



43  
29  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

BLANQUEO CON OXÍGENO DE PULPAS CELULOSICAS UNA ALTERNATIVA PARA SISTEMAS FUTUROS

**TRABAJO MONOGRAFICO  
DE ACTUALIZACION**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
RAMON HERNANDEZ VELAZQUEZ

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



## **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 está 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.

## Contenido

	Pag.
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes.	
1.2 Tendencias modernas.	
1.3 Objetivos del blanqueo.	
2 Descripción de la secuencia de blanqueo de pulpas celulósicas.	6
2.1 Preparación de la pulpa.	
2.2 Etapa de oxígeno.	
2.3 Mejoras de operaciones y productos.	
2.4 Reacciones probables de la lignina durante el blanqueo.	
3 Aplicaciones del blanqueo con oxígeno.	14
3.1 Pulpas soda-antraquinona.	
3.1.1 Blanqueo de pulpas soda-antraquinona.	
3.1.2 Consumo de químicos de blanqueo.	
3.1.3 Propiedades de resistencia.	
3.2 Pulpas kraft delignificadas a número Kappa bajo.	
3.2.1 Demanda de químicos de blanqueo.	
3.2.2 Viscosidad y resistencia de la pulpa.	
3.2.3 Rendimiento de la pulpa.	
3.2.4 Efluentes de blanqueo.	
4 Análisis comparativo de los efluentes de las secuencias de blanqueo convencional y blanqueo con oxígeno.	31
4.1 Resultados y discusión.	
4.1.1 Características de los efluentes durante el blanqueo de pulpas de madera blanda kraft.	
4.1.2 Características de los efluentes durante el blanqueo de pulpas de madera dura kraft.	
4.1.3 Comparación de las cargas de los efluentes para etapas individuales.	

4.1.4	Resumen del uso total de agua.	
4.2	Resultados de una planta Escocés.	
4.2.1	Grado de delignificación.	
4.2.2	Control de la delignificación.	
4.2.3	Análisis de los requerimientos de energía.	
5	Cinética del blanqueo con oxígeno.	42
5.1	Cinética del blanqueo con oxígeno en pulpas kraft de madera blanda.	
5.1.1	Delignificación.	
5.1.1.1	Modelo Cinético.	
5.1.2	Degradación de carbohidratos.	
5.1.2.1	Modelo Cinético.	
5.1.3	Selectividad durante el blanqueo con oxígeno.	
5.2	Cinética de la delignificación con oxígeno a baja consistencia en pulpas kraft y soda-antraquinona.	
5.2.1	Resultados y discusión.	
5.2.2	Modelos Cinéticos.	
5.2.3	Comparación de los datos experimentales.	
5.2.4	Comparación con datos de pulpas soda-antraquinona.	
	Conclusiones	60
	Glosario	61
	Bibliografía	78

## CAPITULO # 1

## Introducción

## 1.1 Antecedentes.

Hacia fines del siglo dieciocho, el cloro fue descubierto, se encontró que el gas cloro tenía una acción fuertemente blanqueadora sobre la fibra vegetal, por lo que pronto se aplicó en el blanqueo - tanto de fibras textiles como de pulpas para papel.

Para el blanqueo de pulpas para papel con gas cloro, primero se hacían o formaban tortas de pulpa en una centrífuga. El cloro se generaba por acción del ácido muriático (ácido clorhídrico) sobre minerales de manganeso en una retorta. El gas producido se pasaba a unas cámaras recubiertas con plomo en donde las tortas de pulpa se apilaban de manera tal que el cloro circulaba libremente alrededor de ellas.

Antes del siglo diecinueve, el trapo era la materia prima principal para la manufactura de papel. El trapo no se blanqueaba, y el grado de blancura obtenido dependía de la blancura de los trapos escogidos, trapos de telas que habían sido blanqueadas al sol o al aire libre. Los trapos de color o muy sucios se usaban solo para la producción de papeles en los que la blancura no tenía mucha importancia.

A principios del siglo diecinueve, las soluciones de hipoclorito de calcio y sodio estuvieron comercialmente disponibles por lo que el blanqueo se hizo mucho más práctico.

Mientras que el trapo constituyó la principal materia prima, el blanqueo con hipoclorito se realizaba en un solo paso a consistencias de aproximadamente 4% en pilas-lavadoras que se usaban para preparar la pasta para papel a base de trapo. El blanqueo llegó a

ser de esta manera un paso más en la secuela de desgarramiento y lavado del trapo para preparar la pasta.

Con la introducción de pulpa de madera fue necesario cambiar el sistema de blanqueo. Las pulpas de madera requieren mayor cantidad de agentes de blanqueo y se blanquean más lentamente. La acción prolongada de los rodillos en las pilas—lavadoras perjudicaba la calidad de la pulpa, lo cual condujo al reemplazo de los rodillos por ruedas con paletas. Sin embargo, éstas pilas presentaban algunos inconvenientes: su capacidad era limitada, el consumo de vapor era alto y el tiempo de blanqueo grande. (1)

#### 1.2 Tendencias Modernas.

Las plantas de blanqueo actualmente se diseñan para obtener pulpas con blancuras cada vez mayores. Al mismo tiempo, existe una tendencia hacia el uso de menor número de etapas de blanqueo. Las altas blancuras con menores etapas de blanqueo pueden obtenerse sin pérdida apreciable de la resistencia de la pulpa, con el uso de los llamados "agentes superblanqueantes", tales como el dióxido de cloro y peróxidos. De éstos, el dióxido de cloro ha tenido mayor aceptación, y prácticamente todas las nuevas plantas de blanqueo diseñadas en los últimos años incluyen uno o más pasos con este agente de blanqueo.

La razón para disminuir el número de etapas de blanqueo es la de reducir la inversión de capital en las nuevas plantas. Hace unos años no hubiera sido posible obtener pulpas blancas y resistentes sin recurrir de seis a diez etapas de blanqueo en el caso de pulpas kraft, y de cuatro a siete etapas en pulpas al sulfito. Ahora, con dióxido de cloro, no hay razón para tener más de seis etapas en el caso de pulpas kraft, y más de cuatro si se quieren producir pulpas para papeles resistentes de alta blancura.

Otro proceso que ha tenido buena aceptación debido a la menor cantidad de contaminantes en los efluentes de blanqueo, es el blanqueo con uso de oxígeno. El uso de oxígeno, en lugar del uso directo de químicos a base de cloro, permite el reciclado del agua de lavado de la etapa de oxígeno para el lavado de pulpa morena. Por otra parte, algunos materiales orgánicos de los efluentes pueden ser re- usados en el proceso de recuperación(2).

El blanqueo con oxígeno apareció hace unos 50 años aproximadamente, sin embargo, ha sido en los últimos años cuando ha tenido aplicaciones industriales. El blanqueo con oxígeno ha sido considerada como una etapa de preblanqueo antes de la cloración que requiere de condiciones alcalinas y alta presión(3).

Bajo condiciones alcalinas el oxígeno puede dañar a la celulosa, (debido a que los polisacáridos de la pulpa son susceptibles a la degradación con oxígeno, la reacción es catalizada por trazas de me-tales, normalmente sales de magnesio como protectores) por lo tanto, este tipo de blanqueo es generalmente usado para eliminar alrededor del 50% de la lignina de la pulpa sin blanquear y es seguida por una etapa de cloración (4,5).

El uso de una secuencia de blanqueo con oxígeno permite una reducción de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y el color de los efluentes (4). Aunque la literatura muestra que el capital invertido para tal operación es alto debido a los requerimientos de alta presión y alta consistencia de la pulpa, los costos de operación (energía y reactivos) demandan ser menores que los requeridos en plantas con procesos convencionales (6).

### 1.3 Objetivos del blanqueo.

En términos generales se puede definir el blanqueo como el proceso de mejoramiento de color o blancura de una pulpa. Así, podemos realizar el blanqueo para lograr todos los objetivos siguientes o alguno de ellos:

1. Cambiar el color o tono sin cambiar gran cosa la brillantez.
2. Aumentar la brillantez para dar una apariencia más agradable o para permitir la impresión a varios colores, sin perder el correcto equilibrio entre ellos.
3. Alejar o estabilizar aquellos componentes que tienden a cambiar el color o a invertir su brillantez al ser expuestos a la luz o al calor.
4. Producir un cambio o mejoramiento en las propiedades de la pulpa, requeridas por el uso final que se le vaya a dar, tales como resistencia, opacidad, volumen, suavidad, etc.

El color en las pulpas de madera, es función del tipo de madera y del proceso usado para obtener la pulpa. Mientras que los componentes celulósicos y hemicelulósicos son incoloros (por ejemplo la fibra de algodón), hay muchos componentes coloridos o potencialmente capaces de producir color en las partes no celulósicas de muchas plantas. La lignina que tiene una estructura del tipo fenil-propano metilada, tiene cierto número de grupos reactivos que pueden ser incoloros en la madera, pero que con facilidad se condensan al ser liberados durante el proceso de obtención de la pulpa o en presencia de los reactivos usados en la digestión, produciendo compuestos altamente coloridos. Los licores usados en la digestión disuelven la lignina y los azúcares de la madera y los eliminan, pero siempre quedará una parte combinada con la fibra que deberá eliminarse durante el blanqueo o decolorarse ahí mismo.

Para corregir el color, el blanqueo se lleva a cabo por alguno de los medios siguientes:

1. Por alteración de los grupos cromóforos de la lignina, hemicelulosa o sustancias extrañas que se encuentren presentes, ya sea por oxidación o reducción.
2. Eliminando totalmente los compuestos que producen color, tales como la lignina, por modificación química, degradación y disolución final.
3. Eliminando los hidratos de carbono no celulósicos, como pentosanas por extracción alcalina.
4. Por combinación de los métodos anteriores, en los cuales se elimina la mayor parte del material indeseable, y el resto se decolora.

La lignina es el principal culpable pues representa un 20 a 25% de la madera cruda. De esto, se elimina del 50 al 90% durante la digestión y el resto durante el blanqueo, con la correspondiente pérdida en rendimiento. La pulpa resultante si se ha preparado correctamente será muy estable a cualquier cambio de color posterior (7).

## CAPITULO # 2

## Descripción de la secuencia de blanqueo de pulpas celulósicas.

La decisión de adoptar la secuencia de blanqueo con oxígeno no fue fácil de tomar. Primero, el agua de proceso no podía ser incrementada, segundo, la carga de DBO parecía permanecer en los niveles presentes, y tercero, se deseaba instalar un nuevo proceso de blanqueo con menor costo de operación y capital que los procesos convencionales.

Cuando estos requerimientos comenzaron a ser considerados, al inicio de la década de los 70's, hubo dos avances significativos en la tecnología del blanqueo: se demostró que el volumen total del efluente de blanqueo podía ser reducido en un 50% o más, por medio del lavado a contracorriente, y que el blanqueo con oxígeno ofrecía ventajas significativas sobre los procesos convencionales con cloro e hipoclorito y, además, el efluente del sistema podía ser reciclado antes del sistema de recuperación sin problemas adicionales (8,9).

De los procesos existentes: Sistema Sapoxal (Pulp & Paper, August 1976, p.114), International Paper Co. (U.S. 3,832,276), y MoDoCIL (Svensk Papperstid, 80(11), 338(1977)), se encontró que el último ofrecía las mejores alternativas, ya que requería menor número de etapas de blanqueo, menor consumo de reactivos y no era necesaria la presencia de sales de magnesio para evitar la degradación de carbohidratos.

El proceso consiste de una etapa de pretratamiento con dióxido de cloro a la pulpa sin blanquear, seguido por una etapa de cloración a 4% de consistencia, posteriormente una etapa de tratamiento oxígeno-álcali en un recipiente presurizado, y finalmente una nueva etapa con dióxido de cloro (10,11).

La secuencia de blanqueo es escrita como D/COD, y su finalidad es la de producir una pulpa con una blancura de 88% GE o más. Esta es equivalente a la obtenida con secuencias más costosas y largas de 5 o 6 etapas, tales como CEDED o CEHDED.

Como se mencionó antes la secuencia MoDoCIL no requiere sales metálicas para prevenir la degradación de carbohidratos o pérdida de viscosidad de la pulpa (12).

### 2.1 Preparación de la pulpa (13,14).

La pulpa sin blanquear es preparada en digestores batch de un suministro cuyo contenido es de 90% de madera dura y 10% de pino. Al suministro le son eliminados los nudos y fibras largas, el resto, es lavado por medio de tres etapas, con una alta eficiencia en el lavado a contracorriente, y es descargado directamente de la etapa final de lavado a 14-16% de consistencia al almacén de alta densidad. De aquí, la pulpa se diluye a 1% de consistencia, se pasa a través de una malla y se espesa hasta 10-12% de consistencia. En este punto la pulpa es desfibrada nuevamente, para posteriormente ser almacenada a baja densidad (4.5% de consistencia) de donde es tomada para la demanda requerida en la planta de blanqueo.

La pulpa sin blanquear del almacén de baja densidad es enviada al mezclador, en el cual es inyectada la solución de dióxido de cloro. La pulpa pretratada es entonces enviada a la primera de las dos torres de cloración, donde el cloro es inyectado en la línea antes de la entrada a la primera torre. El tiempo de retención es de 4.5 min en cada torre a 125<sup>o</sup>F y 4% de consistencia. Una celda de óxido-reducción mide el cloro residual a la salida de la segunda torre y controla el flujo de cloro a la entrada, para tener un residuo final de cloro de 0.3 g/l o menor.

## 2.2 Etapa de oxígeno.

La pulpa es enviada a la prensa, donde le es eliminada parte del contenido de agua. De la prensa, la pulpa es descargada en el transportador, el cual también sirve para romper la pulpa compactada. La consistencia de la pulpa saliente de la prensa es de 30-35%.

La solución cáustica (7% de NaOH) se adiciona al transportador, de ésta adición depende la blancura deseada (63-65% GE) al final de la etapa de oxígeno y el pH residual. La pulpa entonces cae dentro del mezclador, donde es distribuida de manera uniforme la solución cáustica. De aquí, la pulpa cae dentro del alimentador tipo tornillo el cual fuerza a la pulpa a entrar al reactor presurizado.

El reactor es de aproximadamente 10 pies de diámetro y 40 pies de altura, la parte superior del reactor es un poco menor que la base. La base del reactor tiene uno o dos pies extras que sirven de zona de dilución. Una cama de pulpa es mantenida en el reactor encima de la zona de dilución. Aquí, la pulpa es cortada por un rastrillo rotatorio, que al mismo tiempo sirve como medio de agitación, la pulpa es diluida con el filtrado de la etapa de oxígeno a 4% de consistencia, y es enviada al tanque de descarga. El filtrado de la etapa de oxígeno también es usado para diluir la pulpa del tanque de descarga.

El oxígeno es inyectado en el reactor directamente arriba del rastrillo rotatorio, manteniendo la presión a 90 psi. Ya que la reacción es exotérmica se usa vapor para controlar y mantener la temperatura a 240°F. El nivel o espesor de la cama de pulpa es medido a través de un indicador gamma, el cual controla al nivel por aumento o disminución de la velocidad del rastrillo.

La pulpa blanqueada con oxígeno, es entonces lavada y espesada en el lavador, para después ser descargada directamente en el mezclador, donde se adiciona el dióxido de cloro correspondiente a esta última etapa, hecho esto, la pulpa es enviada a través del tubo de flujo ascendente hacia la torre de dióxido de cloro. El tiempo de retención

en el tubo de flujo ascendente es de 45 min a 14-16% de consistencia, el tiempo de retención total es de 5 horas a 165-170°F. Finalmente la pulpa es lavada y es enviada a 12-14% de consistencia al almacén de alta densidad. En la tabla 2.1 se muestra un resumen con las condiciones de operación de la secuencia de blanqueo, y el diagrama correspondiente.

### 2.3 Mejoras de operaciones y productos (12).

El reciclado de agua y el lavado a contracorriente reducen grandemente la demanda de agua fresca. De 16.3 millones de gal/día se redujo a 12.5 millones de gal/día, con el uso de oxígeno, el nivel de DBO se redujo de 350-400 mg/l a 20-30 mg/l, con una eficiencia de utilización de oxígeno de 90%. La carga de color disminuye un 65%. La calidad de la pulpa es alta con una pérdida de 2 puntos por reversión de blancura, comparada con 4 a 5 puntos con el blanqueo convencional. De igual forma la resistencia de la pulpa es comparable a otras blanqueadas con otras secuencias.

En los últimos años se han hecho mejoras a la etapa de oxígeno, un ejemplo es el equipo para eliminar agua de la pulpa antes de entrar al reactor. Originalmente fue usada una prensa cilíndrica, pero esta tenía una capacidad limitada, comenzando a dominar las prensas de rodillo con capacidad para varias toneladas. Recientemente una nueva serie de prensas tipo tornillo han sido desarrolladas, capaces de producir 300 ton/día de pulpa a 30% de consistencia. Han sido usadas en combinación con lavadores a presión después del reactor, para hacer más eficiente y económico el sistema de lavado.

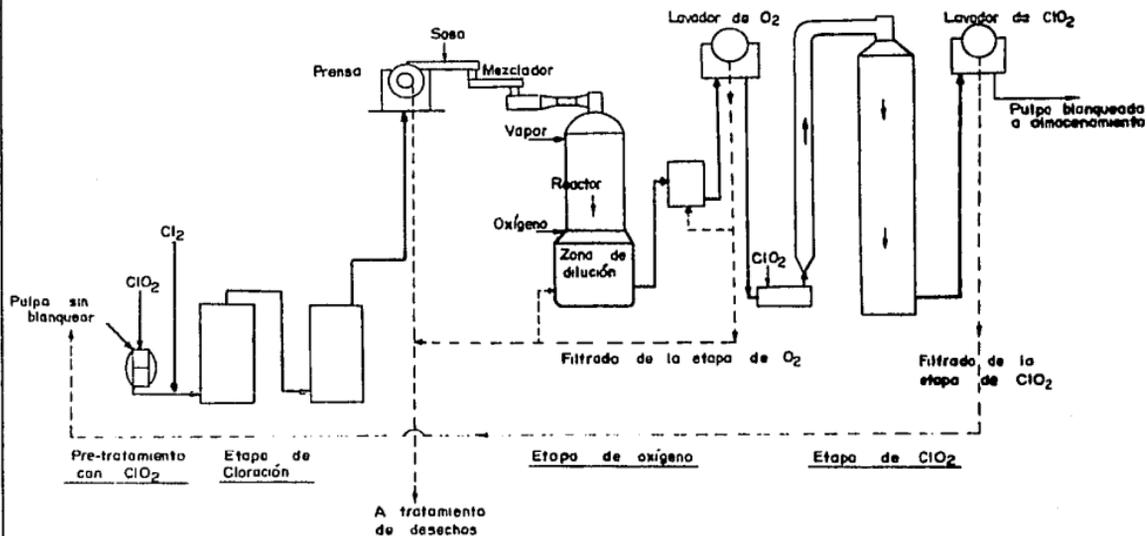
Estas mejoras junto con el menor consumo de reactivos de blanqueo, mostraron que la etapa con oxígeno instalada en una planta de Suecia (13), con un costo de un millón de dolares, ha resultado más económico que aquellas basadas en diseños previos.

Esta etapa también incluye un sistema de destrucción de CO, el cual ha disminuido los costos de operación para la etapa en más de

Tabla 2.1, Datos típicos de operación para la secuencia de blanqueo con oxígeno.

Número de permanganato de la pulpa sin blanquear	14-16
Pretratamiento con dióxido de cloro	
Temperatura, °F	115
Consistencia, %	4.5
ClO <sub>2</sub> usado, lb/ton	8-10
Etapa de cloración	
Temperatura, °F	125
Tiempo, min	9
Consistencia, %	4
Cl <sub>2</sub> usado, lb/ton	70-78
Cl <sub>2</sub> a la salida, g/l	0.3
Etapa de oxígeno	
Temperatura, °F	240
Presión, psi	90
Tiempo, min	30-45
NaOH usado, lb/ton	55-60
Oxígeno usado, lb/ton	30-35
pH residual	8.5
Blancura a la salida, % GE	63-65
No. de KMnO <sub>4</sub> a la salida	1-2
Etapa de dióxido de cloro	
Temperatura, °F	165-170
Tiempo, min	300
ClO <sub>2</sub> usado, lb/ton	18-21
SO <sub>2</sub> usado, lb/ton	2-3
Calidad final de la pulpa	
Viscosidad, cp	12-14
Blancura, % GE	88

## SECUENCIA DE LA PLANTA DE BLANQUEO DE PULPAS CELULOSICAS

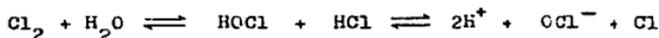


\$ 150,000 USD/año, la etapa fue instalada al frente de la planta de blanqueo con un tiempo de recuperación de la inversión de 2.5 años. Aquí, las cargas de DBO, DQO y color, de los efluentes de la planta se han reducido en un 50%.

#### 2.4 Reacciones probables de la lignina durante el blanqueo.

La halogenación de la lignina con cloro es la base para la eliminación industrial de dicha sustancia en el blanqueo de pulpa. El curso de la reacción depende principalmente del solvente, pH y temperatura. De acuerdo con las condiciones el cloro puede intervenir en 3 reacciones principales: 1. sustitución de hidrógenos insertados a los átomos de carbono alquílicos o aromáticos, 2. adición a dobles ligaduras C=C y, 3. oxidación de carbonos (Fig. 2.1).

En solución acuosa, el cloro está en equilibrio con el ácido clorhídrico y con el ácido hipocloroso, oxidante:



Mientras menor sea la acidez, mayor será la proporción de ión hipoclorito y mayor será también el grado de oxidación de la lignina. En medio ácido y en solventes orgánicos tales como el  $\text{CCl}_4$ , predomina, quizá la verdadera cloración, es decir las reacciones de sustitución y adición.

Entre los productos de oxidación de las ligninas halogenadas, se han identificado la 5-yodovainillina y la 6-bromovainillina (Fig. 2.2)

La adición a dobles ligaduras existentes en la lignina o formadas durante la halogenación, se ha sugerido por la reacción de unidades estructurales G con bromo (Fig. 2.3).

En condiciones vigorosas de reacción, las ligaduras de bajo peso molecular se pueden hidrolizar, condensar y oxidar, hasta una mezcla excesivamente compleja de sustancias. Se ha observado que durante el blanqueo éstas, a su vez, son susceptibles a la oxidación (hidróxido

de sodio y aire, hipoclorito, dióxido de cloro y peróxido) obteniéndose una mezcla de sustancias solubles en agua, razón por la cual se eliminan durante el blanqueo.

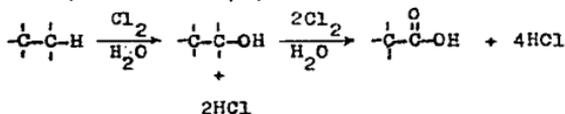
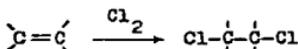
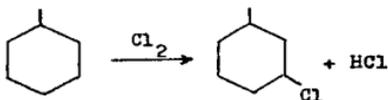
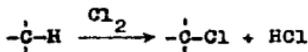


Fig.2.1, Reacciones del cloro.

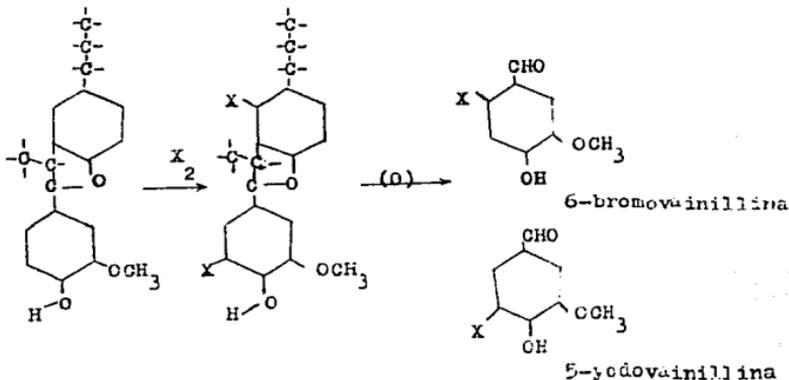


Fig.2.2, Productos de oxidación de la lignina.

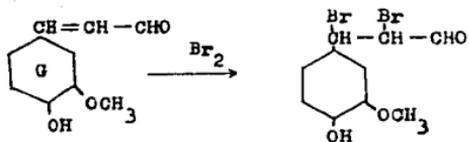


Fig. 2.3, Bromación de la lignina.

## CAPITULO # 3

## Aplicaciones del blanqueo con oxígeno.

## 3.1 Pulpas soda-antraquinona (AQ).

La incorporación de 2-monosulfonato de sodio antraquinona, en la primera etapa del proceso soda-oxígeno, contribuye significativamente en la velocidad de delignificación, rendimiento y propiedades de resistencia (15,16,17), además de actuar como un aditivo de limpieza. Este efecto catalítico en la velocidad y grado de delignificación, permitió que las pulpas se lleven hasta grados blanqueables por el proceso soda y el proceso kraft, bajo condiciones similares, con propiedades de resistencia de la pulpa aproximadas a las de la pulpa kraft y con rendimientos superiores (18).

Las condiciones y resultados de los tratamientos en la etapa de oxígeno se muestran en la tabla 3.1, a una temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  y tiempo de retención de 30 min para pulpas a grado blanqueable. Fue requerida una carga de 2.75% de NaOH para lograr un 50% de delignificación en pulpas soda-AQ y kraft.

Las pulpas kraft - oxígeno, poseen alta viscosidad a un número Kappa dado, reflejando una mayor viscosidad inicial. La pulpa soda-antraquinona de alto rendimiento fue sujeta a álcali-oxígeno a temperaturas de 110 y  $120^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. A la menor temperatura hubo residuos apreciables de álcali, a la otra temperatura, hubo un incremento en la delignificación con poco residuo alcalino, mientras que la relación viscosidad-número Kappa, no se afectó de manera apreciable. La relación entre número Kappa y rendimiento se muestra en la Fig. 3.1 (18). Se observó un mayor rendimiento en la pulpa soda-AQ de número Kappa 63 con una etapa de oxígeno, que sin ella. Esta pulpa - con número Kappa de 18, fue equivalente en rendimiento a la pulpa soda-AQ grado blanqueable a número Kappa de 33, y superior a la pulpa kraft convencional a igual número Kappa.

### 3.1.1. Blanqueo de pulpas soda-antraquinona.

Las características de blanqueo de las pulpas después de la delignificación con oxígeno, así como de las pulpas soda-AQ y kraft, que no fueron sujetas a etapas de oxígeno, se muestran en la tabla 3.2 (19). La pulpa soda-AQ grado blanqueable delignificada con oxígeno (#2) dió menor respuesta al blanqueo con la secuencia  $C_D ED$ , que una pulpa kraft delignificada similarmente (#1), y alcanzó un límite de blancura menor que una pulpa soda-AQ blanqueada por la secuencia  $C_D EDED$  (#10). Con blancura de 84.3% para pulpas soda-AQ-oxígeno, comparada con 87.2 y 87% para pulpas kraft-oxígeno y soda-AQ, respectivamente.

Una comparación de las pulpas soda-AQ y kraft, blanqueadas por la secuencia  $C_D EDED$ , muestra que la última posee un valor de blancura mayor (por 1.5 unidades) cuando la carga de químicos usados es equivalente (#10 y #11). Estos resultados indican una resistencia mayor al blanqueo para las pulpas soda-AQ, que no es del todo superada con la delignificación oxígeno-álcali.

En comparación a las pulpas soda-AQ-oxígeno grado blanqueable (#2, 3, 4 y 5), las pulpas soda-AQ-oxígeno de alto rendimiento (#6 y 7), dan una menor respuesta al blanqueo para secuencias cortas.

A pesar del alto número Kappa después de la etapa de oxígeno, la secuencia  $C_D ED$  da un 86% de blancura, aunque este nivel fue solo ligeramente mejorado con la adición de hipoclorito a la etapa E.

La secuencia de cinco etapas  $C_D EDED$  dió 89% de blancura cuando se aplicó a la pulpa soda-AQ-oxígeno a número Kappa 22, y 86.5% en la misma pulpa con número Kappa de 30, blanqueada con la misma secuencia (#9 y 10).

Los resultados sugieren que la delignificación con oxígeno, ejerce un efecto positivo en la respuesta al blanqueo de una pulpa. En este caso la pulpa soda-AQ-oxígeno de número Kappa 33, muestra una respuesta igual o ligeramente mayor al blanqueo de una pulpa kraft convencional a número Kappa similar.

Tabla 3.1, Características de la delignificación con oxígeno de pulpas kraft y soda-antraquinona (18).

Pulpa	No. Kappa inicial	Etapas de oxígeno				
		NaOH %	No. Kappa	Viscosidad mPa·seg	Rendimiento, % sobre	
					pulpa	madera
Kraft	31.5	1.5	19.8	23.2	96.6	46.8
		2.0	17.8	22.2	96.3	46.7
		2.5	16.8	20.6	96.1	46.6
		3.0	14.4	18.7	95.6	46.3
Soda-AQ <sup>a</sup>	33.0	1.5	22.5	19.2	96.6	48.8
		2.0	20.2	18.3	95.9	48.4
		2.5	17.8	17.7	96.2	48.6
		3.0	16.0	16.3	94.8	47.9
Soda-AQ <sup>a</sup>	63.0	3.0	37.1	22.5	95.0	53.2
		4.0	32.3	19.0	94.0	52.6
		5.0	28.5	16.8	92.6	51.9
		6.0	25.4	13.8	91.4	51.2
Soda-AQ <sup>b</sup>	63.0	3.0	33.0	19.7	94.5	52.9
		4.0	27.6	16.9	93.0	52.1
		5.0	24.0	14.9	92.1	51.6
		6.0	21.9	12.3	90.9	50.9

Condiciones : 27% de consistencia, 620 kPa, 0.1% de  $K_2S_2O_8$ , 30 min, y:  
 a = 110°C, b = 120°C.

Tabla 3.2, Características de blanqueo después de la delignificación con oxígeno.

pulpa	tipo	N.Kappa	Secuencia	Químicos, kg/ton de pulpa					Blan- cura	Visco- sidad
				O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	NaOH	ClO <sub>2</sub>	NaOCl		
1	K-O	15.5	C <sub>D</sub> ED <sup>a</sup>	10	27	17	9	-	87.2	17.2
2	S-AQ-O <sup>b</sup>	17	C <sub>D</sub> ED	10	31	20	11	-	84.3	14.6
3	S-AQ-O <sup>b</sup>	17	C <sub>D</sub> E/HD	10	31	20	10	5	85	14.6
4	S-AQ-O <sup>b</sup>	17	C <sub>D</sub> E/HD	10	31	20	10	10	85.9	14.2
5	S-AQ-O <sup>b</sup>	17	(DC)ED	10	20	20	16	-	84.8	14.8
6	S-AQ-O <sup>b</sup>	22	C <sub>D</sub> ED	25	40	24	11	-	86	12
7	S-AQ-O <sup>c</sup>	22	C <sub>D</sub> E/HD	25	40	24	11	7.5	86.4	11.8
8	S-AQ-O <sup>c</sup>	22	C <sub>D</sub> EDED	25	37	30	11	-	89	11.4
9	S-AQ-O <sup>c</sup>	33	C <sub>D</sub> EDED	20	63	35	13	-	88.5	15.4
10	S-AQ	30	C <sub>D</sub> EDED	-	63	35	15	-	87	15.2
11	K	31.5	C <sub>D</sub> EDED	-	60	35	15	-	88.5	24

a = En la etapa C<sub>D</sub>, cantidad de ClO<sub>2</sub>: 1.6% para 10 y 11, y 15% para 1 a 9, (como cloro).

b = Preparada de pulpa soda-AQ con número Kappa de 33.

c = Preparada de pulpa soda-AQ con número Kappa de 63.

Unidades : Blancura - % Elrepho

Viscosidad - mPa·seg

### 3.1.2. Consumo de químicos de blanqueo(19).

Un ahorro sustancial de químicos fue logrado con la aplicación de oxígeno a la delignificación de pulpas soda-AQ grado blanqueable (Tabla 3.2), parcialmente compensada la disminución de cloro, sosa y dióxido de cloro, con los requerimientos adicionales de oxígeno y sales de magnesio, y la menor blancura de las pulpas.

La delignificación con oxígeno de pulpas soda-AQ de alto rendimiento con número Kappa de 22, también dió ahorros en cloro, sosa y dióxido de cloro. Por otra parte, una mayor disminución del número Kappa en la etapa de oxígeno, provoca un mayor consumo de oxígeno en esta etapa.

### 3.1.3. Propiedades de resistencia(19).

Las propiedades de resistencia de las pulpas consideradas, se dan en la tabla 3.3. La pulpa soda-AQ de alto rendimiento, blanqueada por la secuencia  $OC_D EDED$  posee mayor resistencia a la tensión y elongación que otras pulpas. El esfuerzo a la tensión mayor fue obtenido con una gráfica de índice al desgarrar contra elongación de todas las pulpas soda-AQ (Fig. 3.2). Comparando la pulpa kraft blanqueada por la secuencia  $OC_D ED$ , las pulpas soda-AQ fueron menores en resistencia al desgarrar, y tienden a ser equivalentes o ligeramente mayores en esfuerzo a la tensión.

Rendimiento  
% madera

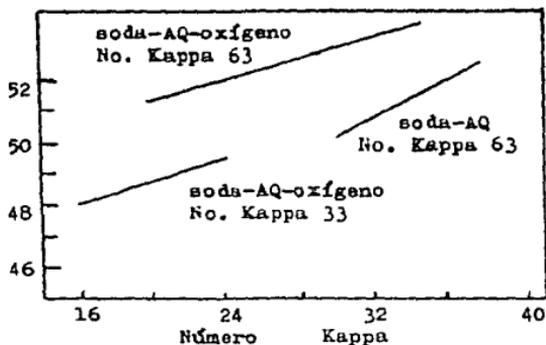


Fig. 3.1, Rendimiento contra número Kappa.

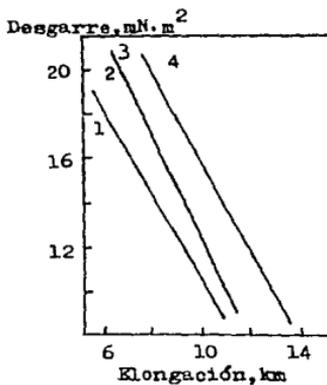


Fig. 3.2, Desgarre contra elongación para pulpas soda-AQ.  
Ver la tabla 3.4 para los valores de las curvas.

Tabla 3.3 Propiedades de resistencia. (19)

Pulpa	S-AQ	S-AQ	K	S-AQ	S-AQ
No. Kappa	30	33	31.5	31.5	63
No. Kappa en etapa de oxígeno	-	17	15.5	22	33
Secuencia	C <sub>D</sub> EDED	OC <sub>D</sub> E/HD	OC <sub>D</sub> ED	OC <sub>D</sub> ED	OC <sub>D</sub> EDED
Viscosidad, mPa.seg.	15.2	14.2	17.2	11.8	16.6
Indice al desgarre mN·m <sup>2</sup> /g	8.3	7.9	8.3	8.5	9.8
Indice de máxima tensión, km.	11.2	9.6	9.8	10.5	12.0
Volumen, cm <sup>3</sup> /g.	1.36	1.53	1.34	1.36	1.36

Tabla 3.4, Datos correspondientes a la gráfica 3.2.

	Número Kappa en :		Secuencia
	el inicio	etapa de C <sub>2</sub>	
1	30	-	C <sub>D</sub> EDED
2	33	17	OC <sub>D</sub> E/HD
3	63	22	OC <sub>D</sub> ED
4	63	33	OC <sub>D</sub> EDED

### 3.2 Pulpas kraft delignificadas a número Kappa bajo(20).

El pulpeo kraft de maderas blandas, normalmente se lleva a cabo a número Kappa de 32, debido a que después de este punto, se observa una rápida disminución de rendimiento, viscosidad de la pulpa y propiedades del papel.

Ahora, en las plantas modernas, el blanqueo con oxígeno es usado para reducir el número Kappa antes de la secuencia de blanqueo convencional. La delignificación en la etapa de oxígeno es, sin embargo, limitada para evitar una severa disminución de las propiedades de resistencia del papel. En la práctica convencional este límite es de alrededor del 50% de delignificación en la etapa de oxígeno, lo cual significa un número Kappa de 16-17.

Se ha observado que varios pretratamientos, tales como cloro, peróxido u ozono, antes de la etapa de oxígeno, hacen que ésta sea mucho más eficiente. El pretratamiento con dióxido de nitrógeno en presencia de oxígeno ( $\text{NO}_2/\text{O}_2$ ), ha mostrado mejores resultados. También se han observado mayores ventajas cuando el ácido nítrico está presente. El dióxido de nitrógeno es un nuevo químico para la industria de la pulpa que puede originar nuevos problemas, pero sobre todo es necesario considerar el aspecto ambiental.

#### 3.2.1. Demanda de químicos de blanqueo(21).

La cantidad de químicos de blanqueo requeridos para obtener una blancura dada depende principalmente del contenido de lignina de la pulpa. La demanda específica de químicos de blanqueo expresada como kg de cloro activo/tonelada de pulpa y unidad de número Kappa es, sin embargo, no siempre la misma. Cuando la pulpa kraft de madera blanda es blanqueada por las secuencias CEHDED o CEDED, la demanda específica de químicos de blanqueo se incrementa con la disminución del número Kappa.

El consumo de químicos de blanqueo en pulpas pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  se muestra en la Fig.3.3, en ella se muestran dos diferentes secuencias; (a) O(C+D)ED con la proporción de 85% de cloro y 15% de dióxido de cloro en la etapa C+D, calculados como cloro activo, y (b) OD(E+P)D con adición de 1kg de peróxido de hidrógeno/tonelada de pulpa en la etapa E+P. A pesar de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en esta última secuencia, el consumo total de cloro activo fue significativamente mayor en la secuencia O(C+D)ED. La cantidad de  $\text{NO}_2$  adicionado en el paso de pretratamiento fue de 2.0% después de la impregnación con ácido nítrico 0.4 M.

Como se mencionó antes, la demanda específica de químicos de blanqueo para secuencias de blanqueo convencional se incrementa con la disminución del número Kappa. La pulpa pretratada con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  mostró el efecto inverso, a muy bajo número Kappa. La tabla 3.5 muestra que la demanda específica de químicos de blanqueo fue menor cuando se redujo el número Kappa después del blanqueo con oxígeno.

El rendimiento de las pulpas blanqueadas fue un poco menor para pulpas delignificadas a números Kappa muy bajos en la etapa de oxígeno, aunque este menor rendimiento no explica las diferencias observadas en la demanda de químicos de blanqueo. La tabla 3.6 da algunos ejemplos de la demanda de químicos, incluyendo las pulpas pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$ , con números Kappa de 10 y 8 después del blanqueo con oxígeno. Como referencia se muestra una pulpa no pretratada con número Kappa de 18 después del blanqueo con oxígeno. El dióxido de cloro es expresado como cloro activo. El valor de NaOH incluye en álcali requerido en la etapa de oxígeno.

Tabla 3.5, Demanda específica de clórimicos de blanqueo para pulpas con pretratamiento  $\text{NO}_2/\text{O}_2$ , con diferente número Kappa en la etapa de oxígeno. La blancura final de la pulpa fue 90% ISO (21).

Secuencia de blanqueo	Número Kappa de la pulpa blanqueada con oxígeno.	Demanda específica, kg cloro activo/ton pulpa y unidad de número Kappa.
O(G+D)EDED	14.5	2.83
	13.3	2.85
	12.1	2.76
	11.2	2.85
	9.9	2.48
	8.8	2.43
C(G+D)ED	11.6	3.19
	9.5	3.26
	7.9	3.17
	7.1	2.96
	6.0	2.5
CD(E+F)D	11.6	4.14
	9.5	4.21
	7.9	4.18
	7.1	3.87
	6.0	3.50

Cloro activo  
kg/ton pulpa

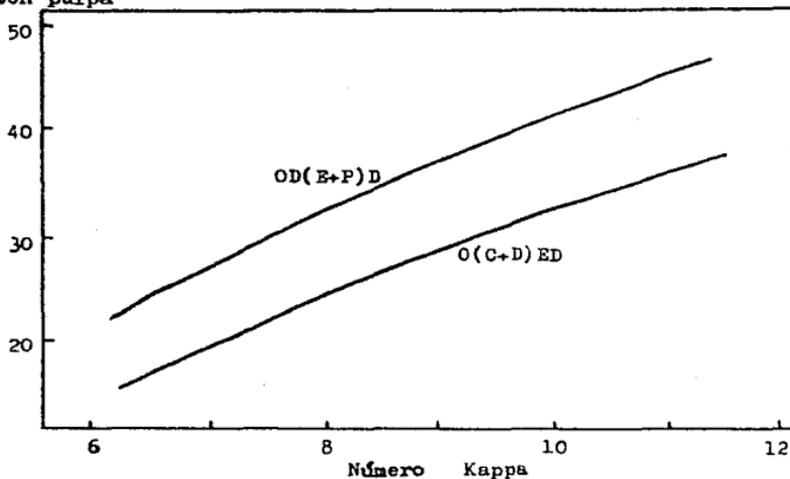


Fig.3.3, Consumo total de cloro activo para pulpas pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  a diferente número Kappa después de la etapa de blanqueo con oxígeno. Las pulpas fueron blanqueadas hasta un 90% ISO de blancura.

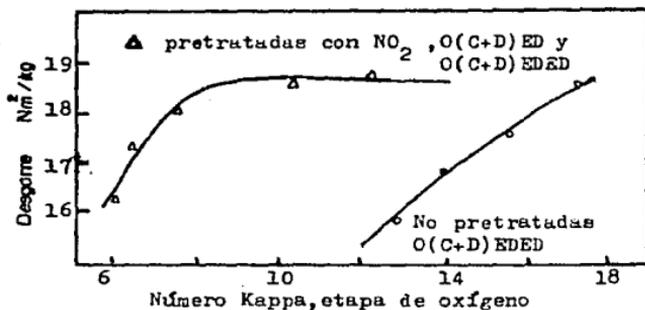


Fig.3.4, Índice al desgore para pulpas blanqueadas contra número Kappa después del blanqueo con oxígeno.

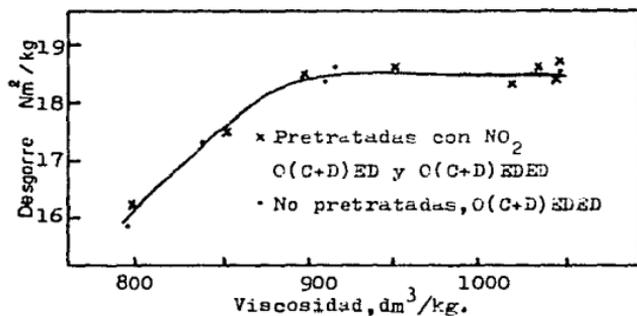


Fig.3.5, Índice al desgore contra viscosidad para pulpas blanqueadas.

### 3.2.2. Viscosidad y resistencia de la pulpa.

Las propiedades de resistencia del papel fueron medidas de muestras de pulpas blanqueadas pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  antes de la etapa de oxígeno. Se usaron tanto secuencias cortas como largas.

Para las muestras pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$ , la delignificación se efectuó con variación de la carga de  $\text{NO}_2$  en el paso de pretratamiento y variación de las condiciones de blanqueo con oxígeno. A número Kappa menor a 16-17, hubo una disminución en la resistencia al desgarre (Fig. 3.4). Las pulpas pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  pueden ser delignificadas a número Kappa mucho menor, conservando las propiedades de resistencia. La reducción a números Kappa de 7-8 muestran una disminución en la resistencia al desgarre, correspondiendo esto a un 75% de delignificación aproximadamente (22).

Otros estudios (13) muestran concordancia entre la viscosidad de la pulpa y el índice al desgarre igual, aunque hayan sido usados diferentes métodos de pulpec y blanqueos, así como una viscosidad menor a  $850-900 \text{ dm}^3/\text{kg}$ . Un incremento en la viscosidad no resulta en una mejora significativa en el índice al desgarre. La figura 3.5 da la relación entre índice al desgarre y viscosidad, observándose un comportamiento similar para pulpas con pretratamiento y sin el. Así, el pretratamiento con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  puede ser usado como guía aproximado de la resistencia de la pulpa.

Las secuencias de blanqueo O(C+D)ED y OD(R-P)D, fueron comparadas observando niveles diferentes de número Kappa por variación de las condiciones de blanqueo en la etapa de oxígeno.

Las pulpas fueron pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  a condiciones constantes. La tabla 3.7 muestra los valores de viscosidad de pulpas blanqueadas a valores de blancura de 90-91% ISO para las secuencias anteriores.

### 3.2.3. Rendimiento de la pulpa (4).

El blanqueo final de pulpas kraft a números Kappa en el rango de 30-35, frecuentemente da un rendimiento de aproximadamente 93%, sin tomar en cuenta si ha sido empleado oxígeno o no. Una delignificación mayor a 50-55% generalmente origina un menor rendimiento para la última secuencia.

Las pulpas kraft de pino con número Kappa de 32, son blanqueadas tanto por secuencias cortas como largas usando oxígeno. El rendimiento de blanqueo fue determinado para pulpas pretratadas y no tratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$ . En la figura 3.6, se muestra el rendimiento de blanqueo como una función del número Kappa después del blanqueo con oxígeno. Parece ser posible obtener un 70% de delignificación logrando un buen rendimiento de la pulpa tratada con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$ .

### 3.2.4. Efluentes de blanqueo (23).

Cuando el blanqueo con oxígeno es usado como una medida de reducción de polución del agua, la etapa de oxígeno es integrada dentro del sistema de lavado de las pulpas sin blanquear. Mucha de la lignina disuelta en esta etapa, puede ser reciclada al sistema de recuperación de químicos.

DBO, DQO y color, fueron determinados en los efluentes de las siguientes etapas de blanqueo. Las pulpas pretratadas con  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  se blanquearon usando las secuencias O(C+D) y OD a diferentes grados de delignificación en la etapa de oxígeno. Como referencia también fueron blanqueadas pulpas sin tratamiento previo. La figura 3.7, muestra DQO y color de los efluentes de blanqueo. La generación de DQO y color fue similar en todas las secuencias. Para las pulpas pretratadas, la cantidad generada parece ser proporcional al número Kappa después de la etapa de oxígeno. Estos resultados no incluyen el material disuelto de la etapa de oxígeno. En realidad es imposible obtener una eficiencia del 100% en el lavado.

La tabla 3.8, muestra los valores de DQO, DBO y color, en los eflu-

entes finales, suponiendo una eficiencia de lavado del 80%. Los valores correspondientes a la etapa de oxígeno son 10kg de DQO y 2 kg de DBO por tonelada de pulpa. En cuanto a color, fue de 25 kg/ton de pulpa, para pulpas pretratadas, comparadas con 10 kg/ton de pulpa para la de referencia.

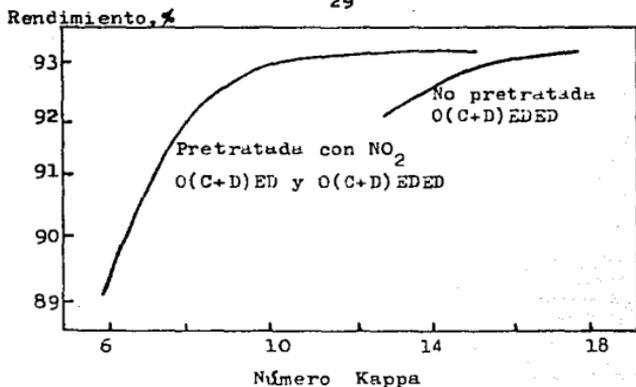


Fig. 3.6, Rendimiento de pulpas blanqueadas como una función del número Kappa después del blanqueo con oxígeno.

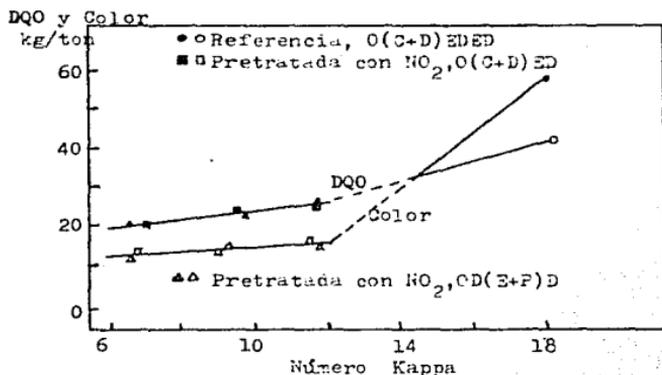


Fig. 3.7, DQO y Color en los efluentes de las etapas de blanqueo, después de la etapa de oxígeno como una función del número Kappa.

Tabla 3.6, Demanda de químicos de blanqueo para lograr una blancura de 90% ISO.

Secuencia de blanqueo	Número Kappa de la pulpa blanqueada	Demanda de químicos de blanqueo				
		kg/ton de pulpa				
		NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NaOH	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>
NO <sub>2</sub> O(C+D)ED	10	10	25	30	19	13
NO <sub>2</sub> O(C+D)ED	8	10	25	35	15	10
O(C+D)EDED	18	-	20	45	35	19

Tabla 3.7, Viscosidad de pulpas blanqueadas pretratadas con NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Número Kappa después del blanqueo con O <sub>2</sub> .	Viscosidad, dm <sup>3</sup> /kg		Después de la etapa de oxígeno
	O(C+D)ED	OD(E+P)D	
11.6	1026	1024	1113
9.5	981	980	1059
7.9	946	948	1027
7.1	906	888	976
5.0	843	841	891

Tabla 3.8, DQO, DBO y color en efluentes de blanqueo de pulpas pretratadas.

Secuencia de blanqueo	Número Kappa de la pulpa blanqueada	DQO	DBO	Color
		kg/ton de pulpa		
NO <sub>2</sub> O(C+D)ED	10	27	5	35
NO <sub>2</sub> O(C+D)ED	8	25	5	31
O(C+D)EDED	18	49	10	66

## CAPITULO # 4

Análisis comparativo de los efluentes de las secuencias de blanqueo convencional y blanqueo con oxígeno.

El reemplazo de la primera y/o segunda etapa de blanqueo, por una etapa de delignificación con oxígeno-álcali, se presenta como una alternativa para reducir las cargas de los efluentes de blanqueo. Enseguida se presentan los resultados obtenidos.

## 4.1. Resultados y discusión.

## 4.1.1. Características de los efluentes durante el blanqueo de pulpas de madera blanda kraft (24).

El efluente total de blanqueo (ETB) fue analizado por color, DBO, DQO, concentración de cloro, volatilidad y sólidos suspendidos. Los datos suponen una recuperación total de licor y agua de lavado de la etapa de oxígeno cuando se usa la secuencia OCEDED. Si el licor de la etapa de oxígeno no es recuperado, los valores de DBO, DQO y ETB, se incrementan, ya que ocurre una mayor extracción de orgánicos durante la cloración en esta etapa.

Los resultados se presentan en la tabla 4.1. Las reducciones en color, DBO, DQO y cloro fueron: 85, 31, 61 y 40%, respectivamente, cuando la secuencia convencional se sustituye por una con oxígeno y hay recuperación en ésta última etapa. La composición de los efluentes de la secuencia CODED fue comparada con los efluentes de la secuencia CEDED. En este caso, el licor de "remojo" está incluido en los efluentes de blanqueo. Los datos muestran una mínima reducción de color, DBO, DQO y cloro con la secuencia CODED. De igual forma, las reducciones en volatilidad y sólidos suspendidos son pequeñas, comparando la secuencia CEDED y OCEDED. Datos similares se observaron en las secuencias de blanqueo CEH, D/COD, CC y CO. El análisis de los datos indi-

ca que la mayor reducción de contaminantes ocurre cuando la etapa de oxígeno es colocada al inicio de la secuencia de blanqueo -- (OCED), lo cual es diferente a cuando la etapa es colocada en segundo lugar de la secuencia (CODED).

#### 4.1.2. Características de los efluentes durante el blanqueo de pulpas de madera dura kraft (24).

Cuatro pulpas de madera dura kraft fueron sujetas a blanqueo con la secuencia CEH y otras secuencias, que incluían etapas con oxígeno. Suponiendo una total recuperación de agua de lavado de la etapa de oxígeno, y comparando el efluente total de la secuencia de blanqueo CEH, la tabla 4.2 muestra reducciones de color de 74, 86, 63, 9 y 11%, para las siguientes secuencias de blanqueo OCED, OC, CO, COD y D/COD, respectivamente.

Comparando las secuencias CEH con OCED y COB con D/COD, se obtienen valores de blancura final en el rango de 82-87%. Las reducciones son mayores cuando en la secuencia de blanqueo se realiza la recuperación de licores y agua de lavado de la etapa de oxígeno. En este caso las reducciones de color, DQO y sólidos, son de 60-88%, y la reducción de DBO es de 25-36%.

El agua de lavado de las etapas de blanqueo con sulfito sin etapa de oxígeno, fue analizado, mostrando valores de color, DBO, DQO, cloro, volátiles y sólidos suspendidos, altos. Con el uso de oxígeno y la secuencia CO, las reducciones fueron de 60, 50, 33, 62, 24 y 0%, respectivamente. Los datos sugieren que la oportunidad de recuperación del agua de lavado de la etapa de oxígeno, ofrece ventajas en términos de reducciones de DBO, DQO y sólidos en los efluentes del blanqueo al sulfito.

#### 4.1.3. Comparación de las cargas de los efluentes para etapas individuales.

La tabla 4.3 muestra las cargas de los afluentes para las etapas individuales de blanqueo de pulpas de madera blanda y dura kraft. Los datos muestran que la mayor generación de color, B50 y cloro, están asociados con las primeras dos etapas de blanqueo.

#### 4.1.4. Resumen del uso total de agua.

Debido a que no se empleó el reciclado, se usaron 20,000 gal de agua por etapa por tonelada de pulpa. Por lo tanto, los resultados presentados, muestran el resultado de una carga máxima de contaminantes de cada etapa. En la practica actual usando agua reciclada se puede reducir el volumen total a un rango de 3,000-4,000 gal por etapa por tonelada de pulpa blanqueada (25).

Tabla 4.1, Características de los efluentes durante el blanqueo de maderas suaves kraft (24).<sup>+</sup>

Secuencia	Color	DBO	DQO	Cloro	Sólidos totales	Volátiles	Sólidos suspendidos
CEHDED <sup>a</sup>	370	35	110	224	570	312	257
OCEDED <sup>b</sup>	240	48	164	142	814	436	378
OCEDED <sup>c</sup>	56	24	43	124	387	233	153
% de reducción <sup>d</sup>	85	31	61	40	32	25	40
CODED <sup>b</sup>	273	47	167	143	727	376	350
CODED <sup>c</sup>	233	25	108	134	580	311	247
% de reducción <sup>d</sup>	37	28	2	40	0	0.3	3.9

a = tres muestras de pulpa promedio

b = cinco muestras de pulpa promedio

c = con etapa de oxígeno reciclada

d = con respecto a la secuencia CEHDED

+ = carga de los efluentes, lb/ton de pulpa blanqueada.

Características de los efluentes durante el blanqueo con oxígeno de maderas duras kraft.(24)

Secuencia	Carga, lb/ton de pulpa blanqueada			
	Color	DBO	DQO	Cloro
CEH <sup>a</sup>	84	21	84	168
OCED <sup>b</sup>	80	60	171	86
OCED <sup>c</sup>	21	32	32	85
% de reducción <sup>d</sup>	74	0	63	49
CEH <sup>a</sup>	84	21	84	168
CC <sup>e</sup>	50	37	138	69
OC <sup>c</sup>	11	16	7	97
% de reducción <sup>d</sup>	86	25	91	42
CO <sup>e</sup>	70	34	113	76
CO <sup>c</sup>	31	14	44	65
% de reducción <sup>d</sup>	63	36	48	61
CCL <sup>b</sup>	98	64	165	102
CCL <sup>c</sup>	76	34	117	97
% de reducción <sup>d</sup>	9	0	0	42
D/COD <sup>a</sup>	130	61	156	74
D/CCD <sup>c</sup>	75	36	94	61
% de reducción <sup>d</sup>	11	0	0	64

a = cuatro muestras de pulpa promedio

b = una muestra de pulpa

c = con etapa de oxígeno reciclada

d = con referencia a la secuencia CEH

e = tres muestras de pulpa promedio

Tabla 4.3, Cargas de los efluentes para las etapas individuales(24).

Secuencia	Carga para cada etapa, lb/ton de pulpa blanqueada.						
	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5	Etapas 6	Etapas 7
Madera dura kraft							
CEDED							
Cloro	92	17	70	11	2	13	-
Color	45	269	5	9	5	3	-
DBO	11	7	3	3	3	1	-
SL/OCEDED							
Cloro	1 <sup>a</sup>	10	104	67	17	4	4
Color	11 <sup>a</sup>	174	15	49	1	8	8
DBO	5 <sup>a</sup>	27	20	5	2	2	1
C/SL/ODED							
Cloro	90	24 <sup>a</sup>	18	16	4	4	-
Color	35	239 <sup>a</sup>	45	3	3	7	-
DBO	8	7 <sup>a</sup>	23	3	2	1	-
D <sub>C</sub> /SL/CD							
Cloro	54	6 <sup>a</sup>	16	14	-	-	-
Color	91	70 <sup>a</sup>	50	2	-	-	-
DBO	9	2 <sup>a</sup>	24	5	-	-	-
C/SL/O							
Cloro	95	15 <sup>a</sup>	15	-	-	-	-
Color	46	153 <sup>a</sup>	73	-	-	-	-
DBO	14	5 <sup>a</sup>	2	-	-	-	-
Madera blanda kraft							
CEH							
Cloro	69	13	74	-	-	-	-
Color	17	92	4	-	-	-	-
DBO	11	6	4	-	-	-	-
SL/OCED							
Cloro	1 <sup>a</sup>	10	101	42	15	-	-
Color	23 <sup>a</sup>	77	10	13	3	-	-
DBO	9 <sup>a</sup>	27	17	6	2	-	-
C/SL/OD							
Cloro	77	46 <sup>a</sup>	18	14	-	-	-
Color	14	60 <sup>a</sup>	34	6	-	-	-
DBO	19	4 <sup>a</sup>	30	2	-	-	-
D <sub>C</sub> /SL/OD							
Cloro	39	4 <sup>a</sup>	10	11	-	-	-
Color	57	16 <sup>a</sup>	25	4	-	-	-
DBO	5	0.3 <sup>a</sup>	11	4	-	-	-

a = incluye el licor de remojo

#### 4.2. Resultados de una planta Escocés (26).

Aunque las secuencias con oxígeno consumen menos reactivos que las secuencias convencionales, esta reducción en costos de operación, no ha sido el principal incentivo para el uso de la delignificación con oxígeno. En vez de esto, el hecho más significativo ha sido la habilidad que tiene la etapa, para contribuir al abatimiento de la polución. Una característica particular es el hecho de que todo tipo de sustancias contaminantes, incluyendo materiales aromáticos de alto peso molecular, son retenidos para un mayor tratamiento dentro de la planta. Esto es un contraste con el tratamiento biológico, el cual solo ataca sustancias fáciles de oxidar, y tiene un efecto mínimo sobre la cantidad total de la carga orgánica en el efluente.

##### 4.2.1. Grado de delignificación(27).

Quando las pulpas de madera blanda kraft son blanqueadas para el mercado, la etapa con oxígeno elimina alrededor del 50% de la lignina de la pulpa sin blanquear. Ahora se ha establecido un nivel final de número Kappa de 15-20. El nivel de número Kappa seleccionado, depende de los requerimientos de resistencia de la pulpa ya blanqueada, en algunas instalaciones se ha obtenido un 55% de delignificación o más, logrando también ahorros en costos de operación y con un mayor abatimiento de la polución.

La delignificación con oxígeno se usa para alcanzar niveles de número Kappa menores a 15, ya que esto hace posible el blanqueo con secuencias más cortas (3 o 4 etapas), y se pretende eliminar el uso de cloro molecular. Este último efecto puede ser muy importante en el futuro, ya que los materiales orgánicos clorados son altamente peligrosos para la mayor parte de formas de vida.

La producción de pulpas de madera blanda para el mercado con secuencias de oxígeno, se realiza con 5 o 6 etapas.

Para requerimientos de blancura de 80% GE, es posible el uso de

la secuencia OC/DED, aprovechando la habilidad de la delignificación con oxígeno para lograr números Kappa de 13 o menos, conservando una buena viscosidad en la pulpa. El contenido total de cloro en los filtrados es menor (menor a 15 kg de  $Cl^-$ /ton de pulpa). La tabla 4.4, da algunos resultados para diferentes secuencias de blanqueo en pulpas de madera blanda.

La secuencia OC/DOD es la más eficaz que se ha encontrado. Una pulpa kraft de número Kappa 70, fue blanqueada con esta secuencia a 90% ISO de blancura (91% GE), con viscosidad final de  $860 \text{ dm}^3/\text{kg}$ , y consumo de dióxido de cloro de solo 0.9% en la pulpa.

#### 4.2.2. Control de la delignificación (26).

La tabla 4.5 muestra el resultado de plantas con etapas de oxígeno. En cada caso, la planta en cuestión ha usado un digestor continuo. La forma de control es ajustando una variable de proceso (normalmente flujo de álcali) con el propósito de mantener el contenido de lignina constante en la pulpa. Las líneas 1 y 4 muestran el efecto del control en el digestor sobre la variabilidad del contenido de lignina en la pulpa.

Las otras líneas se refieren a la calidad de la pulpa después de la etapa de oxígeno, incluso sin ningún control, la etapa de oxígeno reduce el número Kappa significativamente. Se lograrían mejores resultados si la adición de álcali, se hace de acuerdo con modelos que incluyan como variable, el contenido de lignina de la pulpa sin blanquear.

#### 4.2.3. Análisis de la energía (28).

La energía es consumida de cuatro formas principalmente por las industrias de blanqueo:

1. Materiales de construcción y levantamiento de las plantas de blanqueo.

2. Consumo directo de electricidad y vapor en el blanqueo.
3. Consumo indirecto en la manufactura de químicos de blanqueo.
4. Las unidades periféricas también consumen energía. Un ejemplo son las unidades de tratamiento biológico.

De estas cuatro, solo el consumo indirecto ha recibido una atención prominente en la literatura. Sin embargo, también se indica que las cuatro son importantes desde el punto de vista del interés nacional y que el consumo indirecto es el más importante desde el punto de vista del blanqueo de la pulpa.

Las plantas de pulpa pueden suministrar una cantidad importante de los requerimientos de energía (70% o más), el resto debe ser comprada en forma de electricidad y combustibles. Las etapas de delignificación con oxígeno, cuando se integran dentro del sistema de lavado, contribuyen a la generación de energía, debido a que los sólidos disueltos pueden ser quemados dentro del sistema de recuperación.

La tabla 4.6, muestra los resultados de un análisis de energía para dos secuencias de blanqueo. Los requerimientos de energía indirectos son más del 60% de la cantidad total de energía, y solo se disminuye al cambiar la secuencia de blanqueo. Las secuencias con oxígeno son las más efectivas para este cambio, además, minimizan la sensibilidad de la pulpa blanqueada a las condiciones de suministro de energía eléctrica y combustibles.

Tabla 4.4, Resultados para diferentes secuencias de blanqueo(28).

Secuencia	Blancura final % ISO	Viscosidad final dm <sup>3</sup> /kg	Consumo de cloro % sobre pulpa	Adición de cloro % sobre pulpa
ODBD	85	900	1.9	1.0
ODPO	87	900	1.9	1.0
ODOD	90	880	2.2	1.2
ODEDED	90	880	2.2	1.2
OC/DOD	90	900	0.9	3.2

Tabla 4.5, Resultados de plantas de Suecia con etapas de oxígeno(26).

Linea	Control practicado		Número Kappa			Comentarios
	Digestor	Etapas de O <sub>2</sub>	Media	Desviación estándar	Rango	
1	no	-	36	6.4	40	174 de valores menor 30
2	no	no	31	4.4	33	24 " " " 15
3	no	si	19	2.2	9.5	24 " " " 15
4	si	-	32	2.1	3.3	174 " " " 30
5	si	si	16	0.8	3.3	24 " " " 15

Tabla 4.6, Resultados de un análisis de sensibilidad de energía(28).

Secuencia	CEHED		OC/DEED	
	Electricidad kW-hr/ton	Vapor GJ/ton	Electricidad kW-hr/ton	Vapor GJ/ton
Energía directa, neta	38	0.5	46	0.1
Energía indirecta	370		230	
Energía periférica	56			
Energía total	464	0.5	276	0.1

GJ = Gigajoules, 1 GJ =  $1 \times 10^9$  J.

## CAPITULO # 5

Cinética del blanqueo con oxígeno.5.1. Cinética del blanqueo con oxígeno en pulpas kraft de madera blanda.

El blanqueo convencional con oxígeno se lleva a cabo a alta consistencia en presencia de NaOH. El blanqueo se inicia a un pH arriba de 13 y finaliza a un pH alrededor de 10. Para evitar una severa degradación de los carbohidratos el blanqueo se interrumpe una vez que se ha eliminado el 50% de la lignina (12).

Para una completa optimización y control de ésta etapa, es necesaria la información correspondiente a la cinética del proceso. Un modelo matemático sobre la cinética en combinación con la estequiometría del proceso (cantidad de químicos requeridos para alcanzar un número Kappa dado), puede ser usado para describir y controlar las etapas de blanqueo.

En éste proceso compiten dos reacciones : la delignificación y la degradación de carbohidratos, ambas ocurren simultáneamente, por lo tanto, es necesario incluirlas en este estudio. A continuación se presentan las ecuaciones cinéticas que describen ambas reacciones durante el blanqueo con oxígeno.

Los estudios sobre cinética se realizaron en experimentos a condiciones constantes. Las variables estudiadas fueron : tiempo de reacción, concentración de álcali, presión parcial de oxígeno, temperatura, fuerza iónica y consistencia de la pulpa. El grado de delignificación fue medido a través de la determinación del número Kappa corregido por la disminución del rendimiento durante el blanqueo. La degradación de carbohidratos fue medida por determinación de la viscosidad intrínseca, la cual fue convertida al correspondiente número de cadenas de celulosa, expresada como número de moles/tonelada de pulpa.

Los resultados son resumidos en dos ecuaciones de velocidad, una para la delignificación y otra para la degradación de carbohidratos.

### 5.1.1. Delignificación (29).

#### Tiempo de reacción.

En la figura 5.1, se muestra la disminución del número Kappa con el tiempo de reacción. La concentración de álcali, temperatura y presión parcial de oxígeno, se mantuvieron constantes durante los experimentos. Esto indica si la reacción ha sido de primer orden respecto al contenido de lignina de la pulpa. El número Kappa nunca se estabilizó para tiempos de reacción grandes. En experimento aparte, se puede obtener un número Kappa de 3 si el blanqueo con oxígeno se realiza a  $130^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas.

#### Contenido de álcali y presión parcial de oxígeno.

La velocidad de delignificación en la fase inicial (inicio de la reacción) fue rápida, y lenta en la fase final (final de la reacción), incrementándose con el aumento de la concentración de álcali (Fig. 5.2) y con el incremento de la presión parcial de oxígeno (Fig. 5.3). En la fase inicial el orden de reacción es 0.1 respecto a la concentración de álcali y 0.1 respecto a la presión de oxígeno. Los ordenes de reacción respecto al álcali y oxígeno son 0.3 y 0.2, respectivamente, en la fase final.

#### Temperatura

La velocidad de delignificación durante el blanqueo con oxígeno, es un proceso Químico, y la dependencia con la temperatura es la constante  $k$ , de acuerdo con la ecuación de Arrhenius :

$$k = A \exp (E/RT) \quad \text{---(5.1)}$$

donde:  $A$  = factor de frecuencia

$E$  = Energía de activación de Arrhenius

$R$  = Constante universal de los gases, y  $T$  = temperatura

La energía de activación de Arrhenius se estimó en 10 KJ/mol para la fase inicial, y 45 KJ/mol para la fase final. La velocidad de reacción en la fase inicial del blanqueo con oxígeno puede ser determinada por dos procesos: las reacciones de difusión y las reacciones entre radicales. Ambas poseen una energía de activación baja (10-15 KJ por mol). Sin embargo, un aumento en la temperatura aumenta también la velocidad de delignificación.

#### Fuerza iónica.

Un incremento en la fuerza iónica durante el pulpeo Kraft, disminuye y ligeramente la velocidad de delignificación. Incrementando la fuerza iónica durante el blanqueo con oxígeno, aumenta la velocidad de delignificación tanto en la fase inicial como en la final (Fig. 5.4).

#### Consistencia de la pulpa.

El efecto de la consistencia de la pulpa sobre la velocidad de delignificación se estudió a 0.3 y 8%. La velocidad de delignificación solo es afectada por la consistencia en la fase inicial (Fig. 5.5). Un incremento en la consistencia de 0.3 a 8%, disminuye la formación de lignina eliminada lentamente a una cantidad apreciable.

#### 5.1.1.1. Modelo Cinético.

El efecto de las variables de proceso sobre la velocidad de delignificación durante el blanqueo con oxígeno, es resumida en la siguiente ecuación cinética:

$$-dL/dt = k_1(OH^-)^{0.1} P_{ox}^{0.1} K_{O1} + k_2(OH^-)^{0.3} P_{ox}^{0.2} K_{O2} \quad (5.2)$$

donde:  $K_{O1}$  = cantidad de lignina eliminada fácilmente

$K_{O2}$  = cantidad de lignina eliminada lentamente

$(OH^-)$  = concentración de álcali

$P_{ox}$  = presión de oxígeno

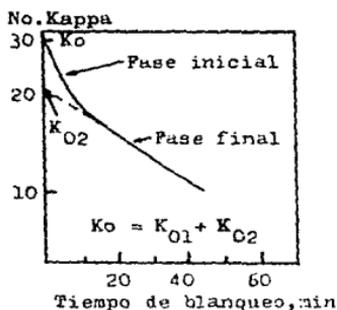


Fig. 5.1, Número Kappa después del blanqueo con oxígeno contra tiempo de blanqueo a  $110^{\circ}C$ ,  $0.02 \text{ mol}$  de  $\text{NaOH/litro}$ ,  $0.98 \text{ MPa}$  de oxígeno.

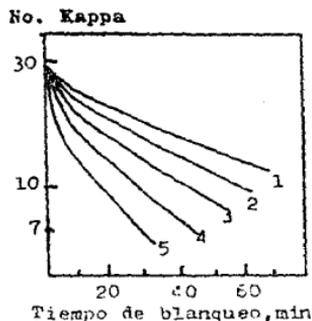


Fig. 5.2, Efecto de la concentración de álcali sobre el número Kappa durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}C$  y  $0.98 \text{ MPa}$  de  $O_2$ . Conc. de  $\text{NaOH}$  en  $\text{mol/litro}$ : 1 =  $0.005$ , 2 =  $0.01$ , 3 =  $0.02$ , 4 =  $0.05$ , 5 =  $0.1$ .

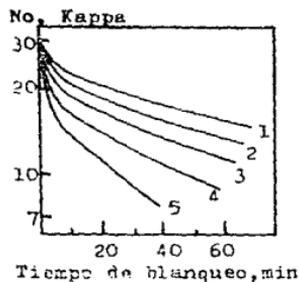


Fig. 5.3, Efecto de la presión parcial de oxígeno sobre el número Kappa, durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}C$  y  $0.01 \text{ mol}$   $\text{NaOH}$  por litro. Presión parcial de oxígeno: 1 =  $0.1$ , 2 =  $0.2$ , 3 =  $0.49$ , 4 =  $0.69$ , 5 =  $1.0$   $\text{MPa}$ .

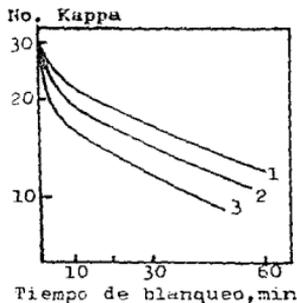


Fig. 5.4, Efecto de la fuerza iónica sobre el número Kappa durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}C$ ,  $0.02 \text{ mol/litro}$  de  $\text{NaOH}$  y  $0.98 \text{ MPa}$  de oxígeno. Conc. de iones  $\text{Na}$  en  $\text{mol/litro}$  (de  $\text{NaCl}$ ): 1 =  $0.02$ , 2 =  $0.2$ , 3 =  $2.0$ .

L = contenido de lignina

t = tiempo

NOTA: Los valores de  $K_{O_1}$  y  $K_{O_2}$ , son obtenidos de la figura 5.1.

En la etapa inicial, la velocidad de reacción es aproximadamente 20 veces mayor que en la etapa final. La velocidad de delignificación solo es afectada ligeramente por la concentración de álcali o la presión parcial de oxígeno. Las constantes  $k_1$  y  $k_2$  de la ecuación 5.2, son las constantes de velocidad de las fases inicial y final, respectivamente. Sus valores numéricos dependen de la temperatura de acuerdo con la ecuación 5.1.

#### 5.1.2. Degradación de carbohidratos (29).

Tiempo de reacción.

La degradación de carbohidratos durante el blanqueo con oxígeno, expresado como un incremento en el número de cadenas de celulosa por tonelada de pulpa, se muestra en la figura 5.6, para dos pulpas kraft. Los números Kappa de estas pulpas son 29.5 y 27.3, con 3.06 y 3.54 mg les de cadenas de celulosa/ton de pulpa, y una viscosidad de 1232 y 1099  $dm^3/kg$ , respectivamente.

El número de cadenas de celulosa ( $n_n$ ), aumenta con el tiempo de reacción independientemente del valor inicial de  $n_n$ . La concentración de álcali, temperatura y presión parcial de oxígeno, permanecieron sin cambio durante los experimentos.

La degradación de carbohidratos fue inicialmente muy rápida, y lenta al final. El número inicial de cadenas de celulosa afectados por la reacción lenta es denotada como  $n_{n2}$ . La reacción de orden cero en  $n_n$  es explicada por el hecho de que el número total de cadenas de carbohidratos hace que no disminuya el avance de los productos de la reacción.

### Concentración de álcali y presión parcial de oxígeno.

La degradación de carbohidratos durante el blanqueo con oxígeno se incrementa con el aumento de la concentración de álcali (Fig. 5.7), al igual que el incremento de la presión parcial de oxígeno (Figura 5.8), para la rápida fase inicial el orden de reacción es 0.2 respecto a la concentración de álcali, y 0.8 respecto a la presión parcial de oxígeno. El orden de reacción en la fase final es 0.6 y 0.1, para álcali y oxígeno, respectivamente.

### Temperatura

La dependencia con la temperatura es de acuerdo con la ec. 5.1, la energía de activación de Arrhenius fue de 40 y 53 KJ/mol, para la fase inicial y final, respectivamente. La energía de activación indica que la reacción química puede ser el paso controlante de la velocidad. Un incremento en la temperatura durante el blanqueo con oxígeno, aumenta la degradación en la fase inicial y final (Fig. 5.9).

### Fuerza iónica.

Un incremento en la fuerza iónica durante el blanqueo con oxígeno, aumenta la velocidad de degradación de carbohidratos en la rápida fase inicial. Como el cambio para la fase lenta es controlada por la lignina, el número de carbohidratos degradados lentamente, se incrementa también, pero en menor proporción (Fig. 5.10).

### Consistencia de la pulpa.

La velocidad de degradación de carbohidratos solo es afectada por la consistencia de la pulpa en la fase inicial de blanqueo con oxígeno (Fig. 5.11). No hay influencia sobre la velocidad de reacción en la fase final. Un incremento en la consistencia de la pulpa, aumenta ligeramente el número de cadenas de carbohidratos degradados lentamente.

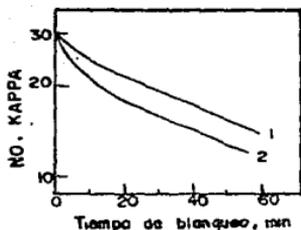


Fig. 5.5, Efecto de la consistencia de la pulpa sobre el número Kappa durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}\text{C}$ ,  $0.02$  mol NaOH/litro, y  $0.98$  MPa de oxígeno. Consistencia de la pulpa en % ; 1 =  $0.3$ , 2 =  $0.8$ .

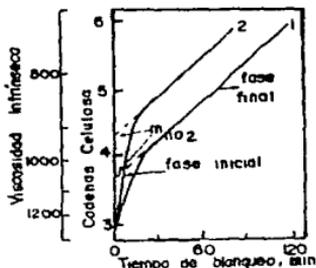


Fig. 5.6, Incremento en el número de cadenas de celulosa durante el blanqueo con oxígeno de dos pulpas kraft sin blanquear. Número de cadenas de celulosa; 1 =  $3.06$ , 2 =  $3.54$ .

Unidades;  
Viscosidad intrínseca =  $\text{dm}^3/\text{kg}$   
Cadenas de celulosa = mol/ton  
de pulpa

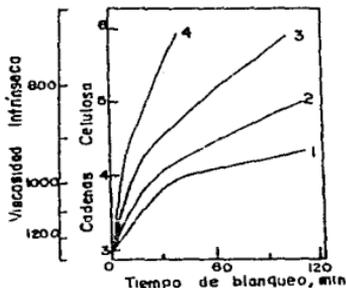


Fig. 5.7, Efecto de la concentración de álcali sobre el número de cadenas de celulosa durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}\text{C}$ , y  $0.98$  MPa de oxígeno. Conc. de NaOH en mol/litro; 1 =  $0.005$ , 2 =  $0.01$ , 3 =  $0.02$ , 4 =  $0.1$ .

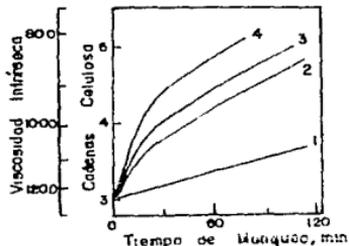


Fig. 5.8, Efecto de la presión parcial de oxígeno sobre el número de cadenas de celulosa durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}\text{C}$  y  $0.01$  mol NaOH/litro. Presión parcial de oxígeno en MPa; 1 = sin oxígeno, 2 =  $0.2$ , 3 =  $0.45$ , 4 =  $0.98$ .

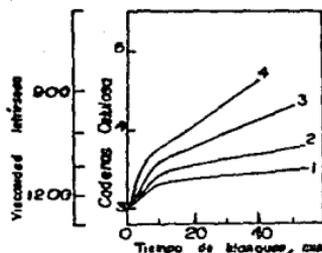


Fig. 5.9, Efecto de la temperatura sobre el número de cadenas de celulosa durante el blanqueo con oxígeno a 0.02 mol NaOH/litro y 0.98 MPa de Oxígeno. Temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ ; 1 = 90, 2 = 100, 3 = 110, 4 = 120.

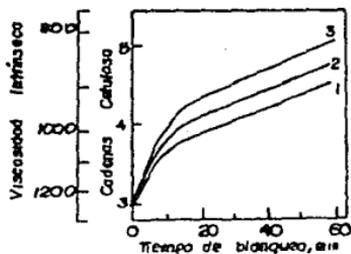


Fig. 5.10, Efecto de la fuerza iónica sobre el número de cadenas de celulosa durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}\text{C}$ , 0.02 mol NaOH/litro y 0.98 MPa de oxígeno. Conc. de iones Na en mol/litro (de NaCl); 1 = 0.02, 2 = 0.2, 3 = 2.0.

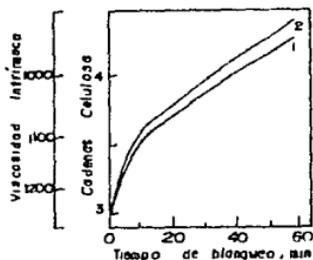


Fig. 5.11, Efecto de la consistencia de la pulpa sobre el número de cadenas de celulosa durante el blanqueo con oxígeno a  $110^{\circ}\text{C}$ , 0.02 mol NaOH/litro, y 0.98 MPa de oxígeno. Consistencia de la pulpa en %; 1 = 0.3, 2 = 8.

### 5.1.2.1. Modelo Cinético.

La velocidad de degradación de carbohidratos durante el blanqueo con oxígeno, puede ser descrita por dos reacciones de orden cero en  $m_n$ ; una rápida degradación inicial de carbohidratos, seguida por una lenta degradación final

$$\frac{dm_n}{dt} = k_3(\text{OH}^-)^{0.2} P_{\text{ox}}^{0.8} + k_4(\text{OH}^-)^{0.6} P_{\text{ox}}^{0.1} \quad (5.3)$$

La velocidad de degradación de carbohidratos en la fase inicial es 5 veces mayor que en la fase final,  $k_3$  y  $k_4$  en la ec. 5.3, son las constantes de velocidad para la degradación de carbohidratos en la fase inicial y final. Por analogía con  $k_1$  y  $k_2$ , en la delignificación,  $k_3$  y  $k_4$  dependen de la temperatura de acuerdo a la ecuación 5.1, así como de la especie de madera y las condiciones de pulpeo. Las energías de activación fueron 40 y 53 KJ/mol, para la reacción inicial y final, respectivamente.

### 5.1.3. Selectividad durante el blanqueo con oxígeno (28).

El más importante factor en el blanqueo con oxígeno es la selectividad. Esto determina el grado de delignificación que se puede obtener sin pérdida apreciable de resistencia en la pulpa.

La selectividad para una pulpa dada, es normalmente expresada como viscosidad a un número Kappa dado, pero ésta también puede ser expresada como la relación entre las constantes de velocidad de delignificación y degradación de carbohidratos en las dos fases, o la relación entre la lignina eliminada fácilmente y los carbohidratos degradados fácilmente.

NOTA: El grado de delignificación durante el blanqueo fue seguido por determinación del número Kappa (SCAN-C, 15:62) o como lignina Klason, el número Kappa estimado fue corregido por disminución del rendimiento durante el blanqueo con oxígeno. Esto significa que el número Kappa usado iguala al número Kappa medido multiplicado por el rendimiento.

La degradación de carbohidratos fue medida con la determinación de la viscosidad intrínseca de la pulpa (SCAN-C,1:59). La viscosidad fue entonces convertida al número correspondiente de cadenas de celulosa/tonelada de pulpa.

$$\log m_n = 4.35 - 1.25 \log V \quad -(5.4)$$

donde:  $m_n$  = número de cadenas de celulosa/ton de pulpa

$V$  = viscosidad intrínseca

El uso de  $m_n$  es más apropiado en estudios de cinética que la viscosidad, debido a que tanto los productos como los reactivos de la reacción, pueden ser expresados en unidades químicas. Otra ventaja de usar  $m_n$  es que la degradación de pulpas con diferente viscosidad inicial, pueden ser comparadas fácilmente (30).

## 5.2. Cinética de la delignificación con oxígeno a baja consistencia en pulpas kraft y soda-antraquinona(AQ).

Se ha mostrado que la delignificación con oxígeno-álcali puede reemplazar parcial o totalmente, las etapas de extracción alcalina y cloración de una secuencia convencional de blanqueo. El blanqueo sin cloro de pulpas soda-AQ tiene un potencial considerable como pulpeo sin azufre, y una alternativa para procesos futuros libres de polución (31).

Se ha sugerido la delignificación con oxígeno a baja consistencia como una alternativa para los sistemas a alta consistencia, ya que a baja consistencia se logra una mayor reducción de número Kappa (más del 50%), conservando las propiedades de resistencia en la pulpa, con pocas etapas de blanqueo. La baja consistencia brinda un mezclado uniforme y mayor área de contacto entre la fibra de la pulpa y el oxígeno disuelto, para una delignificación más eficiente. A continuación se muestran los datos cinéticos para la delignificación con oxígeno a baja consistencia en pulpas kraft y soda-antraquinona(32).

### 5.2.1. Resultados y discusión (33).

La figura 5.12, muestra el efecto de la carga de álcali, temperatura y presión de oxígeno, sobre el número Kappa a diferentes tiempos de reacción para la delignificación de pulpa kraft. La temperatura fue la variable que tuvo mayor efecto sobre la velocidad y grado de delignificación.

El álcali no fue consumido completamente, su consumo fue inicialmente rápido y casi cesó después de 20 min(Fig.5.13). A una carga dada de álcali y temperatura, la presión de oxígeno se incrementó, teniendo poco efecto sobre la cantidad de álcali consumido, a pesar de que la eliminación de lignina fue mayor.

La velocidad de delignificación durante las siguientes etapas de reacción fue independiente de la presión de oxígeno (Fig.5.14). Así, el efecto de la presión de oxígeno sobre la velocidad de delignifi-

cación está limitada a las etapas iniciales, donde la alta presión incrementa la velocidad de delignificación (Fig. 5.12). Un efecto similar fue observado en la delignificación a alta consistencia. Es posible que a una alta presión, haya más oxígeno disponible inicialmente, lo cual permite una mejor reacción lignina-oxígeno.

La respuesta de la pulpa soda-AQ fue similar a la de la pulpa -kraft, excepto que ésta parece delignificarse más rápido y, por tanto, son obtenidos números Kappa menores bajo condiciones idénticas. Por otro lado, la blancura de la pulpa soda-AQ delignificada con oxígeno fue de 2-6 unidades menor que la pulpa kraft delignificada con oxígeno a igual número Kappa, como se muestra en la figura 5.15. Las causas de esta diferencia no son aun claras (33).

La viscosidad de la pulpa kraft sin blanquear fue considerablemente mayor que la de la pulpa soda-AQ sin blanquear, pero la última parece más resistente a la degradación oxidativa durante la delignificación (Fig. 5.16). Consecuentemente, hubo una pequeña diferencia entre las viscosidades de la pulpa después de la delignificación con oxígeno a número Kappa de 16.

### 5.2.2. Modelos Cinéticos.

En la delignificación con oxígeno, el oxígeno es aplicado en exceso, por lo tanto, se supone que su concentración permanece constante durante la reacción (presión constante en el reactor), así, la reacción puede representarse como:



donde; L = contenido de lignina, g/g de pulpa

A = coeficiente estequiométrico, expresado como la relación de peso de álcali consumido al peso de lignina removida.

C = concentración de álcali, g/g de pulpa

La velocidad de delignificación puede definirse como:

$$dL/dt = -k(L - L_f)^d C^b \quad (5.5)$$

donde: t = tiempo de reacción, min

k = constante de velocidad de reacción

$L_f$  = nivel mínimo de contenido de lignina remanente, sin una pérdida excesiva de rendimiento o propiedades de resistencia en la pulpa, g/g de pulpa seca

d = orden de reacción respecto a la lignina

b = orden de reacción respecto al álcali

La velocidad de consumo de álcali es expresada como:

$$dC/dt = -Ak(L - L_f)^d C^b \quad (5.6)$$

La constante de velocidad de reacción varía de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (Ee.5.1).

En la anterior descripción fue usada una aproximación teórica y general. Las ecuaciones 5.5 y 5.6, pueden ser resueltas analíticamente solo para casos especiales donde d y b son enteros. Las soluciones se obtuvieron para dos casos especiales identificados como Modelo Cinético I y II, con las condiciones iniciales  $t=0$ ,  $C=C_0$ , y  $L=L_0$ . En el Modelo Cinético I se supone que  $d=b=1$ , y que  $C_0$  y  $L_0$  son la concentración de álcali y contenido de lignina iniciales, respectivamente.

Modelo Cinético I.

$$T = \frac{W^2}{W-1} \left[ \frac{1}{W-1} \ln \left( \frac{W-1+L'}{WL'} \right) - \left( \frac{1-L'}{(W-1+L')W} \right) \right] \quad (5.7)$$

Modelo Cinético II

$$L' = \frac{W-1}{\left[ W \exp \left( \left( \frac{W-1}{W} \right) r \right) \right] - 1} \quad (5.8)$$

donde: t = tiempo de reacción, min

T = kCot = tiempo adimensional

W =  $C_0/A(L_0 - L_f)$  = relación suministro-demanda de álcali

$L'$  =  $(L - L_f)/(L_0 - L_f)$  = contenido de lignina adimensional

La presión del reactor se mantuvo constante en los dos modelos. El orden de reacción del oxígeno se expresa ahora modificando la constante de velocidad en la ecuación 5.1:

$$k = M (P_{O_2})^f \exp(-E/RT) \quad \text{---(5.9)}$$

donde; M = factor preexponencial

$P_{O_2}$  = presión del oxígeno, psi

f = orden de reacción respecto al oxígeno

### 5.2.3. Comparación de los datos experimentales (34).

Un método de optimización no lineal fue usado para determinar las constantes de los modelos cinéticos I y II, utilizando para ello un programa computarizado. Los valores finales de las constantes determinadas por el programa se dan en la tabla 5.1, donde se observa que los datos del modelo son razonablemente buenos.

Los valores de E permanecen prácticamente constantes durante la reacción, indicando que los procesos de difusión se realizan a una velocidad limitada. La energía de activación de 11,149 cal/mol, es del mismo orden encontrado para la delignificación a alta consistencia. Al final de la reacción (después de 20 min), la presión de oxígeno parece tener un efecto despreciable sobre la delignificación, debido a que la difusión ya no está involucrada.

### 5.2.4. Comparación con datos de pulpa soda-antraquinona.

Los datos obtenidos en la delignificación con oxígeno de pulpas soda-AQ, también se usaron en el programa anterior, utilizando un modelo cinético de primer orden para ajustar los datos experimentales. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.2, el coeficiente de correlación entre el contenido de lignina predicho y el observado es 0.94. La energía de activación es similar a la de la pulpa kraft. El coeficiente estequiométrico es ligeramente mayor, 1.1 g de NaOH

consumido por gramo de lignina eliminada, contra 0.91 para la delignificación de pulpas kraft. Sin embargo, el grado de delignificación es mayor para pulpas soda-AQ. La velocidad de delignificación con ál cali-oxígeno es mayor para pulpas soda-AQ que para pulpas kraft, ba jo condiciones de operación análogas.

El número Kappa, blancura y viscosidad, fueron determinados por los procedimientos adecuados TAPPI (ver Glosario).

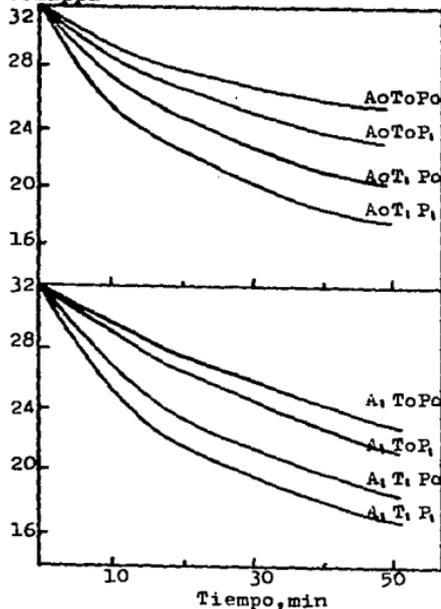


Fig. 5.12, Número Kappa contra tiempo de delignificación con oxígeno a niveles bajo (3% Ac) y alto (5% A<sub>1</sub>) de álcali para pulpa kraft. Ver tabla 5.2 para valores de las variables.

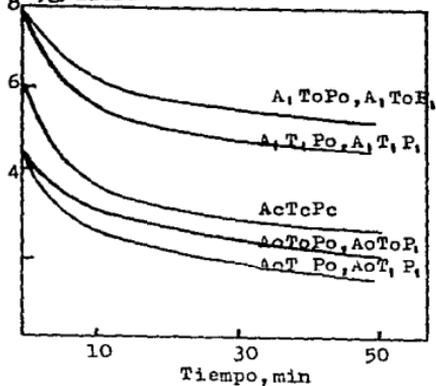


Fig. 5.13, Consumo de álcali a diferentes condiciones de delignificación para pulpas kraft. Ver tabla 5.2 para valores de las variables.

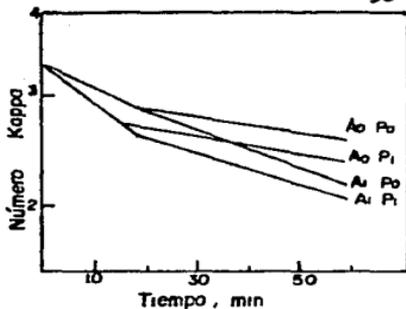


Fig. 5.14 Número Kappa contra tiempo para pulpa kraft delignificada con oxígeno a 90°C. Ver tabla 5.2 para valores de las variables.

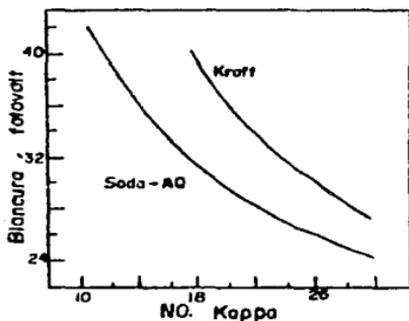


Fig. 5.15 Blancura contra número Kappa para pulpas kraft y soda-AQ delignificadas con oxígeno.

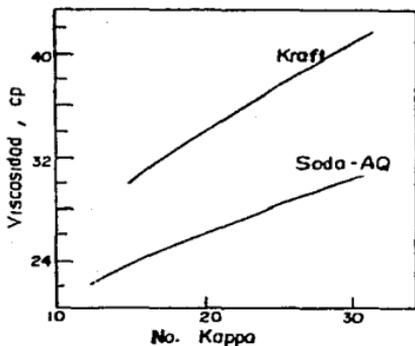


Fig. 5.16 Viscosidad contra número Kappa para pulpas kraft y soda-AQ delignificadas con oxígeno.

Tabla 5.1, Constantes cinéticas para la delignificación con  $O_2$  (34)

Pulpa	Kraft I	Kraft II	Soda-AQ
Modelo cinético	I	II	II
$M, (g \text{ de pulpa seca/g})^b \text{ min}^{-1}$	102,684	9,970	152,767
$E, \text{ cal/gmol}$	11,149	11,723	11,372
$A, g \text{ NaOH/g lignina}$	0.63	0.91	1.1
$f$	1.24	1.23	1.37
Coefficiente de correlación <sup>a</sup>	0.96	0.96	0.94

a = Contenido de lignina, calculado contra experimental.

Tabla 5.2, Variables de experimentación (34).

	Nivel		
	bajo(O)	alto(I)	medio(C)
Carga de álcali, % (A)	3	5	4
Temperatura, °C (T)	90	110	100
Presión de oxígeno, psi (P)	100	150	125
Tiempo, min	10	60	20

NOTA: No. Kappa inicial = 32, consistencia = 1,57%. Las anotaciones entre paréntesis corresponden a las figuras 5.12 a 5.14 .

### Conclusiones

El uso de oxígeno en el blanqueo de pulpas celulósicas ha demostrado ser un agente efectivo y de gran ayuda para la industria papelera y en particular en las plantas de blanqueo. Su uso, permite un incremento en la capacidad de producción, debido principalmente a que se requiere un menor número de etapas en la secuencia de blanqueo.

Los costos de operación (energía y reactivos), son menores que los requeridos en plantas con procesos convencionales.

El reciclado de agua y el lavado a contracorriente, reducen de manera apreciable la demanda de agua fresca en la planta de blanqueo.

El uso de una secuencia de blanqueo con oxígeno, reduce de forma significativa las cargas de DBO y color en los efluentes.

La calidad final de la pulpa es alta, con una pérdida de dos puntos por reversión de blancura, comparada con cuatro a cinco puntos en pulpas blanqueadas con secuencias sin oxígeno. Asimismo, las propiedades de resistencia son análogas a las de otras pulpas.

## Glosario

## - Blancura(35).

El término blancura está asociado con un proceso de mejoramiento de color. Se determina midiendo la reflectancia de una luz casi monocromática (457 nm) por medio de un medidor estándar de reflectancia. En Estados Unidos el instrumento utilizado es el reflectómetro General Electric. Como estándar, se usa una placa de óxido de magnesio de reflectancia conocida (100.00), los valores de blancura se expresan como porcentaje de la luz reflejada por la muestra, en comparación con la luz reflejada por una superficie completamente blanca.

## - Consistencia(36).

La consistencia de una pulpa o, más propiamente, concentración, está definido como el peso, en gramos de fibra seca contenida en 100 g de mezcla pulpa-agua.

Raneos : Consistencia baja	0 - 5 %
"	media 5 - 16 %
"	alta mayor de 16 %

## Procedimiento de cálculo.

1. Para mezclas que contienen menos de 15% de pulpa.

1.1 Colocar un papel filtro seco y previamente pesado en un embudo buchner, humedecer con agua, entonces, por medio de succión se filtra la muestra. Si el filtrado está turbio, filtrar nuevamente hasta que éste sea claro. Quitar el papel filtro con la muestra y calentar en la estufa hasta eliminar toda el agua. Colocar el papel filtro con la muestra en el platillo de una balanza, y realizar lecturas sucesivas antes y después de un secado adicional, hasta obtener un peso constante.

1.2 La consistencia (C) expresada como porcentaje es entonces:

$$C = \frac{w - f}{g} \times 100$$

donde : w = peso del papel filtro y muestra libre de humedad, g.

f = peso del papel filtro libre de humedad, g.

g = peso neto de la muestra original mezclada en 600 ml de agua, g.

2. Para mezclas que contienen 1 a 4% de pulpa.

2.1 Colocar la muestra en un vaso de precipitado de 1500 ml y diluir hasta este volumen (el vaso debe ser pesado previamente). Depositar la muestra en un recipiente de 10 litros (previamente pesado) y diluir hasta 0.5% de consistencia o menos, usando el agua necesaria para remover las fibras del vaso. Determinar el peso neto del recipiente y la muestra.

2.2 Manteniendo una rápida agitación de la muestra, se retira una porción y se procede como en 1.1.

2.3 La consistencia expresada como porcentaje de la muestra original es:

$$C = P \times \frac{W}{w}$$

donde : P = consistencia expresada como porcentaje de la muestra,

W = peso neto del recipiente y contenido, g.

w = peso de la muestra original retirada en el vaso de 1500 ml, en gramos.

3. Para mezclas que contienen de 4 a 15% de pulpa.

3.1 La muestra contenida en un vaso de 1500 ml y diluida hasta éste volumen, es depositada en un recipiente de 40 litros y diluida a 0.5% de consistencia o menos. Se pesa el recipiente para determinar el contenido neto.

3.2 Proceder como en 2.2 y 1.1.

4. Para mezclas de 15 a 25% de pulpa o más.

4.1 Se procede como en 3.1, 2.2 y 1.1.

- Demanda Biocúmica de Oxígeno (DBO). (37)

Es una determinación empírica de los requerimientos de oxígeno de una muestra. Es muy usada en aguas de desecho, efluentes industriales y aguas contaminadas. La disminución en la concentración de oxígeno disuelto resulta primero de la acción biológica medida después de 5 días de almacenamiento a 20°C.

Si la muestra contiene poco oxígeno disuelto inicialmente, debe ser aerada; si tiene muy alto DBO, puede ser necesario diluir la muestra. El agua de dilución es una solución buffer de fosfato, conteniendo sulfato de magnesio, cloruro cálcico y cloruro férrico.

El porcentaje de dilución normalmente se determina por ensayo y error, aunque la estimación difícilmente puede ser hecha, dependiendo del tipo de muestra.

Las concentraciones de oxígeno disuelto son determinadas inmediatamente antes y después de los cinco días. El método de determinación involucra una titulación. La diferencia entre el oxígeno disuelto al inicio y al final, multiplicado por el factor de dilución es el valor de DBO.

- Demanda Química de Oxígeno (DQO). (37)

La prueba de demanda química de oxígeno, mide el oxígeno equivalente de la materia orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación por un fuerte agente oxidante. La muestra es reflujada con una cantidad conocida de dicromato de potasio en ácido sulfúrico durante dos horas. Se agrega sulfato de plata para catalizar la oxidación de los compuestos de cadena larga sin ramificación y prevenir su oxidación. La cantidad de dicromato sin reaccionar es entonces titulada con una solución estándar de sulfato de amonio.

- Etapa de blanqueo (38).

Una etapa o paso se define como la fase del procedimiento de blanqueo que comienza con la adición del reactivo, continua con la reacción sobre la lignina, y concluye con el lavado de la pulpa. Dentro de cada etapa existen muchas variables que están determinadas por el tipo de reacción deseada en cada paso y por las condiciones de operación.

- Número Kappa (39).

El número Kappa es el volumen, en mililitros, de una solución de permanganato de potasio 0.1 N, consumidos por un gramo de fibra libre de humedad bajo condiciones específicas. Los resultados son corregidos para un 50% de consumo del permanganato adicionado.

Procedimiento de cálculo.

1. Pesar cerca de 0.001g de fibra, la cual consume aproximadamente el 50% de la solución de  $KMnO_4$ . El consumo de permanganato es entre 30 y 70%.
2. Diluir la muestra en 500 ml o menos de agua destilada hasta que toda la fibra quede totalmente dispersada. Evitar métodos de desintegración que dañen demasiado las fibras.
3. Transferir la fibra desintegrada a un vaso de reacción de 2 litros, enjuagar con agua destilada y llevar hasta un volumen total de 795 ml. El agua destilada debe estar a una temperatura de  $25 \pm 0.2^\circ C$ .
4. Colocar el vaso en un baño a temperatura constante, de tal forma que se mantenga ésta a  $25 \pm 0.2^\circ C$  durante toda la reacción. Agitar la mezcla.
5. Mezclar  $100 \pm 5$  ml de  $KMnO_4$  y 100 ml de  $H_2SO_4$ , en un vaso de 250 ml. Llevar esta mezcla a  $25^\circ C$  rápidamente y agregarlo de inmediato a la muestra desintegrada, simultáneamente se arranca el cronómetro. Enjuagar el vaso usando no más de 5 ml de agua destilada. El volumen total debe ser  $1000 \pm 5$  ml.

6. Al final de exactamente 10 min, se para la reacción por adición de 20 ml de una solución de KI.

7. Inmediatamente después se titula el yodo libre con una solución de tiosulfato de sodio, agregando unas gotas de almidón para determinar el final de la reacción.

8. La determinación del punto de equilibrio se hace usando exactamente el mismo método pero omitiendo la pulpa.

Cálculo del número Kappa.

1. El número Kappa se calcula como sigue:

$$K = \frac{p \cdot f}{w} \quad ; \quad p = \frac{(b-a)N}{0.1}$$

donde: K = número Kappa

f = factor de corrección para un consumo de 50% de  $KMnO_4$ , dependiendo del valor de p (ver tabla I).

w = peso de la muestra libre de humedad, g

p = cantidad de  $KMnO_4$  0.1N consumido por la muestra, ml

b = cantidad de tiosulfato consumido en el punto de equilibrio, ml

a = cantidad de tiosulfato consumido por la muestra, ml

N = normalidad del tiosulfato

2. Los factores de la tabla I están basados en la ecuación:

$$\log K = \log w/w + 0.00093 (p - 50)$$

Información adicional.

Corrección por la temperatura de reacción.

Quando no está disponible un baño a temperatura constante, se determina la temperatura de reacción a los 5 min, y se supone que ésta es la temperatura de reacción promedio durante la prueba. Si la temperatura no es mayor de  $30^{\circ}C$  ni menor de  $20^{\circ}C$ , el número Kappa se corrige como sigue:  $K = \frac{pf}{w} [1 + 0.013 (25 - T)]$

donde T es la temperatura de reacción promedio en  $^{\circ}C$ .

- Número de Permanganato (40).

El número de permanganato es, por definición, el número de mililitros de una solución de  $\text{KMnO}_4$  0.1N, que son absorbidos por un gramo de fibra libre de humedad bajo ciertas condiciones específicas y cuidadosamente controladas.

El método está adaptado para la determinación de la dureza relativa o blanqueabilidad de la pulpa. Puede ser usado para todos los tipos ordinarios y grados de pulpas químicas obtenidos en alguna etapa del proceso.

Procedimiento.

Ajustar siempre la mezcla de reacción al inicio de la prueba a  $0.00333 \pm 0.0001N$  de  $\text{KMnO}_4$  y  $0.133 \pm 0.005N$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , volúmenes iguales de  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1N y 4N, respectivamente, son diluidos con la cantidad requerida de agua para dar estas concentraciones. Esto es realizado como sigue:

Para pulpas con poco contenido de lignina cuyo número de permanganato es menor de 20. Usar 25 ml de  $\text{KMnO}_4$  0.1N,  $25 \pm 1$  ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N y 700 ml de agua (incluyendo la muestra de fibra) para dar un volumen total de 750 ml.

Para pulpas con alto contenido de lignina con número de permanganato mayor a 20, cuando han sido empleados 25 ml de  $\text{KMnO}_4$ , usar 40 ml de  $\text{KMnO}_4$  0.1N,  $40 \pm 1$  ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N, y 1120 ml de agua para dar un volumen total de 1200 ml. Si el número de permanganato observado es mayor a 35, el resultado puede ser reportado como "mayor a 35", o bien, aumentar el volumen usado de  $\text{KMnO}_4$  y las condiciones empleadas para su determinación.

Si, debido a circunstancias especiales, es necesario usar cantidades de  $\text{KMnO}_4$  mayores a las indicadas anteriormente, reportar el volumen actual usado. En todos los casos, sin embargo, usar el mismo volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N así como de  $\text{KMnO}_4$  0.1N, y agregar la cantidad nece

sario de agua destilada para diluir la mezcla a  $N/300$  de  $KMnO_4$ .

Medir exactamente la cantidad deseada de  $KMnO_4$  0.1N en un pequeño vaso de precipitado, medir una cantidad igual de  $H_2SO_4$  4N en otro vaso o en una bureta graduada. Calcular la cantidad de agua requerida para diluir la mezcla a  $N/300$  de  $KMnO_4$ , y agregar esta cantidad, menos el volumen en el cual la muestra (fibra) está suspendida.

Ajustar la temperatura, si es necesario, para que la mezcla de todos los componentes esté a  $25 \pm 1^\circ C$ . Se recomienda un baño a temperatura constante para evitar variaciones severas de la misma durante el periodo de reacción. Colocar la muestra en el vaso de reacción sobre el agitador magnético y agregar la mezcla ácido sulfúrico-agua a éste, conservar una pequeña cantidad de la mezcla para enjuagar después el vaso que contiene el permanganato.

Encender el agitador y agregar rápidamente la cantidad medida de  $KMnO_4$ . Echar a andar el cronómetro, entonces, enjuagar el vaso y agregar el contenido a la mezcla de reacción. Permitir que la reacción continúe durante  $5 \text{ min} \pm 10 \text{ seg}$  desde que fue agregado el  $KMnO_4$ . Entonces parar la reacción por adición de 5 ml de KI a la mezcla y parar el agitador.

NOTA: Si se desea el  $KMnO_4$  puede ser agregado directamente a la suspensión de pulpa acidificada, por medio de una bureta graduada, con un tiempo de adición no mayor a 20 seg. El tiempo efectivo de reacción de  $5 \text{ min} \pm 10 \text{ seg}$  es entonces medido desde que se ha vaciado la mitad del volumen de permanganato.

El exceso de  $KMnO_4$  reacciona inmediatamente con el KI cuando éste último ha sido agregado, liberando yodo equivalente a la cantidad de  $KMnO_4$  remanente. Titular el yodo libre con una solución de  $Na_2S_2O_3$  0.1N en el vaso de reacción, sin filtrar las fibras, agregar unas gotas de almidón como indicador cerca del final de la valoración.

Restar el número de mililitros de  $Na_2S_2O_3$  0.1N usados en la valoración anterior, del número de mililitros de  $KMnO_4$  0.1N originalmente

agregados a la mezcla ,y dividir la diferencia entre el peso de la fibra libre de humedad para obtener el número de permanganato correspondiente.

- Pulpa (38).

Es el material fibroso preparado y listo para el proceso de preparación de la pasta. En la industria se emplea como sinónimo para denominar a la fibra de celulosa producida.

- Pulpeo (38).

También conocido como proceso de rompimiento, desintegración o simplemente de suspensión. El proceso consiste en reducir el material seco a forma de pulpa, agregando la cantidad suficiente de agua para adaptarlo al proceso, y en liberarlo del exceso de haces de fibras u otros materiales no desmenuzados. En el proceso de pulpeo se logra un grado aceptable de separación de fibras. De hecho, algunas veces la separación de fibras se completa en esta etapa. De este modo la fibra se pone en suspensión y puede ser transportada.

## - Descripción de las secuencias de blanqueo.

Secuencia	Número de etapa y reactivo usado.
CEDED	1. blanqueo con cloro (C), 2. extracción alcalina (E), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D), 4. extracción alcalina (E), 5. blanqueo con dióxido de cloro (D).
CEHDED	1. blanqueo con cloro (C), 2. extracción alcalina (E), 3. blanqueo con hipoclorito (H), 4. blanqueo con dióxido de cloro (D), 5. extracción alcalina (E), 6. blanqueo con dióxido de cloro (D).
C <sub>D</sub> ED	1. mezcla cloro-dióxido de cloro (C <sub>D</sub> ), 2. extracción alcalina (E), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D).
C <sub>D</sub> E <sub>2</sub> H/D	1. mezcla cloro-dióxido de cloro (C <sub>D</sub> ), 2. adición de hipoclorito en etapa de extracción alcalina (E/H), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D).
C <sub>D</sub> EDED	1. mezcla cloro-dióxido de cloro (C <sub>D</sub> ), 2. extracción alcalina (E), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D), 4. extracción alcalina (E), 5. blanqueo con dióxido de cloro (D).
CODED	1. blanqueo con cloro (C), 2. blanqueo con oxígeno (O), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D), 4. extracción alcalina (E), 5. blanqueo con dióxido de cloro (D).
CEH	1. blanqueo con cloro (C), 2. extracción alcalina (E), 3. blanqueo con hipoclorito (H).
COD	1. blanqueo con cloro (C), 2. blanqueo con oxígeno (O), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D).
CO	1. blanqueo con cloro (C), 2. blanqueo con oxígeno (O).
D/COD	1. dióxido de cloro seguido de cloro (D/C), 2. blanqueo con oxígeno (O), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D).
(DC)ED	1. dióxido de cloro seguido de cloro (DC), 2. extracción alcalina (E), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D).
D <sub>C</sub> OD	1. mezcla dióxido de cloro-cloro (D <sub>C</sub> ), 2. blanqueo con oxígeno (O), 3. blanqueo con dióxido de cloro (D).

continuación

NO <sub>2</sub> O(C+D)ED	1. tratamiento con dióxido de nitrógeno(NO <sub>2</sub> ), 2. blanqueo con oxígeno(O), 3. mezcla cloro-dióxido de cloro(C+D), 4. extracción alcalina(E), 5. blanqueo con dióxido de cloro(D).
OC <sub>D</sub> EDED O(C+D)EDED OC/D <sub>E</sub> DED	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. mezcla cloro-dióxido de cloro(C <sub>D</sub> ), 3. extracción alcalina(E), 4. blanqueo con dióxido de cloro(D), 5. extracción alcalina(E), 6. blanqueo con dióxido de cloro(D).
OC <sub>D</sub> ED C(C+D)ED	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. mezcla cloro-dióxido de cloro(C <sub>D</sub> ), 3. extracción alcalina(E), 4. blanqueo con dióxido de cloro(D).
OC <sub>D</sub> E/HD	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. mezcla cloro-dióxido de cloro(C <sub>D</sub> ), 3. adición de hipoclorito en etapa de extracción alcalina(E/H), 4. blanqueo con dióxido de cloro(D).
CD(E+P)D	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. blanqueo con dióxido de cloro(D), 3. adición de peróxido en etapa de extracción alcalina(E+P), 4. blanqueo con dióxido de cloro(D).
ODPO	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. blanqueo con dióxido de cloro(D), 3. blanqueo con peróxido(P), 4. blanqueo con oxígeno(O).
ODED	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. blanqueo con dióxido de cloro(D), 3. extracción alcalina(E), 4. blanqueo con dióxido de cloro(D).
ODOD	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. blanqueo con dióxido de cloro(D), 3. blanqueo con oxígeno(O), 4. blanqueo con dióxido de cloro(D).
OC/DOD	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. mezcla cloro-dióxido de cloro(C/D), 3. blanqueo con oxígeno(O), 4. blanqueo con dióxido de cloro(D).
OD	1. blanqueo con oxígeno(O), 2. blanqueo con dióxido de cloro(D).

- Símbolos que representan las etapas de blanqueo (41).

Nombre de la etapa	Símbolo	Químico usado
Cloración	C	Cloro gaseoso o agua clorada
Extracción alcalina	E	Solución de hidróxido de sodio
Hipoclorito	H	Hipoclorito de sodio o calcio
Dióxido de cloro	D	Solución de dióxido de cloro
Oxígeno	O	Gas oxígeno y álcali
Peróxido	P	Peróxido de hidrógeno(50% en peso)
Ozono	Z	Ozono gaseoso(2% en peso de oxígeno)
Mezcla cloro-dióxido	C/D	Mezcla cloro-dióxido de cloro
Secuencia cloro-dióxido	(D-C)	Dióxido de cloro seguido por cloro
Extracción oxidativa	E/H	Inclusión de hipoclorito en etapa de extracción alcalina
Extracción con peróxido	E/P	Inclusión de peróxido en etapa de extracción
Hidrosulfito	H	Solución de hidrosulfito de zinc
Tratamiento ácido	A	Acido sulfúrico
Acido amargo	S	Dióxido de azufre gaseoso

- Viscosidad (42).

La viscosidad de la solución de una pulpa, mide el grado promedio de polimerización de la celulosa. Tal prueba da, por tanto, una indicación relativa de la degradación (disminución del peso molecular promedio) resultante de los procesos de pulpeo y/o blanqueo. En general, a menor viscosidad, menores propiedades de resistencia, tales como elongación, tensión y ruptura.

Procedimiento (Método de la esfera descendente).

1. Calibración de los tubos de viscosidad.

1.1 Calibrar el tubo de viscosidad para caída de la esfera con un aceite estándar, tabla II, y colocarlo dentro del tubo sujetador, inmerso en un baño a temperatura de  $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , por un mínimo de una hora.

Con cuidado dejar caer la esfera de aluminio en el centro del tubo tomando el tiempo de desplazamiento entre las dos marcas grabadas. La falta de exactitud puede ser debido a un mal control de la temperatura, verticalidad de los tubos, inconsistencia en el método al descender la esfera, o una mala especificación de la misma.

1.2 Calcular la constante del tubo para las soluciones de celulosa en cuproetilendiamina (CED),  $K$ , de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{V(D - d')}{t(D - d)} \quad (1)$$

donde:

$K$  = constante del tubo

$t$  = tiempo de caída de la esfera a través del aceite estándar, seg

$V$  = viscosidad del aceite estándar a 25°C, cp

$D$  = densidad de la esfera de aluminio,  $\text{g/cm}^3$

$d$  = densidad del aceite estándar a 25°C,  $\text{g/cm}^3$

$d'$  = densidad de la solución de CED-celulosa a 25°C = 1.052  $\text{g/cm}^3$

1.3 En la determinación de la viscosidad de una solución de CED-celulosa desconocida, sin embargo, la ecuación es:

$$V' = Kt'(D - d') \quad (2)$$

donde:  $V'$  = viscosidad de la solución desconocida, cp

$t'$  = tiempo de caída de la esfera a través de la solución desconocida, seg

$d'$  = densidad de la solución CED-celulosa a 25°C = 1.052  $\text{g/cm}^3$

entonces de la ecuación (1):  $V' = \frac{V(D - 1.052)t'}{t(D - d)} = K't'$  (3)

donde,  $K' = \frac{V(D - 1.052)}{t(D - d)}$  (4)

$v, K'$  = constante del tubo para soluciones de celulosa en CED.

2. Soluciones de cuproetilendiamina.

Se requieren dos soluciones de cuproetilendiamina de  $0.167 \pm 0.003$  molar en cobre y  $1.0 \pm 0.005$  M en cobre.

### 3. Preparación de la muestra.

3.1 Previo a la cantidad correcta de pulpa para medida de viscosidad, la pulpa debe ser acondicionada a la atmósfera de la balanza a usar. Es preferible un cuarto con humedad constante. Pesarse exactamente la muestra para determinación. Se hacen tres determinaciones por separado de cada espécimen.

3.2 Es necesario que el tiempo de caída de la esfera en la solución de CED-celulosa sea entre 10 y 30 seg, o la viscosidad resultante puede ser errónea. El tiempo correcto de medida es logrado por variación de la concentración de celulosa. La tabla III da la relación entre viscosidad y concentración de celulosa requerida para mantener el tiempo de caída en el rango señalado. Si esto no es posible para hacer una estimación de viscosidad, realizar una determinación preliminar en una suspensión al 1% como se describe en los puntos 5.1 a 5.4, entonces seleccionar de la tabla III la concentración apropiada de celulosa.

### 4. Disolución del espécimen.

4.1 Cuando ciertos tipos de celulosa, especialmente aquellas con alta viscosidad, son dispersados en CED 0.5 M, hay una tendencia de gelatinización en la superficie, ocasionando una incompleta dispersión. Para evitar esto, es deseable humedecer el espécimen con la cantidad apropiada de CED (0.167 M). La cantidad correcta de CED 1.0 M es entonces adicionada para obtener la molaridad 0.5 de cobre. La cantidad correcta de cada solución es determinada de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{50w}{P} = cm^3, \text{ de solución CED } 0.167 \text{ M} \quad -(5)$$

$$\frac{40w}{P} = cm^3, \text{ de solución } 1.0 \text{ M} \quad -(6)$$

donde; w = peso de la muestra libre de humedad, mg

P = concentración de celulosa, %

## 5. Viscosidad de soluciones CED-celulosa.

5.1 Conectar las dos botellas que contienen las soluciones de CED a buretas Mohr de 25 ml. Llenar las buretas para mantener una presión de nitrógeno de 14 KPa en las botellas. Agregar la cantidad calculada de CED 0.167 M al espécimen. Asegurarse que la pulpa esté completamente mojada, entonces agregar la cantidad propia de solución 1.0 M, limpiar la botella con una corriente de nitrógeno por alrededor de dos minutos, y después taparlo rápidamente.

5.2 Agitación de la solución hasta que la fibra esté disuelta.

Normalmente 15 min es suficiente. Un equipo conveniente y adecuado de agitación da aproximadamente 200 ciclos de agitación /min. Al concluir el tiempo de agitación, permitir el degasificado de la solución durante dos minutos, entonces, verter la solución cuidadosamente dentro del tubo de viscosidad. Si esto no se realiza con cuidado y rápidamente, puede ocurrir la formación de burbujas, las cuales pueden interferir en la exactitud de la prueba.

5.3 Colocar el tubo de viscosidad dentro del tubo sujetador, de manera vertical. Colocar una luz fluorescente detrás del tubo sujetador para que la caída de la esfera se aprecie con claridad. Medir el tiempo de caída entre las dos marcas del tubo. Puede usarse más de una esfera para tener una mejor precisión.

5.4 Una vez que se ha determinado el tiempo, medir la temperatura de la solución. Es muy importante que la temperatura sea lo más estable posible para que no haya fluctuaciones de ella durante la caída de la esfera y la temperatura medida.

## 6. Cálculos

6.1 Calcular la viscosidad de la solución como sigue:

$$\log V = \log K' + \log t + (T - 25^{\circ}\text{C})(0.01566) \quad -(7)$$

donde: V = viscosidad de la solución CED-celulosa a 25°C, cp

t = tiempo de caída, seg

K' = constante del tubo

T = temperatura, °C

6.2 Si el tiempo de caída es determinado a una concentración diferente a 1%, aplicar la ecuación siguiente para convertir la viscosidad determinada a otra concentración.

$$\log V_1 = \frac{\log V_p + (P - 1)K}{P} \quad (8)$$

donde:  $V_1$  = viscosidad teórica a 1% de concentración y 25°C, cp

$P$  = concentración usada, %

$V_p$  = una constante, la cual es 0.73 para pulpas blanqueadas y 0.63 para pulpas sin blanquear.

Tabla I, Factores f para corregir los diferentes porcentajes de permanganato usado.

f	+ 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	.966	.960	.962	.964	.966	.968	.970	.973	.975	.977
40	.979	.981	.983	.985	.987	.989	.991	.994	.996	.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.008	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044	1.046								

Tabla II, Viscosidad de aceites estándar.

isc. estándar	Visc. aproximada en cp a 25°C	Visc. estándar para reemplazar NBS
S-3	3.3	D
S-6	7.7	H, I
S-20	30	J, K
S-60	100	L, SF
S-200	430	M
S-600	1400	N, SF

Tabla III, Relación viscosidad - concentración de celulosa.

Viscosidad cp	Conc. celulosa %	Muestra libre de humedad, g	Guroetilendiamina	
			0.167 M, cm <sup>3</sup>	1.0 M, cm <sup>3</sup>
18-25	2.5	0.6250	15.00	10.00
25-45	2.0	0.5000	"	"
45-90	1.5	0.3750	"	"
70-150	1.25	0.3125	"	"
120-400	1.0	0.2500	"	"
350-1600	0.75	0.1875	"	"
1000 o más	0.60	0.1500	"	"

- Niveles máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales (Normas Técnicas Ecológicas publicadas en el Diario Oficial de la Federación con fecha, miércoles 14 de diciembre de 1988).

Norma Técnica Ecológica NTE-CCA-024/88, para descargas de aguas residuales provenientes de la industria elaboradora de papel a partir de celulosa virgen.

Parámetros	Límites máximos permisibles	
	promedio diario	instantáneo
pH (unidades de pH)	6-9	6-9
DBO (mg/l)	125	150
Sólidos suspendidos totales (mg/l)	125	150
Sólidos sedimentables (ml/l)	4	5
Grasas y aceites (mg/l)	30	36

Además de los parámetros anteriores, serán incluidos en las condiciones particulares de descarga los siguientes: Temperatura, Alcalinidad, demanda química de oxígeno (DQO), color, metales pesados, y sólidos disueltos.

Norma Técnica Ecológica NTE-<sup>77</sup>COA-025/88, para descargas de aguas residuales provenientes de la industria elaboradora de papel a partir de fibra celulósica reciclada.

Parámetros	Límites máximos permisibles	
	promedio diario	instantáneo
pH (unidades de pH)	6-9	6-9
DBO (mg/l)	200	240
Sólidos suspendidos totales (mg/l)	200	240
Sólidos sedimentables (ml/l)	8	9.6
Grasas y aceites (mg/l)	50	60

Además de los parámetros anteriores, serán incluidos en las condiciones particulares de descarga los siguientes: Temperatura, alcalinidad, demanda química de oxígeno (DQO), sólidos disueltos, metales pesados, color, fósforos y turbiedad.

El procedimiento para la obtención de los valores promedio diarios de contaminantes en las descargas de aguas residuales, se hará mediante el análisis de muestras compuestas que resultan de la mezcla de muestras instantáneas tomadas de acuerdo a la siguiente tabla:

Horas por día que opera el proceso generador de la descarga.	Intervalo entre toma de muestras instantáneas (horas).
8	3
12	3
24	4

## Bibliografia

- 1.- Hurter A.M., ATCP, IV(4), 284(1964)
- 2.- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley  
3th ed. 1982, N.Y., Vol. 3, p. 238.
- 3.- Ref. 2, Vol. 19, p. 413.
- 4.- Carpenter W.L. et al, Tappi 59(11), 81(1976).
- 5.- Samuelson O., et al, Tappi 62(12), 47(1979).
- 6.- Kleppe P.J. et al, Tappi 59(11), 77(1976).
- 7.- Crosby H.L., ATCP, IV(2), 101(1964).
- 8.- Chem. Eng., 82, 66(March., 31, 1975).
- 9.- Chem. Eng., 82, 52(Nov., 24, 1975).
- 10.- Lowe K.E., Pulp and Paper, 47(11), 46(1973).
- 11.- Jamieson A., Svensk Papperstid, 80(11), 133(1977).
- 12.- Fossum G. et al, Tappi 66(12), 60(1983).
- 13.- Kleppe P.J., Pulp. Paper. Mag. Can., 73:T 400(1972).
- 14.- Chang H.-M. et al, Tappi 56(9), 115(1973).
- 15.- Saukkonen M. et al, Tappi 58(7), 117(1975).
- 16.- Holton F.H. et al, Tappi 60(11), 121(1977).
- 17.- Andrews D.H. et al, Tappi 62(6), 29(1979).
- 18.- Samuelson O. et al, Svensk Papperstid, 85(9), 869(1982).
- 19.- Axelrod P. et al, Svensk Papperstid, 81(4), 57(1978).
- 20.- Fossum G. et al, Svensk Papperstid, 83(16), 455(1980).
- 21.- Korhonen K. et al, Svensk Papperstid, 84(15), R152(1981).
- 22.- Jamieson A. et al, Tappi 56(6), 107(1973).
- 23.- Carpenter W.L. et al, J. Water Pollution Control Federation  
40, 733(1968).
- 24.- Jamieson A. et al, Tappi 57(5), 134(1974).

- 25.- Engstrom H.E. et al ,Tappi 54(11),1899(1971).
- 26.- Albers L. et al ,Tappi 62(6),33(1979).
- 27.- Olm L. et al ,Tappi 62(12),43(1979).
- 28.- Gustavsson R. et al ,Tappi 58(3),120(1975).
- 29.- Chang H.-M. et al,Tappi 57(5),123(1974).
- 30.- Kirk R.S. et al ,Tappi 61(5),77(1978).
- 31.- Evans J.S. et al ,Tappi 62(6),37(1979).
- 32.- Edwards L. et al ,Tappi 56(11),108(1973).
- 33.- Jarrehult B. et al,Svensk Papperstid 81(17),533(1978).
- 34.- Ghosh K.L. et al,Tappi 60(11),127(1977).
- 35.- Método Tappi T-217.
- 36.- Método Tappi T-240.
- 37.- Ref.2,Vol.24,p.295
- 38.- Libby C.E.,Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel,CECSA.
- 39.- Método Tappi T-236.
- 40.- Método Tappi T-214.
- 41.- Ref.2,Vol.19,p.414.
- 42.- Método Tappi T-254.