpas se clasifican en: químicas, -- semi-químicas y mecánicas, dependiendo del tratamiento al que se --

somete la materia prima.

Como se mencionó anteriormente, las fibras se mantienen unidas en la madera, por medio de fuerzas adhesivas propias de los polímeros intercelulares (lignina y carbohidratos). Para separar las fibras, se utiliza energía química, mecánica o una combinación de ambas. Cuando se suministra energía química se obtienen fibras completamente separadas, en tanto que cuando se suministra energía mecánica y química se producen fibras enteras, haces de fibras, -- fibras maltratadas y fragmentos de las mismas.

Los procesos químicos son fundamentalmente de dos tipos; procesos ácidos y procesos alcalinos y son los que producen pulpas que generalmente se someten a blanqueo industrial; los procesos -- semi-químicos y mecánicos producen pulpas que no se someten a procesos de blanqueo importantes.

2.2.1 PROCESOS ACIDOS.

Los procesos ácidos son generalmente variaciones del --- proceso al sulfito ácido de calcio, utilizando además de la base -- de calcio, otras bases como son sodio, amoníaco, magnesio, etc. Este proceso de obtención de pulpa generalmente se lleva a cabo -- a escala industrial como se indica en la figura 4.

La madera se alimenta a un astillador continuo en el que se obtienen astillas de tamaño adecuado. Las astillas se transportan al digestor y se alimentan a este empleando un empacador de -- astillas para lograr una distribución uniforme. Una vez completado el paso anterior se alimenta licor de cocción (bisulfito de calcio y ácido sulfuroso), la práctica varía pero en general se mantiene

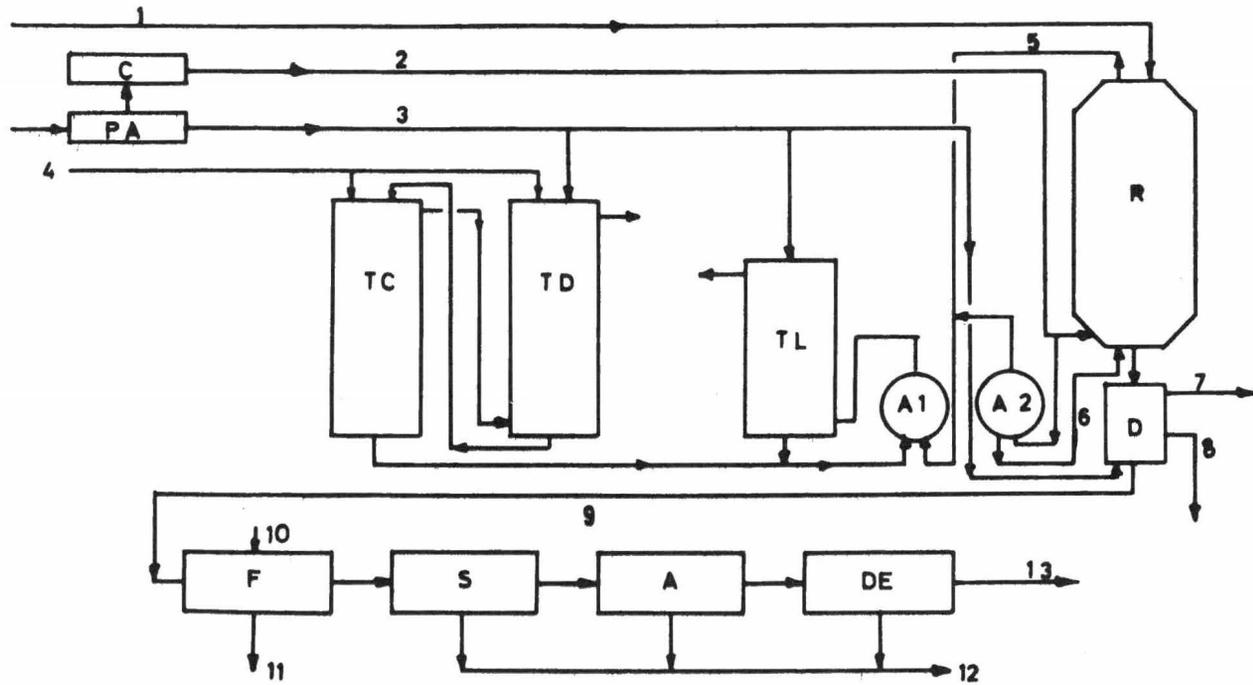


FIG.4 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OBTENCION DE PULPAS AL SULFITO CON BASE DE CALCIO.

CORRIENTES Y EQUIPOS DE LA FIG. 4. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OBTENCION DE PULPAS AL SULFITO CON BASE DE CALCIO.

CORRIENTES:

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1 Astillas de madera. | 11 Agua de lavado. |
| 2 Vapor. | 12 Rechazos. |
| 3 Agua. | 13 Pulpa a la planta de blan--
queo o a la fábrica de pa--
pel. |
| 4 Piedra caliza. | |
| 5 Gases de alivio del digestor. | |
| 6 Licor de cocción. | |
| 7 Gases de la descarga. | |
| 8 Licores gastados. | |
| 9 Pulpa cocida. | |
| 10 Agua fresca. | |

EQUIPOS:

- | | | | |
|-----|----------------------------------|----|--------------|
| PA | Equipo de purificación de agua. | A | Areneros. |
| C | Caldera | DE | Depuradores. |
| R | Digestor. | | |
| D | Tanque de descarga del digestor. | | |
| A-1 | Tanque de ácido de alta presión. | | |
| A-2 | Tanque de ácido de baja presión. | | |
| TL | Torre lavadora. | | |
| TD | Torre de ácido débil. | | |
| TC | Torre de ácido fuerte. | | |
| F | Filtros lavadores. | | |
| S | Separadores de nudos. | | |

una relación de 5 kg. de licor por kg. de madera seca a la estufa.

Existen dos sistemas para llevar a cabo la digestión, - en uno de ellos se alimenta a una temperatura de alrededor de 80°C y presión que fluctúa entre 4 y 5 kg. cm⁻² manométrica, este sistema se conoce como: ácido en caliente. Cuando el licor se alimenta a presión atmosférica y con temperatura alrededor de 30°C, el sistema se conoce como sistema ácido en frío.

Una vez cargado el digester con las astillas y el licor de cocción, se adiciona lentamente vapor hasta alcanzar la temperatura de cocción que fluctúa entre 110°C y 120°C. El tiempo de retención en el digester es de aproximadamente 5 horas. Una vez completada la digestión se descarga el digester, los licores gastados se envían a una planta de recuperación de reactivos o se tratan adecuadamente para drenarlos; los vapores producidos se envían al lavado en torres recuperadoras de bióxido de azufre.

La pulpa se vierte a un tanque de descarga en donde es lavada para eliminar el licor residual, posteriormente se suspende en agua y se pasa por separadores de nudos depuradores, planos y areneros o limpiadores centrífugos con el fin de separar nudos, haces de fibras y otros materiales; la pulpa finalmente se envía a la planta de blanqueo. Las tendencias modernas son de sustituir la base de sulfito ácido de calcio por sulfito con base de NH₃, base sodio y base magnesio. Enfocadas a mejorar la calidad de la pulpa los tiempos de retención, economía de agua y facilitar la recuperación de reactivos.

Los sistemas al sulfito, difícilmente atacan las grasas y las resinas, es por esto que no se recomienda usar maderas sua-

ves en estos sistemas. Se conoce también que los pinos contienen ciertas estructuras químicas que inhiben la sulfonación en el proceso al sulfito.

Las características de las pulpas obtenidas bajo este proceso desde el punto de vista del blanqueo son: bajo contenido de resinas, grasas y lignina residual, lo que permite mayor facilidad de blanqueo de la pulpa. Estas pulpas tienen un grado de dispersión de fibras que permite condiciones menos drásticas en el blanqueo.

2.2.2 PROCESOS ALCALINOS.

Los dos procesos generales que se utilizaban para la obtención de pulpas alcalinas eran el proceso a la soda y el proceso al sulfato; en la actualidad, el proceso al sulfato es el que se emplea más ampliamente y en realidad solo existen pocas diferencias significativas entre éste y el proceso a la soda; la principal es que las pérdidas de álcali se reponen con sulfato de sodio en el proceso al sulfato y con carbonato de sodio en el proceso a la soda. Las pulpas obtenidas por el proceso al sulfato también se conocen como pulpas Kraft.

El proceso al sulfato puede resumirse en las siguientes etapas, figura 5, los troncos de madera descortezados se convierten en astillas. La madera astillada pasa a un cernidor en donde se seleccionan las astillas adecuadas. Las mismas se conducen a los silos de almacenamiento y de allí a los digestores, los cuales se cargan por la parte superior. Simultáneo a este paso se alimentan

CORRIENTES Y EQUIPOS DE LA FIG. 5. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OBTENCION DE PULPAS AL SULFATO.

CORRIENTES:

- | | |
|---|--|
| 1 Trozos de madera bruta. | 10 Agua fresca. |
| 2 Finos de astillas. | 11 Licor negro para dilución. |
| 3 Astillas de madera. | 12 Vapores de alivio del diges-
tor. |
| 4 Pulpa cocida. | 13 Licor blanco. |
| 5 Pulpa sin lavar. | 14 Subproductos condensados del
digestor. |
| 6 Pulpa lavada. | 15 Licor negro a la planta de -
recuperación. |
| 7 Pulpa lavada y depurada. | 16 Rechazo de los depuradores. |
| 8 Pulpa a la planta de blanqueo
o a la fábrica de papel. | 17 Agua blanca, a reuso ó al -
drenaje. |
| 9 Agua fresca | |

EQUIPOS:

- | | |
|---|---|
| D Tambor descortezador. | DE Depuradores. |
| A-1 Astillador. | E Espesador. |
| A-2 Reastillador. | TP Tanque de suspensión -
de pulpa depurada. |
| T Tamiz de astillas. | AL Almacenamiento de li-
cor negro. |
| B-1, B-2 Almacenes de astillas. | TA Tanque de condensados
de los vapores del di-
gestor. |
| DI Digestor. | |
| TD Tanque de descarga del digestor. | |
| S-1, S-2 Separadores de nudos. | |
| F-1, F-2, F-3 Filtros lavadores. | |
| TS Tanque de suspensión de pulpa
lavada. | |

al digestor los licores de cocción consistente en licor fresco --- o blanco que consta de una mezcla de hidróxido y sulfuro de sodio, y el licor negro o gastado proveniente de los lavadores. Las condi ciones bajo las cuales se lleva a cabo la digestión como son la -- presión, temperatura, tiempo de retención, concentración de álcali activo, etc., están fijadas por las características que se desean en la pulpa que se prepara y pueden modificarse según fines específicos.

Al cocerse la madera, destilan el aguarrás y otros componentes volátiles los cuales se condensan para venderse como sub--- productos. Una vez terminada la digestión, el digestor se descarga totalmente a un tanque, la presión del digestor es el propulsor de la descarga.

En este recipiente, la pulpa se lleva a una consistencia que permita manejarla por medio de bombas, por adición de licor ne gro. Posteriormente la pulpa se lleva a un sistema de lavado para separarla del licor; este lavado se realiza en filtros rotatorios a contra-corriente. La pulpa lavada se envía a un sistema de depu radores en el cual se eliminan nudos, materiales, y toda clase -- de impurezas residuales que posteriormente mancharían el papel.

Finalmente, la pulpa se lleva a un espesador rotatorio - para lavado final y ser enviada posteriormente a la planta de blan queo o a la fábrica de papel.

Las maderas usadas para este proceso, contienen mayor -- cantidad de resinas que las que se manejan en el proceso al sulfi- to, las pulpas Kraft tienen mayor resistencia físico-mecánica com--

paradas con las producidas en los procesos ácidos. Las pulpas al sulfato requieren una mayor demanda de reactivos de blanqueo para alcanzar niveles de blancura comparables a los de las pulpas -- al sulfito, además de que las condiciones de blanqueo suelen ser mas drásticas y se reflejan, como se verá posteriormente, en la -- utilización de procesos de blanqueo de mayor número de etapas que las necesarias para las pulpas al sulfito.

Con respecto a las pulpas a la soda, las pulpas al sulfato son superiores en cuanto a que rinden pulpas mas resistentes a la tensión, razgado, explosión etc., además de que las pulpas al sulfato son mas blanqueables que las pulpas a la soda.

2.2.3 OTROS PROCESOS.

Las pulpas celulósicas se obtienen también por procesos mecánicos y por procesos en los cuales se combinan etapas químicas y mecánicas. La característica principal de estos procesos es el -- de producir pulpas de alto rendimiento, es decir con alto contenido de lignina y materiales no celulósicos.

En el proceso mecánico, la madera se somete a la acción abrasiva de una piedra de molino giratorio, la cual la tritura --- obteniéndose de esta manera la pulpa mecánica; la pulpa se descarga del molino y se separa mediante un separador de nudos, los materiales que no fueron triturados adecuadamente se mandan a un refinador en el cual obtienen el grado de trituración deseado y se -- recirculan a la corriente principal. La pulpa se almacena para uso posterior.

Los procesos semiquímicos utilizan un paso químico preliminar a la molienda mecánica con el fin de facilitar la trituración mecánica de la madera. Los pasos químicos utilizados en los procesos semiquímicos son muy variados de los cuales se pueden ---mencionar procesos a la sosa y Kraft, al sulfito ácido y al bisulfito, al sulfito neutro, a la sosa en frío, etc.

Las pulpas obtenidas mediante los procesos anteriores no son comercialmente blanqueables y se tratan ocasionalmente para --mejorar la apariencia, mas que para llevarlas a niveles de blancura comparables con el de las pulpas químicas.

C A P I T U L O I I I

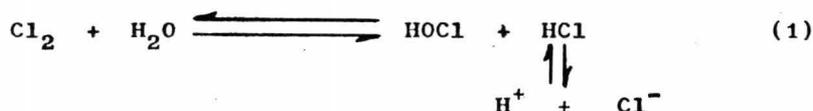
QUIMICA DE LOS PROCESOS DE BLANQUEO.

3.1 AGENTES BLANQUEADORES UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA Y SU ACCION SOBRE LA PULPA.

En los procesos de blanqueo a nivel industrial, se utilizan diversos reactivos principalmente de tipo oxidante como son: el cloro, hipocloritos, dióxido de cloro, peróxidos, oxígeno, etc. aunque también los hay de tipo reductor como los hidrosulfitos.

3.1.1 EL CLORO.

Cuando el cloro se disuelve en agua, se lleva a cabo una hidrólisis reversible en la cual se forman ácido clorhídrico y ácido hipocloroso de acuerdo con la reacción:



el ácido clorhídrico se encuentra completamente disociado en soluciones acuosas diluidas, mientras que el ácido hipocloroso se disocia ligeramente de acuerdo con el equilibrio:



las concentraciones de las especies formadas están determinadas por las constantes de equilibrio para ambas reacciones, las cuales a 25°C tienen los siguientes valores:

$$K_1 = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}_2]} = 3.94 \times 10^{-4} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[\text{OCl}^-][\text{H}^+]}{[\text{HOCl}]} = 5.6 \times 10^{-8} \quad (4)$$

La composición del sistema puede ser alterada, de manera predecible por varios procedimientos. La dilución acuosa del sistema causa un desplazamiento hacia la derecha en la reacción (1) enriqueciéndose la mezcla en ácido hipocloroso y clorhídrico. El efecto de la dilución en la hidrólisis se muestra en la figura 6. Como a 25°C, el cloro es soluble en agua en proporción de 1 mol por

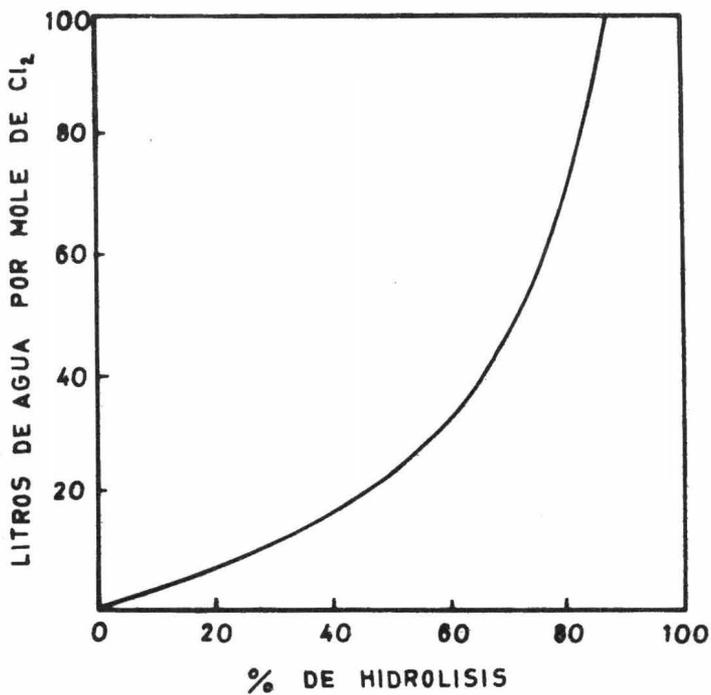


FIG. 6 DISOCIACION DEL CLORO EN SOLUCION
ACUOSA

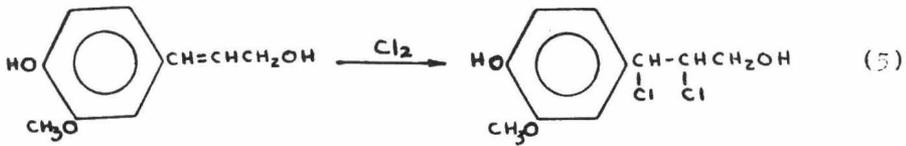
cada 10 litros, se apreciar de la figura que en una solución saturada la hidrólisis es de alrededor de 30%. Calentando el sistema la reacción también se desplaza hacia la derecha.

El método mas importante para controlar la composición del sistema cloro-agua es ajustando el pH. La ecuación (3) muestra que como resultado del aumento o disminución de la concentración del ión hidrógeno, el equilibrio se ajusta de tal manera que se incrementa o disminuye la concentración del cloro elemental respectivamente. Si la concentración de hidrogenión se disminuye progresivamente, la solución se torna alcalina. A pH 10 el ácido hipocloroso está casi 100 % dissociado en ión hipoclorito. Usando las ecuaciones (3) y (4) se puede determinar la composición del sistema en todo el rango del pH.

Se ha observado que seleccionando un pH apropiado se puede tener una solución en la cual predomine una de las especies, -- Cl_2 , HOCl o OCl^- , como reactivo; en soluciones ácidas, las especies activas son el cloro molecular y el ácido hipocloroso. Durante la cloración de la pulpa, el cloro elemental actúa principalmente bajo reacciones de sustitución mientras que el ácido hipocloroso actúa primordialmente bajo reacciones de oxidación. De esta manera, dado un sustrato, la capacidad de oxidación o sustitución de las soluciones acuosas de cloro, depende de las cantidades relativas de cloro molecular y ácido hipocloroso presentes, las cuales dependen del pH del sistema.

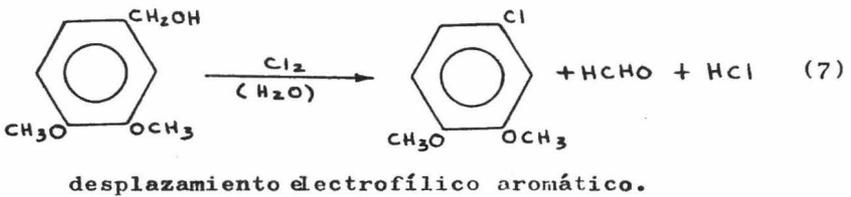
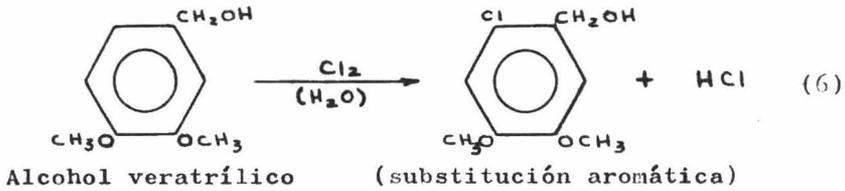
Las reacciones del cloro con compuestos orgánicos pueden ser en general de adición, sustitución u oxidación. Las reacciones comunes se muestran a continuación con unidades monoméricas

Reacción de adición:

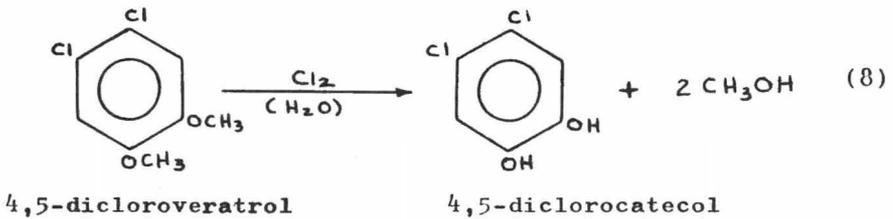


Alcohol coniferílico.

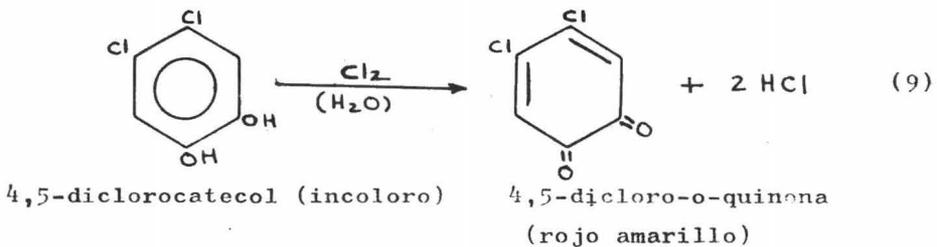
Reacciones de Substitución:



Reacción de demetilación:



Reacción de oxidación:



que se han encontrado en la lignina; al aplicar cloro sobre la pulpa, se llevan a cabo reacciones similares a las mencionadas, las cuales rinden lignina parcialmente soluble en agua y álcali desarrollando simultáneamente color sobre la pulpa. Para entender estas observaciones se ha tratado de explicar lo que ocurre a nivel molecular, el problema es complicado ya que la estructura de la lignina no ha sido establecida totalmente. Sin embargo, la presencia de un buen número de grupos funcionales y entidades estructurales bien identificadas como constituyentes de la lignina hacen razonablemente válidos los mecanismos propuestos durante la cloración de la pulpa.

La lignina es una sustancia polimérica amorfa, cuyas unidades básicas son derivados del guaiacil-propano y del sirin-gil-propano. La primera variedad comprende lignina de maderas suaves. Los mecanismos propuestos tienen las siguientes características en común:

- 1) Una sustitución rápida del cloro sobre las partes aromáticas de las unidades de guaiacil-propano.
- 2) La degradación de la cadena de lignina en partes solubles en agua y álcali.
- 3) La conversión de éteres fenólicos a grupos o-quinónicos.

La siguiente representación de las unidades del polímero de lignina nos servirá como guía para la discusión posterior: en donde ~~representamos~~ unidades de guaiacil-propano (31).

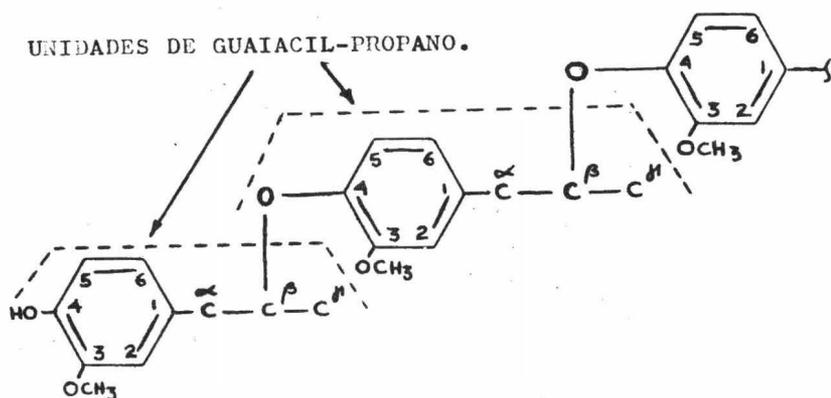


Fig. 7 Unidades de guaiacil-propano en la estructura de la lignina de maderas suaves.

Las posiciones que toman los átomos de cloro al reaccionar con el núcleo aromático están dictadas por la naturaleza y posición de los grupos unidos al anillo, principalmente por el grupo fenólico y los éteres. Se ha demostrado la sustitución en la posición 6. La sustitución en la posición 5, aunque carece de --- pruebas directas, parece ser posible debido a consideraciones y -- estudios hechos con compuestos del tipo de los modelos de la lig-- nina (4,31). La sustitución simultánea en las posiciones 5 y 6 ha sido sugerida pero no confirmada experimentalmente. Debe tenerse - en mente que una reacción de sustitución aromática de este tipo - tiene efectos adversos sobre las propiedades de solubilidad en --- agua.

Se ha demostrado que los grupos hidroxilo y alcohilo uni-- dos a una cadena lateral en la posición alfa son reemplazados por el cloro con suma facilidad. Reacciones de este tipo son general-- mente referidas como desplazamientos electrofílicos aromáticos --- para distinguirlas de la sustitución común en la cual el hidróge--

no es desplazado de un anillo aromático por cualquier otro grupo - como el cloro. Debe apuntarse que el desplazamiento de una cadena lateral por el cloro es formalmente una substitución ya que una mol de HCl es liberado por cada mol de cloro consumido. Debe enfatizarse que aunque las reacciones (6) y (7) son formalmente dos reacciones de substitución, solamente la segunda produce efectiva solubilización de la lignina.

Una observación experimental bien conocida es que la cloración de la pulpa en medio acuoso resulta con una pérdida de grupos metoxilo (demetilación) de las fracciones de lignina. La demetilación ha sido estudiada por varios investigadores como proceso oxidante dando lugar directamente a o-benzoquinonas substituidas. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que la demetilación es una hidrólisis catalizada por el cloro, resultando la liberación de metanol y el grupo fenólico libre (31). La importancia de la liberación de los grupos fenólicos descansa en su habilidad de aumentar la solubilidad en agua y en álcali de las unidades a las cuales se encuentran unidos.

El fragmento de lignina mostrado en la figura 7 indica que, en adición al grupo metoxilo del carbono 3, las unidades de guaiacil-propano están conectadas por medio de uniones tipo éter sobre la posición 4 del núcleo aromático y el carbono beta de la cadena lateral de un núcleo adyacente. Si bien no ha sido demostrado, es muy probable que tales uniones se rompan de la misma manera que el grupo metoxilo. Si es este el caso la cadena polimérica es realmente rota y su solubilidad en agua se ve incrementada grandemente.

Los clorocatecoles resultantes de la dealquilación de los éteres fenólicos son oxidados fácilmente a las correspondientes -- quinonas, según se muestra en la reacción (9). Los colores rojo y anaranjado de las cloroquinonas sugieren que son los cromóforos de este tipo los responsables del color desarrollado durante la cloración de la pulpa. El curso de las cloroquinonas no ha sido establecido, pero careciendo de estabilidad en medio acuoso, es altamente probable que se sometan a transformaciones adicionales para lograr un compuesto estable. En soluciones alcalinas las cloro-o-quinonas se someten a transformaciones que dan lugar a su solubilización como se muestra a continuación:

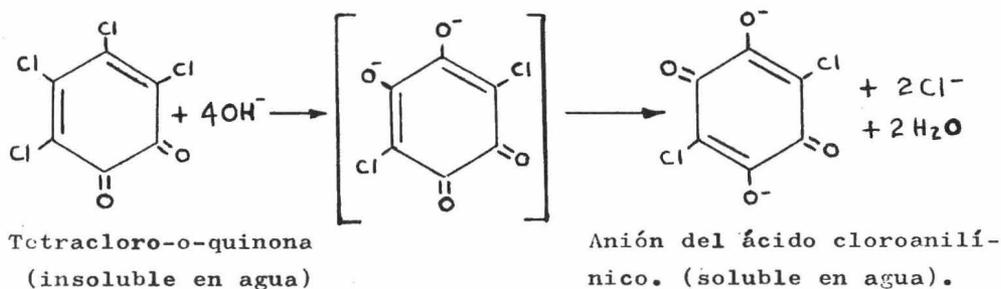


FIG: 8 OXIDACION DE CLORO-O-QUINONAS EN MEDIO ALCALINO.

Debe hacerse notar que los mismos átomos de cloro que -- tienen un efecto adverso para la solubilidad en agua en el paso de cloración, actúan de manera opuesta en el paso de extracción alcalina ya que se transforman en medios para introducir grupos hidrofílicos en la estructura.

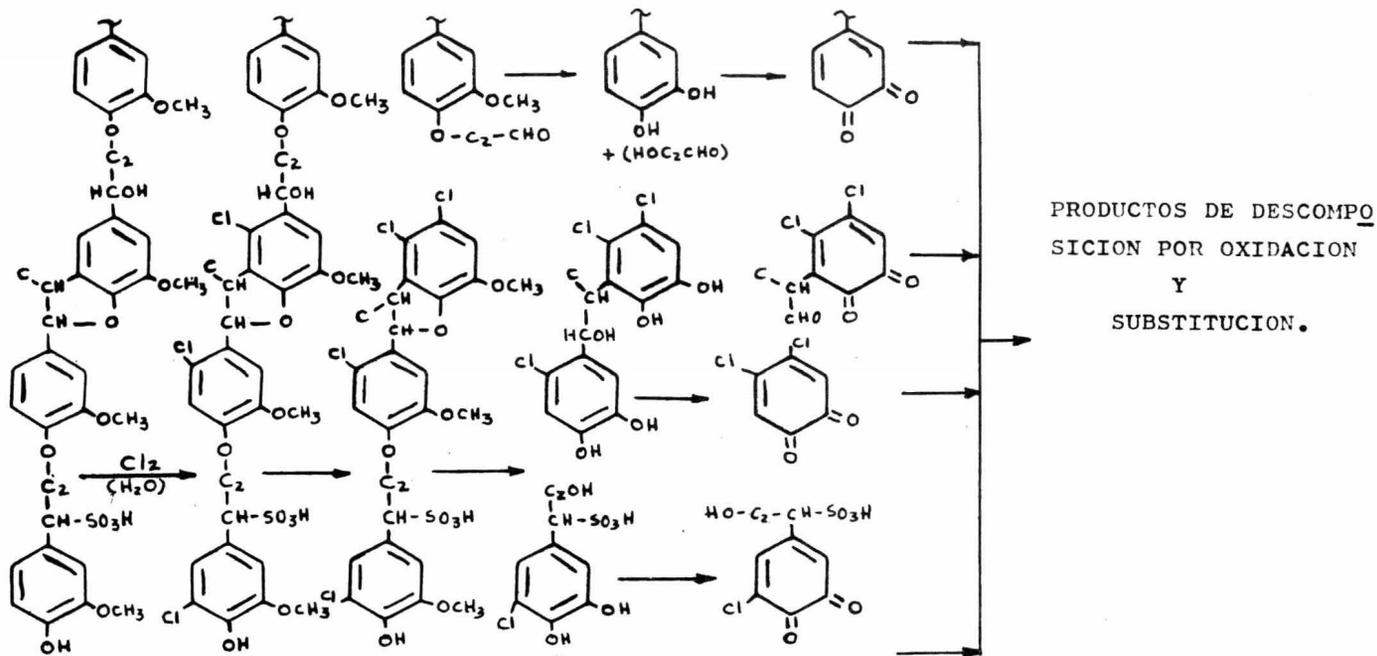


FIG: 9. MECANISMO PROPUESTO PARA LA CLORACION DE LIGNINA DE PULPAS AL SULFITO.

El mecanismo de cloración propuesto por Hibbert (31), figura 9, con fragmentos de lignina arbitrarios, ilustra algunas de las transformaciones que sufren las ligninas de pulpas al sulfito durante la cloración. Varias de estas reacciones pueden llevarse a cabo simultáneamente a diferentes velocidades en vez de la forma consecutiva en que se muestra.

En adición a la sustitución nuclear indicada, algunos investigadores creen que la sustitución del cloro ocurre también en la parte alifática del polímero de la lignina. Tales reacciones son probablemente lentas, consecuentemente, solo son favorecidas en presencia de exceso de cloro y después de que la sustitución en el núcleo se ha agotado.

El desplazamiento electrofílico en la cadena alifática depende, además de otros factores, de la naturaleza de los sustituyentes en el carbono alfa con respecto al núcleo aromático. Como resultado de la digestión de la pulpa, los grupos funcionales son alterados a tal grado que la reactividad del carbono alfa hacia el rompimiento de la unión con el anillo, depende en gran parte de la naturaleza de la transformación. Por ej.: un grupo ácido sulfónico en la posición alfa, desactiva al átomo de carbono de dicha posición para separarse del anillo.

Teóricamente, los intermediarios mono y dicloro catecol son capaces de seguir reaccionando con el cloro hasta la saturación con este elemento. Sin embargo, el resultado de los análisis de las cloroligninas hacen creer que no se alcanzan los niveles de tri y tetracloro catecol en las condiciones de la cloración comercial de la pulpa.

En las condiciones en que se lleva a cabo la cloración de la pulpa, el cloro es capaz de reaccionar con la celulosa. En tales circunstancias el cloro no es específico y reacciona en varias posiciones de las unidades monoméricas resultando un aumento de grupos carbonilo y carboxilo, estas transformaciones son --- particularmente pronunciadas a pH 2 (15,31).

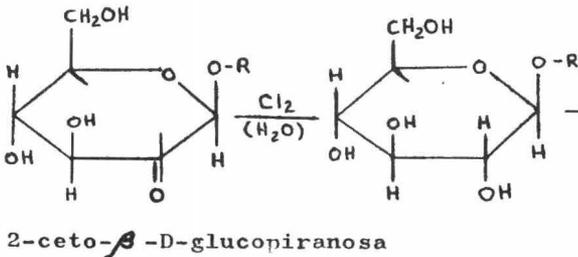
Para establecer las bases de interpretación de las reacciones observadas, se han hecho estudios relativamente simples -- con carbohidratos como metil α -glucopiranososa, metil β -glucopiranososa, metil β -D-galactosa, metil β -D-xilosa, metil β -D-celobiososa y glucosa. Las reacciones que sufren los carbohidratos se han dividido en dos casos generales:

1) Reacciones en la parte acetal de los carbohidratos. Las uniones acetal se rompen para dar lugar a la aldosa correspondiente o el ácido aldólico (o ambos). La aldosa es considerada como un intermediario en la formación del ácido aldólico. Estos resultados pueden ser tomados como un indicio de que ocurren dos procesos: oxidación e hidrólisis. Si bien una parte de la hidrólisis es indudablemente catalizada por los ácidos en el medio de reacción, es muy probable que la mayor parte de la hidrólisis este catalizada por el cloro, de manera similar a la observada en éteres alquilarfílicos. Estos procesos de oxidación e hidrólisis, dan como consecuencia una pérdida directa en la resistencia de las fibras.

2) Reacciones en posiciones no acetálicas. Los grupos hidroxilos de las posiciones 2, 3 y 6 del anillo de la piranososa son fácilmente oxidables a grupos carbonilo; de esta manera, cuando la metil- β -D-glucopiranososa reacciona con cloro a pH 2, se obtiene una mez

cla de metil - 2-,3- y 6-ceto β -D-glucopiranososa. Si bien la in---
troducción de los grupos carbonilo no rompen la cadena polimérica,
si la hacen mas susceptible a la degradación en álcali y a una pos-
terior oxidación, además de los efectos en la reversión del color
y la brillantez que introducen estos grupos en la pulpa.

Reacciones en posiciones no
acetálicas.



Reacciones en la parte
acetal

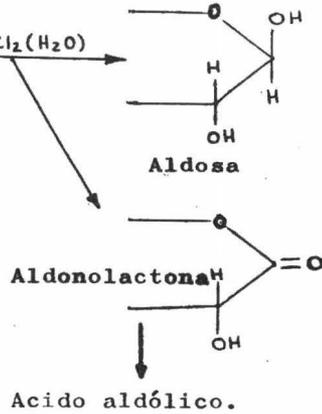


FIG: 10 REACCIONES DE LA GLUCOSA CON EL CLORO EN SOLUCION
ACUOSA.

La reacción del cloro con la pulpa se caracteriza por -- una rápida reacción inicial cuya velocidad disminuye abruptamente, este comportamiento se explica asumiendo que hay 2 reacciones principales ocurriendo a diferentes velocidades. La reacción rápida -- inicial se cree que involucra sustitución aromática, mientras que una reacción de oxidación se mantiene a baja velocidad, siendo rápida solamente muy al principio.

El consumo de cloro por adición es muy pequeño y generalmente se desprecia. Las reacciones de sustitución y oxidación desprenden una o 2 moles de HCl respectivamente por cada mol de -- cloro consumido; Este hecho se utiliza para seguir el grado de avance de cada reacción. Aunque los datos reportados en la literatura varían considerablemente (31) se ha encontrado que mas del -- 50% del cloro aplicado reacciona bajo sustitución y el remanente bajo oxidación. La divergencia entre los datos encontrados puede ser atribuidas a diferencias entre las pulpas, tanto como a las -- condiciones de cloración.

La validez de estos resultados es objetable debido a la carencia de conocimientos sobre las reacciones secundarias que ocurren en el sistema. Por ejemplo, los intermediarios como el 4, 5-diclorocatecol y 4, 5-dicloro-o-quinona se sabe que son inestables y producen ácido clorhídrico bajo ciertas condiciones.

Se han hecho intentos para determinar si es la sustitución o la oxidación el factor controlante en la disolución de la lignina durante la cloración. Las conclusiones a que se ha llegado es que ambas reacciones contribuyen a la solubilización de la -- lignina; hay que tener en cuenta la fuerte probabilidad de ocu---

rrencia de las reacciones de dealquilación las cuales degradan y solubilizan a la lignina sin producir ácido clorhídrico titulable.

Una complicación posterior surge del hecho de que la solubilidad de la clorolignina en álcali se usa frecuentemente como criterio para juzgar las contribuciones de la sustitución y la oxidación durante la cloración. Debido a que el álcali puede reaccionar con las cloroligninas en varias formas, el efecto neto de solubilidad es una combinación de la variables que intervienen en la cloración y la extracción alcalina.

A pesar de la ambigüedades existentes, se han hecho intentos para aclarar la incertidumbre acerca de la influencia de la sustitución y la oxidación de la lignina. Se ha encontrado que en la cloración de pulpas al sulfito, el tiempo que corresponde a la mayor remoción de lignina es el requerido para que el consumo de cloro por sustitución llegue a un máximo. Este hecho contribuye a la aceptación de que la sustitución es el factor decisivo en la disolución de lignina.

En la cloración de pulpa a diferentes temperaturas, se ha observado que mientras la cantidad consumida de cloro por oxidación se ve afectada, el cloro consumido por sustitución no depende de la temperatura a la que la pulpa ha sido clorada, la oxidación se considera como la reacción crítica.

Las pulpas Kraft requieren mayor tiempo de reacción para la máxima disolución de lignina que las pulpas al sulfito, para un mismo contenido de lignina. Aún mas, las cloroligninas Kraft son mas difíciles de remover en la extracción alcalina que

las cloroligninas al sulfito. Se cree que esta diferencia se debe a que las ligninas Kraft son mas condensadas que las de sulfito; se encuentran comprimidas en grandes agregados moleculares y se necesita mas tiempo para reducir el tamaño, al necesario para la disolución.

Durante la cloración comercial de pulpa, el rango de pH se mantiene entre 1.6 y 2 , permitiendo la formación de ácido clorhídrico por sustitución y oxidación. Si el pH del sistema baja, la sustitución se ve incrementada debido al aumento del cloro elemental en el sistema. La relación del cloro consumido por sustitución y el pH del sistema se muestra en la figura 11 .

El paralelismo entre la lignina extraída y el cloro consumido por sustitución es una fuerte evidencia de la importancia de esta reacción durante la etapa de cloración.

3.1.2 EL HIPOCLORITO.

En solución acuosa, el cloro puede existir como cloro molecular, ácido hipocloroso o como ión hipoclorito. Como ya se indicó en el sistema cloro-agua, el cloro molecular predomina a bajos pH pero se encuentra esencialmente ausente a pH 4; entre pH 4 y 6 el ácido hipocloroso, es prácticamente el único constituyente del sistema; conforme se aumenta el pH el ácido disminuye y aumenta la proporción del ión hipoclorito y a pH mayor de 9.5 - este último constituyente casi la única forma de cloro del sistema. Si la solución se almacena, se pueden formar cantidades significativas de clorito y clorato. En el vapor de las soluciones se encuentran trazas de monóxido de cloro (Cl_2O), que contribuye -

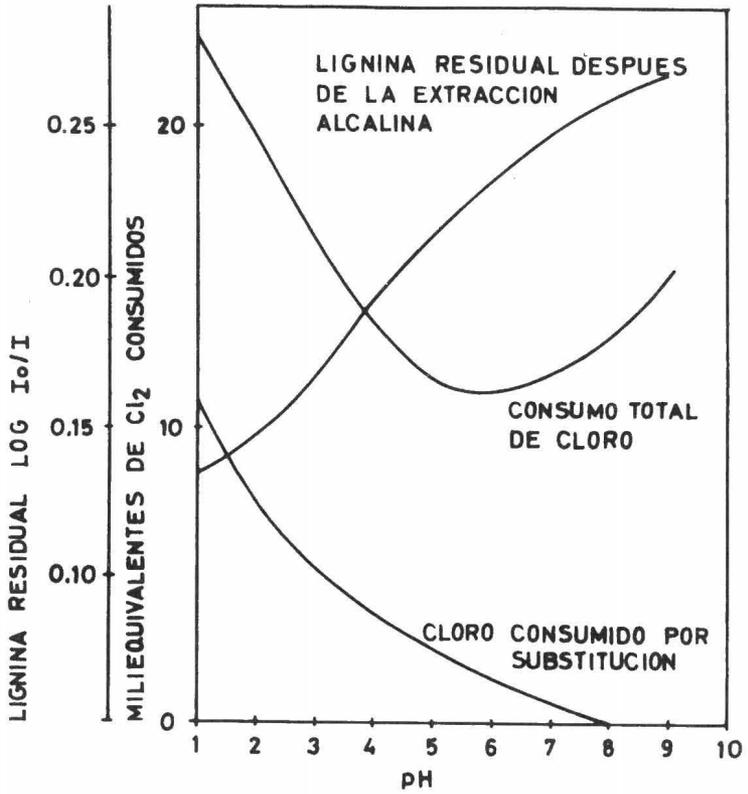
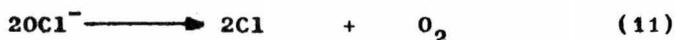
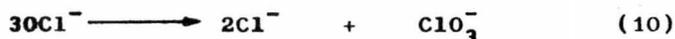


FIG. 11 CLORACION DE UNA PULPA AL SULFITO COMO FUNCION DEL pH.

al olor de dichas soluciones, su presión de vapor depende del pH y de la concentración.

La descomposición del hipoclorito produce ya sea oxígeno o clorato, según las reacciones:



Se han propuesto varios mecanismos para reacción (10), - la cual es rápida a pH 7 pero baja rápidamente en soluciones alcalinas y puede ser acelerada adicionando bromo, el hipobromito resultante es el catalizador.

En ausencia de irradiaciones y catalizadores, la reacción (11) es insignificante comparada con la reacción (10), sin embargo, pequeñas cantidades de sales de cobalto, cobre o níquel, adicionadas a las soluciones de hipoclorito aceleran dicha reacción sin tener efecto en la reacción (10).

La brillantez de la pulpa obtenida en el blanqueo con hipoclorito, se debe a la destrucción de los derivados de la lignina formados en los pasos anteriores de digestión y blanqueo. - En ausencia de un profundo conocimiento de la estructura de tales derivados, sus reacciones deben ser estudiadas asumiendo las estructuras mejor conocidas.

Cuando la lignina aislada reacciona con el hipoclorito, una reacción rápida inicial precede a una reacción lenta de segundo orden; un efecto similar se ha observado en la reacción de hipoclorito con la pulpa. La acción principal del hipoclorito es

oxidante; se ha encontrado un consumo de hipoclorito de 2 a 11 -- moles por mol de metoxilo en la reacción inicial (dependiendo del tipo de lignina). A mayores consumos de hipoclorito, se ha observado la desaparición de absorción radiante clásica en la lignina a 280 $\mu\mu$, sugiriendo la destrucción de la estructura aromática. Los resultados experimentales sugieren que el hipoclorito ataca a la lignina a través de los grupos fenólicos libres de los éteres fenólicos unidos en posiciones alfa o beta en las unidades fenil--propano.

Dos son las reacciones principales que ocurren a máxima velocidad a 6 y 7 de pH, entre la celulosa y el hipoclorito son: la introducción de grupos carbonilo dentro de la molécula de la celulosa y la reducción del grado de polimerización (G.P.). Una tercera reacción consiste en la oxidación de grupos carbonilo a carboxilo. Se han reportado resultados contradictorios acerca de esta reacción al aumentar el pH; algunos autores han reportado -- que se incrementa y algunos otros que disminuye (31). Esta con--troversia se debe a las diferentes bases de comparación (tiempo, - G.P. etc.) y al hecho de que la formación de grupos carbonilo y - carboxilo son consecutivas. Sin embargo, un hecho verdadero es que a bajos pH, los grupos carbonilo se forman más rápidamente que su conversión a carboxilos, mientras que a pH al altos ocurre lo con--trario. Algo que también es cierto es que bajo las mismas condi--ciones experimentales, las pulpas que tienen alto contenido de -- grupos carbonilo inicial lo van bajando durante el blanqueo y las que tienen bajo contenido lo van incrementando. Si bien la suma - de grupos carbonilo y carboxilo por unidad de peso se incrementa

conforme el blanqueo procede, esta suma por molécula de celulosa permanece constante entre 1.5 y 2 y es independiente de pH.

El hipoclorito es un oxidante no específico, que ataca a la celulosa en varios puntos; esto ha sido observado en compuestos similares a la celulosa y en la celulosa misma. La unidad monomérica de la celulosa tiene la siguiente estructura:

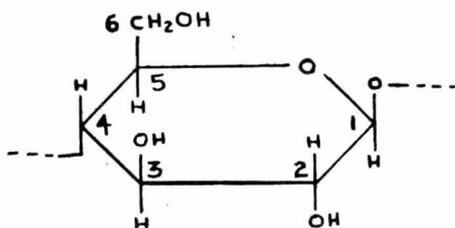


FIG: 12 ESTRUCTURA DEL MONOMERO DE CELULOSA.

Se ha encontrado que la velocidad de consumo de oxidante en la oxidación de metil- β -D-glucopiranosu fué máxima a pH 7, mientras que la producción de productos neutros se obtuvo a pH 4 en el cual la concentración de ácido hipocloroso es máxima. La mezcla de reacción produjo metil glucosas conteniendo grupos carbonilo en las posiciones 2, 3 y 6, β glucosa, D-arabinosa, ácido glucónico, ácido glioxálico y ácido eritrónico. En otro estudio similar se encontró D-glucosa, D-arabinosa, bióxido de carbono ácido oxálico y trazas de ácido 2-cetó-glucónico y ácido 2, 5-diceto-glucónico. Otro reporte indica la obtención de ácido glioxálico y glioxal en la oxidación de metil-4-O-metil-D-glucopiranosu.

Los resultados anteriores indican que el ataque de hipo

clorito forma grupos carbonilo en las posiciones 2, 3 y 6 y que en el rompimiento de la molécula ocurre entre los carbonos 2 y 3 haciendo posible la formación de substancias con dos y cuatro átomos de carbono. La formación de D-glucosa se cree que es debida a una hidrólisis catalizada por un cloro electrofílico y la D-arabinosa es formada probablemente por un mecanismo que involucra la ruptura de la unión de los carbonos 1 y 2.

Los hechos comentados anteriormente, constituyen una fuerte evidencia de que la reducción del (G.D.) que siempre se observa en el blanqueo con hipoclorito es la consecuencia de la progresiva oxidación de la pulpa. El número de ligaduras rotas por unidad de hipoclorito consumido se incrementa con la caída del pH para las pulpas de madera, mientras que para las de algodón es independiente del pH. Cuando se opera a condiciones normales se tiene como un óptimo que se consumen doce átomos de cloro por cada ligadura rota en el polímero. Ya que el cloro consumido para la formación de los grupos carbonilo y carboxilo es considerablemente mas pequeña que la cantidad total de cloro reactivo, se puede concluir que la mayor parte de dicho cloro es consumido por substancias solubles.

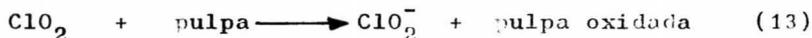
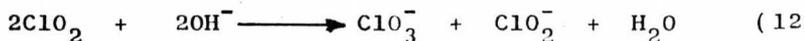
Existen dos reacciones principales entre el hipoclorito y la pulpa: la oxidación de lignina y otros compuestos coloridos y la oxidación de celulosa y hemicelulosa. El avance relativo de cada reacción no es fácil de determinar debido a la existencia de múltiples variables que afectan el proceso. Uno de los primeros estudios acerca del tema reportó que la lignina reacciona relativamente más rápido que la celulosa con el hipoclorito, aunque se

ha encontrado que las velocidades relativas de reacción dependen del contenido de celulosa, accesibilidad de la pulpa y contenido de lignina (por ejemplo si se tiene un alto contenido de lignina, predomina la oxidación de ella).

3.1.3 EL DIOXIDO DE CLORO.

El dióxido de cloro reacciona con el agua para formar ácido cloroso y clórico en cantidades equimolares a una velocidad que aumenta al aumentar el pH. A pH 4 la velocidad de reacción es tan baja que alrededor de 70 °C la pérdida de dióxido por descomposición es menor de 10%; sin embargo, a pH 7, casi el 90% del dióxido se convierte a clorato y clorito en razón equimolar. El clorito es relativamente estable a pH 7, pero a pH 4 se convierte rápidamente a clorato, cloruro y dióxido de cloro. De los hechos anteriores se concluye que a pH 4 el ClO_2 se descompone lentamente, formándose más clorato que clorito, aunándose las pérdidas de gas por escape a las pérdidas totales de dióxido.

Se ha observado que la velocidad de consumo de dióxido a pH 7 es más o menos la misma en solución acuosa ya sea con pulpa o sin ella, mientras que a pH 4 el consumo en agua es lento y en presencia de pulpa es casi tan rápido como a pH 7, figura 13. La velocidad de formación de clorato, clorito y cloruro durante el blanqueo de pulpa Kraft se muestra en la figura 14, a pH 7, el clorito se forma por las reacciones :



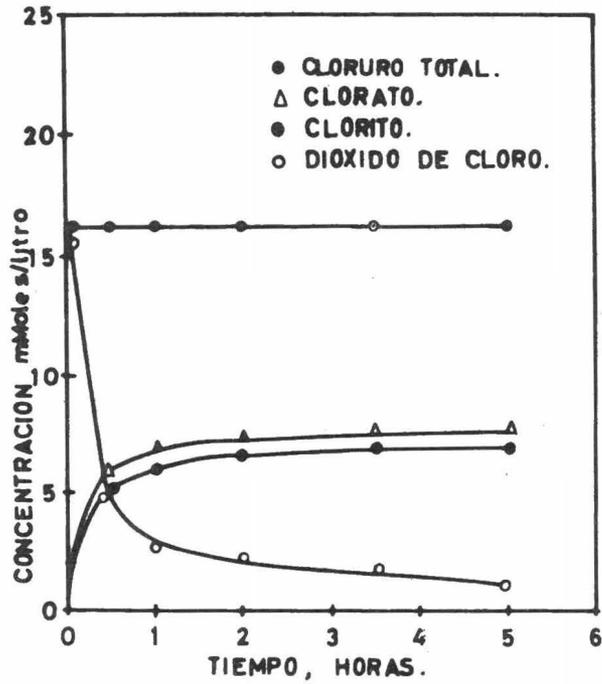


FIG. 13 VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION EN DIFERENTES PRODUCTOS DEL DIOXIDO DE CLORO EN AGUA A 70°C Y PH 7.

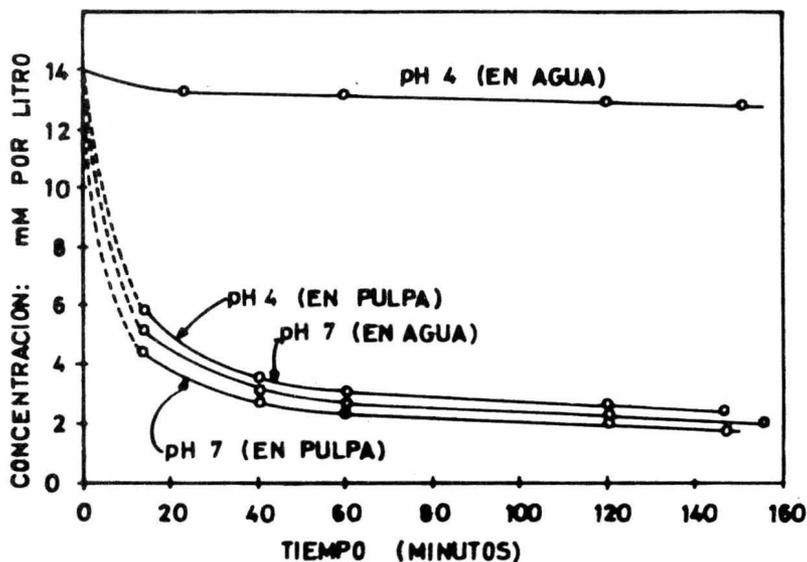
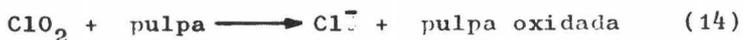


FIG. 14 VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION DE ClO_2 EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE PULPA A 70°C .

mientras que el clorato se forma únicamente en la primera de las reacciones anteriores. Ya que el clorito es relativamente inerte a pH 7, se encuentra un exceso de clorito sobre clorato al final de la reacción. El cloruro se forma mediante la reacción:



A pH 4, el dióxido es relativamente estable en agua, pero en presencia de pulpa rápidamente reacciona por medio de las reacciones (13) y (14) formando clorito y cloruro respectivamente. El clorito formado también reacciona con la pulpa para producir cloruro y con agua para producir clorato, cloruro y dióxido, como ya se apuntó anteriormente. Debido a esto, a bajo pH, se encuentra una cantidad substancial de clorato durante el blanqueo.

La reactividad del dióxido de cloro con el agua, limita el grado de brillantez logrado durante este paso en el blanqueo; se ha observado que al introducir un exceso de dióxido en el sistema, el nivel de brillantez aumenta en muy poca proporción aunque todo el dióxido es consumido en la reacción con el agua.

Se ha encontrado que el dióxido de cloro reacciona vivamente con compuestos alifáticos como alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, nitritos, amidas, etc., por otra parte, los compuestos insaturados también reaccionan fácilmente excepto cuando soportan grupos que atraen electrones, por ejemplo los grupos carboxilo. Los hidrocarburos aromáticos no presentan reacciones significativas, mientras que los derivados del fenol (resorcinol, nitrofenol, ácido fenol carboxílico, etc.) reaccionan fácilmente. Algunos investigadores han reportado que el dióxido reacciona fuertemente con los carbohidratos. Se ha encontrado que el ácido

cloroso reacciona rápidamente con los derivados fenólicos (como -- el guaiacol), pero solo el dióxido es capaz de oxidar éteres fenólicos y sus derivados aun sin grupos hidroxifenólicos libres. --- Cuando el dióxido reacciona con los éteres fenólicos se produce: - oxidación y rompimiento del núcleo aromático, por lo que se forman ácidos fumárico, oxálico y maleico con derivados quinónicos y productos intermedios.

El clorito de sodio reacciona lenta y gradualmente con - la lignina, y solo con las unidades de fenilpropano que tienen --- grupos hidroxifenólicos libres, mientras que el dióxido reacciona no solo con el fenilpropano sino también con los éteres fenólicos y la oxidación de la lignina es rápida.

Durante estudios efectuados sobre la oxidación de alcoho les de tipo guaicólicos y siringílicos, cuyas estructuras son simi lares a las propuestas para la lignina, se encontró, además de la desmetoxilación y desalquilación causada por el dióxido de cloro - y el clorito, la formación de derivados de la p-benzoquinona. Es- te último resultado sugiere el rompimiento de la ligadura del gru po fenilo con el carbono alfa en las unidades del guaiacil propa- no; debido a la coloración que presentan estas quinonas, es nece- sario la adición de más reactivo para una oxidación completa a -- substancias incoloras o productos de descomposición solubles en - el medio.

Se espera en un futuro próximo aclarar un poco más, -- tanto la estructura de los compuestos de la lignina como las ---- reacciones involucradas con el dióxido de cloro.

3.1.4 EL PEROXIDO.

El peróxido se utiliza en el blanqueo de la pulpa para proporcionar un buen nivel de brillantez y gran estabilidad de color con pocas pérdidas en la producción.

La velocidad de blanqueo de la pulpa se incrementa con el pH. Considerando la ecuación para la ionización del peróxido de hidrógeno:



al aumentar la concentración de iones hidroxilo, se suprimen los iones hidrógeno, incrementándose la concentración de iones perhidroxilo (HOO^-) los cuales se cree son la especie activa en el blanqueo.

Se debe buscar el pH óptimo, que dé el mayor grado de brillantez. A pH mayor que 10.5 empiezan a producirse reacciones laterales indeseables.

La temperatura también aumenta la velocidad del blanqueo por su influencia en la constante de equilibrio de la disociación del peróxido .

La descomposición del peróxido de hidrógeno es catalizada por ciertos iones metálicos como cobre, fierro, manganeso y níquel. Se ha demostrado que trazas de iones de metales pesados forman complejos inestables, que aceleran la descomposición del peróxido . Los coloides de hidróxidos metálicos formados a altas concentraciones de hidróxido, tienen una acción catalítica mayor que los iones complejos de metales pesados (peroxiones).

En la actualidad, los estudios que se hacen sobre la cinética con peróxido se ha enfocado a dos cuestiones principales, a saber: la oxidación y disolución de carbohidratos y la descomposición catalítica del peróxido. Ambos tipos de reacciones son indeseables en el blanqueo, la primera por razones obvias y las segundas por la pérdida de reactivo efectivo. Parece ser que los dos tipos de reacciones anteriores, lo mismo que la reacción de blanqueo, son de primer orden, con lo cual se incrementan las velocidades respectivas al aumentar la concentración del reactivo en el sistema. (Se han observado líneas rectas cuando se grafica log de concentración de peróxido contra tiempo), generalmente lo que se grafica es log de peróxido remanente contra tiempo, como se muestra en la figura 15. La técnica en el proceso para evitar las reacciones indeseables, es la utilización de agua fresca, tratada previamente para eliminar o bloquear los iones metálicos. Si bien, estas reacciones no se pueden eliminar totalmente si se reducen a un mínimo.

A pesar de la reducción de las reacciones laterales indeseables, el nivel de brillantez obtenido al final del proceso no se ve incrementado; este hecho, no tiene en la actualidad una explicación satisfactoria, aunque algunos investigadores opinan que en presencia de los iones metálicos, se forma un peroxi-complejo cuyo poder de blanqueo es superior al ión peroxidrilo (HOO^-) y al eliminar a tales iones no se produce tal entidad reactiva.

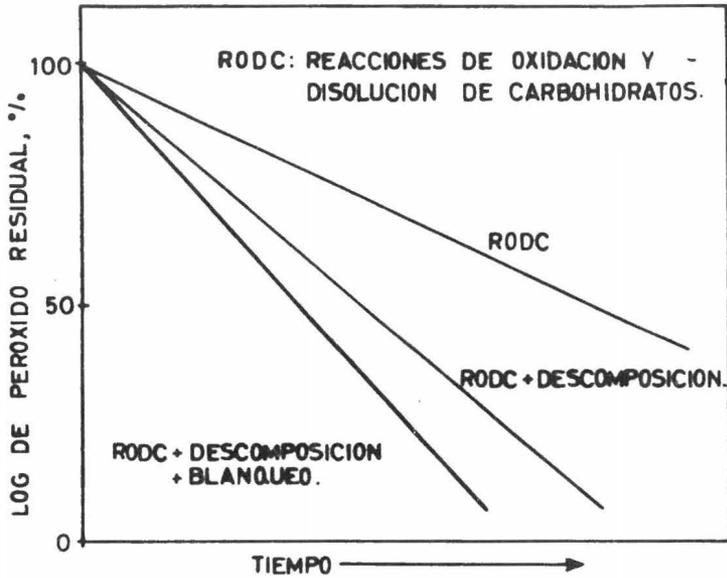


FIG.15 EFECTO DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DE BLANQUEO EN LA CONCENTRACION DE PEROXIDO RESIDUAL EN RELACION CON EL TIEMPO.

3.1.5 EL OXIGENO.

Como la deslignificación en el blanqueo es alcanzada -- frecuentemente por oxidación, vemos que un logro natural de los -- esfuerzos para llevar a cabo la deslignificación ha sido el em--- pleo del oxígeno. Hacia 1960 investigadores norteamericanos, ru-- sos, japoneses y franceses reportaron resultados alentadores para el uso del oxígeno en el blanqueo de pulpas de madera. Especial -- atención tiene el descubrimiento de que, añadiendo una cantidad -- pequeña de $MgCO_3$ la degradación de la celulosa disminuía haciendo accesible el blanqueo.

En muchos procesos el oxígeno molecular es un agente -- oxidante único; en la estructura normal del oxígeno la forma elec-- trónicamente estable tiene dos electrones desapareados. Es por -- esto que el oxígeno posee una fuerte tendencia a reaccionar con -- las sustancias orgánicas e iniciar reacciones en cadena. Es nece-- sario controlar la formación de agentes oxidantes intermedios pa-- ra evitar una severa degradación de la pulpa.

La reacción primaria del oxígeno con la lignina bajo -- condiciones alcalinas ha sido sugerida que procede vía resonancia estabilizando un radical fenoxi (3,11). La naturaleza de una pos-- terior oxidación del radical fenoxi no es clara. Resultados recien-- tes indican similitudes cercanas entre la degradación de la ligni-- na durante el blanqueo con peróxido y la degradación por medio -- del oxígeno; una parte substancial de dicha degradación procede -- vía oxidación de unidades fenólicas seguidas por degradación ha-- cia ácidos alifáticos.

La degradación de la celulosa y otros polisacáridos -- de la madera se reflejan en el decaimiento del rendimiento de la pulpa y de su viscosidad.

El tratamiento con oxígeno/álcali, dá como resultados -- pequeños grupos de ácido metasacarárico terminal, pero permanece -- la forma aldónica en esos grupos. Los principales grupos formados son los ácidos arabiónico, mannónico y eritrónico con pequeñas -- sumas de ácido glucónico.

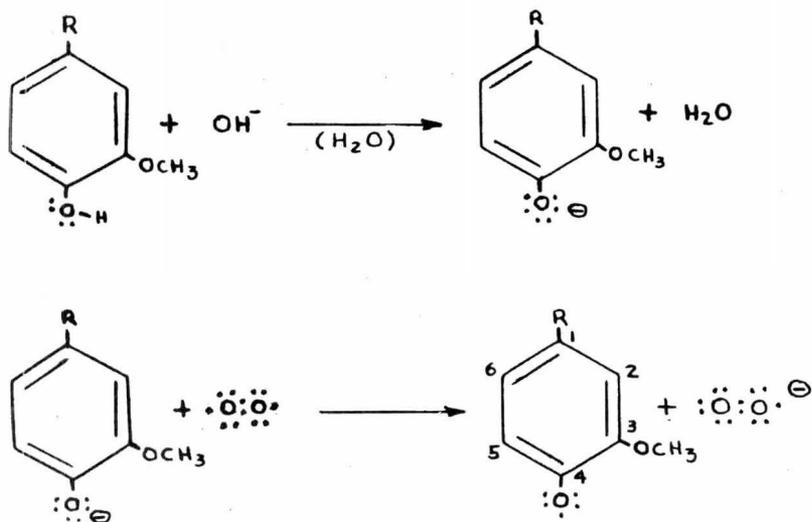
La celulosa se oxida en el carbón 2 y 3 dando un equilibrio enodiol y una rápida eliminación beta-alcoxi en el carbón 4 con ruptura subsecuente de los puentes glucósidos.

La degradación de polisacáridos indeseable durante el -- blanqueo con oxígeno es disminuída por la presencia de carbonato -- de magnesio. El mecanismo de este efecto no está bien aclarado, -- solo se ha encontrado que los grupos carbonilo formados durante el blanqueo actúan como iniciadores o promotores para la formación -- de peróxidos, y que la concentración de peróxido se incrementa --- cuando iones Mg^{2+} están presentes. La estabilización de los peróxidos es entonces alcanzada por la formación de un complejo magnesio-peróxido.

El descubrimiento de que los complejos del magnesio inhiben la degradación de los polisacáridos ha sido la mayor contribución del blanqueo con oxígeno. El uso de otras sales de magnesio -- para este propósito tiene desventajas. Cuando una sal soluble en -- agua como el sulfato de magnesio es añadido a la mezcla alcalina -- de pulpa el magnesio precipita virtualmente inactivo como $Mg(OH)_2$

con el resultado de reducir la concentración de álcali. Si el -- carbonato de magnesio es usado para proveer protección, se requiere una concentración relativamente alta de éste, aunque los cos-- tos por tonelada de pulpa son muy bajos.

El ataque del oxígeno sobre un grupo fenólico libre como los existentes en las unidades de guaiacil-propano ha sido propuesto con el siguiente mecanismo: (25)

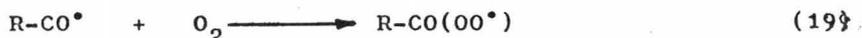
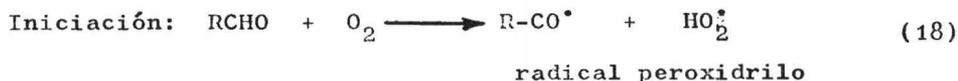


la subsecuente oxidación de la cadena no está aun determinada de manera clara, pero se supone que el anillo se rompe entre las posiciones 3 y 4 para dar lugar a ácidos carboxílicos como oxálico, malónico, maleico, oxalacético y metoxisuccínico, de manera similar a la oxidación de la lignina con el peróxido.

Se ha propuesto una reacción general en cadena, de oxidación para el ataque del oxígeno sobre la celulosa en medio alcalino.

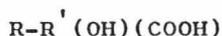
lino: (1,11).

(R = cadena de celulosa)



ac. carboxílico terminal.

la reacción termina produciendo ácidos carboxílicos del tipo:



en donde el grupo OH-R'-COOH puede ser: ácido eritrónico $\text{CH}_2(\text{OH}) [\text{CH}(\text{OH})]_2\text{COOH}$, ácido arabiónico $\text{CH}_2(\text{OH}) [\text{CH}(\text{OH})]_3\text{COOH}$ ó ácido mannónico $\text{CH}_2(\text{OH}) [\text{CH}(\text{OH})]_4\text{COOH}$.

Como ya se apuntó, estas reacciones causan degradación en la celulosa con su respectiva baja de rendimiento y viscosidad en la pulpa.

La acción del magnesio como inhibidor de la reacción de despolimerización se ha propuesto como otra secuencia de terminación de la reacción en cadena propuesta anteriormente como se muestra a continuación:



También se ha demostrado que los metales de transición

como cobalto, cobre, fierro, magnesio y níquel, aceleran la oxidación de la celulosa cuando se presentan en forma iónica en bajas concentraciones; este efecto se ha evaluado midiendo la viscosidad de la pulpa después del paso de oxigenación, como se muestra en la figura 16. Se ha propuesto otra acción del magnesio como inhibidor en el proceso de oxidación de la celulosa en presencia de dichos metales, ya que forma iones complejos estables con los elementos de transición. En la figura 17, se nota el efecto del magnesio sobre la acción de los iones Fe(III) y Co(II) en la viscosidad de la pulpa cuando se presentan en el blanqueo con oxígeno.

Un hecho significativo, es la inversión de la acción de los iones metálicos fierro y magnesio cuando se encuentran relativamente a altas concentraciones, ya que actúan como agentes protectores de la celulosa, este efecto se hace notar en la figura 18, sobre un estudio con fierro. Se ha encontrado algunos otros agentes con las mismas propiedades, tales como (por orden de efectividad): silicato de sodio, compuestos de magnesio, dióxido de titanio, tetraborato de sodio e hidróxido de plata. Los agentes acomplejantes convencionales aplicados (EDTA por ejemplo), para bloquear a los iones diluídos, han sido ineficientes.(3)

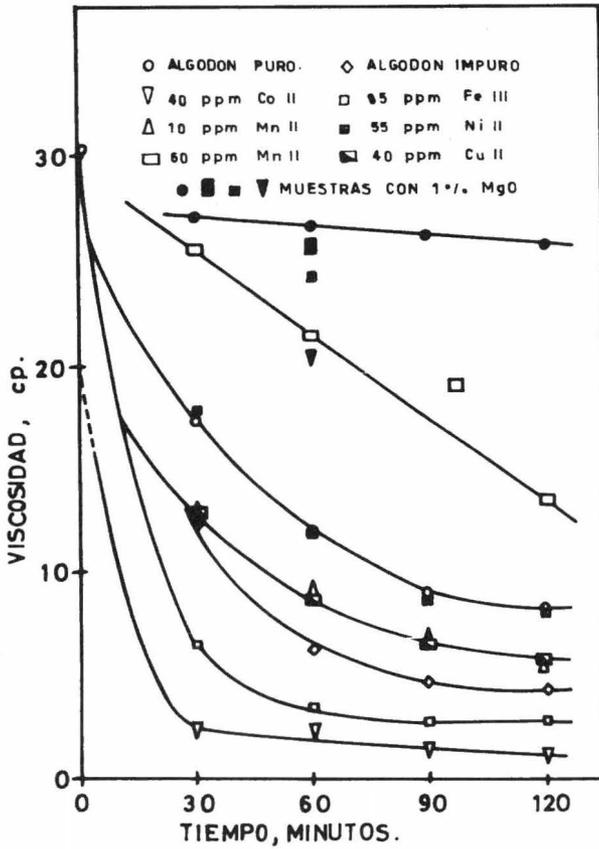


FIG. 16 EFECTO PROTECTOR DEL MAGNESIO SOBRE LA DEGRADACION CATALITICA DE LA PULPA EN PRESENCIA DE IONES METALICOS EN EL BLANQUEO CON OXIGENO. 90°C, 100 PSIG DE O₂, 24% DE CONSISTENCIA, 5-6% NaOH SOBRE PULPA.

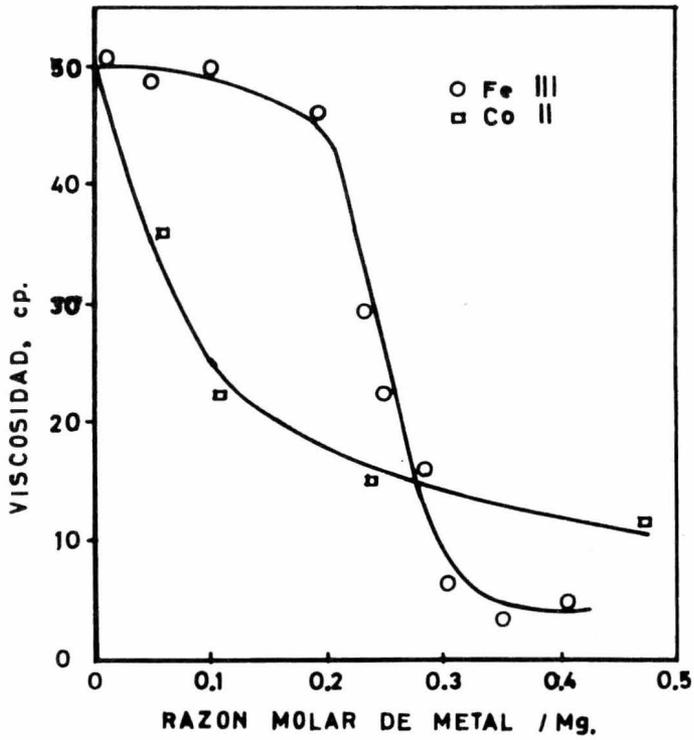


FIG.17 LIMITES DE LA PROTECCION DEL Mg EN EL BLANQUEO CON OXIGENO, — APLICADO SOBRE ALGODON A 90 °C 100 Psig, 24% DE CONSISTENCIA, 6% DE NaOH, 1 HR. CON 0.1% DE Mg(OH)₂ VARIANDO LA CANTIDAD DE LOS METALES.

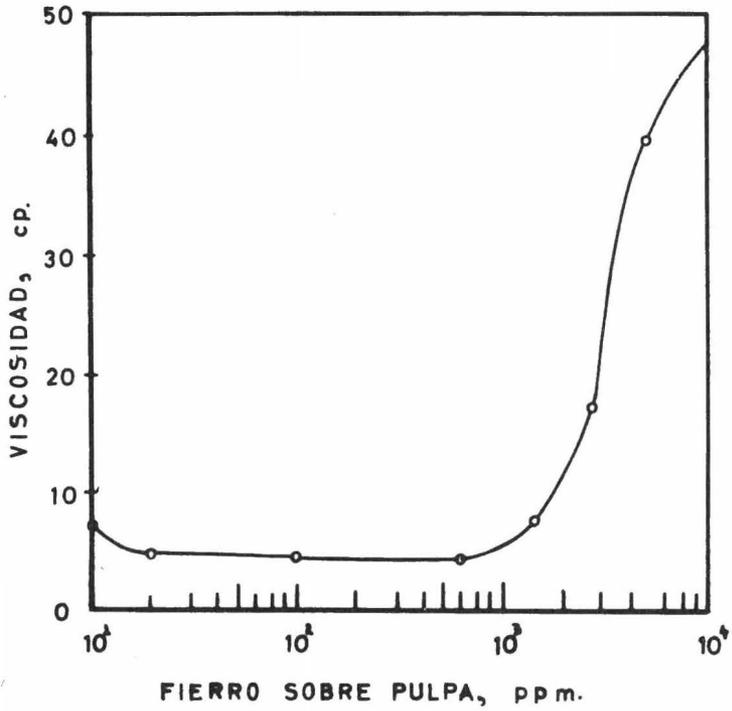


FIG.18 PROTECCION DE LA CELULOSA CON Fe
A 90°C, 100 Psig O₂, 24% DE CONSISTEN-
CIA, 6% DE NaOH SOBRE PULPA 1 HR.

3.1.6 LOS HIDROSULFITOS.

El mecanismo de la reacción entre los hidrosulfitos y las pulpas aún no está bien determinado en la actualidad, parece ser que se adiciona hidrógeno sobre las dobles ligaduras de los grupos cromóforos que constituyen parte de la madera aunque indudablemente parte del reactivo se gasta en reacciones secundarias que no actúan blanqueando la pulpa.

Al tratar las pulpas con hidrosulfito puede ocurrir -- pérdidas de brillantez sobre todo si se trabaja a concentraciones bajas de reactivo (menores que 1% sobre la pulpa) se cree que esta pérdida de brillantez se debe a que la descomposición de hidrosulfito es acelerada en estas condiciones por los agentes reducibles no celulósicos de la pulpa, produciéndose derivados coloridos.

En la actualidad se cree que la acción abrillantadora -- del hidrosulfito es relativamente pequeña ya que existe pérdida de reactivo activo cuando se pone en contacto con el aire o si existen iones metálicos en el sistema.

Es de hacer notar que los hidrosulfitos no tienen acción degradante sobre la celulosa y la lignina, por lo cual se utiliza en el blanqueo de pulpas de alto rendimiento.

3.1.7 EL HIDROXIDO DE SODIO.

Uno de los reactivos cuyo uso se ha generalizado en -- los procesos de blanqueo es el hidróxido de sodio como agente --

purificador, más bien que como oxidante o blanqueador. Aunque se han utilizado algunas otras bases este reactivo es de mayor uso.

La acción del hidróxido de sodio no es propiamente química como la del hipoclorito o dióxido de cloro; las funciones principales del álcali son: continuar la acción purificadora de separación de sustancias no celulósicas de la pulpa que han sido producidas en los pasos de la cloración o la extracción de sustancias óxidas con dióxido o hipoclorito. También se debe mencionar que la base actúa disolviendo resinas que pueden estar contenidas en algunos tipos de pulpa y que no han sido removidas durante el pulpeo o blanqueo.

Cuando se trata la pulpa después de la cloración, el álcali tiene dos funciones principales : neutralización del ácido producido durante la cloración y elevación del pH para someterlo a los niveles requeridos en los pasos de hipoclorito y dióxido --- además de extraer las cloroligninas producidas en el paso anterior.

Cuando la sosa cáustica se aplica después del dióxido o hipoclorito, la función principal consiste en la disolución de sustancias oxidadas durante estas etapas.

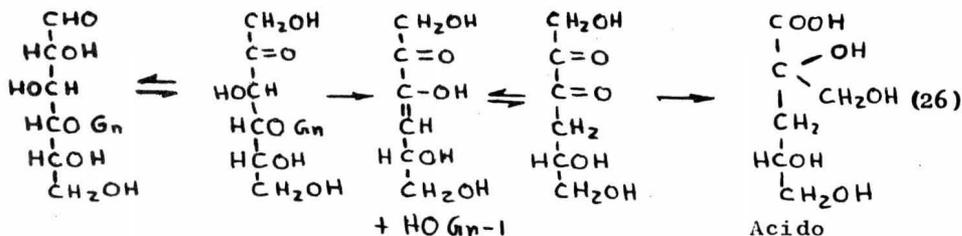
El hidróxido de sodio tiende a disolver también, alguna fracción de carbohidratos aumentando el contenido de alfa-celulosa, este hecho se utiliza fundamentalmente en la solución de celulas grado rayón.

Aunque la acción química de la sosa cáustica sobre la fracción de carbohidratos es pequeña, existe cierta degradación de la celulosa sobre todo si la extracción se hace a alta temperara

tura.

Ha sido hasta los últimos años del primer cuarto de siglo cuando se empezaron a estudiar los mecanismos de la degradación de la celulosa durante la extracción alcalina. Se ha establecido que en medio básico los grupos finales de la celulosa se encuentran en resonancia ceto-enol con formación de grupos carbonilo y posterior oxidación a ácido D-glucoisoscárico que es soluble en la solución alcalina. Esta degradación tiene lugar en las hemicelulosas y puede continuar hasta acortar las cadenas de polisacáridos haciéndolos solubles en la solución alcalina.

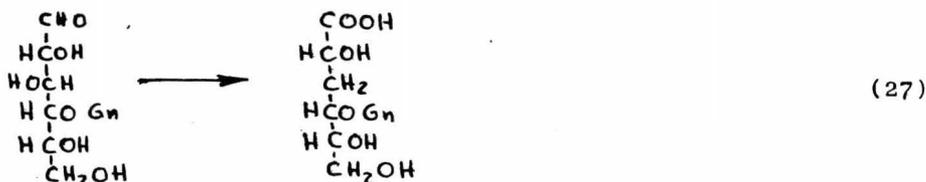
La degradación anterior está en competencia con la formación de ácido D-glucometasacárico como grupo terminal que es estable en medio básico y la reacción de degradación cesa, como lo indican las reacciones siguientes:



Acido

D-glucosacárico.

Gn: Cadena polimérica de celulosa.



Celulosa con un grupo D-glucometasacárico terminal.

El mecanismo postulado anteriormente ha sugerido algunas formas de mejorar el rendimiento de alfa-celulosa en la extracción alcalina. La reacción de degradación puede detenerse --- por oxidación, reducción o preferentemente metilación del grupo terminal. Tales tratamientos aplicados sobre la pulpa hace que las hemicelulosas resistan la extracción con álcali abatiendo el contenido de alfa-celulosa. Es obvio que los tratamientos anteriores se aplican para la refinación de pulpas de alta pureza.

En la figura 19, se muestra el efecto de la extracción alcalina sobre el contenido de alfa-celulosa y hemicelulosa de las pulpas al sulfito.

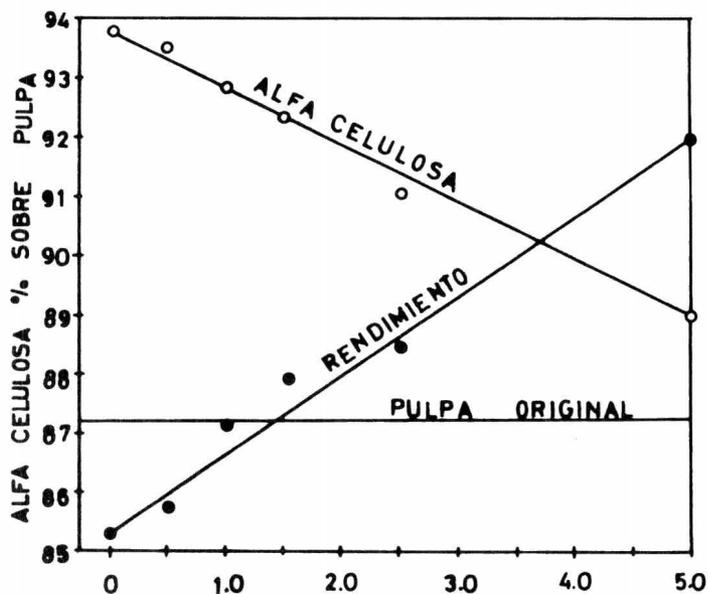


FIG. 19
HEMICELULOSA, % SOBRE PULPA
CONTENIDO DE HEMICELULOSA ALFA -
CELULOSA EN LA EXTRACCION ALCALINA
DE PULPA AL SULFITO CLORADA.
6 % NaOH 140 °C , 20 MIN, 10 % DE
CONSISTENCIA.



20 88 0.

3.2 VARIABLES FISICOQUIMICAS QUE INTERVIENEN EN LOS PROCESOS DE BLANQUEO.

3.2.1 El pH.

El pH del sistema, en cada una de las etapas de una secuencia de blanqueo, es determinante para obtener las características deseables en la pulpa. Cada etapa debe ser cuidadosamente controlada debido al efecto de la concentración de iones hidrógeno -- en las reacciones químicas involucradas.

La cloración, que se ha generalizado en gran número de -- secuencias como etapa inicial en el proceso de blanqueo, debe llevarse a cabo a pH -- abajo de 2. La figura 20, que ilustra el comportamiento del sistema cloro-agua ayudará a comprender mejor la importancia de este hecho.

A pH 2, la composición del sistema es aproximadamente -- 50% cloro molecular y 50% ácido hipocloroso; a pH -- abajo de 2 --- la concentración de ácido hipocloroso baja rápidamente aumentando la concentración del cloro molecular que interviene en la reac--- ción de sustitución con la lignina, disminuyendo el efecto adverso del ácido hipocloroso. A pH entre 2 y 7, la concentración de -- ácido hipocloroso es predominante, presentándose su máximo a pH 5 en este rango, durante la cloración, el efecto destructivo sobre la celulosa es muy grande y se debe siempre evitar en la etapa de cloración. A pH mayor que 8.5, la especie dominante es el hipo--- clorito, siendo exclusivamente el único constituyente a pH mayor que 9.5.

Durante la etapa con hipoclorito, el rango de pH a que

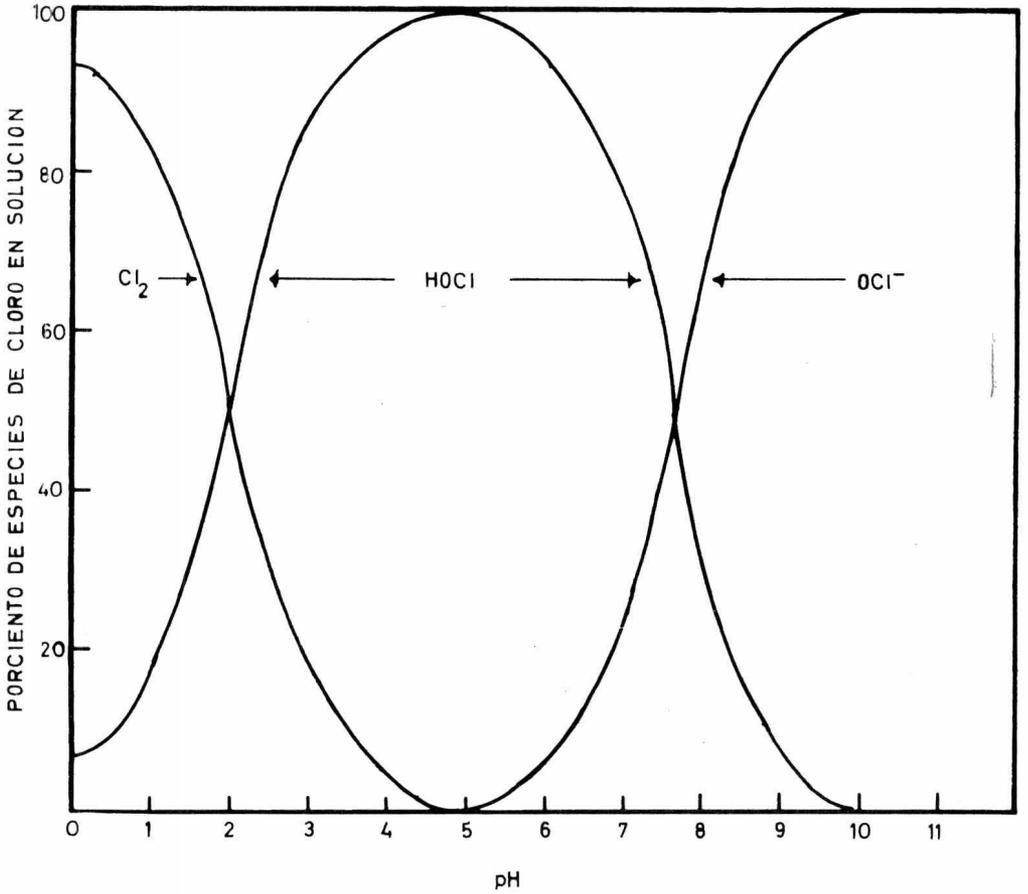


FIG:20 COMPOSICION DEL SISTEMA CLORO-AGUA COMO FUNCION DEL pH.

se blanquea la pulpa es empezando arriba de 10, el cual baja --- gradualmente y se trata de mantener sobre 8.5 y a veces sobre 9, dependiendo de la naturaleza de la pulpa, ya que los efectos destructivos y la introducción de grupos carbonilo sobre el polímero celulósico se presenta **marcadamente** a pH entre 6 y 7. La caída -- del pH se debe a la generación de ácido clorhídrico en la reac--- ción.

Durante la etapa con hipoclorito, el rango de pH a que se blanquea la pulpa es empezando arriba de 10, el cual baja gradualmente y se trata de mantenerlo sobre 8.5 y a veces sobre 9, - dependiendo de la naturaleza de la pulpa, ya que los efectos destructivos y la introducción de grupos carbonilo sobre el polímero celulósico se presentan **marcadamente** a pH entre 6 y 7 . La caída del pH se debe a la **generación de ácido clorhídrico** en la reac--- ción.

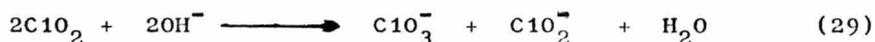
Se ha encontrado que **si se añade demasiado álcali** al -- inicio de la reacción con hipoclorito, la misma procede con suma lentitud y la pulpa no es blanqueable en tiempos moderados. Algunas veces se baja el pH del sistema hasta 7.5 para acelerar la -- reacción blanqueadora si la pulpa permite algunas pérdidas moderadas de resistencia y rendimiento; es también practicable, sobre - todo cuando el hipoclorito se aplica en la última etapa, el mante ner el pH arriba de 10 con un tiempo de retención largo, para mi nimir la reversión del color. Trabajando la reacción del hipo-- clorito a pH alto se obtienen pulpas de alta brillantez, alta vis cosidad, alto contenido de alfa-celulosa, bajo número de cobre y mínima reversión de color, pero los tiempos de retención se in---

crementan, por lo que se debe balancear adecuadamente el pH para obtener la óptima relación entre las propiedades deseables en la pulpa en tiempos económicamente razonables.

En la aplicación de dióxido de cloro, el pH determina el equilibrio de las reacciones de descomposición del dióxido y el ataque sobre la celulosa y la lignina. La discusión sobre el efecto del pH en la etapa de dióxido de cloro sigue a continuación.

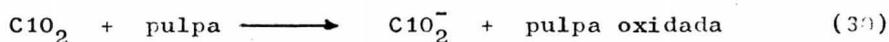
El pH afecta cuatro reacciones químicas diferentes:

1.- El dióxido de cloro reacciona con el ión oxidrilo para formar iones clorato y clorito:



esta reacción es la más rápida a pH altos.

2.- En presencia de la pulpa, la misma reacción se lleva a cabo excepto que la oxidación equivalente a la reducción de una mol de dióxido a ión clorato es sustituida por la oxidación de la pulpa produciendo un ión clorito:



A medida que el pH se eleva arriba de 7, esta reacción se incrementa vigorosamente y la celulosa es atacada lo mismo que la lignina y las resinas. Este efecto se aprecia debido a la solubilidad alta que presenta la pulpa en álcali caliente y a la caída de viscosidad cuando la adición de dióxido se hace a pH elevados.

3.- El dióxido de cloro reacciona con la pulpa para producir ión cloruro y oxidar la pulpa:



La reacción anterior probablemente no degrada la celulosa y su velocidad parece ser independiente del pH, aunque esta última suposición no ha sido confirmada del todo (31).

4.- El ión clorito formado en las reacciones (29) y (30) reaccionan con la pulpa para formar ión cloruro y oxidar la pulpa:



La reacción (31) se debe llevar a cabo también como la reacción (30), como indica el hecho de que a pH 7, al cual la reacción de la pulpa con el clorito es muy lenta y por tanto casi todo el clorito formado permanece sin reaccionar, solo alrededor del 30% del dióxido de cloro consumido es convertido a ión clorito, en vez del 80% que aproximadamente se espera de la reacción (30). Más aún, una gran cantidad de ión cloruro se forma a pH 7.

La reacción (32) es más rápida a pH bajo. Alrededor de pH 6, la reacción es tan lenta que se puede despreciar, pero se incrementa tan rápido como el pH a 4.

Cuando el pH se mantiene constante por medio de una solución reguladora de pH, podría esperarse una mejor brillantez con un mínimo de relación de dióxido de cloro a pulpa (a pH 4 -- por ejemplo), cuando todas las oxidaciones son susceptibles de utilizarse para el blanqueo. Sin embargo, esto no sucede, y el mejor nivel de brillantez se obtiene a pH entre 5 y 7, con un máximo a pH 6, al cual, alrededor del 25% del dióxido de cloro permanece como ión clorito inerte. Parece ser que la reacción entre el dióxido de cloro y la pulpa en la cual se produce ión clorito es la más efectiva para propósitos del blanqueo, pero el

pH debe mantenerse abajo de 7 para minimizar el ataque a la celulosa y la pérdida de dióxido por descomposición, ya que ambas reacciones se incrementan significativamente a mayores pH.

De los hechos anteriores, se deduce la conveniencia de utilizar una solución reguladora para mantener el pH constante en 6, pero industrialmente la utilización de dicha solución resulta económicamente prohibitiva.

El pH que se tiene al iniciar la operación con dióxido depende en gran parte del contenido del álcali en la pulpa remanente de las etapas de extracción alcalina y lavado, así como de la cantidad de ácido que se encuentra en las soluciones de dióxido usadas; ambos efectos dependen del proceso de blanqueo practicado y del equipo de que se disponga para la operación, así como de las características de la pulpa tratada en particular.

En el caso del blanqueo con peróxido, la acción de dicho reactivo está gobernado por el pH del sistema. El pH se puede ajustar adicionando hidróxido de sodio ó silicato de sodio. Cuando se trata de alcalinidad, ésta puede ser proporcionada adicionando peróxido de sodio en la generación del reactivo. Para obtener la óptima brillantez y el mínimo tiempo de blanqueo, el sistema debe tener un pH inicial de aproximadamente 10.5. Este pH se logra añadiendo de 1 a 3% de NaOH sobre la solución (libre de pulpa), dependiendo de la concentración de peróxido usado. El nivel correcto de álcali total queda en realidad determinado por la consistencia, la temperatura de operación y el tiempo de blanqueo.

Se prefieren altos valores de alcalinidad para el blanqueo a bajas consistencias y bajas temperaturas, mientras que se

recomiendan valores bajos de alcalinidad para blanquear a altas consistencias y temperaturas.

En la figura 21, se muestra el efecto de la alcalinidad sobre la brillantez. El silicato de sodio actúa simultáneamente como estabilizador y como agente regulador de pH en el sistema con peróxido. Como estabilizador, el silicato inactiva pequeñas cantidades de metales contaminantes que tienden a catalizar la descomposición del peróxido. Como agente regulador libera una pequeña cantidad de hidróxido de sodio al sistema, con lo cual la caída de pH durante el proceso es pequeña (aproximadamente a 9).

El hidrosulfito de sodio, tiene un rango efectivo de pH de 5.5 a 6.0; en algunas aplicaciones es usado alternadamente con el hidrosulfito de cinc; estos valores de pH tienen algunas modificaciones pequeñas cuando se adicionan algunos reactivos que tienden a proteger al hidrosulfito y se pueden encontrar para blanqueo de pasta mecánica a pH ligeramente más ácido.

Con respecto al oxígeno el pH recomendado en esta etapa es marcadamente alcalino. Ya que para obtener un grado específico de deslignificación y blanqueo, se requiere en la etapa de oxígeno, una determinada concentración de álcali para preservar el rendimiento y la viscosidad de la pulpa; ya que es más ventajoso que aumentar la carga alcalina en el cocimiento Kraft para una pulpa de alto número de Kappa. La concentración de álcali debe estar comprendida entre un 2 a 5% de sosa sobre la pulpa. Se debe añadir en esta etapa, carbonato de magnesio en una concentración de aproximadamente 0.05% sobre la pulpa para evitar la degrada-

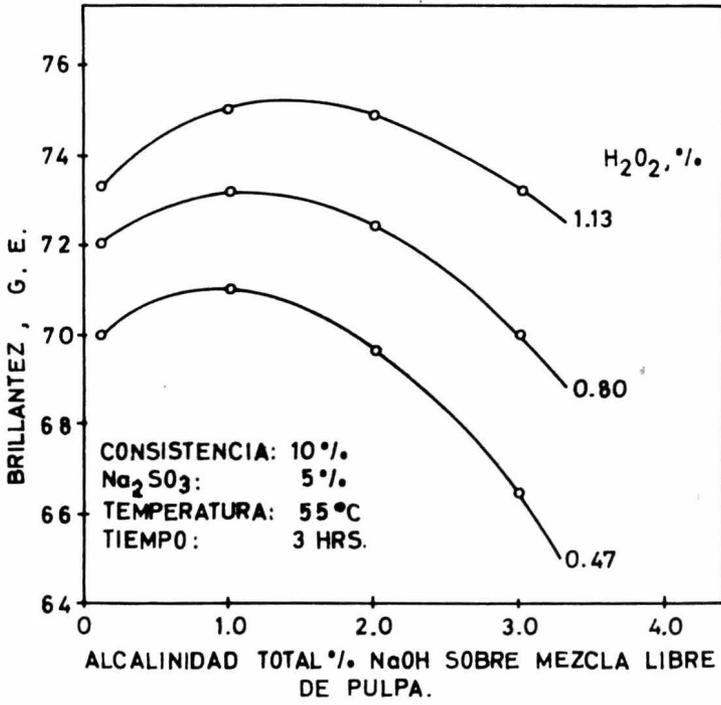


FIG. 21 EFECTO DE LA ALCALINIDAD SOBRE LA BRILLANTEZ

ción de la celulosa.

3.2.2 LA TEMPERATURA.

Otra variable importante en el proceso de blanqueo es la temperatura, debido a su influencia en la solubilidad de los gases y las velocidades de reacción.

La temperatura de cloración está usualmente gobernada -- por la temperatura que prevalece en el agua de proceso disponible en las plantas de blanqueo, que a su vez depende de la época del año. Debido a que no es económicamente costeable calentar o enfriar las grandes cantidades de agua que requiere el proceso, se debe controlar el proceso de blanqueo por medio de otras variables que corrijan el efecto de la temperatura.

Como muchas reacciones químicas, las del ataque del cloro sobre la lignina y la celulosa aumentan su velocidad al incrementarse la temperatura. Este efecto se muestra en la figura 22, para pulpas Kraft. Nótese la influencia del tiempo de reacción -- sobre el consumo de cloro que va a determinar los tiempos de retención.

En la figura 23, se nota el efecto de la temperatura -- sobre la viscosidad para pulpas Kraft y al sulfito. Estos resultados indican que la degradación de celulosa se incrementa rápidamente con la temperatura; nótese que la caída de viscosidad es más rápida a temperaturas entre 20 y 30°C para la pulpa Kraft; para la misma pulpa el efecto del tiempo de reacción disminuye al aumentar el tiempo de retención. En las pulpas al sulfito el efecto del

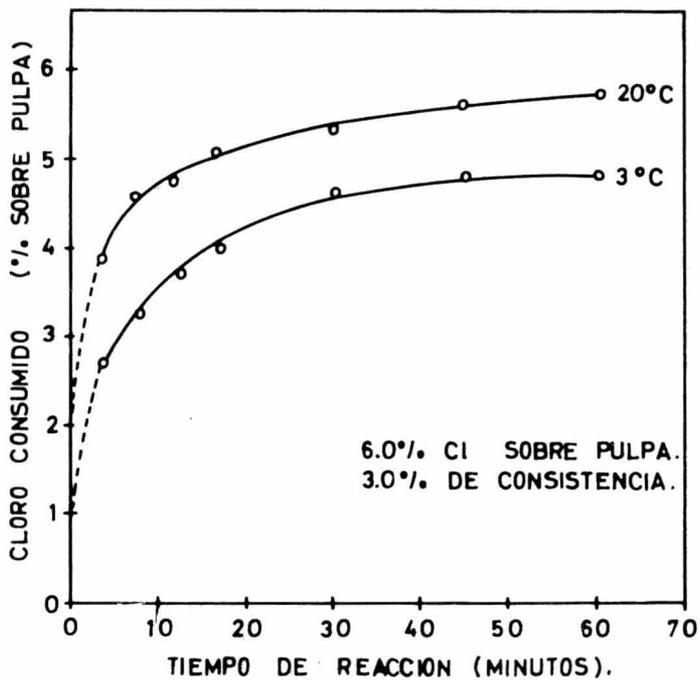


FIG. 22 VELOCIDAD DE CONSUMO DE CLORO EN LA CLORACION DE PULPAS KRAFT EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

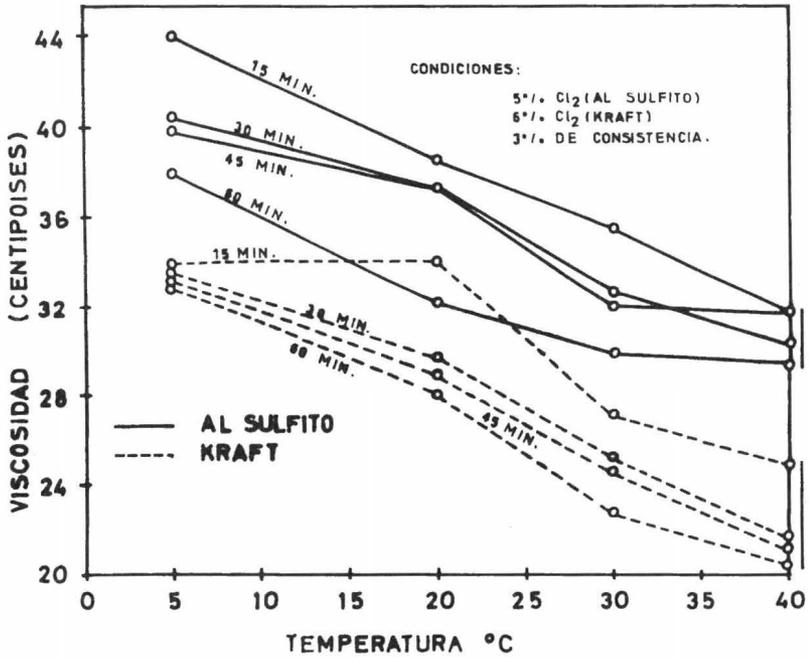


FIG. 23 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CLORACION SOBRE LA VISCOSIDAD DE LA PULPA.

tiempo de retención es más marcado.

En la figura 24, se muestra el efecto de la temperatura y el tiempo de retención sobre el número de Kappa para la cloración de pulpas Kraft y al sulfito.

Assumiendo que el número de Kappa es una medida de la lignina residual, se nota que el cloro deslignifica la pulpa al sulfito más rápido que a la pulpa Kraft; el examen de la figura 24, muestra que casi toda la lignina removible reacciona en los primeros 15 minutos de reacción; se nota también el débil efecto de la temperatura en el contenido de lignina residual. Se puede afirmar que el consumo de cloro por unidad de tiempo y el grado de lignina residual no están necesariamente relacionados.

En la etapa con hipoclorito, las temperaturas normales de blanqueo están entre 30 y 60°C . Se ha observado que la velocidad de reacción entre el hipoclorito y la pulpa se duplica por cada aumento de 7°C en la temperatura, este efecto ha sido confirmado ampliamente para un rango de temperaturas entre 30 y 50°C y se ha encontrado que no depende de la consistencia de la pulpa ni del pH. La temperatura óptima para el blanqueo con hipoclorito puede variar debido a otras condiciones como resultado deseado, equipo disponible, naturaleza de la pulpa, etc., cuando se requieren pulpas para disolver (por ejemplo para rayón) se utilizan altas temperaturas de operación. La temperatura puede ser controlada adicionando agua caliente en los lavadores anteriores a la etapa con hipoclorito, añadiendo vapor a los mezcladores o directamente a la torre de reacción.

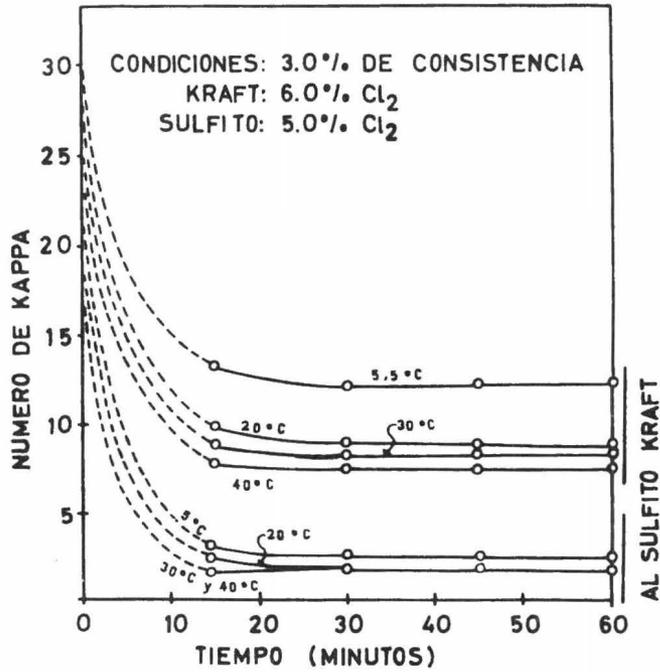


FIG. 24 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE REACCION SOBRE EL NUMERO DE KAPPA EN LA CLORACION DE PULPAS KRAFT Y AL SULFITO.

La reacción con hipoclorito es una reacción exotérmica. Cada gramo de cloro consumido libera 1100 cal. Teóricamente cada 1% del cloro disponible (basado en la pulpa) incrementa la temperatura en 0.6°C a 5% de consistencia y cerca de 1.8°C a 15% de consistencia. En la práctica la temperatura inicial es la que se controla para obtener los resultados deseados ya que la temperatura no cambia significativamente durante la reacción y se mantiene relativamente constante para una pulpa dada.

Si la temperatura baja, la reacción también baja y la capacidad del sistema se reduce apreciablemente. Si se aumenta la temperatura excesivamente, los costos de vapor se incrementan y se debe controlar cuidadosamente la reacción para prevenir el sobreblanqueo y la degradación de celulosa que ocasiona.

Se ha hecho una práctica común en bastantes plantas de blanqueo operar a una temperatura de 35°C en la etapa de hipoclorito y generalmente se trata de controlar esta variable constante.

El efecto de la temperatura en el blanqueo con dióxido es más complicado, dependiendo de la secuencia y de la etapa en la que se aplica (como primera, segunda o tercera etapa etc.). Para una etapa de dióxido dada si se fijan: consistencia, tiempo de retención y pH, entonces a mayor temperatura de operación, mayor es la brillantez obtenida; aunque lo deseable es el mayor aprovechamiento del reactivo, se debe cuidar que a altas temperaturas no se consuma todo el dióxido ya que la ausencia de un agente oxidante en el sistema a altas temperaturas causa regresión de la brillantez.

Una temperatura de operación de 70°C se ha generalizado en la práctica industrial. Cuando se utiliza una secuencia con -- dos etapas de dióxido, la temperatura que produce los resultados óptimos es alrededor de 70°C.

La figura 25, muestra los resultados de una experiencia con la secuencia CEDED sobre pulpa Kraft. Después de las etapas - de cloración y extracción alcalina, la pulpa fué tratada con 1% - de dióxido (sobre pulpa) en una corrida y con 1.5% en otra, a 6% de consistencia a un pH constante de 6 (solución reguladora de -- pH de NaH_2PO_4) durante 3 horas a varias temperaturas. Esta etapa fué seguida por extracción alcalina al 2% de NaOH, 15% de consis- tencia, 60°C durante dos horas prosiguiendo con 0.5% de dióxido - (sobre pulpa) a 6% de consistencia por tres horas a varias tempe- raturas. En cada corrida una de las etapas de dióxido se mantuvo a temperatura constante mientras que la otra se variaba.

Con un exceso de dióxido en la etapa tres (1.5%), la - brillantez aumentó conforme se elevó la temperatura en la etapa cinco. Cuando se fijó la etapa 5 a la temperatura de 70°C y con solo 1% de dióxido en la etapa tres, la brillantez aumentó con- forme aumentó la temperatura en la etapa tres. Sin embargo, --- cuando se fijó la etapa tres con temperatura de 70°C con 1% de -- dióxido y se mantuvo la temperatura en la etapa cinco, se obtuvo una curva en la cual se nota un incremento de brillantez entre - 50 y 60°C y la brillantez fué mas baja a 90 que a 80°C. Este úl- timo hecho fué interpretado asumiendo que el dióxido residual -- fué totalmente consumido en la etapa cinco a 90°C, lo cual causó reversión del color durante el tratamiento.

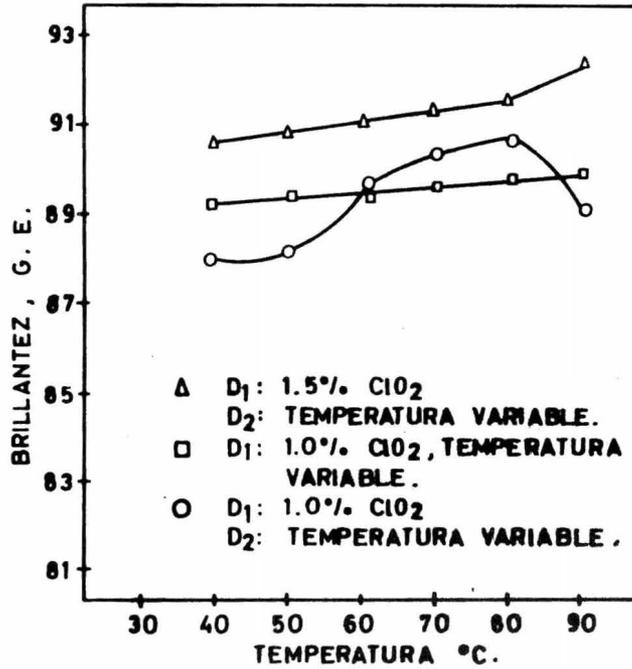


FIG. 25 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA BRILLANTEZ. BLANQUEO CON - ClO₂ SOBRE PULPA KRAFT SECUEN CIA. CED₁ ED₂.

Se puede concluir que para la secuencia CEDED, ambas etapas con dióxido deben llevarse a cabo a 70°C. Si una de las etapas está a menor temperatura, debe ser la etapa tres. Cuando, se desea un máximo en la brillantez, se debe aumentar un poco la temperatura en cada etapa y adicionar un exceso de dióxido para prevenir los peligros de la reversión, también hay que tomar en cuenta que la degradación de la celulosa también se incrementa con la temperatura.

En el blanqueo con peróxido, la temperatura del blanqueo está fuertemente relacionada con el tiempo de retención y la consistencia de la pulpa.

El blanqueo de pulpa mecánica a 12% de consistencia y 45°C requiere 1.2 horas para completarse, mientras que a 33°C el blanqueo se completa sustancialmente en 1.8 horas. La relación entre la temperatura de blanqueo y el tiempo de retención se muestra en la figura 26. Normalmente se prefiere como práctica industrial las temperaturas entre 30 y 48°C.

Las temperaturas de blanqueo con peróxido para pulpa a la sosa fría, son mayores que las requeridas para pulpas Kraft y al sulfito. El blanqueo se lleva a cabo más eficientemente a temperaturas entre 74 y 88°C. La figura 27, muestra una relación típica entre la brillantez ganada y el porcentaje de peróxido aplicado a varias temperaturas.

El rango de temperatura más común usado en el blanqueo con hidrosulfito es de 45 a 65°C pero, el rango se puede extender desde 35 a 90°C. Reportándose recientemente temperaturas de

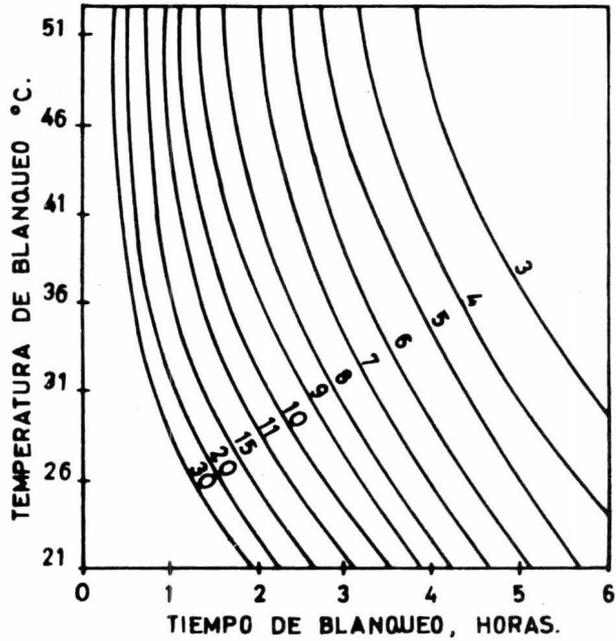


FIG. 26 BLANQUEO DE PULPA MECANICA CON PEROXIDO. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONSISTENCIA (3 A 30%.) SOBRE EL TIEMPO DE RETENCION.

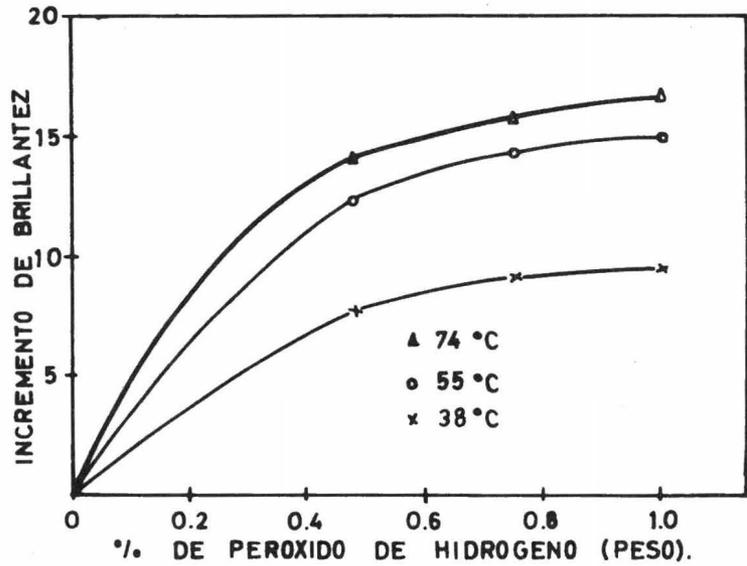


FIG. 27 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL INCREMENTO DE LA BRILLANTEZ. BLANQUEO DE PULPA A LA SOSA FRIA CON PEROXIDO.

110°C en los casos en que el hidrosulfito se estabilizó con polifosfatos o con otros agentes orgánicos secuestrantes. El tiempo de retención para esta etapa es de 45 a 60 min. Aunque a altas temperaturas este tiempo disminuye obviamente.

En las secuencias con oxígeno la temperatura recomendada es de 90 a 120°C y la presión del gas de 2 a 8 kg/cm² con tiempo de retención menor de 1 hora. Una elevada presión de oxígeno incrementa la velocidad de deslignificación, el rendimiento de la pulpa se abate.

3.2.3 LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS Y LA CONSISTENCIA DE LA PULPA.

La consistencia de la pulpa y la concentración de los reactivos son variables tan importantes como el pH y la temperatura en la obtención de óptimos resultados en brillantez y economía de un proceso de blanqueo. Estas variables cambian de acuerdo a la etapa del proceso en donde intervienen.

Durante la cloración, la óptima cantidad de cloro que se aplica a la pulpa debe ser suficiente para extraer la mayor cantidad de lignina posible con la mínima degradación de la celulosa. En la práctica, la demanda de cloro para una pulpa dada, se mide por medio del número de cloro (número de Roe), número de permanganato, número de Kappa o pruebas equivalentes, que se aplican sobre la pulpa a lo largo del proceso. Frecuentemente se añade, al final del período de retención, alguna cantidad de cloro para tener una concentración residual previamente seleccionada. El desarrollo de los instrumentos de control, han proporcionado me-

dios para adición de cloro automáticamente controlada, después -- de un corto período inicial.

El consumo de cloro basado en la pulpa varía según el -- tipo de la misma: 4 a 8% para pulpas Kraft, 10 a 18% para pulpas semiquímicas al sulfito neutro y de 3 a 6% para pulpas al sulfito ácido.

La relación entre la cantidad de cloro aplicado y la -- degradación de la fracción de carbohidratos de pulpas al sulfito ha sido estudiado por Herbst y Krässig (5,7,) . Se encontró que -- al incrementarse la cantidad de cloro consumido, se incrementa la degradación de la pulpa.

La pulpa se somete a la cloración usualmente a consis-- tencias entre 3 y 3.5%, debido principalmente a la baja solubili-- dad del cloro en agua y también para facilitar el mezclado y bom-- beo de las soluciones de reacción así como para la aplicación de calor en caso necesario.

La velocidad de blanqueo en la etapa de hipoclorito, -- se incrementa al aumentar la razón de hipoclorito a pulpa o si la consistencia de la pulpa aumenta. Es práctica común en la indus-- tria de la celulosa, someter a la acción de hipoclorito pulpas -- de alta consistencia (14-15%). Las ventajas de operar de esta -- manera son: uso de recipientes de dimensiones menores para una -- producción dada; menor cantidad de agua de proceso, menor canti-- dad de vapor de proceso y menores tiempos de retención.

La concentración de hipoclorito decae conforme avanza el proceso de blanqueo, para preveer la disminución de viscosi-- dad en el sistema, es usual proporcionar un razonable exceso de --

hipoclorito al final de período de retención; este exceso va -- desde 2.5 a 3.5 kg de hipoclorito por tonelada de pulpa en las - primeras etapas en una secuencia multietapas y de 0.5 a 1.0 kg - de hipoclorito por tonelada de pulpa en las últimas etapas. Si el hipoclorito se agota en alguna etapa, puede efectuarse reversión de color en el mismo recipiente de reacción.

A diferencia del hipoclorito, el blanqueo con dióxido - de cloro requiere casi el mismo tiempo de retención (para una tem- peratura dada) a diferentes consistencias. Este hecho es posible debido a la formación de una fase gaseosa a altas temperaturas, - lo cual mantiene la concentración de dióxido de cloro en agua --- aproximadamente constante y además la rápida reacción del dióxido con el agua disminuye el efecto de la alta concentración. La con- sistencia usual en la etapa de dióxido es de 11 a 12%, ya que al adicionar la solución de dióxido (alrededor de 8 g. de dióxido - por litro de agua) baja la consistencia del sistema. La figura -- 28, muestra el efecto de la concentración de dióxido sobre la bri- llantez en el blanqueo de pulpas Kraft.

Para el blanqueo con peróxido, se utiliza de 0.5 a 1.5% de peróxido de hidrógeno 100%, o su equivalente de oxígeno activo como peróxido de sodio, basado en el peso de la mezcla libre de - pulpa. La figura 29, muestra un típico ejemplo de la relación en- tre la brillantez obtenida y el porcentaje de peróxido utilizado en una etapa simple con peróxido. Para incrementar la brillantez con peróxido se utiliza más de una etapa.

Parece que existe una relación lineal entre el incre- mento de brillantez y la consistencia de la pulpa en el blanqueo

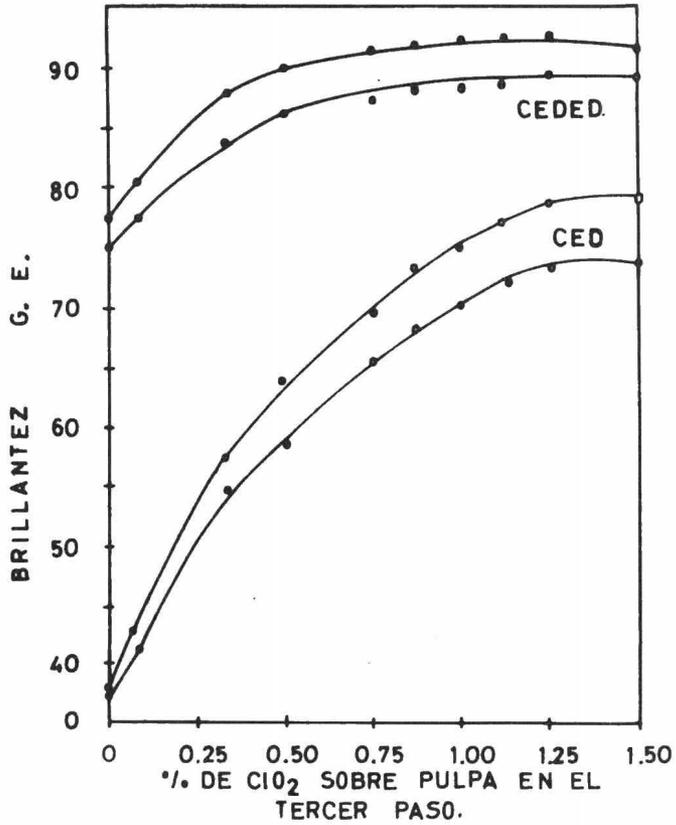


FIG. 28 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ClO₂ EN LA SECUENCIA CEDED. - VARIANDO EL DIOXIDO EN EL TERCER PASO. COMPARACION CON LA SECUENCIA CED. PULPAS KRAFT.

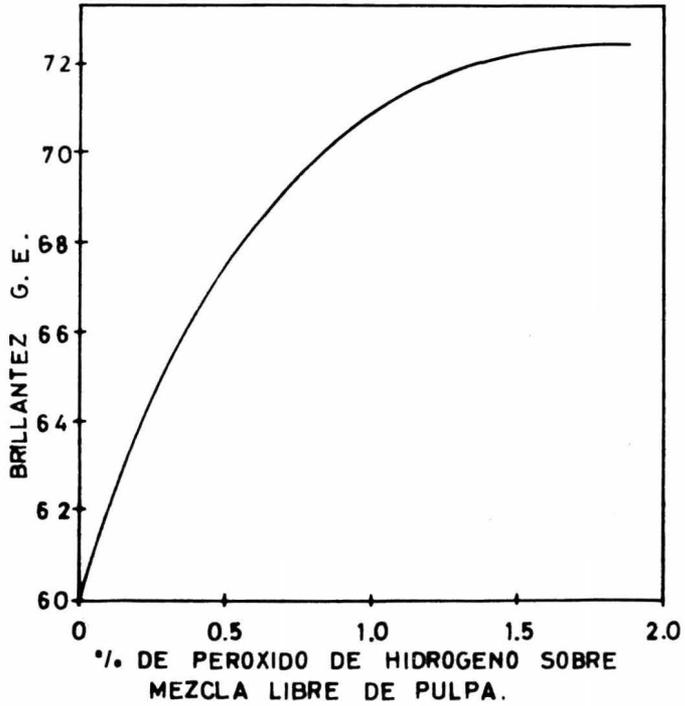


FIG. 29 EFECTO DE LA CONCENTRACION SOBRE LA BRILLANTEZ. BLANQUEO CON PEROXIDO, PULPA MECANICA, 12% DE CONSISTENCIA, 43 °C.

con peróxido. La magnitud del efecto de la consistencia en el --
blanqueo con peróxido se muestra en la figura 30.

En el blanqueo con hidrosulfitos la consistencia de la
pulpa generalmente está entre 3 a 4.5%, pero el efecto de la con-
sistencia sobre la brillantez obtenida con hidrosulfito es gene--
ralmente despreciable. En las secuencias que incluyen oxígeno, la
consistencia de la pulpa debe variar dentro de un rango de 25 a
30%, y los resultados obtenidos son mejores si la etapa de oxígeno
es precedida por una etapa de cloración.

C A P I T U L O I V

EVOLUCION DE LOS PROCESOS DE BLANQUEO.

4.1 PRIMEROS PROCESOS CON HIPOCLORITO.

Las secuencias de blanqueo han evolucionado paralela-
mente con el descubrimiento de la acción de nuevos reactivos y -
desarrollo en el equipo utilizado.

El primer agente blanqueador propiamente dicho, utili-
zado en la industria de la pulpa, fué el hipoclorito; este reac-
tivo se utilizaba en el blanqueo de fibras de origen textil, en
una sola etapa con lavado. El equipo disponible para tal opera-
ción eran las pilas blanqueadoras de tipo holandés y se traba--
jaban a consistencias bajas, de alrededor de 3%.

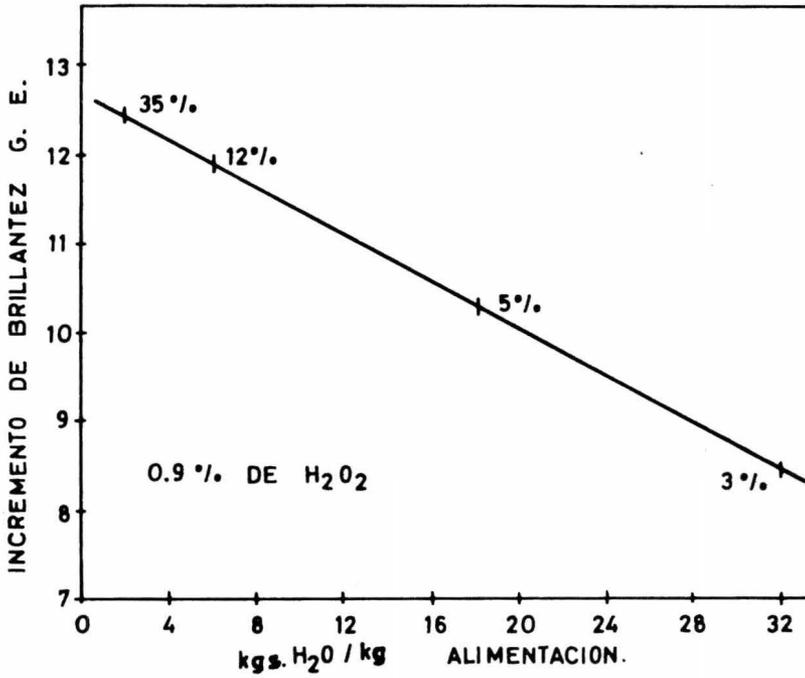


FIG. 30 EFECTO DE LA CONSISTENCIA SOBRE LA BRILLANTEZ, BLANQUEO CON PEROXIDO

Con el advenimiento de las pulpas de madera, empezó a desarrollarse la tecnología del blanqueo, aunque se seguía usando el hipoclorito como único reactivo. La pulpa al sulfito fué el primer tipo utilizado en la fabricación de papel a gran escala y se blanqueaba en las primeras pilas de blanqueo que se utilizaban anteriormente para la pulpa de origen textil.

Como las pulpas de madera tenían mas demanda de blanqueo y la velocidad del mismo era baja comparada con el tratamiento de pulpas textiles, el sistema utilizado empezó a sufrir cambios sustanciales. La prolongada acción de los rodillos de las pilas de blanqueo sobre la pulpa iba en detrimento de la calidad de la misma por lo que fueron sustituidas por paletas giratorias. Sin embargo, este tipo de equipos tenían capacidad limitada, se tenía alto consumo de potencia y el tiempo de blanqueo era largo, como consecuencia directa de la baja consistencia a que se trabajaba en estos equipos para mantener la circulación necesaria dentro del mismo (alrededor de 4% de consistencia).

Los inconvenientes de las pilas tipo holandés vinieron a acelerar el desarrollo y modificación del proceso. Se empezaron a utilizar grandes tanques con agitadores verticales en serie; se hicieron arreglos hasta de 6 u 8 tanques en serie y se añadió vapor para elevar la temperatura hasta 50°C y acelerar la reacción. El manejo de tales cantidades de materias solo se podía llevar a cabo a consistencias de 3 o 4%. Varios intentos para mejorar la circulación de la suspensión de pulpa fueron propuestos hasta que los hermanos Ballmer, en Alemania, diseñaron un equipo de blanqueo del mismo nombre, que fué introducido en la

industria del papel a fines del siglo XIX.

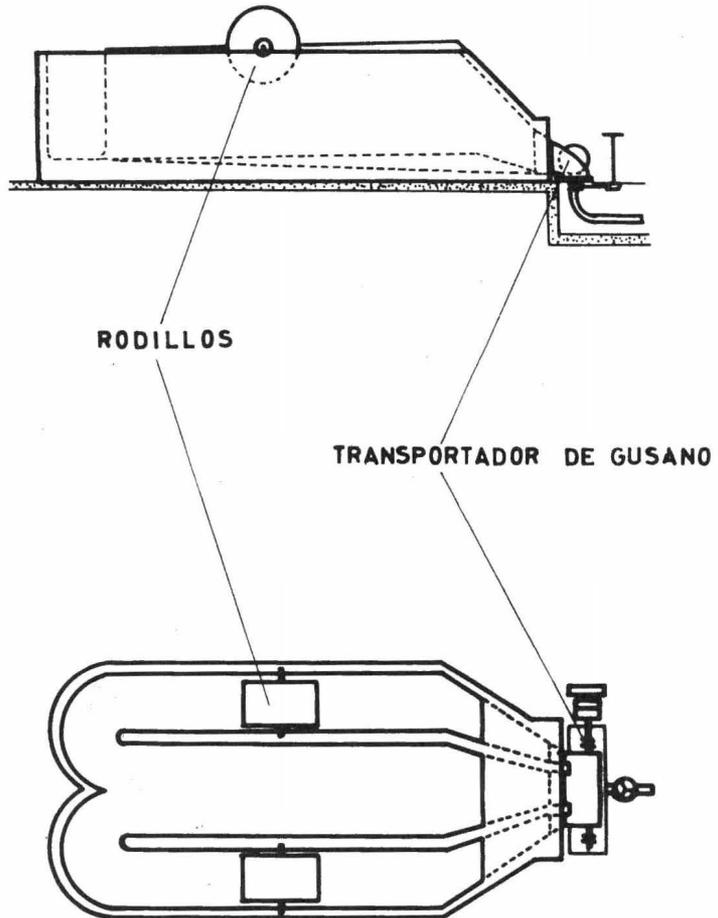
Por mucho tiempo, el recipiente Ballmer, mostrado en la figura 31, fué el equipo principal en el proceso de blanqueo. Dicho equipo es simplemente un recipiente de dos o tres canales interconectados construídos de cerámica o concreto en el cual -- cirula la pulpa a consistencias de 6 a 8% por medio de un gusa-- no colocado en un extremo. En algunas modificaciones de este di-- seño, se sustituyó el gusano por agitadores o bombas sin modifi-- car el principio del diseño original.

Los primeros equipos de blanqueo Ballmer fueron adapta-- dos con uno, dos o más tanques lavadores similares a los emplea-- dos en las pilas holandesas. El lavado de la pulpa se efectúa -- de manera similar por dilución continua y extracción del agua -- una vez que el blanqueo se terminaba. Una de las ventajas de -- operar de esta manera la constituía el hecho de que las fibras -- internas que contenían resinas eran removidas y el contenido --- de impurezas bajaba considerablemente después de un lavado pro-- longado.

Originalmente, los equipos Ballmer fueron utilizados -- en una sola etapa tipo intermitente; posteriormente, con la in-- troducción de procesos multietapa se introdujeron lavadores múl-- tiples simples o al vacío para lavar la pulpa entre cada etapa.

Los equipos antes mencionados no imponían condiciones o limitaciones en el proyecto o construcción de plantas de --- blanqueo, ya que pueden ser convenientemente localizados en es-- tructuras diseñadas originalmente para otros propósitos. El uso

FIG.31 EQUIPO DE BLANQUEO TIPO BALLMER



de dichos equipos permite a la planta tener cualquier forma. Usualmente se colocaban en un primer nivel arriba de los tanques de almacenamiento, para después bombear la pulpa a alta consistencia hacia dichos tanques. Era frecuente tener un nivel arriba de los recipientes de blanqueo en el cual se colocaban tanques - precalentadores de donde se alimentaba la pulpa al equipo de --- blanqueo.

Poco tiempo después de la aceptación general del recipiente Ballmer, se desarrolló un proceso de blanqueo para alta - consistencia en la fábrica de pulpas al sulfito Burgess en Berlín. Para operar a altas consistencias las flechas y agitadores - fueron reforzados y se utilizaron transportadores de gusano, para mover la pulpa dentro de un sistema de canales en serie del tipo de Ballmer; con estos arreglos la consistencia se elevó hasta un 12% con lo cual se obtuvieron muy buenos resultados en corto --- tiempo y con un gran ahorro de energía.

El paso siguiente fué desarrollado por R.B.Wolf con su equipo horizontal tipo intermitente. Este consistía en dos canales horizontales en forma de U equipados cada uno con un poderoso transportador de gusano, un pequeño transportador pasaba la pulpa entre canal y canal. Con este equipo se pudo operar a consistencias hasta de 25% . Los primeros de estos recipientes fueron instalados en The Newton Falls Paper Co. en 1921 y los siguientes -- en The Northwest Paper Co. en Cloquet Minn.

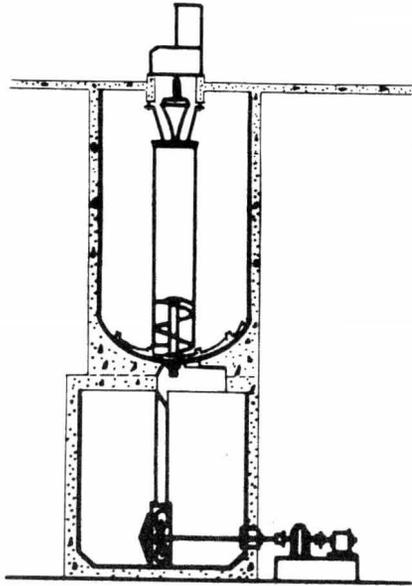
Tiempo después P.K.Fletcher diseñó una torre para alta consistencia tipo intermitente, la cual consistía en dos tubos - concéntricos por los cuales circulaba la pulpa por medio de un --

gusano, figura 32. Esto ocasionó que el diseño de plantas que usaran este equipo requirieran una estructura lo suficientemente alta para poderlo contener. The Pulp Bleaching Co. adquirió los derechos para manufacturar e instalar las torres Fletcher, modificando su diseño y recubriendo el tanque vertical con cerámica -- así como el diseño de la base. Con este diseño fué posible operar a consistencias del 15 al 18%.

Era bien sabido que el blanqueo multietapa con lavados intermedios se traducía en un ahorro de los agentes químicos -- y se podía lograr mayor blancura, obteniéndose también un ahorro en el tiempo y costo del blanqueo con mejores propiedades mecánicas en la pulpa. Los grandes equipos Ballmer tenían a pesar de todo, baja capacidad y para el blanqueo multietapas se requería un gran número de unidades, dando como resultado un alto costo de capital, además el consumo de potencia debido a las bajas --- consistencias era siempre prohibitivo. La torre Fletcher solucionó el problema de la economía de energía que ocasionaba el trabajar a altas consistencias, pero el problema de la baja capacidad seguía latente, ya que las plantas muy grandes requerían una alta inversión inicial y gran costo de mantenimiento.

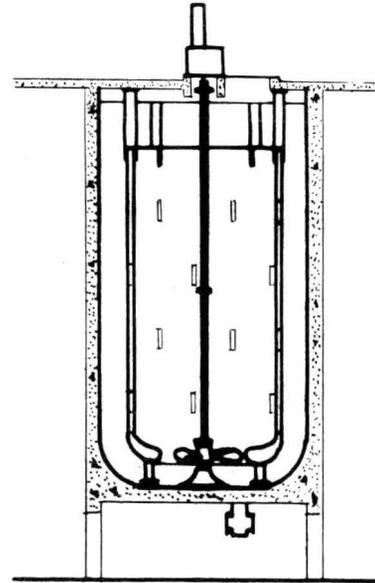
Hacia 1925 los procesos multietapas eran de dos y ocasionalmente de tres etapas utilizando únicamente hipoclorito con lavado intermedio.

En esta misma época se reportó la primera aplicación de un nuevo grupo de reactivos en el blanqueo de pulpas; estos eran los hidrosulfitos, que son agentes reductores.



(a)

FIG. 32 (a) TORRE TIPO FLETCHER



(b)

(b) CLORADOR INTERMITENTE

Se encontró que los hidrosulfitos eran más efectivos - que el bisulfito de sodio o calcio en términos de ganancia de -- brillantez. En 1929, Andrews propuso el uso de hidrosulfitos para el blanqueo de pasta mecánica, obteniendo buenos resultados - tanto en brillantez como en la etapa del lavado requerida para - disminuir la corrosión. El reactivo con el que trabajó fué el -- hidrosulfito de cinc, y hacia 1932 se instaló la primera fábrica de pasta mecánica blanqueada con hidrosulfito.

En las primeras aplicaciones, las soluciones de hidrosulfito de cinc fueron generalmente producidas en las plantas - y alimentadas en las fosas del molino para aprovechar la elevación de temperatura de la pulpa. No obstante, el mezclado en estas condiciones era defectuoso, y la ganancia en brillantez menor que la esperada por los estudios de laboratorio.

4.2 PROCESOS CON CLORO, ALCALI, E HIPOCLORITO.

La introducción de la cloración como primera etapa en una secuencia fue alrededor de 1930, con lo cual la secuencia CH fue la primera que se utilizó a escala industrial, cuya acción era esencialmente diferente: cloro como deslignificante e hipoclorito como blanqueador. Durante este período, el principal problema fue el desarrollo de equipo adecuado para la cloración capaz de resistir la acción corrosiva del cloro. Los primeros -- intentos para llevar a cabo la cloración en los equipos convencionales como el de Ballmer no tuvieron éxito. Había mucho escape de gas debido a la baja solubilidad del cloro en agua y el --

bajo nivel de líquido que existía en estos recipientes. El uso de inyectores hidráulicos y dispersores mejoró poco la situación. La torre Fletcher tenía gran altura de líquido, pero el mezclado de cloro a través de una masa de alta consistencia era difícil de lograr. Se hicieron algunas modificaciones a los equipos Fletcher alargando los tubos y acondicionándolos con una propela que sustituía al gusano o que ayudaba al proceso de mezclado.

La secuencia CH fue complementada con las multietapas existentes de hipoclorito; se tenían secuencias como CHH y hasta CHHH con sus respectivos lavados intermedios. La necesidad de operar a bajo pH durante la cloración y el cambio a pH arriba de 7 que se requiere al someter la pulpa a la acción del hipoclorito, introdujo la necesidad de neutralizar la pulpa después de la cloración. Dicha neutralización se hacía agregando simplemente óxido de calcio al sistema para un posterior lavado y pasar a la etapa de hipoclorito. Se notó que la neutralización con sosa caústica daba mejores resultados pero no era económico debido a alta demanda que se tenía de este reactivo al salir la pulpa de la cloración. Por este tiempo se empezó a practicar un lavado ácido sobre la pulpa antes de la neutralización, para retirar una cantidad significativa de materia soluble, con lo cual la neutralización con sosa caústica se hizo más accesible económicamente.

Los beneficios de la extracción alcalina después de la cloración se capitalizaron inmediatamente. En las plantas con equipos Ballmer, la extracción alcalina en caliente, eleva el costo considerablemente debido a la baja consistencia del efluen

te de proceso. Sin embargo, en las plantas con torres Fletcher - la extracción alcalina no presentaba ningún problema particular. La introducción del nuevo paso en la secuencia significó simplemente la instalación de una torre Fletcher adicional como las -- usadas para el blanqueo con hipoclorito.

Durante el período entre 1930 y 1940 la secuencia se - generalizó en la industria de la pulpa. Se hicieron algunas mo-- dificaciones en las secuencias dependiendo de las necesidades -- de cada pulpa, pero sin cambiar substancialmente la acción de -- los tres reactivos: cloro como deslignificante, extracción de ma-- teria soluble con álcali y blanqueo oxidativo con hipoclorito.-- Esta secuencia producía pulpas de buena calidad con apreciable - economía de reactivos y consumo de energía. En la secuencia CEH-- cuando más se extendió la etapa con hipoclorito: CEHH y a veces -- con extracción alcalina entre cada etapa de hipoclorito CEHEH -- si las necesidades de la pulpa lo requerían, pero las secuencias se mantenían con un número reducido de etapas ya que el blan---- queo se seguía efectuando en procesos intermitentes, con lo cual se requerían un gran número de unidades de blanqueo y el incre-- mento de costo de capital, energía y mantenimiento no permitía - expansiones muy grandes, aunado el problema de la baja capacidad que permanecía sin resolver.

Paralelo al desarrollo de los procesos intermitentes - los equipos de blanqueo de sistemas continuos evolucionaron. Es-- tos consistían inicialmente de una serie de tanques agitados en número y tamaño adecuados para alcanzar la retención deseada. Las primeras operaciones de procesos continuos se llevan a cabo

a muy bajas consistencias (alrededor de 3%), y en consecuencia, el consumo de potencia se incrementaba, además la necesidad de grandes recipientes para almacenamiento, hacía que los procesos continuos estuvieran en seria desventaja con respecto a los procesos intermitentes los cuales trabajan a altas consistencias de pulpa.

Se hicieron varios intentos para operar los sistemas continuos a altas consistencias introduciendo gusanos transportadores entre tanque y tanque; y acondicionando los tanques con potentes agitadores. Sin embargo, el consumo de potencia y el costo de mantenimiento aumentó considerablemente y estos sistemas iniciales no tuvieron gran éxito.

Casi simultáneamente C. B. Thorne de la Riondon Pulp Co. desarrolló un verdadero sistema de blanqueo continuo a alta consistencia. Este equipo consistía de una torre cilíndrica vertical, fija en su base, con orificios de dilución y un agitador ensamblado para remover la pulpa. La pulpa de alta consistencia se alimentaba a un mezclador sobre la torre en donde se mezclaba con vapor y los reactivos químicos, después la mezcla se introducía dentro de la torre la cual era mantenida a nivel por medio de un sistema de control de flujo. Un pequeño tanque se colocaba usualmente después de la descarga para permitir una dilución posterior. Figura 33-a.

La diferencia entre la torre Thorne y la torre Fletcher estriba en que en esta última, la agitación, y flexión de las fibras tienden a dispersarlas y se provee un continuo e íntimo con

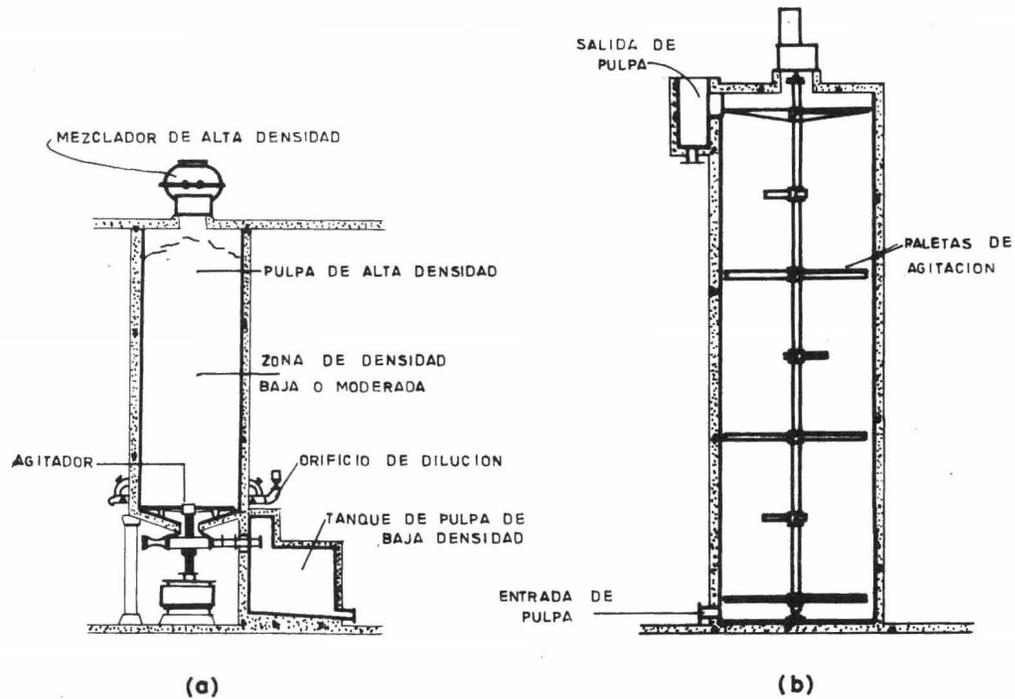


FIG.33 (a) TORRE THORNE DE BLANQUEO CONTINUO
 (b) CLORADOR CONTINUO

tacto de la pulpa y los agentes químicos. En el caso de la torre Thorne, no hay una acción mecánica entre la pulpa y los reactivos.

La introducción de la torre Thorne en el tiempo en que la de Fletcher era muy popular originó una controversia discutiéndose los méritos de cada proceso: continuo e intermitente. La principal ventaja de los sistemas continuos se debía a que su capacidad unitaria era alta con lo cual los requerimientos de construcción de planta y consumo de energía bajaban considerablemente. Su principal desventaja era que la dispersión de la pulpa no era completa, situación que en aquel tiempo era importante.

Inicialmente las torres Thorne se utilizaron en una sola etapa o dos con hipoclorito (H y HH); algunas de plantas que usaban el equipo Ballmer con hipoclorito en una sola etapa adicionaron una torre Thorne para constituir la secuencia HH.

A principios de la década de 1930, se desarrolló en Norteamérica un sistema para la cloración en forma continua, el cual operaba a bajas consistencias. El diseño consistía en una torre acondicionada con un agitador interno ensamblado. Un diseño típico se muestra en la figura 33-b. El blanqueo con hipoclorito se practicó algunas veces en este tipo de torres. Aunque la torre Thorne fué diseñada inicialmente para el paso de hipoclorito, fué relativamente fácil adaptarla para la extracción alcalina, con lo cual junto con el clorador continuo, la secuencia CEH tuvo otra variante en el equipo y a fines de la década de 1930, aunque el sistema intermitente era más generalmente usado ya ha-

bían plantas con sistemas continuos para la secuencia arriba --- mencionada.

Mientras en Estados Unidos se desarrollaban los cloradores de baja consistencia y las torres de blanqueo de alta --- consistencia, Kamyr, en Suecia desarrolló un clorador continuo --- simple usando un pequeño propulsor-agitador para el mezclado --- de la pulpa y la agitación en la torre. Este diseño representaba un considerable refinamiento mecánico con respecto a los siste--- mas de agitación que se usaban en Norteamérica. Este equipo tam--- bién se utilizó para el blanqueo con hipoclorito, haciendo algu--- nas modificaciones, con el cual se trabajaba a consistencia, en--- tre 5 y 7 %, ver figura 34.

Ya avanzada la década 1930-1940, Kamyr desarrolló una torre de alta densidad de flujo descendiente. El diseño de esta torre consistía en un cilindro acondicionado con un cono inver--- tido en la base de la torre en donde la pulpa puede ser diluída mediante la inyección de agua a alta presión y la agitación -- mecánica con una propela . Este diseño es de algún modo similar al diseño en la base de la torre de flujo ascendente de baja -- densidad y se puede considerar como una consecuencia de la mis--- ma. La torre de alta consistencia de Kamyr representaba una --- considerable simplificación mecánica comparada con el diseño de la torre Thorne. Ver figura 35.

Al principio de la década de 1940-1950, el sistema de blanqueo con torres Thorne y el sistema con torres Kamyr se es--- tableció definitivamente, y los diseños y proyectos de las plan--- tas de blanqueo empezaron a tomar una forma típica definitiva.

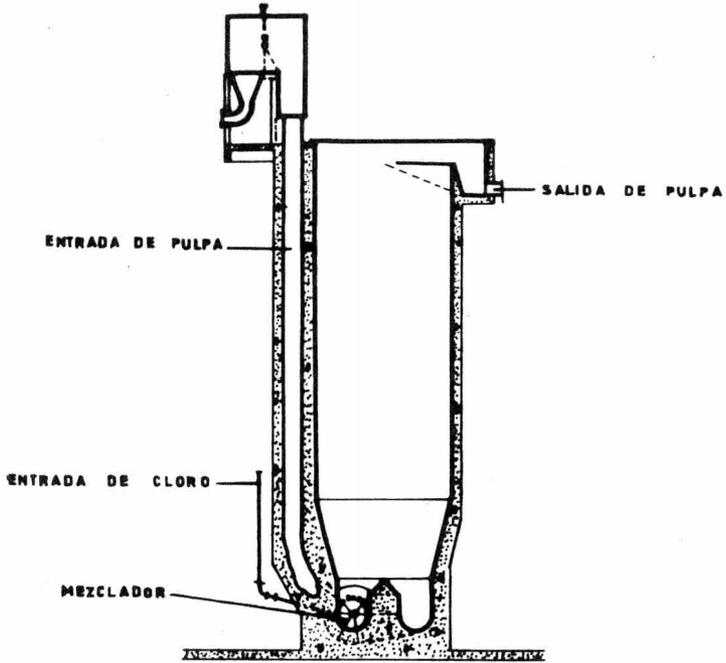


FIG. 34 CLORADOR CONTINUO KAMYR

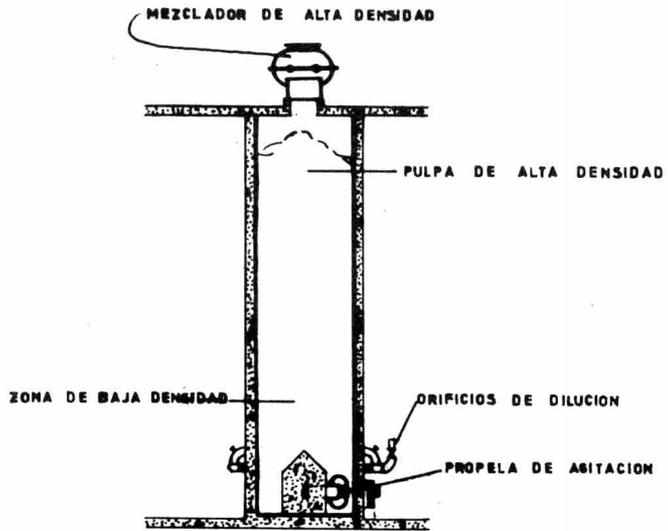


FIG. 35 TORRE KAMYR DE BLANQUEO CONTINUO

Las plantas fueron diseñadas y construídas por The -- Electro Bleaching Co., en Canadá; The Hooker Electrochemical Co. Y The Improved Paper Machinery Co. (IMPCO) en Estados Unidos que licenciaron también para contribuir en Europa mientras que la -- Kamy Co., diseñó la mayoría de las plantas que se construyeron -- en Escandinavia.

Las plantas que se construyeron durante la primera mitad de la citada década, estuvieron condicionadas a las secuencias ya clásicas con cloro, álcali e hipoclorito como CEHEH con lavados intermedios entre cada paso y modificándolas según las necesidades y características de cada pulpa.

Por esta época, se empezó a utilizar en forma industrial un agente oxidante del cual ya se conocían sus propiedades blanqueadoras, nos referimos al peróxido (de hidrógeno o de sodio, entre los más comunes) que tuvo su primera instalación comercial en 1941, aunque en Alemania y los Estados Unidos se había estado trabajando a nivel planta piloto y laboratorio y ya anteriormente se había propuesto su aplicación para el blanqueo de pulpas mecánicas y semimecánicas.

Aunque la generación de los peróxidos es relativamente costosa para utilizarlos como únicos agentes oxidantes de blanqueo, la calidad de las pulpas de alto rendimiento que se obtenían al aplicar dichos reactivos justifican su empleo. Los peróxidos se aplicaron en una sola etapa sobre las pulpas de alto rendimiento, lográndose niveles de brillantez entre 70 y 75 G.E., pero combinando el peróxido con los hidrosulfitos, que también se usaron para blanqueo de las pulpas de alto rendimiento, se lo-

graban pulpas de alta calidad y estabilidad de color. La ~~se-~~ ~~cuencia~~ ~~clásica~~ para estas pulpas fué P-HS (peróxido hidrosulfito) se desarrollaron secuencias en las cuales se aplicó el peróxido como última etapa para lograr este efecto, como la ~~se-~~ ~~cuencia~~ CEHP y CEHEHP, algunas veces se sustituyó el paso de hipoclorito final por el de peróxido CEHEP, con lo cual la estabilidad de color que ganaba la pulpa, y los productos que de ella se obtenían justificaba la inversión que representaba la generación del peróxido.

4.3 PROCESOS Y REACTIVOS MODERNOS.

Durante la época posterior a la postguerra, los avances tecnológicos en todos los órdenes de la industria eran impresionantes; la industria química se había desarrollado vertiginosamente durante la época de guerra para cubrir las necesidades que exigía y nuevos reactivos materiales, procesos, etc., se desarrollaron. En la industria de la pulpa, empezaron a surgir los que se han llamado agentes superblanqueadores.

El poder del dióxido de cloro como agente blanqueador ya se conocía con anterioridad e inclusive en algunas plantas se manejaba a pequeña escala, pero fué hasta el verano de 1946 --- cuando se desarrolló en forma definitiva el blanqueo con dióxido. En forma independiente, tres plantas desarrollaron procesos comerciales con dióxido de cloro: The Canadian International --- Paper Co., en Temiskaming, Que. Mo och Domsjö AB en Husum, Suecia y Stora Kopparberg Bergslags AB, en Skutskär en Suecia. El blanqueo con este agente no fué aceptado inmediatamente, pero a

partir de 1950, el desarrollo de procesos con dióxido fué espectacular, debido principalmente a dos factores: el dióxido blanquea casi cualquier tipo de pulpa con magníficas propiedades de producto terminado y el desarrollo del equipo para producir y manejar el mismo. Las primeras secuencias con dióxido fueron generadas por la aplicación del gas en la última etapa o por la sustitución de una de las etapas de hipoclorito: CEHED, CEHEHED y CED.

De acuerdo a los efectos de cada reactivo sobre la pulpa las características de esta última en particular, las secuencias con dióxido empezaron a producir una gran gama de combinaciones, muchas de las cuales se utilizan en la actualidad.

La secuencia CEDH, fué la primera utilizada con dióxido en Norteamérica alrededor de 1950, la secuencia CEDED empezó a utilizarse en forma comercial a fines de 1954, y a partir de ahí, se han desarrollado otro tipo de secuencias que tienen como parte común las etapas DED al final. La primera secuencia de este tipo que se generalizó e inclusive se sigue usando es la CEHDED. La adopción de la parte DED con fin de una secuencia, se debe a que proporciona grados de brillantez entre 88-92 G.E., con pérdidas insignificantes en las propiedades mecánicas y con baja reversión de color. Las secuencias que se derivaron y que estuvieron en gran uso durante los años 1950 a 1965 e inclusive en la actualidad son: CEDED, CEHDED, CEHCHDED, CHDED, CHEDED y algunas secuencias en las cuales se combina la extracción alcalina con el hipoclorito CE/HDED.

Las secuencias con dióxido tuvieron gran versatilidad;

las hubo de tres, cuatro, cinco y mas etapas, utilizando además de la cloración y la extracción alcalina combinaciones de hipoclorito y dióxido y algunas solamente utilizando dióxido como reactivo blanqueador. Como ya se ha mencionado, la aplicación de una secuencia en particular depende de las características de la pulpa, así como la calidad deseada al final, equipo disponible en la planta etc.

Conjuntamente al desarrollo de nuevas secuencias, los diseños de las plantas se fueron modificando. En los proyectos de plantas en los últimos años de la década 1940-1950 y a principios de los años entre 1950-1960, las torres eran arregladas en una o dos filas; debido a que las torres de alta consistencia de flujo continuo y algunas de las torres intermitentes operaban a flujo descendente, las torres se alimentaban por el domo y fué necesario colocar los filtros lavadores arriba de las torres de alta consistencia para alimentarlas con flujo por gravedad. Debido a que la mayoría de los lavadores trabajaban a vacío, los cuales requerían una gran pierna barométrica estos equipos tuvieron que mantenerse en un nivel alto.

La figura 36, muestra una planta de blanqueo típica de este período; los filtros lavadores se encontraban en un piso superior en posiciones rígidamente definidas. Los filtros lavadores se localizaban mas o menos directamente arriba de la torre sobre la que van a descargar, para evitar el costo y problemas de transportadores. Bajo el nivel de los filtros lavadores se encuentran los mezcladores para las torres de alta consistencia de flujo descendente así como el sistema de transmisión de los

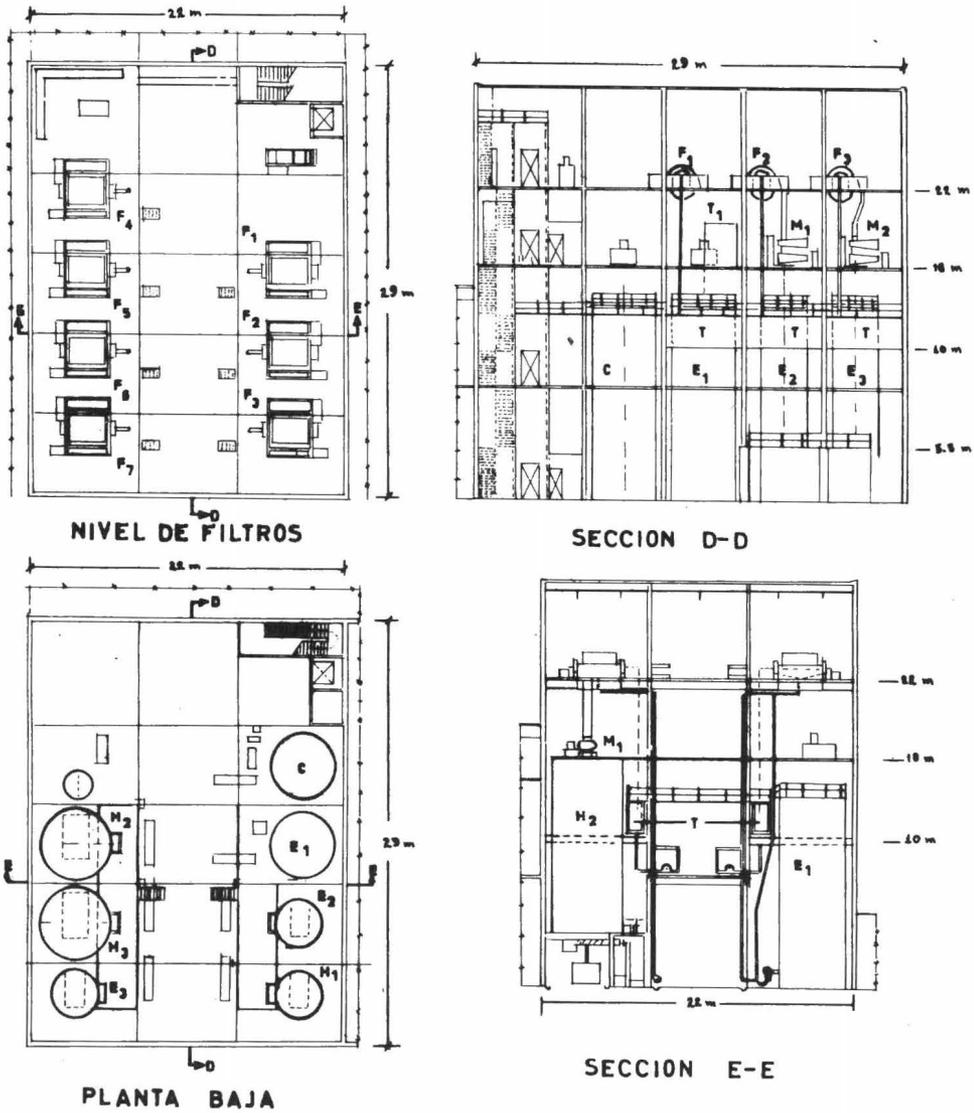


FIG.36 PLANTA TIPICA DE BLANQUEO ALREDEDOR DE

1950

agitadores de las torres de baja consistencia. En algunas instalaciones, las torres de baja consistencia se acomodaron de manera que sobresalieron del nivel de los lavadores de tal forma que el efluente de las torres de flujo ascendente pudiera descargarse por gravedad sobre los filtros lavadores, figura 37.

[Bajo el nivel de los mezcladores se encuentra un nivel intermedio para los tanques de sello de los filtros lavadores y el piso para las bombas de recirculación de agua la localización de los tanques de filtrado estuvo restringida por la posición de los lavadores debido a las necesidades de las piernas barométricas. Y finalmente, la planta baja en la cual se encuentran localizadas las torres y tanques de almacenamiento. Debido a la carencia de pinturas y anticorrosivos adecuados los elementos metálicos fueron mantenidos a un mínimo en el equipo. Las torres y los tanques de filtrado así como los tanques alimentadores y recipientes de los lavadores fueron construidos o cuando menos recubiertos de concreto, concreto reforzado, lozetas etc.

El resultado fué un mayor costo de construcción. Las cargas considerables como filtros lavadores y su contenido se concentraron en las partes más altas de los edificios, mientras que los tanques de sello de los lavadores fueron finalmente incorporados a la planta baja, obviamente la construcción de los edificios de las plantas de blanqueo se fué complicando. La combinación de las torres de concreto y tanques de sello en el piso principal y un diseño muy rígido de la planta, no permitía flexibilidad de la misma durante expansiones cercanas a -

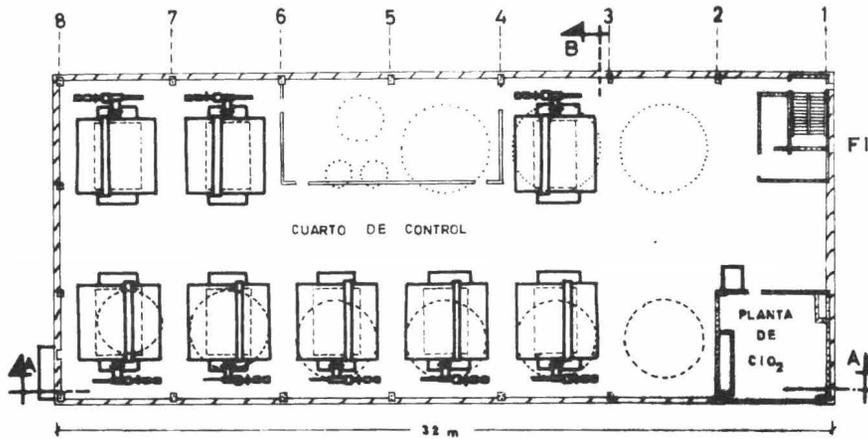
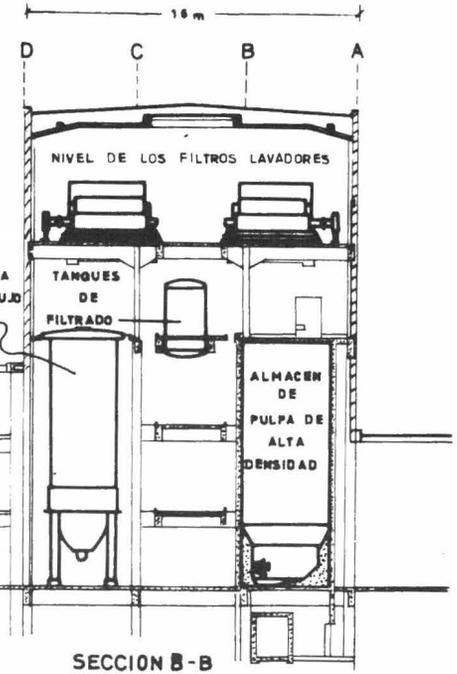
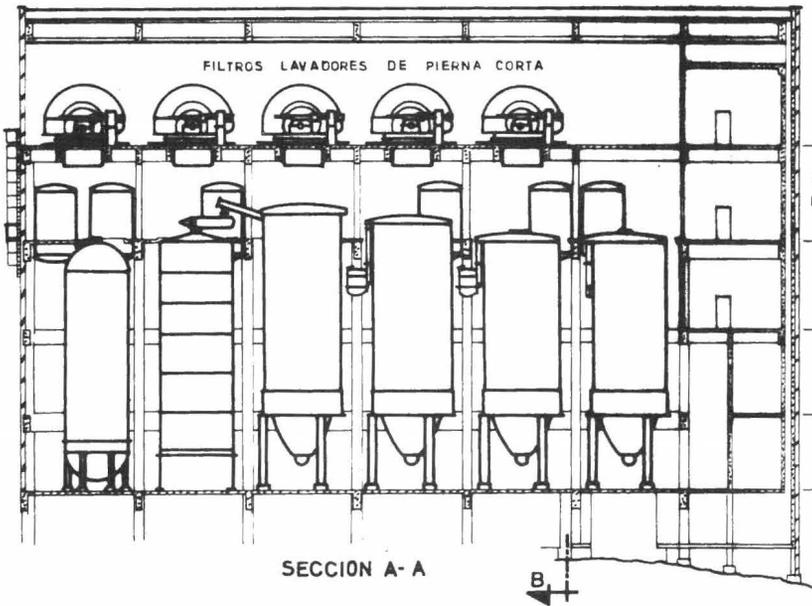


FIG. 37 PLANTA DE BLANQUEO DE ALTO NIVEL 1955-1960



su construcción.

En la década entre 1940 y 1950 no hubo mayores cambios en el equipo de blanqueo aunque los procesos intermitentes fueron gradualmente abandonados para adaptar procesos continuos. En los primeros años de la década siguiente el desarrollo de 3 nuevos tipos de equipo cambiaron significativamente la proyección y el diseño de las plantas de blanqueo, aunque no fué sino hasta alrededor de 1960 que todas las posibilidades de estos desarrollos fueron apreciadas.

El primero de estos avances fué la Bomba de Alta consistencia desarrollada por IMPCO. Anteriormente se habían construido algunas unidades antes de 1950 y se aplicaron para la solución de los problemas que habían generado una antigua planta que utilizaba un sistema multitanque y transportadores de gusanos para pulpa de alta consistencia. El potencial de la Bomba de Alta consistencia empezó a ser utilizado en gran parte cuando se aplicó a los primeros procesos de blanqueo con ClO_2 a principio de la década 1950-1960.

El segundo desarrollo en el equipo fueron los filtros sin válvula de pierna barométrica corta. El uso de estos filtros hicieron innecesario la localización de los lavadores en niveles altos ya que se acondicionaba el vacío sin necesidad de piernas barométricas largas y los tanques (fosas) de los filtros se podían localizar directamente abajo de los lavadores para sellar la pierna barométrica.

El tercer equipo desarrollado durante este mismo período fué el mezclador radial de Kamyr, disponible para torres

de flujo ascendente de alta o baja consistencia.

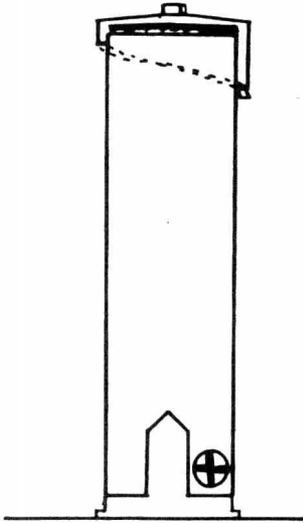
Inicialmente los filtros lavadores fueron usados más bien como espesadores que como lavadores. La aplicación de la bomba de alta consistencia limitó más o menos a la torre de flujo ascendente-descendente de dióxido de cloro desarrollada por IMPCO.

La torre de alta densidad de flujo ascendente de Kamyrr estuvo limitada al blanqueo con dióxido de cloro; debido a que Kamyrr no tenía disponibles bombas de alta consistencia, se utilizó un sistema de válvulas rotatorias y paletas neumáticas para forzar a la pulpa hacia la torre de flujo ascendente; también se practicó un arreglo en el cual se introduce aire dentro del efluente, aunque la utilización de estos sistemas dejó mucho que desear y se limitó a la aplicación en las torres del tipo ya mencionado.

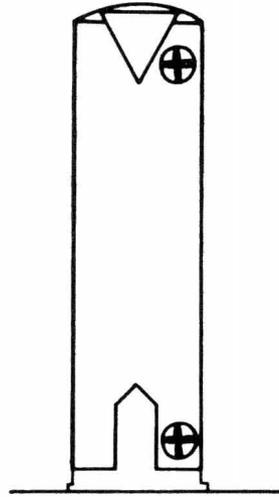
Alrededor de 1955 las plantas tipo intermitente habían virtualmente desaparecido. En el desarrollo del equipo durante este período se encontraban pequeñas diferencias entre los distintos fabricantes. Las figuras 38 y 39, muestran algunos diseños de torres fabricadas en esta época. En las postrimerías de la década 1950-1960 la disponibilidad de bombas de alta consistencia y filtros de pierna corta cambiaron drásticamente los conceptos de proyección y diseño de plantas de blanqueo.

Una vez que las bombas de alta consistencia se pudieron utilizar no fué necesario colocar los filtros lavadores directamente arriba de las torres de alta consistencia.

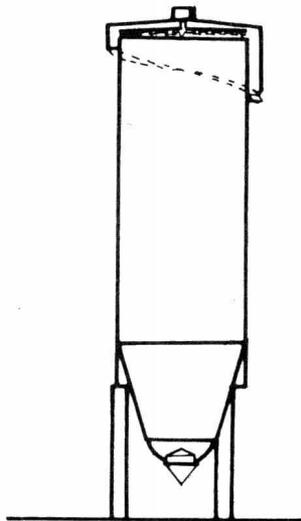
**FIG.30 DISEÑOS MODERNOS DE TORRES DE BLANQUEO
PARA BAJA CONSISTENCIA**



**TORRE DE FLUJO ASCENDENTE
DE BAJA CONSISTENCIA**

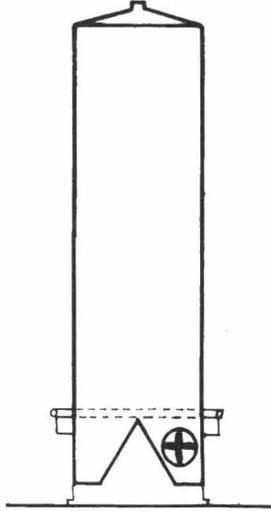


**TORRE DE FLUJO ASCENDENTE
DE BAJA CONSISTENCIA IMPCO**

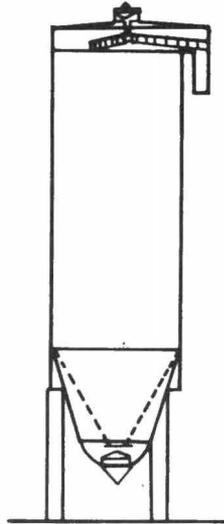


**TORRE DE ALTA O BAJA CONSISTENCIA DE FLUJO
ASCENDENTE CON DESCARGA DE BAJA CONSISTENCIA.**

FIG. 39 DISEÑOS MODERNOS DE TORRES DE BLANQUEO
PARA ALTA CONSISTENCIA.



TORRE DE FLUJO DESCENDENTE PARA ALTA
CONSISTENCIA



TORRE DE FLUJO ASCENDENTE PARA ALTA
CONSISTENCIA CON DESCARGA DE ALTA CONSISTENCIA

Los filtros lavadores pueden ser localizados en cualquier lugar con respecto a las torres. Las torres se pueden colocar alejadas o inclusive fuera del edificio en que se encuentren los lavadores. Cuando las bombas de alta consistencia se pudieron utilizar ampliamente, los únicos factores que afectaban la localización entre los filtros y las torres, fueron el costo de bombeo y la distancia que podía desarrollar la bomba para manejar la pulpa. Las bombas de alta consistencia permitieron desarrollar una amplia gama de arreglos entre los lavadores y las torres, así como lograr expansiones de plantas ya existentes sin mucha dificultad.

La bomba de IMPCO permitía bombear pulpas de alta consistencia a distancias entre 60-75 m., con lo cual se podían acondicionar torres a distancias relativamente lejos de la línea principal de producción para incrementar la capacidad. Para evitar los problemas de sedimentación dentro de la torre de flujo descendente, se utilizaron torres de flujo ascendente que aunque no eran de aceptación general, fué posible extender su uso gracias a la bomba de alta consistencia y se podían utilizar para cualquier etapa de una secuencia dada. Lo anterior permitió resolver algunos problemas de diseño que se tenían con la torre de flujo descendente permitiendo asegurar un nivel constante en el flujo y tiempo de retención sin necesidad de un complicado sistema de control, además que las consistencias de la descarga se podían variar ampliamente.

En el diseño de torres de flujo descendente se tuvo siempre el problema de establecer un nivel de flujo constante

dentro de la torre; el efluente tendía a adoptar una forma cónica cerca del domo de la torre, la cual variaba con la consistencia de la pulpa por lo cual no se podía estimar fácilmente el nivel dentro de la torre. También existía el problema de la localización de la interfase a lo largo de la torre lo cual requería un complicado sistema de instrumentación. Aún cuando en la actualidad se dispone de sistemas completos de instrumentación, las torres de flujo descendente solo pueden descargar a consistencias entre 2.5 a 3.5%.

En las torres de flujo ascendente el problema de establecer el nivel dentro de la torre se resolvió, ya que éste está determinado por la altura de la misma (el punto en cual la torre descarga). En estas torres no se necesitan controles de nivel; ya que no hay interfase entre la pulpa debido a la diferencia de densidades, los problemas para controlar la posición de la interfase fueron eliminados.

La dilución se lleva a cabo después de que la pulpa ha abandonado el domo de la torre y consecuentemente la pulpa puede ser descargada a altas consistencias haciendo posible colocar otra etapa de alta consistencia sin lavado intermedio si se desea.

Una de las ventajas de las torres de flujo ascendente es que son relativamente difíciles de vaciar, cuando queremos hacerlo sin cambio en el grado de la pulpa; esto se debe a que como se utiliza agua para desalojar la carga de la torre, tenemos que esperar mucho tiempo para descargar la torre por arriba. La práctica común es de no esperar a que se vacíe com-

pletamente la torre, para meter pulpa de otro grado distinto a la que contenía originalmente la torre, esto da por resultado una mezcla de los diferentes grados de pulpa, obteniendo un grado intermedio; esto no es un problema serio si el cambio de grado de pulpa no es frecuente.

Además de hacer posible el uso práctico de las torres de flujo ascendente, las bombas de alta consistencia facilitaron la operación de descarga de las torres de flujo descendente tipo Thorne de alta consistencia. Las torres Thorne están diseñadas de tal forma que si se les colocan gusanos adecuados que regulen y midan el flujo, es posible descargar la pulpa a la consistencia de la torre. Empero en el pasado, este hecho no podía ser aprovechado, pues las bombas solo podían operar a baja consistencia y la pulpa descargada de la torre Thorne era siempre diluída, ya sea dentro de la misma torre, o, en los tanques donde descargaba; inclusive se usaba un procedimiento mixto.

Pero una vez que la bomba de alta consistencia fué utilizable, se hizo posible, descargar la torre Thorne de flujo hacia abajo, a alta consistencia, hacia la bomba de alta consistencia y después transferir la pulpa a cualquier otro paso del blanqueo. Entonces, la bomba de alta consistencia permitió mucha mayor flexibilidad en las secuencias del proceso de blanqueo; en el pasado solo era posible pasar de una etapa de alta consistencia a otro por medio de un lavado intermedio, pero después de inventada dicha bomba esto ya no era necesario.

También estas bombas simplificaron el paso de ex---

tracción alcalina en caliente en las fábricas de pulpas para disolver haciéndola posible a alta presión y temperatura, de una manera simple.

Debido a la eliminación de la relación vertical necesaria entre los lavadores y las torres, la bomba de alta consistencia también hizo posible lograr ahorros considerables en los costos de construcción de los edificios de las plantas. Porque no obstante que los lavadores debían colocarse en alto para proveer la caída de pierna barométrica necesaria, ahora ya no tenían que estar tan alto como antes; esto puede ser observado en la figura 40. Vemos que los lavadores están colocados en un nivel solo lo necesario para dar la caída de pierna adecuada, y la torre puede ser colocada al lado del lavador dentro del edificio, o fuera del mismo si las condiciones climáticas lo permiten.

No obstante que los filtros lavadores sin válvulas requieren un área relativamente grande para dar el mismo efecto de vacío que los filtros verdaderos, aquellos tienen la ventaja, de ser más baratos y esto junto con los niveles de construcción más bajos que se pueden alcanzar al usarlos, hizo que, tuvieran una adopción rápida en las plantas de blanqueo en los años de 1950-1960.

Ahora por la gran flexibilidad de diseño, hecha posible por la modernización del equipo de blanqueo, las plantas pueden ser diseñadas tomando ventaja de las circunstancias particulares donde va a ser localizada, y puede ser tan alta como se desee; actualmente no es necesario el diseño de un edificio

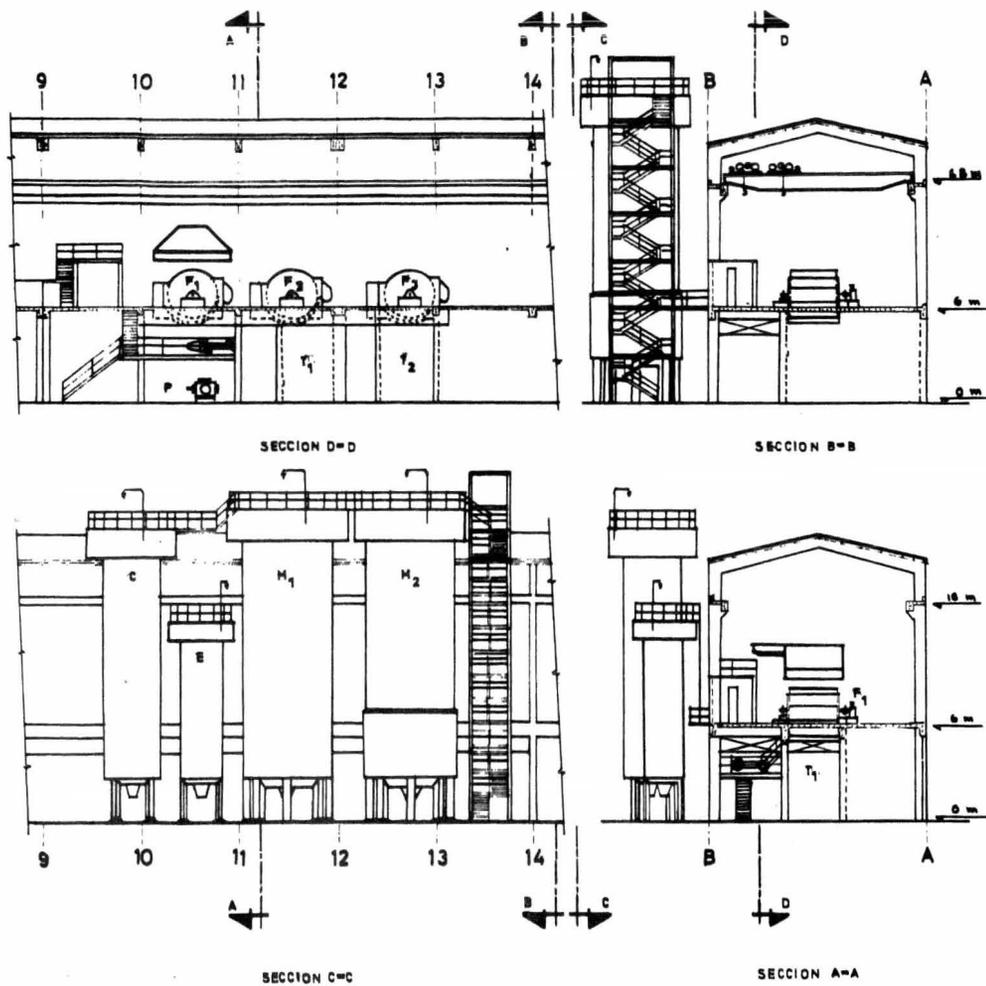


FIG.40 PLANTA DE BLANQUEO DE BAJO NIVEL ALREDEDOR DE 1960

Las lozetas también pueden romperse cuando los tanques o los recipientes se llenan con líquido y el concreto sufre de--- flexiones bajo la carga. El hule y el metal son materiales flexibles y no se rompen bajo cargas moderadas.

El cuidado tomado ahora para eliminar aire de la pulpa y del agua blanca proveyendo buenas condiciones de succión para las bombas de pulpa y agua, se puede considerar como dos tendencias importantes en los nuevos proyectos de plantas de blanqueo.

En las antiguas plantas, el filtrado caía verticalmente a las cajas o tanques de almacenamiento, formándose gran cantidad de espuma. También el nivel de las fosas de sello era insuficiente para evitar la formación de vórtices en la succión de la bomba del filtro, y algunas bombas usadas, especialmente, las bombas verticales para pulpa, introducían una buena cantidad de aire en la misma.

Una gran cantidad de los problemas de corrosión y operación encontrados en las plantas antiguas se debía a las deficientes instalaciones de bombeo y la entrada de aire al sistema, lo cual ocasionaba los efectos corrosivos en el interior del sistema.

Entonces, haciendo un recuento de las tendencias --- mas modernas que se registran en los nuevos procesos tenemos -- que las plantas hoy en día se diseñan generalmente para alta -- brillantez, aunque muchas veces ésta solo sea usada como un ---

especial para la planta de blanqueo, pues es posible hacer las -- plantas en edificios ya contruídos anteriormente, si esto se --- desea.

Otra circunstancia que ha dado flexibilidad a los pro-- yectos de nuevas plantas de blanqueo, es el uso de torres, tan--- ques lavadores y filtros de metal; esto es una nueva tendencia -- que ha seguido la industria en su desarrollo.

Hay algunas ventajas al construir los equipos anterior-- mente mencionados de metal: la mas importante es la misma flexi-- bilidad en la construcción con este material, hacer cambios o al-- teraciones en los equipos existentes, no representa un problema mayor. Es relativamente fácil añadir elementos nuevos, fijar ter-- mopozos, orificios, aumentar la altura de la torre, etc. Esto no-- era posible en la torres de concreto, o lavadores de lozeta y con-- creto.

Otra ventaja de trabajar con recipientes metálicos, re-- cubiertos con hule, la constituye el hecho de que los tanques y - lavadores contruídos con estos materiales poseen superficies homo-- géneas y no requieren del mantenimiento y cuidados que necesita-- ban los de lozeta.

Aunque estas son normalmente resistentes a la corrosión media, esto no es cierto en las juntas y uniones, en dichas par-- tes se requiere un excelente trabajo manual para construirlas, y como hay cientos de ellas en una torre u otros equipos, no es --- difícil encontrar fallas en alguna de las uniones.

argumento para ventas, pues actualmente los fabricantes de papel reclaman más resistencia de la pulpa aunada a una mayor blancura, esto debido en gran parte al perfeccionamiento del equipo para la fabricación de papel.

La alta brillantez se alcanza en pocas etapas solo con los superblanqueadores como son el ClO_2 y el peróxido. La razón de reducir el número de etapas, es la de abatir el costo de capital de las plantas modernas. Ahora con el uso del dióxido de cloro, no hay razón para ir más allá de 6 etapas para las pulpas Kraft y 4 en las pulpas al sulfito para producir pulpas de alta calidad.

Debido a que el ClO_2 es costoso su uso no se recomienda en plantas con capacidades menores de 100 ton/día. Lo anterior hizo que muchas plantas pequeñas estuvieran en desventaja con respecto a las plantas grandes, quedándoles de alternativa usar el peróxido para su proceso de blanqueo. Aunque este reactivo esté generalmente restringido a usarse en el blanqueo de pasta mecánica.

En cuando al consumo de agua, las plantas modernas consumen menor cantidad que las de antes; donde el aprovisionamiento de agua es fácil, este factor no es importante; pero donde el agua debe ser filtrada, tratada y quizá desmineralizada, el agua puede representar un costo importante, esto sin tomar en cuenta la escasez, que puede ser un factor importante para pensar en una futura expansión de la planta.

En las plantas antiguas, el filtrado de la etapa de lavado, era descargado completamente, dando como resultado un

gran consumo de agua por etapa. Afortunadamente hubo solamente una o dos etapas generalmente de otra manera el consumo de --- agua hubiera sido siempre prohibitivo. Cuando sobrevino el --- blanqueo multietapas, el efluente de las etapas de lavado fué - recirculado dentro de la misma etapa, añadiendo una pequeña --- cantidad de agua fresca. Al principio se tuvo problemas con los efluentes recirculados a contra corriente, sobre todo cuando se mezclaban efluentes alcalinos y ácidos, dando como resultado la formación de espuma y precipitado.

{ Ahora dichos efluentes de tanque a tanque de filtrado, se separan en ácidos y alcalinos cuidando los aspecto de corrosión. Lo anterior, a-sea, el reuso de los efluentes hace posi-- ble una considerable ahorro en el consumo de agua fresca. Fre-- cuentemente no es necesario usar agua fresca en la fosa de --- sello, o, en el tanque de filtrado y dilución; ya que es comple-- tamente posible usar agua que provenga del secador, o en algu-- nas circunstancias agua clarificada si la fábrica de pulpa está integrada a la fábrica de papel.

Con respecto al equipo, la tendencia es de no usar - elementos complicados, ya que se tiende a la simplificación. - Las primeras torres usaban maquinaria grande y costosa para -- agitación y descarga de la pulpa de las torres de alta consis-- tencia. Esto ha cambiado hacia torres relativamente pequeñas, con impulsores de propela simples, pequeños y más baratos, ade-- más de los mezcladores radiales. La única parte costosa de las torres es actualmente el rastrillo del domo ensamblado en las - torres de flujo ascendente, sometido a severa corrosión, espe-

cialmente en las etapas de cloración, hipoclorito y dióxido -- puesto que este trabaja parcialmente en la pulpa y en el aire. Aunque haya diseños que han minimizado el problema. Se ha obser- vado una tendencia a favorecer el diseño de flujo ascendente en función de que se simplifica el control, sobre todo en plantas de nivel bajo. Los filtros de lavado permanecen como el más cos- toso y complicado equipo dentro de las plantas de blanqueo, qui- zá puedan ser reemplazados total, o, parcialmente por gusanos -- a presión o por un lavado continuo por difusión en las torres - de blanqueo, como en los más recientes modelos de digestores -- continuos.

Otro de los nuevos desarrollos es el uso de vías de - aire para promover el drene, en lugar de vacío en la torta del- filtro, ya que usando este principio, la superficie efectiva de lavado, es mayor que en los filtros sin válvulas convencionales, estos lavadores se encuentran ahora en el mercado. El tambor del filtro es más simple que los de los filtros sin válvulas, por - no tener, celdas internas, tubos de succión, o, ductos (13).

Tenemos además que reportar la tendencia a dejar, a los lavadores, con base móvil, o libre, en vez de fijarlos al - piso así como sus fosas.

El diseño de mezcladores, ha recibido atención consi- derable, ya que el único avance reportado en estos equipos ha- bía sido solo, la carcasa de que estaban cubiertos; pero los - mezcladores de una y dos flechas, para torres de flujo descen- dente, no habían materialmente cambiado. En un principio se -- usaban igualmente 1 o 2 flechas para mezclar, generalmente en

las etapas de extracción alcalina, o hipoclorito en donde el mezclado, no era un problema serio; pero en la cloración y en la etapa de dióxido no era así.

Para la cloración, ya que es una reacción rápida se creía que no había que tener cuidado en el mezclado; pero lo anterior solo era cierto, si el Cl_2 era bien dispersado a través de la pulpa. Pero el cloro no es particularmente soluble en agua, y en el punto de adición del gas, la concentración es muy alta, más de la que el agua pudiera disolver. Si no está bien dispersado, las burbujas de cloro pueden coalescer en burbujas, más grandes antes que el nivel de concentración caiga a rangos de solubilidad, por la formación de cloroligninas. Las burbujas grandes, tienen mucha menor área superficial, en comparación con su volumen, que las burbujas pequeñas; consecuentemente, la velocidad de reacción es más lenta, además que dificultan la operación. Muchos de los primeros mezcladores, no alcanzaban el grado de mezcla necesario para completar la dispersión del Cl_2 ; en la adición de este reactivo hay la base de añadirlo como agua de cloro, pero, si se va a añadir mucho Cl_2 la pulpa se diluye demasiado. Para evitar lo anterior se han desarrollado, los mezcladores hidráulicos que introducen el cloro como una mezcla de agua de cloro, y pequeñas burbujas del gas, dando buenos resultados. La tendencia moderna es obviamente introducir el cloro, en forma gaseosa. Debido no obstante a las limitaciones de los mezcladores, muchas compañías utilizan dos mezcladores en serie en la etapa de cloración.

Se busca diseñar un mezclador de tamaño tal que tenga un tiempo de retención de aproximadamente 1 min. y en el cual la pulpa sea continuamente agitada en este período de tiempo.

La solubilidad, también es un problema en la adición de ClO_2 . Este es relativamente insoluble en agua, pero debe -- añadirse en solución, ya que en fase gaseosa, tenemos el peligro de una explosión. El problema se complica con las pulpas -- de alta consistencia, que necesitan un mezclado íntimo. También aquí, algunas firmas han instalado 2 mezcladores en serie en la etapa de dióxido.

Por lo que respecta a los materiales de construcción, ya hemos visto que la tendencia favorece el uso de piezas metálicas, en lugar del concreto y lozetas etc. Se usa frecuentemente el recubrimiento con hule. El acero inoxidable, es de uso común y solo se usan líneas de cerámica en la etapa de ClO_2 por razones económicas.

Hay una tendencia por otra parte, a aumentar la instrumentación en las plantas modernas. Paneles gráficos, con -- instrumentos miniaturas, es una práctica normal para las plantas recientes. Antes se consideraba suficiente poner antes de -- la primera etapa, un medidor de flujo y un regulador de consistencia. Ahora se encuentran en varios puntos del proceso a ambos equipos. Los motores y los controles, por etapas están interconectados, así que no es posible pasar de un punto a otro -- que no esté dentro de la secuencia correcta; también, como puede detenerse un motor o una pieza, los motores precedentes -- ben también detenerse para no dañar al equipo. Tenemos una ten-

dencia a favor de la instrumentación en cascada, esto es, el uso de controladores de temperatura y de flujo del vapor para controlar la temperatura, y a su vez el controlador de temperaturas controla en varios puntos el flujo de vapor.

Los procesos más modernos han introducido oxígeno modificando las secuencias tradicionales a partir de 1971 en Husum, Suecia, se empezó a operar la primera planta que combinaban las ventajas del blanqueo con los agentes tradicionales y la adición de las ventajas inherentes al oxígeno. La secuencia en Husum es de OC/DEDED que es altamente eficiente sobre el grado de brillantez y propiedades de resistencia de la pulpa. A partir de entonces se han estudiado nuevas secuencias y aplicaciones para el oxígeno dentro de la industria de la pulpa.

C A P I T U L O V .

SECUENCIAS DE BLANQUEO MAS COMUNES APLICADAS A DIFERENTES TIPOS DE PULPA.

5.1 PULPAS AL SULFITO.

Las pulpas al sulfito fueron las primeras procesadas a escala industrial; inicialmente el blanqueo de estas pulpas se hacía con un solo paso de hipoclorito seguido por lavado --

de la pulpa, posteriormente se añadió otra etapa de hipoclorito para tener la secuencia IIIH que en la actualidad ya no se practica. Alrededor de 1930 se practicó la secuencia CH y poco después se estableció la secuencia CEH que durante mucho tiempo -- fué ampliamente usada en la industria de la pulpa.

La figura 41, muestra el diagrama de flujo de una -- planta típica de blanqueo de pulpa al sulfito con la secuencia CEH. Las condiciones de operación como la temperatura, tiempo -- de retención, reducción del número de permanganato, brillantez final en cada etapa, cantidad de reactivos añadida, etc., va-- rían de planta a planta. Generalmente se trata de utilizar la mayor cantidad de cloro requerido en forma elemental (alredor del 70% del total). La intensidad de la extracción alcalina -- varía en un amplio rango, desde una mera neutralización hasta una franca purificación química.

Los consumos promedios de reactivos para las secuen-- cias H, CH y CEH se muestran en la tabla 1.

TABLA 1 CONSUMOS PROMEDIO DE REACTIVOS PARA BLANQUEAR PULPAS AL SULFITO.

SECUENCIA.	H	CH	CEH
Reactivos usados Kg./ton.de pulpa seca al aire.			
Cloro.	102.5	92.5	45
Cal (CaO)	105	70	15
Sosa caústica.			175
Brillantez, G.D.	75(estimada)	82	85

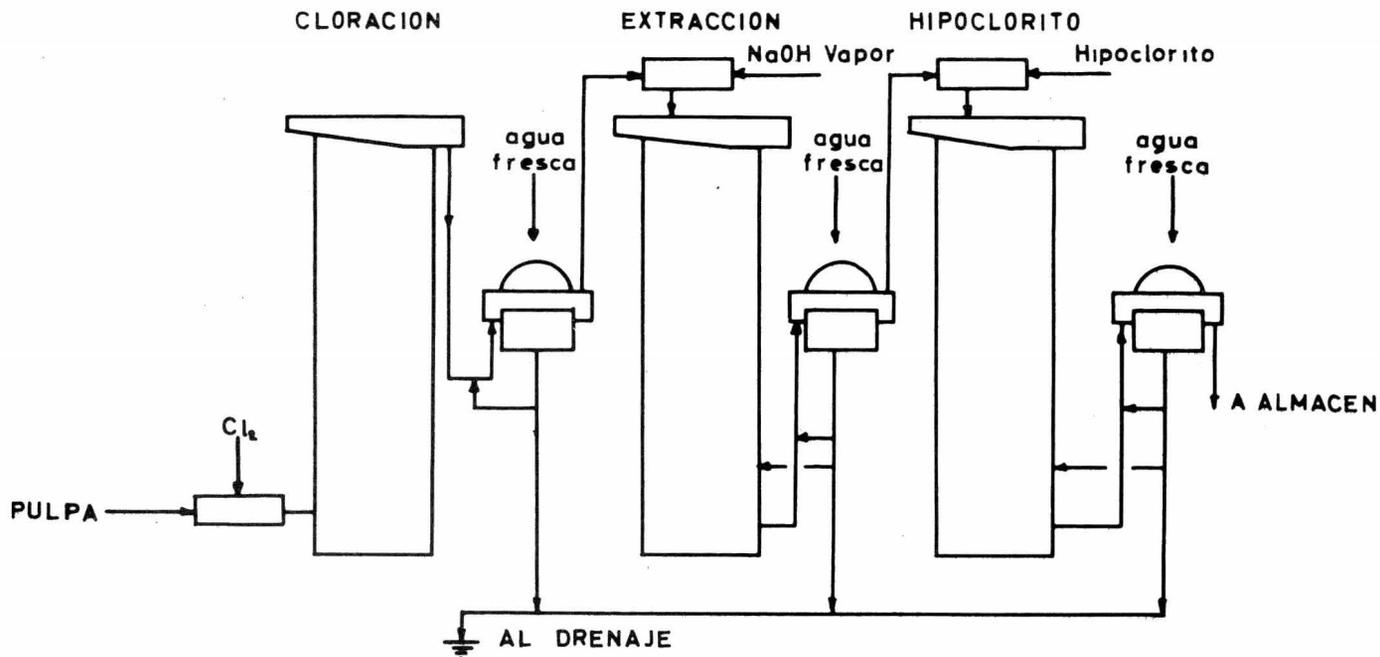


FIG. 41

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PARA BLANQUEO DE PULPA AL SULFITO. SECUENCIA CEH.

Durante treinta años (1930-1960) la secuencia principal CEH para blanquear pulpa no se alteró significativamente, con la introducción del dióxido de cloro la secuencia CEHD se extendió rápidamente para alcanzar altos niveles de brillantez.

Con la misma secuencia se alcanzan niveles de brillantez arriba de 90 G.E., sin aplicación de condiciones drásticas en cada etapa de la secuencia. Una práctica común en las plantas con la secuencia mencionada es la utilización de no más de 7.5 Kg. por tonelada de pulpa de sosa cáustica en la etapa de extracción y de 2.5 a 5 kg. de dióxido de cloro por tonelada de pulpa en la etapa de dióxido, con tiempo de retención de 3 horas.

Otra secuencia que se utiliza satisfactoriamente para el blanqueo de pulpas al sulfito con un alto grado de brillantez es CEHD/H, o sea añadiendo una etapa de hipoclorito sin lavado intermedio entre el de dióxido y esta última etapa. Esta secuencia utiliza cinco etapas y solamente cuatro lavadores. La omisión del lavador entre los dos últimas etapas es posible debido a que la mayoría de las substancias extraíbles son disueltas en la parte CEH de la secuencia. La cuarta etapa se opera generalmente con pequeñas cantidades de dióxido (de 0.2 a 0.4% sobre pulpa). Con esta secuencia se logran pulpas de excelente resistencia mecánica y niveles de brillantez arriba de 90 G.E.

Las pulpas al sulfito provenientes de maderas resinosas han sido tratadas con secuencias que presentan modificaciones sobre la primera etapa o sea la cloración, ya que al someter la pulpa inicialmente a la acción del cloro, las resinas -

que contiene la pulpa no se disuelven; durante la extracción -- alcalina ni en las etapas subsecuentes y permanecen en la pulpa hasta el producto final; la presencia de resinas en las pulpas ocasionan problemas en las máquinas de papel, sobre todo en los papeles tipo "tissue". Se ha observado que si la pulpa se somete inicialmente a una acción oxidante, gran cantidad del contenido de resinas se disuelven durante el proceso de blanqueo. Esto ha dado lugar a secuencias en las cuales se utiliza un oxidante como primera etapa y la cloración como segunda etapa e -- incluso eliminando la etapa de cloración. La oxidación inicial se puede hacer con hipoclorito o con dióxido de cloro. Las se--cuencias más apropiadas que se han encontrado son las siguien--tes:

HCEH
HCEHD
HHEHD
HEHD
DEH.

En la actualidad, existen además de las secuencias -- anteriormente mencionadas, arreglos complejos en la aplicación de los reactivos, sobre todo en Europa; algunas plantas escandinavas utilizan la secuencia CEIHD y las otras la CEIII/ID; en **América** se ha seleccionado la secuencia CCEHHD para tratar pulpas al sulfito.

Con el desarrollo del blanqueo con oxígeno se han -- intentado secuencias en las cuales se ha introducido este último reactivo como primera etapa, debido a su acción fuertemente deslignificante conservando las propiedades de la pulpa en condiciones aceptables. Algunas secuencias que

se han llevado a planta piloto son la OGED y la OCEDED con las que se obtienen pulpas super blanqueadas (arriba de 92 G.E.) - en magníficas propiedades de resistencia y viscosidad.

5.2 PULPAS AL SULFATO.

[Las pulpas al sulfato al final del proceso de pulpeo tienen niveles de brillantez entre 18 y 28 G.E., que es mucho - más bajo que el nivel promedio de las pulpas al sulfito sin -- blanquear (de 55 a 65 G.E.), por lo que su blanqueo es más difícil de hecho, durante mucho tiempo las pulpas Kraft se consideraron imblanqueables, ya que aumentar la brillantez de 20 a 80 G. E., sin dañar apreciablemente las fibras conservando --- buenas propiedades mecánicas parecía imposible] (por razones -- de carácter económico, (por ejemplo: el gran consumo de reactivos)).

[En cuanto ^{se} el desarrollo del equipo ~~de~~ la extracción-alcalina se hizo posible, se practicaron secuencias de tipo -- CEH y C/HEH sobre la pulpa Kraft lográndose niveles de brillantez de alrededor de 70 G.E.] Aunque este tipo de pulpa tuvo --- aceptación comercial, no se descartaba del todo llegar a obtener mejores niveles de brillantez sin menoscabo de las propiedades mecánicas del producto. [El advenimiento de la secuencia GBHEH para producir pulpas Kraft de alta brillantez y resistencia mecánica fué el gran acontecimiento dentro de la industria de la pulpa a mediados de la década 1930-1940.)

[Con la secuencia CEHEH, se obtienen pulpas Kraft con

blancuras de 82-84 G.E., sacrificando no más del 5 al 7% de la resistencia de las fibras. Para llegar a estos resultados, se requiere un control cuidadoso de cada una de las etapas de la secuencia. Los principios normalmente aplicados son: adición del cloro elemental a la pulpa en cantidad tal que la pulpa lo pueda absorber en el tiempo señalado (de 45 a 60 min.) a la temperatura del agua de la planta. La cantidad de cloro puede variar de 40 a 70 kg. por tonelada de pulpa y es función del número de permanganato. La segunda etapa se opera generalmente a temperaturas de 60 °C o mayores con suficiente sosa caústica para disolver la clorolignina y reducir el número de permanganato al valor deseado. Se requiere alrededor de 2 a 2.5% de NaOH sobre pulpa para el paso de extracción, aunque la cantidad de álcali lo fijan la calidad de la pulpa y las condiciones del equipo, por ejemplo la eficiencia del lavado que precede a la extracción alcalina.

La tercera etapa de la secuencia CEHEH es posiblemente el más importante y su función es el de elevar la brillantez hasta 8 o 10 puntos antes del valor final, el control del pH es esencial para preservar la resistencia de la pulpa. En algunos casos el tiempo de retención es de 150 min., a temperaturas abajo de 38°C y preservando el pH final arriba de 8.5 y a veces hasta de 9. Los requerimientos de cloro activo pueden variar entre 12.5 y 25 kg., por tonelada de pulpa. La cuarta etapa consiste en la remoción de los productos oxidados con el hipoclorito a condiciones similares a las de la segunda etapa pero con una menor cantidad de sosa. La etapa final eleva la brillan

tez hasta el nivel deseado y generalmente se requieren menos -- de 5 kg., de cloro activo por tonelada de pulpa.

Como es de esperarse, [la práctica industrial hizo algunas modificaciones a las secuencias de 5 etapas en el blanqueo de pulpas Kraft; se practicaron 2 reacciones en una sola etapa es decir, sin lavado intermedio, por ejemplo C/H, H/C y algunas veces E/H.]

Las primeras dos combinaciones datan de los comienzos del blanqueo de pulpas Kraft; fueron sugeridas por varias razones: la limitada resistencia de la corrosión del equipo -- existente fué una de ellas. Al desarrollarse materiales más -- resistentes a la corrosión redujeron gran parte de la ventaja de las combinaciones mencionadas pero aún hoy en día se practican en algunas plantas con el objeto de forzar, por medio de la aplicación masiva de reactivos, la cloración de la lignins (C/H) y el desarrollo de brillantez (H/C). Los cambios de pH -- involucrados en cada secuencia se deben controlar adecuadamente para prevenir la degradación de la celulosa en el rango de pH neutro. Como no hay lavado intermedio, los productos de la primera reacción presentes en la segunda, consumen alguna cantidad de reactivo activo para la segunda. El exceso de consumo -- de reactivos por este efecto es mayor cuando las combinaciones se aplican a las primeras etapas disminuyendo al aplicarse en las últimas etapas.

[La etapa E/H es una etapa de blanqueo oxidativo a alta temperatura y alto pH, ya que generalmente se aplica simultáneamente la sosa y el hipoclorito y no consecutivamente como

en las combinaciones anteriores. Cuando se aplica esta combinación como etapa dos, se ha encontrado que la capacidad de la planta puede aumentar ligeramente o ayudar a la obtención de buenos resultados cuando se trabaja a capacidad mayor de la instalada. Cuando se coloca como etapa cuatro ayuda a mejorar el nivel de brillantez del producto final.

En la tabla 2, se presentan resultados comparativos de la aplicación de las secuencias HCEHEH y CC/HEHEH.

TABLA 2 COMPARACION DE SECUENCIAS DE BLANQUEO PARA PULPAS KRAFT DE ABETO.

SECUENCIA.	No. DE KAPPA INICIAL.	CONSUMO DE Cl ₂	DE OCl ⁻	REACTIVOS NaOH	kg/ton. de pulpa. Cal (CaO)	BRILLANTEZ. G.P.
HCEH _{Ca} EH _{Na}	22.9	78	22	33	47	82
CC/HEH _{Ca} EH _{Na}	22.1	95	18	17	45	82

Para aumentar al máximo el nivel de brillantez de las pulpas Kraft se construyeron plantas hasta de 8 etapas con las secuencias CC/HEHEH y CECEHEH con el aumento en el costo que estas secuencias implican. La ganancia en brillantez no justificó el aumento adicional que surgieron de estas últimas secuencias por lo que pronto fueron desechadas practicándose incluso hoy en día las secuencias de cinco o cuando más de seis etapas como la ya mencionada CEHEH.

Fué hasta el advenimiento del dióxido de cloro como reactivo comercial cuando se pudieron alcanzar niveles de bri-

llantes superiores con propiedades fisico-mecánicas excelentes y con un reducido número de etapas (al menos no tan grandes -- como 7 u 8). Al principio se introdujo el dióxido en secuencias ya existentes dando lugar a las combinaciones CED/H, CEH/CHDED, CEHEHD, etc., pero al aumentar la potencial utilización del -- dióxido a nivel industrial, las variables se manejaron de tal -- manera que fueron posibles secuencias más simples como CEHED/H y CEHD. El paso decisivo se dió cuando se utilizó la secuencia CEDED que excluía el hipoclorito de ella obteniéndose magníficos resultados. Esta secuencia es actualmente, ampliamente empleada en muchas plantas modernas.

En algunas secuencias con pulpas Kraft, se ha intro-- ducido peróxido para estabilizar la reversión del color y lo--- grar altos niveles de brillantez. Una secuencia que se usó am-- pliamente es la CEHDP, con una sola etapa de dióxido.

La aplicación de una secuencia en particular depende de la calidad deseada y del equipo disponible en la planta. Alrededor de 1960, las secuencias que producen alta brillantez y gran resistencia (con dióxido y peróxido) proporcionaban cer_ ca del 30% del total de producción de pulpas Kraft; las se--- cuencias con niveles altos-intermedios de brillantez (78-82_ G.E.) producían alrededor de 40% y el remanente eran pulpas - de menor calidad.

Naturalmente, los requerimientos en el mercado de la pulpa no son uniformes, por lo cual las secuencias de blanqueo tienen una gran variedad de etapas y combinaciones; las mas --

representativas son:

Para brillantez entre 75 a 80 G.E.	CEHH
Para brillantez entre 80 a 85 G.E.	CHEH
	CEHEH
	C/HEHH
Para brillantez superior a 85 G.E.	CEHD
	CHED
	CEHDP
	CC/HED/H
	CEDED.

En la figura 42, se muestra un diagrama de flujo típico para la secuencia CEDED.

Los procesos recientes de blanqueo de pulpa Kraft han introducido oxígeno como agente oxidante y deslignificante; --- aunque en la actualidad existen pocas instalaciones comerciales que utilizan secuencias con oxígeno, a nivel laboratorio y planta piloto se ha avanzado bastante en la química del blanqueo -- con oxígeno (3,12,16,26,27).

Las secuencias más comunes en las que interviene el oxígeno prefieren aplicarlo adyacente a la etapa del cloro ya sea antes o después. Usando oxígeno como primera etapa es posible reducir el número de Kappa de 32-35 a 16-17 con un decaí--- miento en el contenido de lignina de aproximadamente 50% obte--- niéndose 91 G.E. y alta viscosidad. Como una segunda etapa a consistencia media un tratamiento C/D, preferentemente a 50°C se ha encontrado efectivo para la deslignificación posterior - sin pérdidas significantes en la viscosidad aunque se ha de--- terminado en plantas experimentales que la cloración convencio

P: BOMBAS DE ALTA CONSISTENCIA

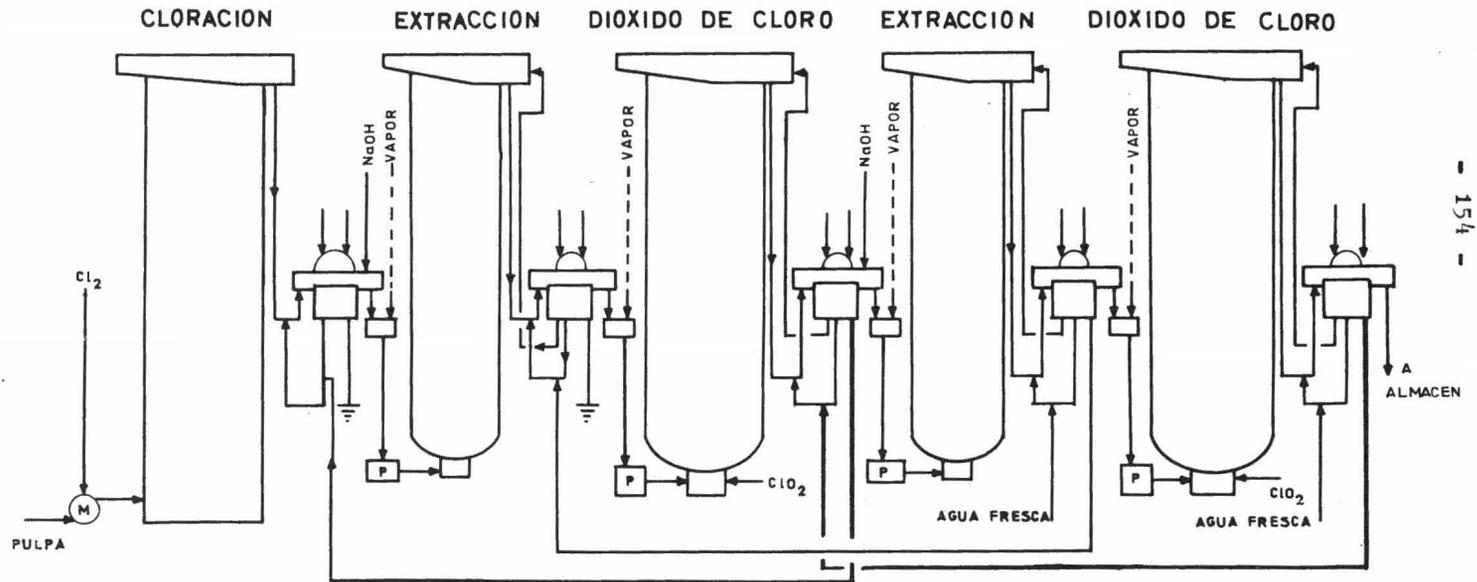


FIG. 42 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PARA BLANQUEO DE PULPAS QUIMICAS. SECUENCIA CEDED

nal también da buenos resultados. Las etapas finales de la secuencia pueden ser -ED o -EDED.

Con las secuencias con oxígeno se pueden llegar a niveles de brillantez superiores a 90 G.E. con muy buenas características mecánicas, aunque las tendencias modernas tienden a mantener los niveles de brillantez no superiores a 90 G.E. por consideraciones económicas (sobre todo costo de reactivos). Un nivel de brillantez entre 84-90 G.E., se puede obtener después de aplicar la secuencia OCED y para aumentar un poco más este nivel de brillantez, se ha aplicado la secuencia o OCEDED que como se estimará es demasiado complicada; se ha encontrado que la secuencia corta COD proporciona niveles de brillantez entre 87-91 G.E., con una viscosidad de 65 cp(CED TAPPI) (que es similar a la viscosidad obtenida en la secuencia OCED).

Utilizando la secuencia ODED, en la cual la etapa de cloración se suprime y por lo tanto la deslignificación es menor, se obtienen niveles de brillantez entre 80-84 G.E., aunque la brillantez en estas secuencias se pueden mejorar con un pretratamiento ácido.

Los requerimientos de reactivos en las secuencias -- en que se utiliza oxígeno, son comparativamente menores que en secuencias similares en las cuales no interviene este reactivo, como se muestra en la figura 43. El costo de reactivos químicos es también menor en dichas secuencias según estudios realizados recientemente. Figura 44, (3).

Algunas tendencias modernas en el blanqueo de pulpas

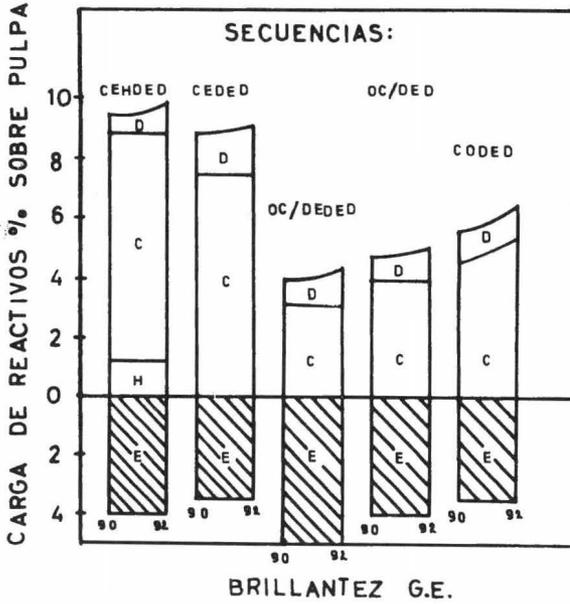


FIG. 43 COMPARACION DE GASTO DE REACTIVOS. PARA SECUENCIAS CLASICAS Y SECUENCIAS CON OXIGENO.

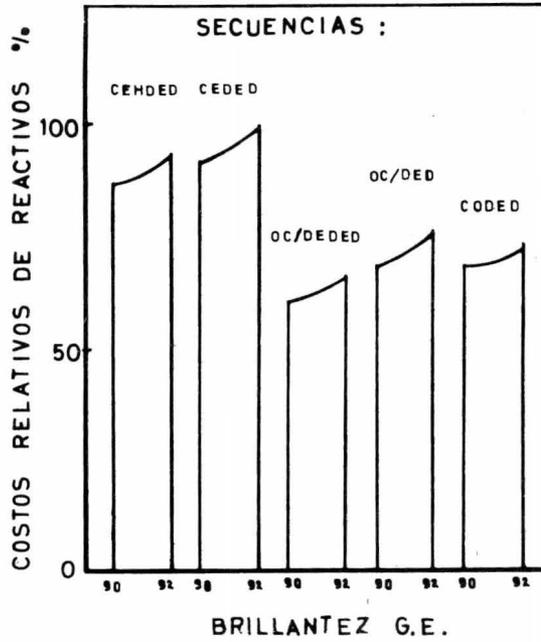


FIG. 44 COMPARACION DE COSTOS DE REACTIVOS PARA SECUENCIAS CLASICAS Y SECUENCIAS CON OXIGENO.

al sulfato, previenen la utilización del peróxido como otro agente blanqueador de alta brillantez, buena estabilidad y propiedades mecánicas adecuadas para la producción de pulpas resistentes. Aunque actualmente el costo de los peróxidos no los han hecho admisibles en el blanqueo de pulpas al sulfato, se espera que en poco tiempo puedan ser económicamente utilizables. Algunas secuencias que se han probado en el laboratorio y plantas piloto han suprimido los oxidantes clásicos (hipoclorito y dióxido de cloro) para sustituirlos por peróxido como la CPP y CECEP con las cuales se obtienen niveles de brillantez cercanos a 80 G.E. La ventaja de suprimir los agentes oxidantes reside, en que se logra pulpas de alta resistencia mecánica y buena estabilidad de color, para aumentar los niveles de brillantez en estas secuencias, se han experimentado la aplicación de hipoclorito y dióxido como etapas finales tales como la CEPD y la CPPH.

5.3 PULPAS A LA SOSA FRÍA.

Las pulpas a la sosa fría, son materiales cuyo nivel de brillantez antes del blanqueo es de 40-50 G.E. Dado que se necesita el alto rendimiento de la pulpa, no se pueden utilizar agentes disolventes u oxidantes enérgicos como el cloro y el dióxido de cloro, por lo que se prefiere utilizar peróxido o hipoclorito o agentes reductores como el hidrosulfito.

El hipoclorito se utiliza en el blanqueo de este tipo de pulpa con muchas reservas debido a su efecto oxidante, que para minimizarlo se requiere operar a pH altos lo cual ocasiona

na tiempos de retención demasiado largos; los agentes blanqueadores más comunes son el peróxido y el hidrosulfito.

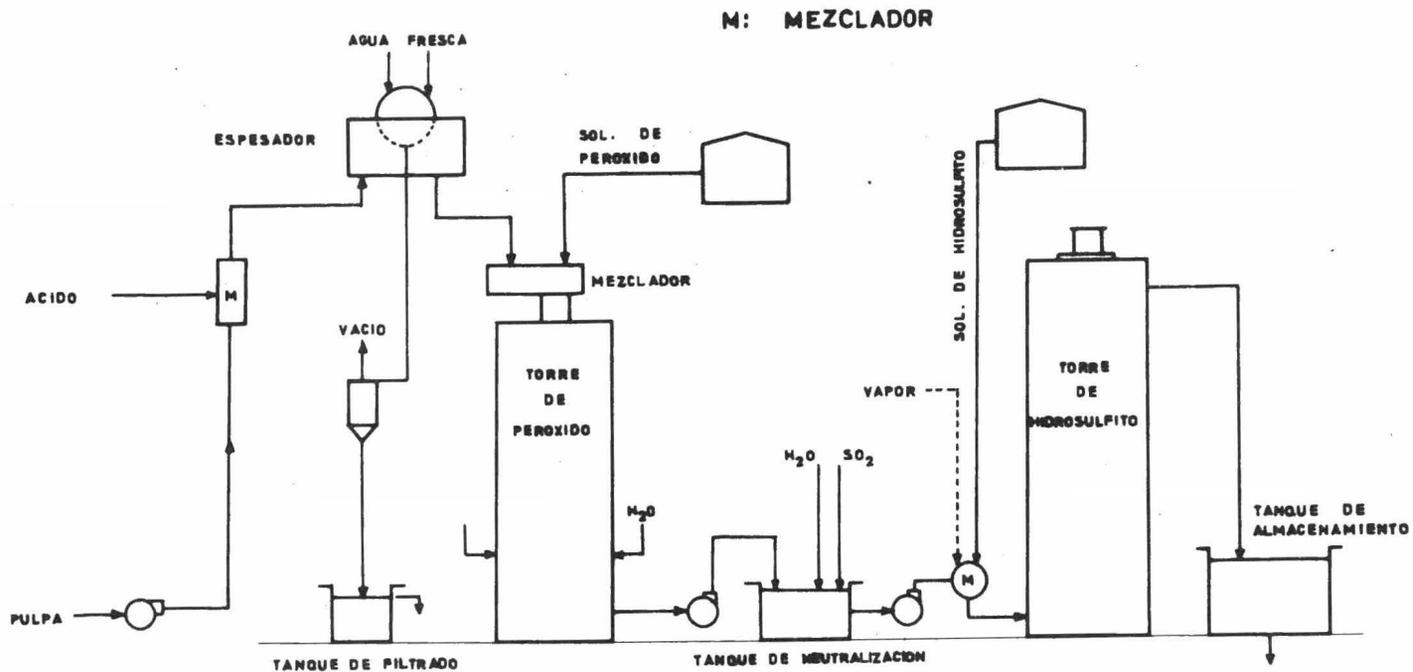
Los niveles de brillantez que se pueden alcanzar en las pulpas a la sosa oscilan entre 75 y 80 G.E. La secuencia -- más utilizada actualmente es peróxido-hidrosulfito (P/HS) sin lavado intermedio.

Las condiciones preferidas para operar son: alta consistencia en la primera etapa y baja consistencia y exclusión de aire en la segunda etapa. El peróxido residual de la primera etapa se reduce por medio de SO_2 y no hay lavado entre etapa y etapa. En la figura 45, se muestra un diagrama de flujo típico de esta secuencia.

Actualmente se han investigado secuencias con oxígeno para blanqueo de pulpas a la sosa en las cuales se mantenga su alto rendimiento. Un tratamiento inicial de oxígeno-álcali sobre pulpas a la sosa requiere 0.5% de oxígeno sobre pulpa para disminuir el número de Kappa en 10 unidades, aplicando como segunda etapa peróxido como agente blanqueador final y eliminando la etapa clásica de hidrosulfito.

5.4 PULPAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO.

Las pulpas semiquímicas tienen una cantidad de materiales no celulósicos considerablemente mayor que las pulpas químicas, por lo cual su demanda de agentes blanqueadores es bastante grande y ocasiona algunos problemas en el blanqueo. Una pulpa al sulfito neutro puede tener números de permanganato-



**FIG.45 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE BLANQUEO DE PULPA MECANICA
PEROXIDO-HIDROSULFITO**

to de 50 a 60, y para reducirlo a tres, más o menos y someterlo a la acción de un oxidante como el hipoclorito, se necesitan cantidades significativas de cloro para deslignificar y sosa para disolver.

Una pulpa semiquímica consume alrededor de 50 kg. de cloro, 150 kg. de sosa y 25 kg. de cal por tonelada de pulpa -- si se desean alcanzar niveles de blancura de 85 G.E. aproximadamente, (31).

La utilización de tal cantidad de reactivos ocasiona sobrecargas en las torres de cloración y extracción caústica, además de que los lavadores deben trabajar a cargas menores ya que el drenado de líquidos en este tipo de pulpas es bajo con lo cual se incrementan los requerimientos de superficie necesaria para los lavadores.

En las torres de cloración y extracción se deben -- evitar los acanalamientos para tratar de aprovechar al máximo los tiempos de retención.

Aun con estos problemas, la secuencia que mas se utiliza para el blanqueo de pulpas semiquímicas al sulfito es la CEH.

5.5 PULPAS MECANICAS.

Para el blanqueo de pasta mecánica se han utilizado, agentes reductores como el bisulfito de sodio, el hidrosulfito de sodio o cinc, el ácido sulfuroso y otros que mejoran el color de las pastas mecánicas, también los peróxidos, bajo condi-

ciones específicas y los hipocloritos de sodio y calcio utilizan este proceso.

El efecto de abrillantamiento obtenido con agentes -- reductores es probablemente el resultado de una reacción de adición con el material colorido de la madera. Normalmente el bisulfito tiene poco efecto en el aumento de brillantez, puede ser añadido a la pulpa en los tanques de almacenamiento pero debe dejarse de 12 a 24 horas para obtener una blancura total debido a la lenta velocidad de reacción.

El blanqueo con hidrosulfito se ha practicado desde -- hace algunos años, el costo de este proceso es el menor de todos los métodos usados para pasta mecánica, pero generalmente -- tiene un límite máximo de ganancia de brillantez de 8 a 10 puntos. Usando peróxido e hidrosulfito de cinc en un blanqueo de -- dos etapas con resultados combinados, se pueden obtener valores de brillantez sobre 82.

Los mejores resultados se obtienen cuando el peróxido es añadido en la primera etapa en una secuencia peróxido-hidrosulfito, el proceso es aplicable a distintas especies de madera. Ver figura 46.

Debemos evitar las etapas de cloración, extracción -- o dióxido ya que estos abatirían el rendimiento de la pulpa, -- que es lo que deseamos evitar en este tipo específico de pasta.

5.6 COMENTARIOS SOBRE OTRAS SECUENCIAS.

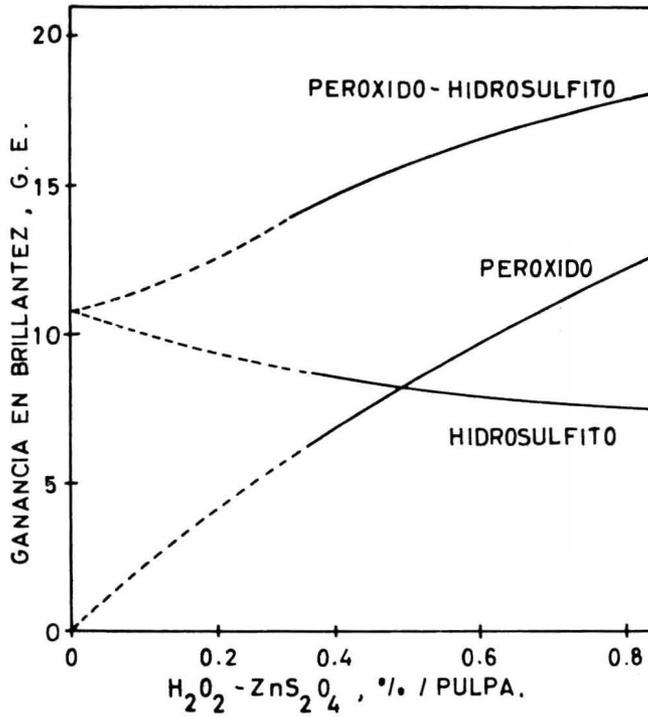


FIG. 46

BLANQUEO EN DOS ETAPAS DE PULPA MECANICA DE MADERAS SUAVES, SE CUENCIA: PEROXIDO - HIDROSULFITO.

5.6.1 EL PROCESO PAPRIBLEACH.

Uno de los más modernos sistemas de blanqueo es el -- llamado proceso Papribleach este es un método completo de blanqueo desarrollado y patentado por The Pulp and Paper Research - Institute of Canada (PAPRICAN). Y puesto en la práctica en una planta piloto por los mismos miembros del Instituto. El PAPRI-- CAN es mantenido por 49 compañías de pulpa y papel del Canadá - que representan aproximadamente el 95% de la producción total - de aquel país.

El proceso Papribleach utiliza la fase gaseosa para - llevar a cabo su blanqueo, y consiste en:

- 1) Un paso de Cloración a alrededor de 30% de consistencia para un tiempo de retención de aproximadamente un minuto a temperatura ambiente.
- 2) Una o más extracciones con amoníaco (NH_3) a una consistencia de 20% para diez segundos en una atmósfera de vapor.
- 3) Una o más etapas de blanqueo con dióxido de cloro, a una consistencia aproximadamente de 30% para 20 minutos en una atmósfera de vapor la presión parcial del ClO_2 es mantenida a 6-8% - de la atmósfera.

Para plantas nuevas de blanqueo, estos tres procesos básicos pueden ser arreglados en una secuencia, que tenga el número y arreglos necesarios para las especificaciones del producto. El proceso Papribleach provee de una pulpa con un nivel de blancura de 90 G.E. con una calidad excelente. En el caso -

de plantas ya existentes, el proceso individual Papribleach -- puede ser añadido o entrar en sustitución de las etapas existentes, con los beneficios asociados al hecho de tener blanqueo en fase gaseosa.

En el proceso Papribleach, cada etapa requiere presión para dar una pulpa de la consistencia requerida; un arreglo compacto para sellar el reactor y excluir el aire no deseado, una operación de fibrilación llevada a cabo en presencia -- de los agentes gaseosos, un arreglo para mantener el tiempo de retención deseado en el reactor y un sistema ideado para remover la pulpa libre de gas a las condiciones de consistencia del reactor.

Para comercialización, el equipo es arreglado en una secuencia para producir pulpa de las especificaciones requeridas, en un arreglo modular para una fácil instalación y costo mínimo de la misma. En el caso de este proceso no se requirió desarrollar el equipo necesario, pues el equipo ya existente -- para blanqueo con O_2 a alta consistencia pudo ser adaptado a -- este proceso con buenos resultados generalmente. Esto no quiere decir que ambos equipos son iguales sino solo que son similares.

En el caso del tratamiento con oxígeno, la pulpa es espesada a 35% de consistencia, después es calentada y alimentada a presión sustancialmente libre de aire al fibrilador, y fibrilizada en presencia de oxígeno a 7 kg/cm² manométricos, -- para ser descargada posteriormente a la zona de dilución a 4% de consistencia y pasar a continuación, a un tanque. Aquí la

solubilidad del gas es baja, así que la pulpa puede ser diluída antes que descargada; cualquier gas con una baja solubilidad -- puede ser manejado de esta manera.

Asimismo, las pulpas tratadas con gases que tienen -- valores elevados de solubilidad, a la temperatura requerida de reacción, deben comprimirse durante la descarga del reactor para que la pulpa que salga del mismo se encuentre libre de gas.

En la selección del equipo para llevar a cabo reacciones químicas, son necesarias las consideraciones siguientes:

- 1) Escoger el equipo mecánico para proveer las condiciones requeridas de la reacción.
- 2) Escoger los materiales de construcción que sean químicamente inertes.
- 3) Que las dos consideraciones anteriores sean económicamente posibles.

En el caso del proceso Papribleach, la consistencia -- preferida de la pulpa es de 30% en los reactores de las etapas de cloro y dióxido. Se debe tener en cuenta consideraciones cuidadosas para seleccionar el espesor del equipo que cumpla -- con las necesidades de consistencia requerida.

La secuencia mecánica del proceso involucra primeramente, el prensado de la corriente para producir una masa de -- pulpa parcialmente deshidratada a una consistencia de 35%; a -- continuación, esta pulpa se calienta a la temperatura prescrita por medio de vapor en forma directa, continúa una compresión -- de la pulpa para eliminar el aire, se corta la pulpa en un cor-

tador y se fibriliza en presencia de agentes químicos gaseosos. La pulpa fibrilizada es mantenida en el reactor el tiempo de retención requerido para posteriormente ser removida de él. El material está en condiciones de astillas o pequeñas fibras durante la reacción y debe ser extraído del reactor con el mínimo de pérdidas de reactivos. Después de la descarga del reactor, la pulpa es diluida a 4% de consistencia y espesada en una prensa, para continuar con la etapa siguiente.

Para simplificar el proceso de lavado y compresión -- el equipo debe:

- 1) Ser capaz de manejar la pulpa en un rango de 30 y un 40% de consistencia.
- 2) Poder operar interiormente a 3-4% de consistencia para permitir excelente difusión antes de espesar y como un relevo para la remoción de los productos disueltos.
- 3) Ser autoregulado para permitir la continuidad de la producción sin afectado por la descarga.

Los requerimientos de calor, para el proceso Papri--bleach se pueden resumir como sigue: la etapa de cloración no requiere calor; antes de las etapas de amoníaco y dióxido de cloro, se requieren no obstante mezcladores de vapor, para añadir el calor que requiere la reacción y que en parte fué provisto en forma suplementaria por el agua del lavado, además -- hay que tomar en cuenta las pérdidas por radiación etc. Todos los reactores del proceso Papribleach se mantienen a presión atmosférica; para esta operación se pueden usar mezcladores de flecha simples; en el caso de la etapa de ClO_2 se usa carbonato

de sodio para ajustar el pH de la reacción, debiendo añadir la sal antes del mezclador.

Las reacciones entre la pulpa a alta consistencia, y el reactivo gaseoso son desde luego más rápidas que las reacciones en el blanqueo en suspensión. La cinética para cada gas determina el tiempo de reacción. En la etapa de cloración el tiempo de retención es de 60 seg., en la etapa de amoníaco la reacción es tan rápida que la descarga del reactor es casi inmediata. La etapa ClO_2 requiere para llevarse a cabo de 20 min. Para prever la pérdida de reactivos durante la descarga, los reactores están equipados con medios adecuados, para que esta tenga lugar de manera económica, los implementos del equipo ayudan a formar un cierre durante esta parte del proceso.

Los requerimientos del lavado y cantidad de agua usada, deben ser:

- 1) Suficientes para remover el material disuelto entre las diferentes etapas.
- 2) Obtener esta dilución con un sistema que produzca un volumen mínimo de efluente para ser tratado.

Se ha encontrado que la operación óptima en una planta de blanqueo es añadir agua fresca antes de la última etapa de extracción alcalina, o también antes de la última etapa con dióxido, así el consumo puede ser reducido a bajos niveles cuando a agua fresca se refiere.

Existen dos nuevos agentes gaseosos los cuales últimamente han sido estudiados en forma seria para el tratamiento

de pulpa a alta consistencia. Estos son: el monóxido de cloro (Cl_2O) y el ozono (O_3). Con este último se ha desarrollado el proceso Paprizona. Cada uno de estos reactivos puede ser alimentado al reactor en forma gaseosa por medio de un gas que sea un medio para conducir a dichos agentes, en el caso del Cl_2O este gas es el aire, y para el O_3 es el oxígeno (2,3,19).

5.6.2 EL PROCESO DE BLANQUEO POR PULSOS.

El blanqueo es la operación menos económica y la más contaminante en el proceso total de fabricación de pulpa. Las ventajas de reducir, o eliminar efluentes, requieren de cambios drásticos en las técnicas usadas, un intento de cerrar los sistemas de agua, incrementaba el contenido de materiales corrosivos, lo cual daba como resultado un aumento en el precio del equipo, pues este debía ser resistente a la corrosión. El único camino, era encontrar un proceso que mantuviera o incluso redujera los costos de capital, esto se lograba, con menos equipo.

Se han estudiado unas ideas prometedoras en este campo, a nivel laboratorio y planta piloto, estos últimos operan desde 1973 en Kuusankoski, Finlandia (10,12). Las dos tendencias de mejorar el proceso de blanqueo son:

- 1.- El blanqueo en fase gaseosa.
- 2.- El blanqueo de pulsos, dinámico o por desplazamiento, como también se conoce.

El principio del blanqueo por pulsos, es que, cuando

los agentes químicos blanqueadores, son desplazados a través de la pulpa, en lugar de mezclados con ella como en el proceso convencional, se puede desarrollar un blanqueo muy rápido.

Las altas velocidades de reacción, son evidentemente relacionadas con los altos gradientes de concentración que pueden ser mantenidos a lo largo de la operación total de desplazamiento. Cuando el líquido extraído que contiene los agentes activos, es recirculado con una corriente fresca de reactivos, puede mantenerse un alto grado de concentración.

El blanqueo de acuerdo a este principio, ha sido estudiado en forma separada por varios investigadores, quienes han llegado a las mismas conclusiones básicas: se pueden blanquear totalmente pulpas de calidad competitiva, con la aplicación de este principio, aunque el mayor obstáculo hasta ahora, es el diseñar equipo adecuado para la aplicación óptima del principio de desplazamiento sobre todo a escala comercial.

Los datos de la tabla 3, muestran que, una ruta prometedora en las secuencias de blanqueo lo constituye el método de blanqueo por pulsos o desplazamiento, debido a las ventajas evidentes en cuanto al ahorro principalmente de tiempo para llevar a cabo este proceso.

TABLA 3 COMPARACION ENTRE EL BLANQUEO POR PULSOS Y EL CONVENCIONAL.

BLANQUEO FINAL USANDO SECUENCIA EDED.	PULSOS	CONVENCIONAL
Condiciones de blanqueo (E₁)		
Carga de álcali % (s.p.s.) ⁺	2.2	2.0
pH	11.4	11.7
Temperatura, °C	55	60
Tiempo, min	10	120
(D₁)		
Cloro activo cargado% (s.p.s.)	2.42	2.5
Cloro activo residual%(s.p.s.)	0.43	--
Cloro activo consumido%(s.p.s.)	1.99	2.5
pH	4.1	3.1
Temperatura, °C	80	70
Tiempo, min	15	240
(E₂)		
Carga de álcali%(s.p.s.)	0.5	1.0
pH	10.7	11.5
Temperatura, °C	57	60
Tiempo, min	10	120
(D₂)		
Cloro activo cargado%(s.p.s.)	3.52	1.0
Cloro activo residual%(s.p.s.)	2.32	0.10
Cloro activo consumido%(s.p.s.)	0.7	0.9
pH	4.5	3.1
Temperatura, °C	79	70
Tiempo, min	15	240
RESULTADOS DEL BLANQUEO		
Brillantes estimada (D ₁)	79	79
Brillantes después de (D ₂)	90.0	90.3
Viscosidad después de (D ₂)cp.	18	18
Consumo total de Cl ₂ activo	2.7	3.4
Tiempo de reacción total, min	50	720
+(s.p.s.): sobre pulpa seca		

5.7 CONDICIONES PROMEDIO RECOMENDADAS PARA EL BLANQUEO DE VARIOS TIPOS DE PULPAS CON SECUENCIAS COMUNES EN LA ACTUALIDAD.

5.7.1 PULPA AL SULFITO.

TABLA 4 BLANQUEO EN TRES ETAFAS.

Procedencia.	E.U.	México.
No. de Permanganato.	14	29
<u>Cloración%</u>		
Cl ₂ /pulpa	3.1	10
T-T-C	40-20-35	45-28-35
<u>Extracción %</u>		
NaOH/pulpa	0.8	1.5
T-T-C	60-50-11	60-40-12
<u>Hipoclorito %</u>		
Cl ₂ act/pulpa	1.2-1.3	1.0
T-T-C	180-30-12	180-35-12
Brillantez G.E.	85-87	87
T= tiempo, min	T= temp. °C	C=consistencia

TABLA 5 BLANQUEO PARA DISTINTAS SECUENCIAS.

Etapas	1	2	3	4
Secuencia	H	CH	CEH	CEDH
% de Cl ₂	-	5-6	3-10	3
% de NaOH	-	-	0.8-1.5	2
% de Hipo	5-6	1-2	1-1.3	0.5
% de ClO ₂	-	-	-	0.5
Temp. °C	40-43	40-43	25-45-35	25-45-70-35
Tiempo. hr.	3	1.2	0.75-1-3	0.75-1-3-2
Consis. %	10-12	3-12	3.5-12-12	3.5-12-12-12
No. de K.	10-12	10-12	14-29	12-15
G.E.	70-74	75-78	85-87	91-92

TABLA 6 SECUENCIA CEDHD.

Cl ₂	NaOH	ClO ₂	Na ClO	ClO ₂	G.E.	Visc. c.p.
3	-	-	-	-	-	-
"	2	-	-	-	67.6	33.1
"	"	0.5	-	-	89.6	33.2
"	"	"	0.5	-	91.5	28.2
"	"	"	1.0	-	91.8	25.0
"	"	"	1.5	-	91.8	22.6
"	"	-	1.0	-	86.1	19.0
"	"	-	"	0.3	91.5	16.9
"	"	-	"	0.5	92.1	15.7
"	"	-	"	0.8	92.2	15.2

5.7.2 PULPAS AL SULFATO.

TABLA 7 SECUENCIA CEHEH.

Etapa	C	E	H	E	H
%de reactivo	5-6	2-2.5	2-3	0.5	0.5-1
Temp. °C	28-30	40	40 max.	40-45	40 max.
Tiempo hrs.	0.5-0.7	1.5-2	2	2	1.-2
Consis.%	3	10-12	10-12	10-12	10-12
pH inicial	1.8-2	8-8.5	10-10.5	8-9	7.5-8.5
pH final	1.8	11	8.7	11.5	8.7-9
No.K.inicial	22-25				
Brillantez G.E.					81-82

TABLA 8 SECUENCIA CEDED.

Etapa.	C	E	D	E	D
Tiempo min.	90	90	180	90	180-300
Temp, °C	amb.	60	70	60	70
Consis.%	3.5	12	12	12	12
pH final	1.8	11	3.5	11.5	4
Reactivos kg/ton de pul pa	60-90	20-30	5-10	10-20	2-5
Brillantez G.E.	18-28	-	75-85	-	89-92

5.7.3 PULPA MECANICA

TABLA 9

Secuencias	ZnS ₂ O ₄	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /ZnS ₂ O ₄	Hipo
Sec.	HS	P	HS/P	H
Tiempo hrs	1-2	1-3	2/2	2-3
Temperatura °C	40-70	43-71	40-75	40
Consis.%	3-14	4-15	15-20/4-6	10-12
pH	4.5-6	10-10.5	10.5/5	11
Hidrosulfito	0.2-2	-	-/0.8-1	-
Peróxido de H ₂ %	-	1-3	0.8-1/-	-
Peróxido de Na%	-	-	-	-
Hipoclorito%	-	-	-	10
Secuestrante	0-0.5	0.05	0.05/0.5	-
Silicato de Na	-	1-5	5/-	-
Ganancia de Brillantez	4-6	10-12	8-10/4-6	10

5.7.4 PULPA SEMIQUINICA (NSSC)

TABLA 10 SECUENCIA CEH.

Etapa.	C	E	H
Reactivos.	80-88% del total de cloro	2.5-4% /pulpa	15-20% del total de cloro,
Tiempo, min	45-75	60-90	90-180
Temp. °C	20-25	60-70	30-35
Consis.%	3-4	10-12	10-12
pH final	1.5-1.8	10.5-11.5	8.5-9

El cloro requerido para el blanqueo va de 1.3-1.5 veces el contenido de lignina de la pulpa sin blanquear

CONCLUSIONES

Los productos de las industrias de la pulpa y del papel, son básicos en el desarrollo económico y cultural de las sociedades modernas, debido a que el papel se utiliza en gran parte de las actividades del hombre; por lo cual las citadas industrias, deben satisfacer adecuadamente la demanda que de sus productos haga el hombre en el futuro.

Como dicha demanda se incrementa continuamente, la industria del papel se ha visto obligada a mejorar la tecnología que usa para producir papeles de diferentes tipos, para satisfacer las necesidades de, entre otras, la industria tipográfica,-- que requiere papeles con buenas características físico-mecánicas para utilizarlos en las máquinas de alta velocidad sin sacrificar por esta causa el nivel de brillantez que sea necesario.

Debido a lo anterior los procesos de blanqueo se han orientado a satisfacer estos requerimientos en forma económicamente posible, introduciendo el uso de superblanqueadores como son: el dióxido de cloro y el oxígeno que proporcionan altos niveles de brillantez, conservando la resistencia de las fibras.

Los procesos modernos como: el blanqueo en fase gaseosa y el blanqueo por pulsos, prometen una simplificación en el proceso de blanqueo, y pueden constituir una respuesta a la necesidad de producción de pulpas en el futuro.

Asi mismo, conviene mencionar que en México, la políti-

ca forestal del país, no ha permitido estabilizar y desarrollar la industria de la pulpa y del papel en forma integral, por lo -- que se ha buscado aprovechar materiales diferentes a la madera, -- como el bagazo de caña, para utilizarlos como materia prima. En -- México se ha empleado a escala industrial importante, el blanqueo con hipoclorito, ya que las necesidades del mercado nacional, no demandan productos superblanqueados.

Se ha visto que en el país ha sido suficiente utili-- zar la secuencia CEHEH para pulpas al sulfato, y la CEH para pul-- nas al sulfito y de bagazo de caña.

La adaptación de secuencias con superblanqueadores co-- mo los ya mencionados, actualmente no es conveniente dado el ba-- jo volumen de producción de pulpas en México, que no justifica la inversión inicial ni el costo de producción. Sin embargo no se descarta la posibilidad de emplear en el futuro, secuencias con_ superblanqueadores en forma másiva.

B I B L I O G R A F I A

1. Akim, G.L., " On the Degradation of Cellulose in Oxygen - Bleaching.", Paper presented at the Soviet-Finnish Symposium, Kiev, sept. 12-13 (1972).
2. Bolker, H.I., " Chlorine Monoxide Gas: A novel reagent for - Bleaching Pulp.", Pulp and Paper Magazine of Canada, 73 (11) Nov 1972.
3. Croon, I., " Advances in Oxygen Bleaching.", I. Demonstration of its feasibility and scope., Tappi, 54 (11):1893-1898 (1971)
4. Earl Libby, C. " Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel." 5a Impresión, Ed. CECSA, Tomo I; Pulpa, Nov 1974.
5. Elliott, R.G., " Mill-scale evaluation of chlorine mixing." Longview Fibre Co.
6. Engström, H.E., " Advances in Oxygen Bleaching.", II. The - Oxygen Bleaching stage mechanical system., Tappi, 54 (11) : 1899-1902 (Nov 1971).
7. Fergus, Brian J., " Bleaching studies on the CEDED and DcEDED sequences.", Tappi, 56 (1)/Enero 1973.
8. Fergus, Brian J., " Optimization of the CEHDP Bleach Sequence" Tappi, 56 (1)/Enero 1973.
9. Gall, Ralph J., " The Anti-Pollution Sequence - A new route to Reduced pollutants in bleach plant effluent.", Tappi, 56 (11) Nov 1973.
10. Gullichsen, Johan., " Pilot plant application of the Displacement Bleaching Process.", Tappi, 56 (11) Nov 1973.
11. Gustavsson, Rune and Swan Brita., " Evaluation of the Degradation of Cellulose and delignification during Oxygen Bleaching" Tappi, 58 (3)/Marzo 1975.

12. Hall, J.W., " Oxigen: promising application in pulping bleaching.", Pulp & Paper Noviembre 1972, pags 92-93.
13. Hurter, Alfred M., " Modern trends in bleaching plant desing!" Stadler Hurter Int. Ltd.
14. Jamieson, A., " Advances in Oxigen Bleaching.", III. Operation., Tappi, 54 (11): 1903-1908 (Nov 1971).
15. Karter, E.M., " The role of Physico-chemical rate phenomena in wood pulp chlorination.", Tappi, 54 (11)/Nov 1971.
16. Kenneth, E.L., " Chesapeake's new O₂ bleach plant on stream, more oxigen applications follow.", Pulp & Paper International Nov 1973, pags 54-57.
17. Kirk-Othmer., " Encyclopedia of Chemical Thechnology." pags, 550-590.
18. Land, J.G., " Rapid chlorine dioxide bleaching.", Tappi, 57 (2)/Febrero 1974.
19. Liebergott, N., " The Papribleach Process-Laboratory to pilot plant.", Pulp and Paper Research Institute of Canada (PPRIC).
20. Louis, E., " Alkalina Delignification Kinetics.", Tappi, 56 (11)/Nov 1973.
21. Orozco G. C., " Evaluación de un proceso de blanqueo de pulpa de bagazo de caña.", ATCP Vol. XIV, No. 2 (108-114).
22. Paulson, J.C., " Aspects of hypochlorite bleaching.", Tappi, 41 (11):655-657 (Nov 1958).
23. Perkins, Joseph K., " Equipment for gaseous bleaching.", Tappi 56 (11): 87-90 (Nov 1973).
24. Perkins, Joseph K., " Equipment for carrying out gaseous bleaching.", Pulp and Paper Research Institute of Canada.

25. Pulp and Paper Magazine of Canada., " Oxidative-Reductive - bleaching.", Pulp and Paper Magazine of Canada, 72 (3): 80--91 Marzo 1971.
26. Pulp & Paper International., " Oxigen bleaching proves success at Sweden 's Husum mill.", P & P I., pag 66 , Abril 1971.
27. Pulp & Paper International., " New oxigen bleaching sistems." Pulp & Paper 1972 World Review.
28. Ramírez, G.L., " Comparación del blanqueo de pulpa mecánica con hipoclorito de calcio e hipoclorito de sodio." , ATCP, Vol XII, No. 6 (455-458).
29. Rowlandson, Gordon., " Oxigen pulp bleaching cuts waste effluents.", Chemical Engineering pags. 78-79, Sept. 3 (1973).
30. Rowlandson, Gordon., " Blanqueo continuo con Oxígeno en producción comercial.", Tappi, 54 (6)/Junio 1971.
31. The bleaching of Pulp.
Tappi Monograph Series No. 27 1963. Mack Printing Co.
32. Vidar, Lóras., " Bleachability of mechanical pulp.", Tappi, 57 (2): 98-101 (Febrero 1974).
33. Wayne MacDonal, G.L., " Bleach Plant Washing studies." Pulp and Paper Magazine of Canada, 73 (3): 56-58 (Marzo 1972).