

USO DEL OZONO EN SECUENCIAS ECF-LIGHT PARA EL BLANQUEO DE PULPAS KRAFT DE EUCALIPTO

García, Juan Carlos¹, Mutjé, Pere.¹, Pèlach, M^a Angels¹, Barberà, Laura¹, Colodette, Jorge Luiz.²

¹. Grupo LEPAMAP. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Girona. Avda. Lluís Santaló s/n.17071 Girona. España. E-mail: jcarlos.garcia@udg.es. Fax: (+34) 972 418 399. Tlfo: (+34) 972 418 455.

². Laboratório de Celulose e Papel (LCP). Departamento da Engenharia Florestar. Universidade Federal de Viçosa. Campus da UFV – 36570-000. Viçosa. MG. Brasil.

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio de aplicación del ozono en secuencias ECF light para el blanqueo de pulpa kraft de eucalipto. Se ha realizado una primera secuencia (O-D_{HT}–(EP)–D), para poderla utilizar como referencia. Esta secuencia de referencia se compara con tres similares pero con menor impacto ambiental, utilizando una etapa de tratamiento con ozono. Dos de las secuencias contienen una etapa de ozono seguida de tratamiento con dióxido de cloro (Z/D) y una tercera secuencia contiene una etapa de ozono seguida de una extracción alcalina (Z/E) además de contener una etapa de hidrólisis ácida en caliente (A_{HT}). Los resultados muestran que presentan las pulpas blanqueadas unos valores de número kappa, viscosidad, rendimiento y relación de carbohidratos similares para las tres secuencias frente a la de referencia, cuando se alcanza un valor de blancura ISO del 90 %. El valor de reversión de blancura es menor para las pastas tratadas con las secuencias con etapa Z, además de presentar un bajo contenido en compuestos organoclorados (OX).

El blanqueo de pulpas de kraft de eucalipto con secuencias con una etapa Z hace que se consiga resultados similares a las secuencia de referencia con etapa D_{HT}, pero con un menor impacto ambiental.

Palabras Clave: blanqueo, ECF-light, kraft, ozono, eucalipto.

INTRODUCCIÓN

En estos últimos años, el aumento de la preocupación medioambiental, apoyada por nuevas leyes, está presionando a la industria papelera a realizar cambios de sus procesos, con

el fin de lograr métodos con un menor impacto. Las plantas de blanqueo de pasta ha sido las que más modificaciones ha llevado a cabo, ya que es la sección del proceso de obtención de pasta que mayor contaminación produce, debido al uso de cloro como agente blanqueante (1).

Esa presión ambiental ejercida para disminuir o eliminar la formación de compuestos organoclorados durante los procesos de blanqueo (2), ha dado lugar a que las plantas de celulosa blanqueada hallan realizado esfuerzos, en estas últimas décadas, para convertir sus plantas del blanqueamiento de convencional, en plantas con métodos de blanqueo libre de cloro elemental (ECF - Elemental Chlorine Free), o totalmente libres de compuestos clorados (TCF - Totally Chlorine Free). En este tipo de métodos de blanqueo de pastas se sustituye el uso de cloro, por dióxido de cloro, deslignificación con oxígeno, blanqueo con peróxido de hidrógeno, ozono...etc.

Dentro de los métodos de blanqueo ECF utilizados hoy en día industrialmente esta el empleo de una etapa de dióxido de cloro en caliente (D_{HT}) al inicio de la secuencia. La utilización de una etapa D_{HT} esta basado en la reacción del dióxido de cloro con la lignina y después con los ácidos hexenurónicos (HexAs) de la pulpa, reduciendo o eliminando estos de la misma (3) (4). Un inconveniente de esta secuencia es el alto contenido de compuestos organoclorados (OX), de alto poder contaminante en las pulpas.

Otra especie utilizada como reactivo de blanqueo en las secuencias ECF es el ozono. El ozono es un gas con un elevado poder oxidante. El ozono es más soluble en agua que el oxígeno, principalmente a bajas temperaturas, pero es un gas inestable que en medio acuoso se descompone más o menos dependiendo de las condiciones ambientales. Así que, el exceso de ozono siempre se descompone a oxígeno en poco tiempo debido a su corto tiempo de vida (5) (6).

Las propiedades con las que cuenta el ozono, lo hacen ser una buena alternativa para el blanqueo con procesos ECF. El uso del ozono como agente de blanqueo no es nuevo, ya que es utilizado en diversas fábricas. En el blanqueo de madera de eucalipto con ozono se ha utilizado variadas secuencias como, combinado con etapa enzimática (7), con etapa enzimáticas y protegiendo la cadena hidrocarbonada (8), utilizando reacciones fotoquímicas (9)..etc. y todos ellos con el fin de obtener un alto grado de blancura y alta viscosidad.

El ozono es capaz de oxidar la mayoría de los grupos presentes en la lignina. Pero también tiene tendencia a reaccionar con los hidratos de carbono, dando una reducción de la viscosidad de la pasta y, por tanto en la selectividad del blanqueo (10) (11) (12). También es sabido por la bibliografía la reacción del ozono con los HexAs, minimizando su contenido en las pulpas (1) (13).

La mejora de la eficiencia y selectividad de la etapa de blanqueo con ozono (Z), según Colodette et col. (4), puede ser conseguida mediante la aplicación de una etapa E (extracción alcalina) sin lavar la pulpa después de la etapa Z siempre que se aplique la carga alcalina suficiente.

Una alternativa al uso de la etapa D_{HT} , pero con menos impacto ambiental, sería el tratamiento de la pulpa con una etapa de ozono – extracción alcalina (Z/E).

En el presente trabajo se realiza el estudio comparativo del blanqueo de pulpas de celulosa procedentes de eucalipto mediante secuencias ECF, con dióxido de cloro en caliente (D_{HT}) y con ozono con extracción alcalina (Z/E), con el fin de conseguir los objetivos siguientes:

- Preservar Rendimiento. Obtener los mismos o mejores rendimientos que un proceso de blanqueo sin etapa de ozono.
- Reducir la reversión de blancura.
- Preservar los carbohidratos.
- Reducir el contenido de compuestos organoclorados en las pulpas y efluentes de blanqueo.

EXPERIMENTAL

El trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Celulosa y Papel del Departamento de Ingeniería Forestal de la Universidad Federal de Viçosa. Estado de Minas Gerais, Brasil. Para ello se utilizó pulpa Kraft industrial de eucalipto, previamente deslignificada con oxígeno (Etapa O), cuyas características iniciales eran: número kappa 11,6; viscosidad 23,7 cP, blancura 55,5 % ISO.

A la pulpa se le aplicó 4 secuencias diferentes de blanqueo, una primera secuencia con un estadio de dióxido de cloro en caliente (D_{HT}). Esta secuencia se utilizó como referencia. A continuación se realizaron dos secuencias de blanqueo con ozono seguida de un tratamiento con dióxido de cloro (Z/D), cuya única diferencia entre ellas era la etapa final, una terminada en un tratamiento con peróxido de hidrógeno (P) y otra terminada en un segundo tratamiento con dióxido de cloro (D_2). Finalmente se realizó una

última secuencia con hidrólisis ácida en caliente (A_{HT}) seguida de una etapa de ozono - extracción alcalina (Z/E) y finalizada con un estadio de peróxido de hidrógeno (P) (tabla 1).

Cada secuencia se realizó por duplicado y utilizando 300 gramos de pulpa iniciales. Después de cada etapa de blanqueo, designado con guiones en el tabla 1, se hizo un lavado con el equivalente a 9 m³ de agua/tonelada de pulpa.

Los estadios de de ozono (Z) se realizaron en un reactor/mezclador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc). las etapas de dióxido de cloro (D) y la de extracción alcalina (E), se realizaron en bolsas de polietileno y baño de agua. La barra (/) indica que no hay lavado entre uno y otro tratamiento.

Los estadios de dióxido de cloro en caliente (D_{HT}), dióxido de cloro (D), peróxido hidrógeno convencional (P), extracción alcalina con peróxido hidrógeno (EP) y la hidrólisis ácida en caliente (A_{HT}), se realizaron en bolsas de polietileno y baño de agua.

Tabla 1
Secuencias Estudiadas

Secuencia
O- D_{HT} -(EP)-D
O-Z/D-(EP)- D_1 -P
O-Z/D-(EP)- D_1 - D_2
O- A_{HT} -Z/E- D_1 -P

Las condiciones operacionales para cada uno de estos estados están presentadas en la tabla 2. Dichas condiciones están optimizadas para alcanzar una blancura de 90 ± 0,5 % ISO. Las condiciones que aparecen en la tabla para la etapa D_1 son las mismas que para la etapa D de la secuencia de referencia. El control de pH, se realizó con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio según la necesidad de cada etapa.

A las pulpas blanqueadas con las distintas secuencias planteadas, se les determinó los parámetros siguientes: n^o kappa, grado de blancura, viscosidad, rendimiento, análisis de carbohidratos, reversión de blanco, compuestos organoclorados en las pulpas (OX) y el TOC de los efluentes, según las normas y procedimientos que se indican en la tabla 3.

Tabla 2

Condiciones de operación para las diferentes etapas de blanqueo estudiadas, optimizadas para conseguir un 90 % de blancura ISO

Etapas	D_{HT}	A_{HT}	Z/D	Z/E	(EP)	D₁	D₂	P
Consistencia, %	10	10	10/10	10/10	10	10	10	10
Temperatura, °C	95	95	30/60	30/60	80	70	70	70
Tiempo, Min.	120	120	1/30	1/30	120	120	120	120
pH _{final}	3,0	3,0	2,5/3,0	2,5/9,1	11,0	4,5	4,5	10,0
Factor Kappa	0,26	-	-	-	-	-	-	-
% NaOH	-	-	/1,08	/1,38	1,2	-	-	0,7
% H ₂ SO ₄	-	0,6	0,9/	0,22/	-	0,12 ⁽¹⁾	-	-
% O ₃	-	-	0,4/	0,6/	-	-	-	-
% ClO ₂ (como Cl ₂)	3,02	-	/1,5	-	-	0,5/1,0 ⁽²⁾	0,3	-
% H ₂ O ₂	-	-	-	-	0,3	-	-	0,3

(1) % H₂SO₄ de 0,12 en la etapa D, para las secuencias OZ/D(EP)D₁P, OZ/D(EP)D₁D₂y Z/ED₁P, para la secuencia OD_{HT}(EP)D es 0. (2) % ClO₂ de 0,5 en la etapa D₁ para las secuencias OZ/D(EP)D₁P, OZ/D(EP)D₁D₂y Z/ED₁P, y de 1,0 para la secuencia OD_{HT}(EP)D.

Tabla 3

Normas y procedimientos seguidos en el análisis de pulpas

Ensayo	Normas y Procedimientos
Número Kappa	TAPPI um 236
Viscosidad	TAPPI T230 om 82
Blancura	TAPPI T525 om 86
Reversión de Blancura	TAPPI UM200 4h, 105 °C, 0% UR, después de acondicionamiento de las formetas 4 h en sala.
Análisis de carbohidratos	Kaar, W.E., Cool, L.G., Merriman, M.M., Brink, D.L., Journal of Wood Chem & Technology 11(4):447-463 (1991)
OX de la pulpa	PTS - RH:012/90
AOX del efluente	Scan W9;89
Rendimiento	Calculado a partir del TOC de los efluentes. Método interno del LCP. UFV. Brasil
TOC del efluente	Lectura directa en equipamiento, detección por infrarrojo - Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 2000.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 4 muestra los valores finales del número Kappa, la viscosidad, la Blancura ISO, la reversión, el rendimiento, la relación de carbohidratos (xilosa y glucosa) y los compuestos organoclorados (OX) de las pulpas blanqueadas así como los AOX (compuestos organoclorados) de los efluentes generados con las diferentes secuencias. En la tabla se observa que, con las condiciones de operación descritas en la anterior tabla 2, se alcanza el 90 ± 5 % ISO de blancura en todas las pastas con las secuencias propuestas.

La viscosidad en las pastas blanqueadas es aproximado tanto para la secuencia de referencia O - D_{HT} - (EP) - D como para las demás secuencias de blanqueo propuestas en el trabajo.

La relación de % de los carbohidratos xilosa (Xi) y glucosa (Glu) en las pastas es igual para todas las secuencias estudiadas en el presente trabajo.

El número Kappa final es semejante en las cuatro secuencias (tabla 4), siendo igual valor para la secuencia de referencia, O - D_{HT} - (EP) - D y las secuencias, O - Z/D - (EP) - D₁ - P y O - A_{HT} - D₁ - P.

aproximadamente el mismo rendimiento que la secuencia de referencia con etapa D_{HT}.

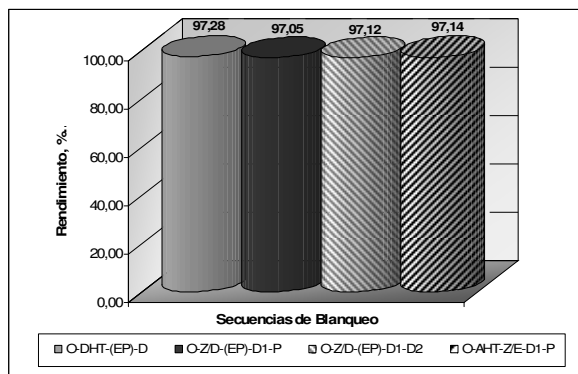


Figura 1: Rendimiento final de las pulpas para las secuencias de blanqueo consideradas.

Al estudiar la reversión en las secuencias propuestas en este trabajo, figura 2, se observa que la reversión en las pastas blanqueadas con las secuencias que utilizan etapa de ozono (Z/D o Z/E) es menor que en la pasta blanqueada con la secuencia de referencia. Parte de la reversión del color en las pastas blanqueadas es debida a la presencia de grupos HexAs (Acido Hexanurónico). La eliminación de dichos grupos aumentara la estabilidad de la blancura en las pastas (14) (15). Es sabido que el tratamiento con ozono eliminan los grupos HexAs, al igual que la etapa D_{HT} (3) (1).

Tabla 4
Valores de los parámetros medidos a las pulpas blanqueadas para las distintas secuencias

Parámetros	O-D _{HT} -(EP)-D	O-Z/D-(EP)-D ₁ -P	O-Z/D-(EP)-D ₁ -D ₂	O-A _{HT} -Z/E-D ₁ -P
Blancura (%ISO)	90,29	90,43	90,00	90,01
Nº Kappa	2,75	2,75	2,69	2,75
Viscosidad (cP)	11,77	10,80	11,16	10,80
Rendimiento Final (%)	97,28	97,05	97,12	97,05
Reversión de Blancura (%)	4,06	3,09	4,19	3,09
OX (g de Cl ⁻ / t pulpa)	218,19	86,07	145,49	86,07
Relación % Xilosa (Xi) / % Glucosa (Glu)	0,186	0,186	0,186	0,186
AOX Efluentes (g de Cl ⁻ / t pulpa)	0,058	0,155	0,187	0,053

En la figura 1 se observa que, el rendimiento final de las pulpas blanqueadas con una etapa de ozono, ya sea ozono - dióxido de cloro (Z/D) u ozono - extracción alcalina (Z/E), es prácticamente similar a la pulpa de la secuencia de referencia. Estos valores son interesantes, debido a que las pulpas que fueron blanqueadas con secuencias con etapas Z/D y Z/E mantienen

Es significativo, también que, el valor de % de reversión de la blancura es mucho menor en las pulpas blanqueada con secuencias que termina con una etapa de peroxido de hidrogeno (O - Z/D - (EP) - D₁ - P y O-A_{HT} - Z/E-D₁-P) (figura 2). Este hecho se puede explicar a que, el pH final de las pulpas blanqueadas con dicha secuencia es más alcalino, quedando el interior de las fibras con ese pH, el cual dificulta la reversión, ya que una

de las reacciones de la misma, es una hidrólisis ácida.

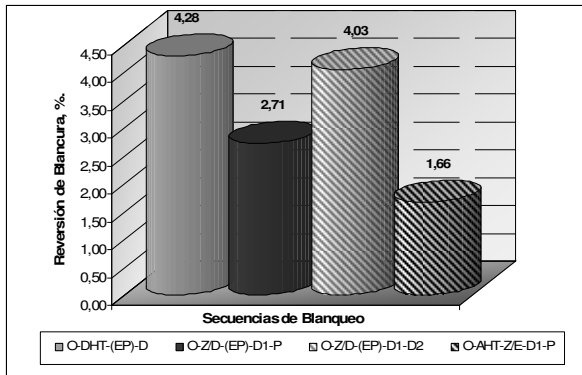


Figura 2: Reversión de la blancura de las pulpas para las secuencias de blanqueo consideradas.

En la figura, se observa también que, los menores valores de reversión lo presentan las pulpas blanqueadas con la secuencia O-A_{HT}-Z/E-D₁-P. Este hecho que podría explicarse en base a que, además de tener un tratamiento de la pasta con ozono (Z/D) y terminar en una etapa de peróxido de hidrógeno (P), tiene un estadio de hidrólisis ácida en caliente (A_{HT}), que también elimina grupos HexAs (16).

La figura 3 muestra que, el contenido de compuestos organoclorados (OX) en las pastas blanqueadas con las secuencias con etapas Z/D y Z/E, es muy inferior a las pastas tratadas con la secuencia de referencia, O-D_{HT}-(EP)-D. En la figura se observa también que, la cantidad de OX (gramos de cloruros por tonelada de pulpa) en la pulpas cuya secuencia termina en una etapa de peróxido es muy inferior a la secuencia terminada en una etapa de dióxido de cloro (O-Z/D-(EP)-D₁-D₂). El menor contenido de OX la presenta las pulpas blanqueadas con la secuencia O-A_{HT}-Z/E-D₁-P, con casi un 78 % menos que la secuencia de referencia y más de un 43 % respecto a la otra secuencia terminada en etapa P (O-Z/D-(EP)-D₁-P).

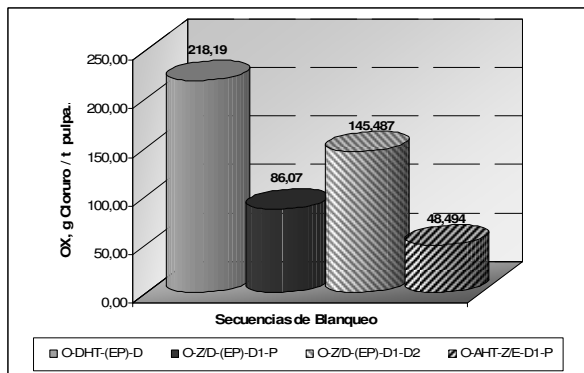


Figura 3: Compuestos organoclorados de las pulpas blanqueadas con las secuencias propuestas.

En la figura 4 se representa el contenido de compuestos organoclorados (AOX) presentes en los efluentes filtrados generados en el blanqueo de las pulpas con las secuencias estudiadas en el presente trabajo.

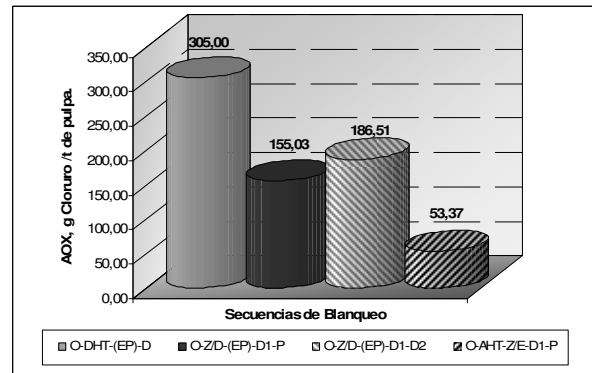


Figura 4: Compuestos organoclorados en los efluentes filtrados generados en el blanqueo de pulpa, mediante las secuencias propuestas.

Como en el caso de las pulpas, los efluentes generados en el blanqueo de pulpa con secuencias con una etapa de ozono presentan un contenido de cloruros por tonelada de pulpa (AOX) muy inferior a la secuencia de referencia, aproximadamente un 57 % menos de media. En la figura se observa que, el menor contenido en AOX lo presentan los efluentes procedentes del blanqueo de la pulpa con la secuencia O-A_{HT}-Z/E-D₁-P.

Por último si se realiza un balance económico del coste de reactivos necesarios para conseguir con secuencia estudiada el 90 % ISO de blancura en las pulpas (tabla 5). Para el cálculo de los costos se ha tomado los precios aproximados en el mercado de los reactivos.

Tabla 5

Costo de Reactivos para un 90 % ISO de Blancura en las pulpas

Secuencia	Costos de Reactivos, US\$/t pulpa
OD _{HT} (EP)D	23,84
OZ/D(EP)D ₁ P	35,62
OZ/D(EP)D ₁ D ₂	32,61
OA _{HT} Z/ED ₁ P	26,83

Como se ve en la tabla las secuencias O-Z/D-(EP)-D₁-P y O-Z/D-(EP)-D₁-D₂ presenta un precio muy superior a la secuencia de referencia O-D_{HT}-(EP)-D. En cambio la secuencia O-A_{HT}-Z/E-D₁-P, tiene un precio ligeramente superior a la de referencia (unos 3 dólares aproximadamente) pero con las ventajas anteriormente vistas a lo

largo de este trabajo y con menor impacto ambiental.

CONCLUSIONES

Las pastas blanqueadas con las secuencias con etapa de ozono, O-Z/D-(EP)-D₁-P, O-Z/D-(EP)-D₁-D₂ y O-A_{HT}-Z/E-D₁-P presentan valores de número kappa, viscosidad y relación de carbohidratos (% Xi/ % Glu), similares a la pasta blanqueadas con la secuencia utilizada de referencia, O – D_{HT} – (EP) – D.

El rendimiento en las pastas blanqueadas con secuencias con etapa de ozono (Z/D y Z/E), son prácticamente igual al alcanzado en la secuencia de referencia.

Se obtiene menor grado de reversión del color en las pastas blanqueadas con las secuencias que usa la etapa ozono, presentando los valores mas bajos la pasta blanqueada con la secuencia terminada en peroxido de hidrogeno (P). Presentado el menor porcentaje de reversión las pulpas blanqueadas con la secuencia O-A_{HT}-Z/E-D₁-P. Además estas pulpas presentan un contenido de compuestos organoclorados (OX) muy inferior a las pulpas blanqueadas con las otras dos secuencias del estudio y la de referencia.

Los efluentes generados por las secuencias con ozono, presentan bajo contenido en AOX. Siendo el contenido de AOX más bajo en los efluentes procedentes de las pastas blanqueadas con la secuencia O-A_{HT}-Z/E-D₁-P.

Las pulpas blanqueadas con tecnología ECF Light con ozono presentan unas propiedades similares y en algunos casos mejores que las blanqueadas con tecnologías D_{HT}, pero con menor impacto ambiental debido a que es inferior la formación de compuestos organoclorados.

Se puede finalizar que la secuencia de blanqueo O-A_{HT}-Z/E-D₁-P destaca sobre las otras estudiadas debido a las buenas propiedades de la pulpa, buenos costes y menor impacto ambiental.

BIBLIOGRAFÍA

(1) RONCERO, B. (2001). Tesis Doctoral. "Obtención de una secuencia "TCF" con la aplicación de ozono y enzimas, para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Optimización de la etapa Z. Análisis de los efectos en la fibra celulósica y sus componentes". Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa. Universidad Politécnica de Cataluña.

(2) PICCIONE, J. (1994). Environmental pressures affect demand and pricing for bleaching chemical. *Pulp & Paper Canada*, 95(1), 9.

(3) EIRAS, K.M.M., COLODETTE, J.L. (2003). Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 29, nº 2.

(4) COLODETTE, J.L.; SINGH, U.P.; GHOSH, A.K.; SINGH, R.L. (1997). Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp & Paper*, 67 (6), 139-147.

(5) GARCÍA, J.A.; VIDAL, T. (1984). Blanqueo de pasta en la industria papelera. COLOM, J.F. Terrassa (España). Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa. Universidad Politécnica de Cataluña.

(6) LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part I. *Tappi Journal*, 75 (1), 145-152.

(7) JAN L. YANG, VERA M. SACON, S. EDWARD LAW, AND KARL-ERIK L. ERKSON. 1993. Bleaching of eucalyptus pulp with the enzyme process. *Tappi Journal* Vol. 76, No. 7, 91-96.

(8) M.B. RONCERO*, J.F. COLOM, T. VIDAL. 2003. Cellulose protection during ozone treatments of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulp. *Carbohydrate Polymers*, 51, 243-254

(9) LEMOS DE MORAIS, S.A., CARRIJO, K.C., CASTRO, A.M.L., FERREIRA, D.A., NASCIMENTO, E.A.. 2001. Oxygen and ozone bleaching of eucalyptus kraft pulp with and without UV radiation. *Ciencia y Engenharia/ Science and Engineering Journal* 10 (2), 141-144

(10) PATT, R.; HAMMANN, M.; KORDSACHIA, O. (1991). The role of ozone in chemical pulp bleaching. *Holzforschung*, 45 (Suppl.), 87-92.

(11) QUESADA, J.; RUBIO, M.; GÓMEZ, D. (1998). Actuación directa del ozono molecular sobre la lignina y sus compuestos modelo. *Afinidad*, LV (413-421).

(12) LACHENAL, D.; CHIRAT, C. (1999). Evaluation de l'efficacité de réactifs de blanchiment nouvelle approche. *Revue A.T.I.P.*, 53(4-5), 125-130.

(13) DA SILVA, M.R., DA SILVA, F.J. 2003. O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação durante o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto. O Papel, Vol. 64, (3), 89-95.

(14) BUCHERT, J., BERGNOR, E., LINDBLAD, G., VIKKARI, L., EK, M. (1997). Significance of xyland and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. Tappi Journal, 80 (6), 165-171.

(15) VUORINEN, A., FAGERSTÖM, P., BUCHERT, J., TENKANEN, A. (1999). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. Journal of Pulp Science, 25 (5), 155-166.

(16) COSTA, M.M., FONSECA, M.J.O., PIMENTA, D.L., COLODETTE, J.L. Processo de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (A_{hot}) para polpa Kraft- O_2 de *Eucalyptus* spp. In: 34^o Congresso Anual de Celulose e Papel, ABTCP. 22 a 25 de outubro. São Paulo, Brasil, 2001.