

Avances en el Blanqueo de Pulpa Kraft de Eucaliptus

Jorge L. Colodette, Cláudia M. Gomes, Marcos Rabelo, Kátia M.M. Eiras
Universidad Federal
Viçosa, MG Brazil
colodett@ufv.br

Jorge L. Colodette, presentó el año recién pasado en un congreso en Chile (II Coloquio de Eucalipto) y en un congreso en Suecia, un interesante artículo que resume el "Estado del Arte" del blanqueo de pulpas Kraft de eucalipto. La creciente producción de pulpa Kraft de fibra corta en Chile y en otros países, motivan a tener este artículo técnico a la mano.

Dado que es un artículo muy extenso, a continuación presentamos un extracto. El artículo completo en inglés se encuentra disponible para socios de ATCP, solicitándolo a atcpchile@atcp.cl.

SINTESIS

Las pulpas kraft de eucaliptus blanqueadas se utilizan ampliamente en la fabricación de tissue y papel para escribir e imprimir (P&W). La alta blancura final (92+ % ISO) y la estabilidad de la blancura (<2% ISO) son bastante importantes para el "P&W", puesto que incide en la demanda óptica relativa a la blancura. Los parámetros para seleccionar la tecnología de blanqueo son: demanda química de blanqueo, rendimiento del blanqueo, consumo de agua, carga y tratabilidad del efluente, OX de la pulpa, estabilidad de blancura, refinabilidad y resistencia. En este trabajo se hace una revisión crítica de los procesos de última tecnología con respecto a la deslignificación con oxígeno, primera etapa, segunda etapa y blanqueo final de la pulpa kraft de eucaliptus a la luz de los objetivos antes mencionados. También se presenta el potencial de las nuevas tecnologías de blanqueo, tales como la etapa P_{Mo} y la utilización de formaldehído en las etapas-D. La implementación de la deslignificación simple o doble con oxígeno está determinada por el contenido real de lignina en la pulpa (descontando el Ac.Hex). El alto contenido de Ac.Hex y la baja selectividad de la etapa de oxígeno limitan la disminución del valor kappa bajo 9-10, tanto en etapa simple o en O doble. La aplicación de deslignificación con peróxido ácido Mo -catalizado luego de la etapa-O permite disminuir aún más el valor kappa a 3-4. Un lavado eficiente post-oxígeno es la clave para un blanqueo de bajo costo, con un kg de COD/odt consumiendo el equivalente a 0.085% de cloro activo. Una secuencia tipo D-(EP)-D de tres etapas es suficiente para blanquear pulpas kraft de eucaliptus. La incorporación de una cuarta etapa sería conveniente para la producción de pulpas con alto blancura/ baja reversión. El consumo de productos químicos de blanqueo está fuertemente influenciado por el origen de la pulpa café, con variaciones de 3.2 a 7.7% de demanda de Cl_2 activo, dependiendo del tipo de pulpa. El tipo de tecnología de blanqueo ECF, basado en el dióxido de cloro, afecta sólo en forma leve el consumo de productos químicos. La tecnología de blanqueo con ácido caliente/ dióxido de cloro caliente ahorra pequeñas cantidades de cloro activo para pulpas de alta blanqueabilidad, pero nada para aquéllas de baja blanqueabilidad. La extracción atmosférica (EP) es suficiente para el blanqueo de pulpa kraft de eucaliptus. El formaldehído permite ahorrar más dióxido de cloro cuando se utiliza en las etapas D_1 que en D_0/D_{HT} . Una etapa final de peróxido aumenta en forma significativa la estabilidad de blancura de la pulpa. La producción de cloro orgánicamente fijado disminuye en un 30% mediante blanqueo con dióxido de cloro caliente, sin embargo esta ventaja desaparece después del tratamiento biológico de efluentes

RESULTADOS Y DISCUSION

Las plantas modernas de blanqueo de pulpa kraft de eucaliptus normalmente están equipadas con: (1) deslignificación con oxígeno simple (O) o doble (O/O); (2) una primera etapa de blanqueo compuesta por una etapa convencional de dióxido de cloro (D_0), o blanqueo con dióxido de cloro caliente a alta temperatura (D_{HT}), o un tratamiento secuencial con hidrólisis de ácido caliente y dióxido de cloro (A_{HT}/D), o un tratamiento secuencial con ozono y álcali (Z/E), o un tratamiento secuencial con ozono y dióxido de cloro (Z/D); (3) una segunda etapa de blanqueo compuesta por extracción oxidante con peróxido de hidrógeno (EP), extracción oxidante con oxígeno y peróxido (EPO), o extracción presurizada de peróxido (PO); (4) una tercera etapa de blanqueo con un reactor de dióxido de cloro (D_1), o con dos reactores, sin lavado inter-etapa (D_N/D); (5) una cuarta etapa de blanqueo con dióxido de cloro (D_2) o peróxido de hidrógeno (P). La cuarta etapa es opcional y sólo se requiere para una blancura de 92+%ISO. Existen ciertas variaciones de estas estrategias básicas, pero la mayor parte de las fábricas de celulosa que blanquean eucaliptus utilizan las antes mencionadas.

Deslignificación con Oxígeno

La deslignificación con oxígeno se ha implementado tanto en etapa simple como doble. En el caso de las pulpas de eucaliptus con contenidos considerables de ácidos hexenurónicos (Ac.Hex), la segunda etapa es bastante poco efectiva. Luego de haber sido tratada en la primera etapa con oxígeno, es muy poca la lignina que queda en la pulpa, y el valor kappa restante está compuesto principalmente por ácidos hexenurónicos. El oxígeno no reacciona con los ácidos hexenurónicos. La segunda etapa con oxígeno no tiene mayor incidencia en el valor kappa, puesto que la cantidad de lignina restante es pequeña y está bien distribuída en la membrana de la célula. Sin embargo, la segunda etapa aumenta la blancura, lo que constituye una ventaja en la secuencia de blanqueo.

De hecho, el proceso de doble etapa es muy favorable para maderas de fibra larga, ya que el valor kappa luego de la primera etapa de oxígeno sigue manteniéndose bastante alto y está compuesto principalmente de lignina. En el caso de las maderas de fibra corta, el uso de una segunda etapa de oxígeno siempre es cuestionable, y depende en gran medida del contenido real de lignina en la pulpa.

El desarrollo de la tecnología de deslignificación con oxígeno para la pulpa kraft de eucaliptus se ha centrado en la evolución de los sistemas de dos etapas para mayores grados de deslignificación. Uno de los móviles para esto reside en el deseo de aumentar el rendimiento de la pulpa, terminando la cocción kraft a un valor kappa superior a lo normal y aplicando la etapa de oxígeno más selectiva para culminar la deslignificación con valores kappa que puedan ser remplazados por otros agentes de blanqueor. Esto se ejemplifica en un trabajo de Colodette et. al. que ilustra la selectividad superior de la deslignificación con oxígeno relativa a aquélla del pulpaje kraft. El beneficio en rendimiento al detener la cocción a un kappa de 19 en lugar de 15.5 y prosiguiendo con la deslignificación con oxígeno fue de 2-2.5%.

Por otra parte, el estudio demostró claramente que el valor kappa al ingreso de la planta de blanqueo no se ve mayormente afectado por el valor kappa a la salida del digestor, puesto que la eficiencia de la deslignificación con oxígeno es mucho más alta para las pulpas de mayor kappa. Otros operadores han observado tendencias similares en relación con las pulpas de madera de fibra larga.

Eficiencia del Lavado

Las plantas modernas de blanqueo de pulpa kraft de eucaliptus normalmente están equipadas con sistemas de lavado de última tecnología, que entregan la pulpa a la planta de blanqueo con valores de COD inferiores a 5 kg O_2 /odt de pulpa. Sin embargo, la pulpa café y el lavado post-oxígeno de las plantas más antiguas normalmente están sobrecargados y no es extraño encontrarse con plantas de blanqueo con un COD de arrastre hacia la planta de blanqueo en un rango de 20-30 kg O_2 /odt de pulpa. El arrastre de COD puede ser muy perjudicial para la operación de blanqueo. Las

evaluaciones efectuadas en laboratorio indicaron un aumento en el consumo activo del orden de 0.085% para cada unidad de arrastre de COD con la pulpa deslignificada con oxígeno. Por ejemplo, una pulpa bien lavada con un COD de 5 kg O₂/odt de pulpa consumió 1.7% menos de cloro activo que una pulpa mal lavada con COD de 25 kg O₂/odt . Este resultado enfatiza la gran importancia de un buen lavado previo a la operación de blanqueo.

Blanqueo ECF

El blanqueo ECF es dominante, pero existen diversas variaciones en la forma de practicar el blanqueo ECF para la pulpa kraft de eucaliptus. La deslignificación con oxígeno más una secuencia del tipo D(EPO)DD parece predominar, pero existen variaciones, especialmente en las formas de aplicar el dióxido de cloro en la primera etapa y en la aplicación del peróxido de hidrógeno en la segunda etapa. En las plantas de blanqueo más antiguas, la primera etapa con cloro se ha remplazado por dióxido de cloro u ozono. En el caso del ozono, este reemplazo ha sido total (Z/E) o parcial (Z/D). En algunos casos, la etapa D₂ ha sido remplazada por una etapa-P final. Las plantas de blanqueo más modernas han incorporado el dióxido de cloro/ácido en la primera etapa (tecnologías D_{HT} o A_{HT}/D) en lugar de una etapa D₀ de 30 min. Sólo unas pocas plantas, interesadas en minimizar el consumo de agua han recurrido al uso de ozono como primera etapa de blanqueo. En este caso, la opción ha sido las secuencias OZ/EDP y OZ/(EP)DP, donde el ozono se ha implementado a alta consistencia.

Últimamente, se han propuesto algunas secuencias de blanqueo alternativas para la pulpa kraft de eucaliptus, con dos motivaciones fundamentales: (1) disminuir los costos de capital y (2) facilitar el cierre de una planta. Con el fin de minimizar los costos de capital, se han propuesto las secuencias compuestas de sólo dos etapas de blanqueo, tales como D/Q(PO), D_{HT}/Q(PO) y Z/ED. Aún cuando estas secuencias permiten lograr un blancura total de la pulpa, sus requerimientos de químicos son considerablemente mayores que aquéllos requeridos para efectuar un blanqueo convencional de cuatro etapas, y las pulpas producidas tienen una baja estabilidad de blancura. Con el fin de facilitar el cierre de una planta, se han sugerido algunas secuencias que no incluyen la primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro (D₀). . Estas incluyen las etapas A_{HT}(EOP)DP, Z/(EO)DD y Z/(EO)DP . En los tres casos, los filtrados de las primera y segunda etapas pueden reciclarse, y así minimizar el consumo de agua y el volumen de tratamiento de efluentes.

Primera Etapa de Blanqueo

La tecnología preferida para el blanqueo ECF de pulpa kraft de eucaliptus consiste en una secuencia del tipo D(EPO)DD. Existen muchos matices para esta secuencia. La etapa D₀ puede realizarse en forma convencional (30 min, 50-70°C) o bien a alta temperatura (120 min, 90-95°C) para prolongar la extracción de ácido hexenurónico de la pulpa. Cuando se opera a alta temperatura, puede hacerse de dos maneras diferentes: mediante las tecnologías D_{HT} (también denominada D* o D/A_{HT}) y A_{HT}/D. A pesar de que en principio son similares, existen diferencias en la aplicación. Mientras el primer concepto requiere una levemente menor inversión de capital y una menor cantidad de ácido sulfúrico/clorhídrico, la eficiencia de los dos conceptos ha desatado mucho debate.

Un estudio reciente reveló que la tecnología D_{HT} es más efectiva que la A_{HT}/D en lo que respecta a disminución de químicos, pérdida de eficiencia y AOX de efluentes, y aumento de la estabilidad de blancura. Se hizo una comparación de las secuencias D(EPO)D, A_{HT}/D(EPO)D y D_{HT}(EPO)D, que reveló consumos de cloro activo total (incluyendo H₂O₂) de 4.34, 4.14 y 3.74%, respectivamente. De acuerdo a estos datos, con la etapa A_{HT}/D se ahorra alrededor de un 4.6%, mientras que con la etapa D_{HT} se ahorra un 13.8% del cloro activo total utilizado en la secuencia. Los creadores de la tecnología A_{HT}/D argumentan ahorros de cloro activo en el orden de 45% en el blanqueo ECF de pulpa kraft de abedul, cuando la etapa A_{HT} se realiza en forma óptima. También argumentan que una planta de celulosa Sudamericana registró ahorros de >30% de cloro activo en su nueva línea de eucaliptus que utiliza la etapa de pre-blanqueo A_{HT}/D.

Se ha postulado que las amplias diferencias en los resultados registrados entre las dos tecnologías con respecto a la pulpa kraft de eucaliptus pueden atribuirse a las diferencias en las materias primas, con el tipo de pulpa de eucaliptus utilizada en las pruebas de laboratorio y en la operación industrial, lo cual representa la principal causa de diferencias registradas. Los resultados indican que el tipo de pulpas de eucaliptus efectivamente afectan la eficiencia del blanqueo, un hecho que está bien establecido en la literatura especializada. Sin embargo, las diferencias se producen independientemente de cuál sea la tecnología de blanqueo ECF que se utilice. Las diferencias en cuanto a consumo de químicos de blanqueo entre las tecnologías D_0 , A_{HT}/D y D_{HT} revelaron una tendencia similar para todas las pulpas, con los beneficios atribuidos a las tecnologías de blanqueo con dióxido de cloro/ácido caliente, que no tienen mayor relevancia sólo en las pulpas más fáciles de blanquear. Otro punto digno de destacar es que en ninguno de los casos, los ahorros de cloro activo debidos a las tecnologías de blanqueo con dióxido de cloro caliente/ácido (A_{HT}/D o D_{HT}) superaron un 14%, discrepando con el >30% reportado a nivel industrial para el eucaliptus.

Los ahorros de cloro activo debido a la tecnología de blanqueo con dióxido de cloro caliente aparentemente desaparecen en el caso de pulpas muy difíciles de blanquear. De hecho, las etapas caliente pueden dificultar el blanqueo. Si se aumenta el factor kappa en la etapa D_0 de 0.20 a 0.26 se obtiene el mismo beneficio que en la etapa de ácido caliente (A_{HT}/D) para aquellas pulpas de fácil blanqueo. La ventaja de usar un factor kappa alto se mantiene, independiente de la dificultad de blanqueo de la pulpa. La ventaja de aumentar el factor kappa ha sido demostrada por otros autores, en relación con la alta blancura de la pulpa kraft de eucaliptus.

El orden de eficiencia para las pulpas fáciles de blanquear es $D_{HT} > A_{HT}/D = D_{HKF} > D_{LKF}$ (HKF y LKF designa factores kappa altos y bajos, respectivamente). Para aquellas muestras difíciles de blanquear el mejor procedimiento parece ser la etapa D_0 a un factor kappa alto. De acuerdo a los resultados, se puede concluir que aquellas pulpas con valores kappa y contenidos de Ac.Hex similares, presentan grados de blanqueo muy diferentes, dependiendo de su origen. Aparentemente, aquellas pulpas cocidas en laboratorio son más fáciles de blanquear que las cocidas en industria. La naturaleza de la lignina es el principal factor que afecta la demanda química en el blanqueo de pulpa kraft de eucaliptus, donde los ácidos hexenurónicos cobran poca importancia. Esto explica por qué las etapas calientes no afectan en forma significativa el consumo de químicos de blanqueo, especialmente para las muestras de pulpa de baja blanqueabilidad. En aquellos casos en que las etapas calientes tienen una mayor incidencia, es muy probable que las ligninas solubles en ácido sean eliminadas de la pulpa mediante hidrólisis con ácido caliente. Estudios realizados con pulpas kraft de eucaliptus globulus también han demostrado la poca importancia del Ac.Hex en el blanqueo ECF.

Las grandes diferencias de blanqueabilidad entre las diversas pulpas es bastante curiosa, pero real. Estas diferencias se observaron en el laboratorio, pero son igualmente reales en las plantas de donde se tomaron las muestras. Las diferencias se detectaron en el laboratorio, pero se confirmaron en las industrias de donde se tomaron las muestras. Puesto que los valores kappa y el contenido de Ac.Hex en las diversas pulpas no variaron en forma significativa, y que las etapas de ácido caliente tuvieron un efecto mínimo en la blanqueabilidad, la única opción que queda para explicar estos hechos es la estructura residual de la lignina. Por lo tanto, el origen de la madera y la tecnología de pulpage son las únicas posibles explicaciones para tales diferencias, tema que sigue siendo investigado. Otros investigadores también han observado las grandes diferencias de blanqueo entre las diversas pulpas de fibra corta, quienes también sostienen que la eficiencia del blanqueo con dióxido de cloro caliente depende mucho del tipo de fibras cortas sometidas a investigación.

Con respecto al consumo de químicos, las secuencias que comienzan con la tecnología Z/D son mucho más efectivas que aquellas que comienzan con la tecnología Z/E. Sin embargo, esta última es más interesante en lo que respecta al consumo de agua y descarga de efluentes. La elección entre los dos enfoques dependerá de las normativas ambientales y las restricciones de agua. La pulpa blanqueada con la secuencia Z/(EP)DP reflejó una alta estabilidad de blancura. Esta

tendencia también se ha observado en aplicaciones comerciales, especialmente cuando la etapa final con peróxido se optimiza cuidadosamente.

Sólo una cantidad limitada de plantas de celulosa han implementado el ozono en la primera etapa de blanqueo, sustituyendo el dióxido de cloro en forma total (modo Z/E), o parcial (modo Z/D), en las secuencias tales como Z/(EP)DP o Z/D(EPO)D.

Ciertas variantes de estas secuencias pueden incluir la incorporación de una etapa de ácido caliente (A_{HT}) antes del tratamiento con ozono. Aún cuando la hidrólisis con ácido disminuye la eficiencia de la etapa subsiguiente con ozono, se ha demostrado comercialmente que la incorporación de la etapa A_{HT} puede reducir los costos de blanqueo de la secuencia Z/(EP)DP. Las principales motivaciones para incluir el ozono en el blanqueo de pulpas de eucaliptus han sido la posibilidad de reutilizar parcialmente el efluente de las primera y segunda etapas de blanqueo, el bajo contenido de OX en la pulpa y la reversión del blancura en las secuencias con ozono.

Impacto del Formaldehído en el Blanqueo con Dióxido de Cloro

Se ha sugerido que el uso de formaldehído como aditivo en la etapa de dióxido de cloro puede transformar nuevamente en dióxido de cloro algunos subproductos desarrollados en las reacciones colaterales, con lo que se aumenta la eficiencia de este reactivo. El efecto positivo del formaldehído se ha atribuido a su capacidad de regenerar el dióxido de cloro a partir del clorito. Cabe destacar que los productos de la reacción son de naturaleza ácida y causarán una caída del pH de la reacción si previamente no se agrega al sistema una cantidad suficiente de NaOH. En este estudio, los resultados se compararon con valores finales de pH iguales, con el fin de evitar este problema potencial.

Los resultados indican que el formaldehído es más efectivo cuando se aplica en la etapa D final de las secuencias D(EP)D y D_{HT}(EP)D. Además, el ahorro de químicos a causa del formaldehído fueron más visibles en la secuencia D(EP)D que en la D_{HT}(EP)D. Considerando que las etapas D₀ y D_{HT} se realizaron con un pH 3.0, y que la etapa final D (D₁) se realizó con un pH 4.5, es razonable asumir que la mayor eficiencia del formaldehído en D₁ se debe a una mayor formación de clorito en esta etapa. En las etapas realizadas con pH 3.0, la formación de clorito es mínima, logrando que el formaldehído actúe muy poco.

No es muy clara la razón por la cual el formaldehído es menos efectivo cuando la etapa de dióxido se realiza durante largo tiempo/alta temperatura (D_{HT}). Probablemente, la formación de clorito es inferior en el tratamiento D_{HT} que en el D₀, puesto que el dióxido de cloro se consume bastante rápido en el primer caso.

Segunda Etapa de Blanqueo

La segunda etapa de blanqueo en la mayoría de las plantas de blanqueo de eucaliptus consiste en una extracción reforzada con oxígeno (EO), con peróxido (EP) o con oxígeno/peróxido a baja presión (EPO) y a alta presión (PO). La etapa (EO) es bastante poco efectiva para el blanqueo de pulpas de eucaliptus, pero el uso de las etapas (EP) está creciendo en forma significativa, especialmente para aquellos procesos de blanqueo que requieren sólo 0.3-0.5% H₂O₂. En estos casos, es posible consumir casi todo el peróxido dosificado bajo condiciones atmosféricas, la tecnología (EP) es la más recomendable. Sin embargo, aquellas plantas de blanqueo con escasa capacidad de generación de dióxido de cloro necesitan utilizar altas dosis de peróxido durante la extracción (0.8-1.0%), lo cual requiere de condiciones más severas para consumir el peróxido. En estos casos, se sugiere los sistemas presurizados, y la etapa (PO) es preferible puesto que permite temperaturas de 95 °C bajo presión durante todo el tiempo de reacción.

Para aquellas secuencias de blanqueo que se inician con etapas de dióxido de cloro caliente (A_{HT}/D or D_{HT}), resulta interesante realizar la etapa de extracción a mayores temperaturas, con el fin de aprovechar la pulpa caliente. De este modo, la elección de temperatura en la extracción ya no está limitada a la demanda de vapor, sino más bien a la eficiencia de la etapa.

Por lo tanto, es necesario optimizar cuidadosamente la temperatura de extracción, teniendo en consideración la dosis de peróxido y especialmente el contenido de metales de transición existentes en la pulpa. Temperaturas demasiado altas pueden ser perjudiciales, puesto que aceleran las pérdidas de peróxido a través de la descomposición. Cuando la etapa (PO) se realizó a 90 °C, se registró un aumento en el consumo total de químicos durante la secuencia; no se detectó residuos de peróxido, y se constató una mayor pérdida de eficiencia. Aún cuando el aumento en la pérdida de eficiencia no fue muy grande, los datos son bastante confiables, puesto que se obtuvieron a través de una técnica muy precisa: determinando el carbono orgánico total (TOC) presente en los filtrados de blanqueo.

Otra técnica que puede aplicarse para evaluar la pérdida de eficiencia es a través de la cuantificación de la demanda química de oxígeno (COD) presente en los filtrados de blanqueo, y asociándola indirectamente a las pérdidas de eficiencia.

El uso de oxígeno en la extracción no es necesario en el caso de las pulpas tratadas con dióxido de cloro caliente (A_{HT}/D o D_{HT}) en la primera etapa. El oxígeno es un agente deslignificador muy útil cuando se aplica en las etapas de extracción de las líneas de blanqueo de madera de fibra larga. La pulpa de fibra larga contiene un valor kappa considerable (4-6 unidades), compuesta principalmente de lignina, cuando alcanza la primera etapa de extracción. Por otra parte, la pulpa de eucalipto ingresa a la primera etapa de extracción con valores kappa muy bajos (1.5-3.0), que se encuentran principalmente en los ácidos hexenurónicos. Puesto que el oxígeno no reacciona con los ácidos hexenurónicos, tiene muy poca relevancia cuando se aplica en la primera etapa de extracción. De hecho, el oxígeno puede perjudicar la eficiencia de la extracción reforzada con peróxido en el caso de aquellas pulpas que contienen grandes cantidades de manganeso. Wekeza & Ni's postulan que el oxígeno acelera la descomposición del peróxido a través del mecanismo "redox". La producción de Mn³⁺ mediante oxígeno complica la estabilización del peróxido mediante Mg²⁺, que es más efectiva en la estabilización del peróxido con respecto a Mn²⁺, pero no tan efectiva con respecto al Mn³⁺.

El uso de sulfato de magnesio en la etapa (PO) aumentó su eficiencia. De acuerdo a Lidén & Öhman esto era de esperar, los precipitados de magnesio (hidróxidos, carbonatos) son efectivos para contrarrestar el impacto negativo en la estabilidad de peróxido del manganeso presente en la pulpa, especialmente bajo la forma de Mn²⁺. El magnesio presente en los precipitados que se forman bajo las condiciones alcalinas del blanqueo con peróxido es reemplazado isomórficamente por Mn²⁺. Efectivamente, se observaron residuos más altos de peróxido en el experimento donde se utilizó como aditivo el magnesio.

En el caso de las secuencias que usan ozono como primera etapa, no se ha difundido la utilización de peróxido en la extracción. Por ejemplo, la planta de blanqueo más grande del mundo que tiene incorporada la etapa de ozono, utiliza la secuencia de blanqueo Z/EDP. Sin embargo, un estudio reciente ha revelado que el uso de peróxido en la extracción de esta secuencia, convirtiéndola en secuencia Z/(EP)DP, reduce los costos y demanda de químicos de blanqueo, y disminuye el contenido de OX en la pulpa blanqueada.

Blanqueo Final :

El blanqueo final de las pulpas kraft de eucalipto puede efectuarse de varias formas distintas: D, D_N/D, DD, D_ND, DP and DED. Aún cuando los enfoques de tres y dos etapas fueron populares en el pasado, la tendencia actual apunta al enfoque de una etapa, con el fin de minimizar la inversión de capital. D y D_N/D son enfoques de una etapa, puesto que requieren sólo un sistema de lavado. Los enfoques de una etapa son aquellos con costos de capital más bajos, aunque tienen baja flexibilidad y mayores costos operacionales. Las variaciones del valor Kappa al interior del digestor pueden complicar el logro de la blancura deseada, puesto que son pocas las oportunidades de corregir el problema durante la secuencia. Además, las pulpas blanqueadas sólo con una etapa final de blanqueo tienden a presentar una baja estabilidad de blancura. Entre los dos enfoques (DD and DP), el DP se ha considerado el más interesante, puesto que garantiza una alta blancura final y una buena estabilidad de ésta. Supuestamente, el blanqueo final DP también produce una

pulpa blanqueada de mejor refinabilidad y resistencia a la tensión en comparación, por ejemplo, con el enfoque DD. Para una mayor estabilidad de blancura, se sugiere el uso de alta temperatura en las etapas D₂ y P, y una alta carga de peróxido y alto contenido de residuos de peróxido en la etapa P.

Estabilidad de Blancura

Las pulpas kraft de eucaliptus blanqueadas con una alta blancura, bajo ciertas condiciones, pueden revelar una mala estabilidad de ésta. En la mayoría de los casos, aún no se han identificado las causas de este problema, por lo tanto no ha sido posible implementar soluciones definitivas. La interacción de factores ambientales tales como los rayos UV, la temperatura y la humedad con la lignina residual de la pulpa, los ácidos urónicos y los carbohidratos oxidados, se han postulado como la principal causa de reversión. Por lo tanto, la naturaleza química de la pulpa blanqueada puede afectar en forma significativa la estabilidad de la blancura de la pulpa.

La estabilidad de la blancura se evaluó en pulpas kraft de eucaliptus deslignificadas con oxígeno, totalmente blanqueadas (90-90.5% ISO) mediante las secuencias (DC)(PO)DD, (DC)(PO)DP, D(PO)DD, D(PO)DP, D_{H_T}(PO)DD, D_{H_T}(PO)DP, A_{H_T}/D(PO)DD y A_{H_T}/D(PO)DP, realizando pruebas de reversión de calor con 20 repeticiones para cada secuencia. Una etapa P final aumenta la estabilidad de la blancura. Probablemente algunos grupos reductores presentes en las pulpas con blanqueo total sean la causa principal de reversión.

Las pulpas blanqueadas con la secuencia (DC)(PO)DD registraron una baja estabilidad de blancura, a pesar de tener cantidades mínimas de ácidos hexenurónicos y lignina. Las etapas de dióxido con ácido caliente/cloro caliente mejoraron la estabilidad de la blancura de la pulpa, pero sólo en aquellas secuencias sin una etapa P final.

Se estudiaron los valores de reversión de pulpa blanqueada (PCN) y la química medida mediante el valor kappa y los contenidos de ácidos hexenurónicos (Ac.Hex), reduciendo los grupos (expresados como cantidad de cobre), grupos de carboxilo, elementos orgánicos tratados con cloro (OX) y xilanos. El valor kappa residual no tuvo ninguna correlación con la reversión. Las secuencias de blanqueo con una etapa final P registraron los valores kappa más altos, pero los valores PCN más bajos. Además, no existe una clara relación entre la estabilidad de blancura y el contenido de ácido hexenurónico (Ac.Hex) en la pulpa. De hecho, las secuencias que terminaban con una etapa P final tendían a producir pulpas con mayor contenido de Ac.Hex y mayores estabilidades de la blancura que aquellas secuencias con una etapa D final. Por ejemplo, la pulpa blanqueada con la secuencia (DC)(PO)DD presentó un valor kappa y niveles de Ac.Hex muy bajos, y una reversión de la blancura muy alta, mientras que sucedió lo contrario con la pulpa blanqueada mediante la secuencia D(PO)DP.

Los resultados de este trabajo con pulpa de madera de eucaliptus no corroboran la fuerte evidencia publicada en la literatura reciente, la cual postula que el Ac.Hex tiene una gran importancia en la estabilidad de blancura de la celulosa fabricada con pulpa de madera proveniente del hemisferio norte. Las diferencias entre la pulpa de distintas maderas puede explicar los resultados contradictorios, ya que la madera constituye un factor muy influyente en la reversión. Además, el tipo de proceso de blanqueo (ECF, TCF, etc.) bajo comparación puede afectar las conclusiones con respecto al efecto del Ac.Hex en la reversión. Por ejemplo, si se compara sólo las secuencias D(PO)DD y D_{H_T}(PO)DD, es posible concluir que el Ac.Hex cumple alguna función en la reversión. La pulpa blanqueada mediante esta última secuencia registró un valor PCN 29% inferior, y un contenido de Ac.Hex 46% inferior que en la primera, lo que aparentemente indica una influencia del Ac.Hex en la reversión. Sin embargo, al comparar las secuencias D(PO)DD con D(PO)DP es imposible racionalizar el efecto del Ac.Hex, puesto que la última secuencia reveló un PCN 40% inferior y un contenido de Ac.Hex superior, tres veces más alto. Aparentemente, la etapa P final elimina los grupos reductores derivados de los carbohidratos y ligninas tales como la celulosa y los xilanos oxidados, y las estructuras quinoidinas 'o' y 'p' generadas, y eliminadas en forma parcial en la etapa de dióxido de cloro que de lo contrario habrían interactuado con el Ac.Hex de la pulpa, lo cual estimularía la reversión. En otras palabras, los Ac.Hex constituyen un problema para la reversión sólo si hay suficientes grupos de reducción en la pulpa. Se ha detectado una mayor

cantidad de estructuras p-quinoidinas en la pulpa blanqueada con dióxido de cloro en comparación con aquellas tratadas con peróxido.

Existe una correlación positiva entre los contenidos de los grupos reductores de pulpa blanqueada y la reversión de blancura. Sistemáticamente, las secuencias con una etapa final P produjeron pulpas con menor reversión y menor contenido de grupos reductores que aquellas con una etapa D final. Esta tendencia es coherente con la eficiencia presentada en las etapas de peróxido alcalino con respecto a la destrucción de los grupos reductores. Lo que demuestra que el peróxido reaccionó con algunos grupos reductores, es la disminución observada en estos grupos y el aumento en el contenido de carboxilo cuando la pulpa fue tratada con una etapa P final. Sin embargo, el impacto negativo de los grupos reductores en la reversión, puede compensarse mediante otros factores. Por ejemplo, la pulpa blanqueada con (DC)(PO)DD reveló un PCN sólo 4% más alto que aquella blanqueada con D(PO)DD, a pesar del hecho que esta última contenía 38% menos grupos reductores que la primera. En otro ejemplo, la pulpa blanqueada con D_{HT}(PO)DD reveló una reversión de blancura mucho más baja que la pulpa D(PO)DD, y aún así ambas tenían un contenido similar de grupos reductores.

El contenido de xilano en la pulpa no se vio mayormente afectado durante la secuencia de blanqueo, salvo por una leve caída en aquellas secuencias con etapas de dióxido de cloro caliente. No se observó ninguna correlación entre el contenido de xilano y la estabilidad de blancura de la pulpa, dentro del pequeño rango de variación observado (12.7-13.6%). El contenido de orgánicos clorados en la pulpa blanqueada con las diversas secuencias, cambió de acuerdo con su requerimiento de cloro activo. Una mirada rápida a los resultados da la impresión que las pulpas con bajos valores de OX tienden a presentar una menor reversión. Sin embargo, la pulpa blanqueada con la secuencia (DC)(PO)DP también reveló una reversión muy baja, a pesar de tener un contenido de OX muy alto (284 mg Cl./kg de pulpa). Este tema se está investigando con mayor profundidad en nuestros laboratorios.

Según Süss y Filho, mientras mayor sea la blancura de la pulpa, mayor será su estabilidad, y el proceso de blanqueo tendrá sólo un impacto limitado en la reversión. Ni el ozono, ni la hidrólisis con ácido caliente afectan en forma negativa la estabilidad de la blancura. Si se comparan al mismo nivel de blancura, las secuencias con etapas D caliente no se revierten en forma diferente que las secuencias con una etapa de ozono. Sin embargo, se produce un gran impacto en la etapa de blanqueo final. Una pulpa blanqueada con dióxido de cloro (D₂) en su etapa final, es más probable que pierda blancura con el paso del tiempo que aquella pulpa blanqueada con una etapa P final. La razón reside en la mejor extracción de todo tipo de "impurezas" bajo condiciones alcalinas. La eficacia de la etapa de lavado final constituye el factor más importante para obtener una buena estabilidad de blancura.

Cloro Fijado Orgánicamente

El contenido en la pulpa de cloro fijado orgánicamente ha sido un tema de interés para los fabricantes de celulosa blanqueada comercial ECF. Aunque no se ha establecido claramente en el mercado un valor limitante para el OX de la pulpa, algunos clientes especiales pueden preferir una celulosa con contenidos de OX más bajos. Por ejemplo, existe una demanda limitada para las pulpas llamadas "ECF-light", que debieran contener menos de 30 mg Cl./kg de pulpa. Las pulpas ECF normales contienen entre 120 y 200 mg Cl./kg de pulpa. Aunque no se paga ninguna bonificación a las pulpas ECF con bajo OX, a futuro esto podría transformarse en criterios. Es así como siempre existe cierto interés en disminuir el contenido de OX en las pulpas blanqueadas ECF.

Existen varias formas de minimizar el contenido de OX en las pulpas blanqueadas ECF. Süss et al. presentaron varias alternativas que incluyen la minimización del uso de dióxido de cloro, reemplazándolo parcialmente por peróxido de hidrógeno; pero también alternativas más simples como extracciones alcalinas fuertes luego de las etapas de dióxido de cloro, y un lavado muy exhaustivo de la pulpa. El cloro fijado orgánicamente medido en los filtrados de blanqueo (AOX) y

en la pulpa (OX) se ve afectado no sólo por la cantidad de cloro activo utilizada, sino que también por el proceso de blanqueo y la composición química de la pulpa. Por ejemplo, el AOX del efluente de las plantas de pulpa kraft de eucaliptus blanqueada proviene en gran parte de los ácidos hexenurónicos, mientras que el OX de la pulpa proviene en forma significativa de la lignina presente en la pulpa. Un estudio reciente indicó que una parte importante del AOX del efluente derivado del blanqueo de la pulpa kraft de eucaliptus es inestable y puede eliminarse durante el almacenamiento del efluente (10 días, pH 7, 35°C). Además, se postuló que el AOX que se elimina con facilidad probablemente proviene de la cloración de los ácidos hexenurónicos, mientras que el AOX estable proviene de la lignina.

La cantidad de AOX presente en el filtrado $D_{HT}E$ es alrededor de 50% más baja que aquella encontrada en el filtrado DE para un determinado factor kappa. Aparentemente, los valores inferiores de AOX en los filtrados $D_{HT}E$ se atribuyen a dos factores: 1) una generación de organo clorados levemente menor y (2) la transformación del cloro fijado orgánicamente en cloruro. La generación levemente menor de organo clorados bajo condiciones de mayor tiempo/temperatura se explica por la hidrólisis ácida parcial del Ac.Hex, que constituyen fuentes importantes de AOX. La evidencia para la segunda hipótesis, que es la más importante, radica en la reducción de los niveles de AOX y el aumento simultáneo de los niveles de cloruro del filtrado, con el aumento del tiempo de reacción a 95 °C. Al final de la reacción, se detectó un nivel de cloruro 22.5% mayor en los filtrados $D_{HT}E$. Probablemente este cloruro adicional surgió de la degradación de los compuestos orgánicos clorados bajo condiciones de alto tiempo/temperatura de la etapa D_{HT} . La transformación del dióxido de cloro en clorato no fue mayormente influenciada por el tiempo/temperatura de la reacción, y fue 7% inferior en el proceso $D_{HT}E$, mientras que no se detectó cloruro en ninguno de los casos. La cantidad de OX fijado a la pulpa luego de la etapa de extracción fue levemente influenciada por la condición de alto tiempo/temperatura. El valor OX de la pulpa luego de la etapa $D_{HT}E$ fue sólo 9% inferior que luego de la etapa DE. Cabe destacar que el contenido de OX en la pulpa fue 34% inferior luego de D_{HT} que luego de D. Aparentemente, gran parte del OX de la pulpa generado en la etapa de dióxido de cloro se destruye durante la etapa de extracción alcalina. Se ha comprobado que el contenido de OX de la pulpa está directamente relacionado con el contenido de lignina residual.

Por lo tanto, es razonable asumir que el contenido de lignina en las pulpas luego de DE y $D_{HT}E$ no registraron mayor diferencia. Es probable que la diferencia entre los valores kappa de la pulpa en los dos casos se haya debido a las diferencias en sus contenidos de Ac.Hex. En un trabajo reciente, se ha establecido un posible vínculo entre el cloro fijado orgánicamente y la estabilidad de la blancura de la pulpa, tema que se sigue investigando.

Carga y Tratabilidad del Efluente

En la Tabla 1 se indica la típica carga y tratabilidad del efluente de las plantas modernas de blanqueo ECF de eucaliptus para las secuencias D(EP)DD, $D_{HT}(EP)DD$, $A_{HT}/D(EP)DD$ y $A_{HT}D(EP)DD$. La pulpa utilizada en este estudio era de una blanqueabilidad muy baja, en parte debido a su inusualmente alto valor de arrastre de COD (25.5 kg O₂/odt pulpa) que se ingresó a la planta de blanqueo. Esta dificultad del blanqueo también se ha detectado en la fábrica de celulosa de donde se tomó la muestra. Para las secuencias antes mencionadas, los consumos de cloro activo total fueron de 7.1, 8.4, 8.4 y 7.1 %, respectivamente. Estos resultados ejemplifican un caso donde las etapas de dióxido con ácido caliente/ cloro caliente son nocivas para la eficiencia del blanqueo en general.

Una evaluación de la carga orgánica del efluente (BOD, TOC, COD y color) hasta la segunda etapa - D(EP) vs $D_{HT}(EP)$ – indicó que el tratamiento $D_{HT}(EP)$ produce valores levemente mayores en relación con el D(EP), lo cual es normal, puesto que disminuye en mayor medida el valor kappa de la pulpa. Luego de un tratamiento biológico, a excepción del COD, las diferencias en la carga orgánica no registraron mayores alteraciones, lo que sugiere que no existe diferencia en la biodegradabilidad de la carga orgánica entre los efluentes D(EP) y $D_{HT}(EP)$ (Tabla 1). Sin embargo,

la generación de AOX mediante el tratamiento D_{HT}(EP) fue aproximadamente 36% inferior que en el tratamiento D(EP) (Tabla 1).

La destrucción del AOX en la etapa D_{HT} ha sido demostrada por otros operadores y se ha atribuido a la transformación del cloro fijado orgánicamente en cloruro inorgánico, debido a las duras condiciones de esta etapa (alta temperatura, largo tiempo de retención). Cabe destacar que luego del tratamiento biológico, los efluentes provenientes de D(EP) y D_{HT}(EP) virtualmente contenían la misma cantidad de AOX (Tabla 1). En otras palabras, la eficiencia de la eliminación del AOX del efluente D(EP) fue mucho mayor que aquélla del efluente D_{HT}(EP). Aparentemente, la cantidad de AOX destruido durante la etapa de cloro caliente, igualmente se habría destruido durante el tratamiento de lodo activado. Esto nos lleva a concluir que el blanqueo de pulpas de eucaliptus con dióxido de cloro genera una gran cantidad de compuestos de cloro fijados falsamente, que son bastante fáciles de eliminar mediante un tratamiento caliente o bien biodegradados en la planta de tratamiento de efluentes. Es probable que este AOX falso provenga de reacciones del dióxido de cloro y sus derivados con los ácidos hexenurónicos de la pulpa.

Tras una evaluación de todos los efluentes de la secuencia de blanqueo completa para las tecnologías de blanqueo D(EP)DD, D_{HT}(EP)DD, A_{HT}/D(EP)DD y A_{HT}D(EP)DD, se demostró que, a excepción del parámetro de color, se producen cargas orgánicas levemente superiores mediante las secuencias con etapas de dióxido de cloro caliente o ácido caliente, sin embargo, estas diferencias tienden a perder importancia luego del tratamiento biológico. Por otra parte, las secuencias con etapas de dióxido de cloro caliente o ácido caliente producen menos cloro fijado orgánicamente, pero luego del tratamiento biológico, esta ventaja tiende a desaparecer. Los datos indicados en la Tabla 1 sugieren que el blanqueo con dióxido de cloro caliente o ácido caliente no tienen un efecto importante en la planta de tratamiento biológico de efluentes.

Tabla 1. Carga y tratabilidad * con lodo activado de los efluentes de las secuencias D(EP)DD y D_{HT}(EP)DD producidos durante el blanqueo de una pulpa kraft de eucaliptus ** a un blancura de 90.00% ISO.

Resultados	COD		BOD ₅		AOX		TOC		COLOR	
	kg O ₂ /odt		kg O ₂ /odt		kg Cl-/odt		kg C/odt		kg Pt/odt	
Lodo activado*	antes desp		antes desp		antes desp		antes despu		antes despu	
D(EP)	32.5	9.9	15.4	0.78	0.475	0.170	12.6	5.55	37.8	34.7
D _{HT} (EP)	34.8	11.1	18.2	0.93	0.304	0.179	14.6	4.92	40.6	38.2
D(EP)DD ₁	41.1	14.3	17.7	1.19	0.566	0.203	15.8	5.46	39.6	44.6
D _{HT} (EP)DD ₂	44.0	13.8	18.5	1.44	0.510	0.204	17.2	6.09	42.1	39.5
A _{HT} /D(EP)DD ₃	43.7	14.3	16.9	2.25	0.530	0.200	13.8	3.8	30.4	39.7
A _{HT} D(EP)DD ₄	50.9	17.9	18.1	1.13	0.410	0.160	17.6	5.8	46.2	52.2

*Tratamiento biológico batch de lodo activado (10 ciclos de 24 h - 2 hs sedimentación, DBO:N:P = 100:5:1, 28 °C, pH 6.8-7.2, O₂ 2-5 mg/l disuelto.

**Kappa 11.9, Ac.Hex 45 mmol/kg, viscos. 33.3 mPa.s, blancura 36.7 %ISO, COD 25.5 kg O₂/odt pulpa.

CONCLUSIONES

- La decisión entre deslignificación con oxígeno de etapa simple o doble dependerá del contenido real de lignina en la pulpa (descontando el Ac.Hex).
- La aplicación de deslignificación con peróxido ácido Mo-catalizado luego de la etapa-O permite una mayor reducción del valor kappa hasta 3-4.
- Un lavado eficiente post-oxígeno es la clave para un blanqueo de bajo costo, con un kg de pulpa COD/odt , cuyo consumo es equivalente a un 0.085% de cloro activo.
- Un blanqueo de tres etapas de los tipos D-(EP) D es suficiente para las pulpas kraft de eucaliptus. La incorporación de una cuarta etapa es conveniente para la producción de pulpas de muy alto blancura/baja reversión.
- El consumo de químicos en el blanqueo está muy influenciado por el origen de la pulpa café, con variaciones entre 3.2 y 7.7% de Cl₂ activo, dependiendo del tipo de pulpa.
- El tipo de tecnología de blanqueo ECF, basado en el dióxido de cloro, afecta sólo en forma leve el consumo de químicos. La tecnología de blanqueo con dióxido de cloro caliente/ácido caliente sólo permite ahorrar pequeñas cantidades de cloro activo para las pulpas de alta blanqueabilidad, pero no permite ningún ahorro para aquéllas de baja blanqueabilidad.
- La extracción atmosférica (EP) es suficiente para el blanqueo de pulpa kraft de eucaliptus.
- El formaldehído permite un mayor ahorro de dióxido de cloro cuando se utiliza en la etapa D₁ en lugar de la etapa D₀/D_{HT}.
- Una etapa final de peróxido mejora sustancialmente la estabilidad de blancura de la pulpa.
- La producción de cloro orgánicamente fijado disminuye en un 30% con el blanqueo con dióxido de cloro caliente, pero esta ventaja desaparece luego del tratamiento biológico del efluente.