

# ALTERNATIVAS DE BLANQUEO DE PULPAS KRAFT DE *Eucalyptus spp.* INCORPORANDO QUELANTES FOSFONADOS Y ENZIMAS

Alberto D. Venica\*, María C. Area\*\* y Fernando Felissia\*\*

\*Consultor - General Paz 917 - 1878 Quilmes, Argentina, venica@delta.com.ar

\*\*PROCYP, UNAM - Félix de Azara 1552 (3300) Posadas, Misiones, m\_c\_area@fceqyn.unam.edu.ar

---

*Palabras clave: blanqueo – kraft – Eucalyptus – fosfonatos - enzimas*

En trabajos anteriores se encontró que la adición de quelantes fosfonados en secuencias de blanqueo TCF, no sólo quelaba los iones metálicos, sino que producía otros efectos no previstos, como la mejora de algunas propiedades de la pulpa. El objetivo de este estudio es incorporar variaciones en las etapas, con el fin de verificar si se logran ventajas adicionales, si puede suprimirse o minimizarse un reactivo convencional de blanqueo (hipoclorito) o si es posible eliminar alguna etapa con la consiguiente disminución de costos operativos y de inversión. Se trabajó con pulpas industriales kraft de *Eucalyptus spp.*, recibidas al 10% de consistencia. Se probaron 8 secuencias, 2 TCF y 6 minimizando la carga de hipoclorito de sodio, actual reactivo en uso en la fábrica de referencia. Las secuencias fueron: 1) O - Q<sub>Dequest</sub> - Eop - mini H - PO; 2) O - Q<sub>Dequest</sub> - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>; 3) O - Q<sub>DTPA</sub> - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>; 4) O - Q<sub>Dequest</sub> - Eop - PO<sub>Dequest</sub>; 5) O - X<sub>Dequest</sub> - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>; 6) O - X - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>; 7) O - X - Eop/Q - mini H - PO<sub>Dequest</sub>; 8) O - X - Eop/Q - PO<sub>Dequest</sub>. Se evaluaron las propiedades mecánicas y ópticas de las pulpas. Las secuencias TCF produjeron blancuras 2 puntos inferiores que el resto. La incorporación de enzimas xilanasas contribuyó a la obtención de mejores blancuras. Se estima que optimizando las variables de las secuencias TCF, podría eliminarse totalmente la carga de hipoclorito.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Nuestro laboratorio, PROCYP, ha investigado, desde hace un tiempo, el uso de quelantes fosfonados como aditivos en procesos blanqueos donde se utilizan Oxígeno ó Peróxido de hidrógeno como agentes blanqueantes o delignificantes (1-5). Las investigaciones estuvieron dirigidas fundamentalmente a la aplicación de estos compuestos en blanqueos

TCF. Este tipo de compuestos también fueron propuestos para la misma función por otros autores (6).

Los resultados obtenidos en esas investigaciones demostraron que no solo se podía llevar a cabo ese tipo de blanqueos utilizando este tipo de secuestrantes de cationes en lugar de los utilizados hasta ese momento, EDTA y DTPA, sino que se observaron otros efectos sobre las pulpas blanqueadas. El efecto más interesante desde el punto de vista papelerero fue el incremento de algunas propiedades físicas de las pulpas (2-4).

También se logró demostrar que al utilizar quelantes fosfonados se obtienen buenos resultados en blanqueo sin utilizar una etapa de quelación. Esto es posible porque los compuestos fosfonados mantienen su poder de secuestración en medio alcalino. Al no ser necesario acidificar la pulpa para que puedan actuar los quelantes, como es el caso de utilizar EDTA ó DTPA, la quelación e inhibición de los cationes puede realizarse en el mismo proceso de blanqueo, ya sea en la etapa Extractiva-oxidativa ó en las etapas PO u OP.

Desde que en 1987 investigadores Finlandeses (7-9) propusieron utilizar enzimas xilanasas en el tratamiento de pulpas kraft sin blanquear se han reportado muchos resultados sobre este tema (7). Esos resultados consideraron distintos tipos de xilanasas, mecanismos de acción, condiciones del proceso y ensayos industriales (7). Recientemente (10) se ha informado sobre nuevos tipos de xilanasas y su efecto "potenciador" sobre el proceso de blanqueo. Ese efecto depende del tipo de enzimas utilizadas y es más pronunciado en las pulpas provenientes de las maderas duras (7, 10)

En este trabajo se presentan los resultados de incorporar variaciones en las etapas de blanqueos, con el fin de verificar si se logran ventajas adicionales, si puede suprimirse o minimizarse un reactivo convencional de blanqueo (hipoclorito) o si es posible eliminar alguna etapa con la consiguiente disminución de costos operativos y de inversión. El objetivo final fue comprobar las posibilidades que existen para lograr una transición, sin pérdida de producción, entre un sistema convencional de blanqueo a uno TCF. Las secuencias TCF produjeron blancuras 2 puntos inferiores que el resto. La incorporación de enzimas xilanasas contribuyó a la obtención de mejores blancuras. Se estima que optimizando las variables de las secuencias TCF, se podrá eliminar totalmente la carga de hipoclorito.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La pulpa marrón, al 10% de consistencia, provino de una planta industrial que produce pulpa kraft utilizando como materia prima fibrosa maderas de *Eucalyptus spp.*

El quelante fosfonado utilizado, DEQUEST FS-9510 fue provisto por la firma SOLUTIA Arg. S.R.L. y la enzima, IRGAZYME 7554, fue provista por la firma NALCO Arg. S.R.L.

Los reactivos utilizados fueron de calidad analítica.

Para la realización de las etapas con aplicación de oxígeno (O, Eop y PO) se utilizó un reactor de 4,6 L construido totalmente en acero inoxidable, provisto de sistema de agitación y camisa de calefacción. Se utilizó agua como fluido calefactor, calentada por medio de una resistencia eléctrica de 2000 W, activada mediante un controlador digital de temperatura.

El sistema de agitación (especialmente diseñado para cumplir con los requisitos de mezclado de la etapa O) es de paletas múltiples, y gira a una velocidad constante de 500 rpm. El O<sub>2</sub> se inyecta por la parte inferior del recipiente.

La etapa de aplicación de enzimas (X) se realizó en bolsas de polietileno. Para la homogenización y ajuste del pH de la pulpa a 7,5 se utilizó una batidora-homogeneizadora de laboratorio con recipiente de acero inoxidable. Las bolsas de polietileno fueron termostalizadas en un baño a la temperatura de la etapa.

La etapa de hipoclorito (mini H) se realizó en bolsas de polietileno. La pulpa fue llevada a la temperatura de la etapa mediante un horno microondas, luego se incorporaron los reactivos, se homogeneizó con batidora de mano, se selló la bolsa y se introdujo en un baño con agua a la temperatura del ensayo. Finalizada esta etapa se descargó la pulpa en el reactor para la aplicación de la etapa PO sin lavado entre etapas.

Las etapas de lavado (a la salida de cada etapa), consistieron en la centrifugación de la pulpa hasta una consistencia del 30 %, dilución a consistencia del 3% con 10 minutos de retención y espesado de la pulpa, por centrifugación, hasta una consistencia del 30%.

La pulpa a la salida de la etapa PO tuvo 2 etapas de lavado.

Las condiciones de las etapas de delignificación y blanqueo se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1: Condiciones de las etapas de delignificación y blanqueo**

Etapa	O	Q	X	Eop	Mini H	PO
Temperatura [°C]	105	45	50	85 / 65	65	105
Tiempo retención [min]	70	16	90	20 / 20	20	125
Consistencia [%]	10	5	5	10	10	10
Presión de O [kg/cm <sup>2</sup> ]	6	--	--	2 / atm.	--	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [kg/ADT]	--	--	--	10	--	20 (a)
NaOH [kg/ADT]	18	--	--	10	1	10
Hipoclorito de sodio [kg/ADT]	--	--	--	--	5	--
Sulfato de Magnesio [kg/ADT]	2	--	--	2	--	2
Enzimas [kg/ADT]	--	--	0,2			
Quelante [kg/ADT]	--	2	2 Secuencia 5	2 Secuencia 7 y 8	--	1
pH	--	4,7/9,7 (b)	7,5	--	--	--

Notas: (a) En la obtención de las pulpas 4 y 8 (secuencias sin etapa mini H) se aplicó, en la etapa PO, una carga de peróxido de hidrógeno de 23 kg/ADT.

(b) los pH son para DTPA/Dequest

### 2.1. Refinación

Se evaluó la potencialidad papelera de las pulpas finales midiendo la respuesta a la refinación en molino PFI. Se midieron las propiedades fisico-mecánicas de la pulpa sin refinar y refinadas a 1000 y 1500 revoluciones. La refinación se realizó según la norma Tappi T248 cm-85.

### 2.2. Ensayos

Las hojas para la medición de blancura se confeccionaron según norma TAPPI T272 sp97. Las propiedades ópticas se midieron en un equipo Technydine Color Touch modelo ISO (fuente: QTH; iluminante: D65; observador: 10°).

La reversión se midió como pérdida de blancura al exponer la muestra a estufa durante 2 horas a 105°C.

Se confeccionaron hojitas para ensayos físicos de acuerdo con la norma TAPPI T205 sp95. Las muestras fueron acondicionadas en atmósfera estándar (23 °C y 50% de humedad relativa, TAPPI T402 sp98). Los ensayos físicos se realizaron según la norma TAPPI T220 sp-96.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera parte del trabajo consistió en verificar lo observado en los trabajos anteriores (1–4) sobre el efecto de adicionar un quelante fosfonado en diferentes etapas de blanqueos. Se comparó con un quelante tradicional, DTPA, en la etapa de quelación. La denominación etapa mini H se debe a que la carga de hipoclorito fue mucho menor que en la actual etapa H de una secuencia C-E-H.

Se programaron las siguientes secuencias de blanqueo:

**Pulpa 1= O-Q<sub>Dequest</sub>-Eop-miniH-PO**

**Pulpa 2= O-Q<sub>Dequest</sub>-Eop-miniH-PO<sub>Dequest</sub>**

**Pulpa 3= O-Q<sub>DTPA</sub>-Eop-miniH-PO<sub>Dequest</sub>**

**Pulpa 4= O-Q<sub>Dequest</sub>-Eop-PO<sub>Dequest</sub>**

La tabla 2 muestra los resultados de la caracterización de las pulpas y licores residuales de las diferentes etapas. En la tabla 3 se muestran las propiedades ópticas de las pulpas luego de cada etapa.

**Tabla 2: Caracterización de la pulpa inicial y de los licores residuales de las etapas O, Eop, mini H y PO de las pulpas 1 a 4**

Pulpa	Nº Kappa	Viscosidad	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Residual	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Consumido	pH final
		[cp]	[kg/ADT]	[%]	
Pulpa Inicial	17,8	38,5			
O	11,9	29,5			8,9
Eop (DTPA)	9,5	25,0	5,85	41,5	11,2
Eop (Dequest)	9,5	25,9	5,93	40,7	11,1
Mini H 1					9,0
Mini H 2					9,2
mini H 3					9,5
PO 1	5,0	14,5	3,51	82,4	9,9
PO 2	4,9	16,0	5,85	70,8	10,0
PO 3	5,0	16,8	6,93	65,3	9,9
PO 4	5,5	16,0	5,04	78,1	10,0

La disminución del Nº kappa en la etapa de oxígeno fue de 33,1%.

La pulpa 1 sin quelante en la etapa PO muestra el mayor consumo de peróxido en esta etapa. Además la incorporación de quelante a esa etapa preserva la viscosidad de la pulpa final.

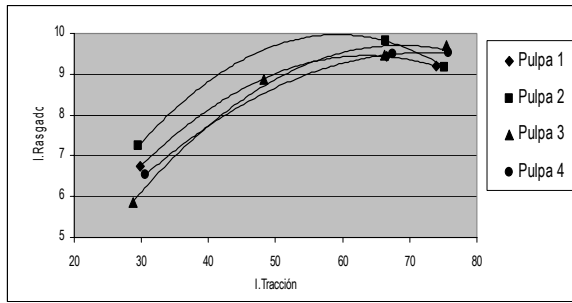
La pulpa 2 es la que presenta la mayor blancura, medida tanto en Blancura como en Whiteness mientras que la secuencia que simula al proceso TCF muestra los menores valores, con una tonalidad mas amarillenta (mayor b\*). Sin embargo, esta secuencia produjo la pulpa con la menor reversión. En las pulpas blanqueadas con secuencias que incluyen la etapa miniH los blancos revenidos plafonan en 85 % ISO.

**Tabla 3: Propiedades ópticas de las pulpas iniciales y de las etapas O, Eop, y PO de las pulpas 1 a 4**

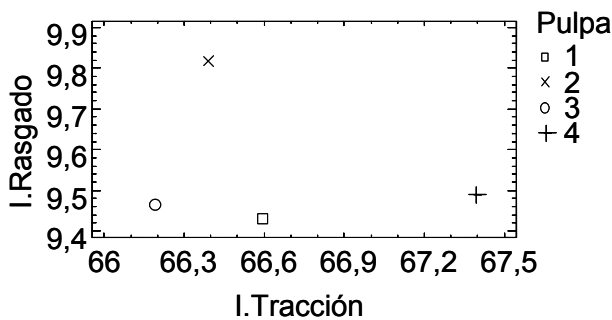
Pulpa	Blanco Promedio	L*	a*	b*	WI	Tono	Blanco Revenido
	[%ISO]						[%ISO]
Pulpa inicial	34,3	73,2	4,59	15,0			
O	45,1	81,3	3,50	15,2			
Eop (DTPA)	63,1	90,3	1,61	12,6			
Eop (Dequest)	62,5	90,1	1,64	12,8			
PO 1	86,4	97,3	-0,42	5,25	69,6	-1,25	84,7
PO 2	87,0	97,4	-0,46	5,07	70,8	-1,12	85,1
PO 3	86,7	97,4	-0,51	5,30	69,9	-1,11	84,9
PO 4	84,8	96,9	-0,21	5,85	66,0	-1,82	83,4

Las pulpas 2 y 3 presentan propiedades ópticas similares con lo cual se comprueba que es posible reemplazar en la etapa de quelación al quelante tradicionalmente utilizado, DTPA, por un quelante fosfonado. Esta propiedad ofrece la posibilidad de realizar la quelación en medio alcalino, con la consiguiente disminución de costo que significa evitar la acidificación con ácido sulfúrico necesaria para lograr una efectiva eliminación de cationes.

Se evaluaron las propiedades físicas de las pulpas a dos diferentes grados de refinación. La resistencia a la tracción fue la única propiedad que mostró diferencias significativas en el análisis estadístico. Las curvas características de índice de tracción vs. índice de rasgado de las cuatro pulpas se muestran en la figura 1 mientras la figura 2 muestra los valores de ambas propiedades a 29 °SR (1000 rev. PFI).



**Figura 1: Curvas características I. de tracción vs. I. de rasgado de las pulpas 1 a 4**



**Figura 2: I. de tracción vs. I. de rasgado de las pulpas 1 a 4 a 29°SR**

En la segunda parte del trabajo se incorporo una etapa enzimática con el objetivo de obtener una pulpa TCF con similar grado de blanco que la pulpa 2 de la primera parte. También se quiso verificar lo observado anteriormente (2, 3) en cuanto a que es posible eliminar la etapa Q utilizando el secuestrante fosfonado en la etapa Eop.

Las secuencias en este caso fueron:

**Pulpa 5=** O-X<sub>Dequest</sub>-Eop-miniH-PO<sub>Dequest</sub>

**Pulpa 6=** O-X-Eop-miniH-PO<sub>Dequest</sub>

**Pulpa 7=** O-X-Eop<sub>Dequest</sub>-miniH-PO<sub>Dequest</sub>

**Pulpa 8=** O-X-Eop<sub>Dequest</sub>-PO<sub>Dequest</sub>

La tabla 4 muestra los resultados de la caracterización de las pulpas y licores residuales de las diferentes etapas.

La pulpa 6 (O - X - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>), sin incorporación de quelante en etapas previas a la etapa PO, muestra los mayores consumos de peróxido en Eop y PO. Esto es a consecuencia de la permanencia de cationes en la pulpa.

La etapa de enzimas produjo, en promedio, una reducción del número de kappa de una unidad

en las pulpas entrantes a la etapa Eop sin modificación de la viscosidad.

Las pulpas a la salida de la etapa PO de las secuencias 5 y 7 presentaron valores de kappa y viscosidad levemente inferiores que las secuencias 6 y 8.

**Tabla 4: Caracterización de la pulpa inicial y de los licores residuales de las etapas O, X, Eop, mini H y PO de las pulpas 5 a 8**

Pulpa	Nº Kappa	Viscosidad [cp]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Residual [kg/ADT]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Consumido [%]	PH final
Pulpa Inicial	17,9	38,5			
O	11,9	30,3			8,4
X 5	11,1	31,0			6,9
X 6	10,9	31,4			6,3
X 7	10,7	31,3			6,6
X 8	11,0	30,7			7,4
Eop 5	8,9	24,0	3,86	61,4	11,4
Eop 6	9,0	23,2	0	100	11,7
Eop 7	8,9	22,8	1,27	87,3	11,6
Eop 8	8,9	23,7	1,16	88,4	11,4
mini H 5					9,0
mini H 6					8,8
mini H 7					8,8
PO 5	5,1	13,0	4,24	78,8	9,8
PO 6	5,3	13,5	0,11	99,4	9,6
PO 7	5,2	13,0	4,57	77,2	9,9
PO 8	5,4	13,7	4,52	80,3	9,9

En la tabla 5 se muestran las propiedades ópticas de las pulpas luego de cada etapa.

Se observa que las pulpas 5 y 7 presentan valores promedios de Blancura y Whiteness superiores en 2,4% ISO y 5,2 unidades de Whiteness que las pulpas 6 y 8.

La secuencia TCF (pulpa 8) alcanzó una blancura final de 85,6% ISO con propiedades ópticas similares a la pulpa 6 (con etapa mini H), pero mayor en 0,8 puntos a cuando no se utilizaron enzimas (pulpa 4).

**Tabla 5: Propiedades ópticas de las pulpas iniciales y de las etapas O, Eop, y PO de las pulpas 5 a 8**

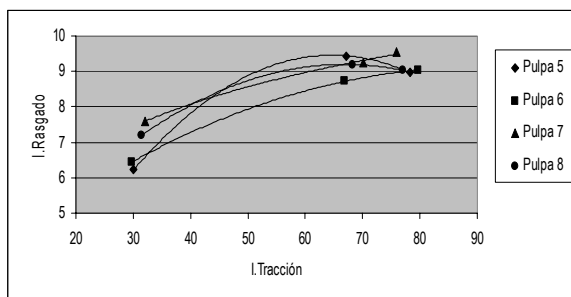
Pulpa	Blanco Promedio	L*	a*	b*	WI	Tono	Blanco Revenido
	[%ISO]						[%ISO]
Pulpa inicial	34,5	74	4,77	15,2			
O	47,9	83	3,21	15,3			
Eop 5	65,4	91	1,33	12,05			
Eop 6	61,6	90	1,72	12,8			
Eop 7	65,2	91	1,38	12,3			
Eop 8	64,8	91	1,35	12,3			
PO 5	87,8	97	-0,58	4,72	72,8	-0,79	85,1
PO 6	85,6	97	-0,37	5,64	67,6	-1,46	83,4
PO 7	88,1	98	-0,68	4,72	73,1	-0,63	85,2
PO 8	85,6	97	-0,32	5,52	68,0	-1,50	83,4

Al comparar secuencias similares de la primera y segunda parte del trabajo (pulpas 2 y 5) observamos que al utilizar enzimas hubo una ganancia en blancura de 0,8 puntos ISO.

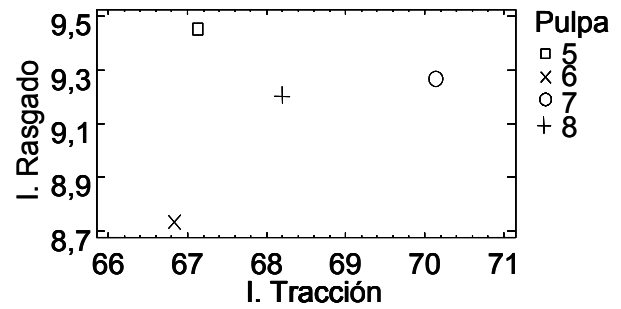
También se comprobó que es posible eliminar la etapa Q incorporando el quelante a la etapa de extracción oxidativa (pulpa 7). De esta manera se logro el mayor nivel de blancura y se comprobó la necesidad de utilizar quelantes antes o durante la etapa PO.

La reversión es casi 1 punto mayor en las pulpas blanqueadas utilizando enzimas.

Las curvas características de índice de tracción vs. índice de rasgado de las cuatro pulpas se muestran en la figura 3 mientras la figura 4 muestra los valores de ambas propiedades a 32°SR (1000 rev. del molino PFI).



**Figura 3: Curvas características I. de tracción vs. I. de rasgado de las pulpas 5 a 8**



**Figura 4: I. de tracción vs. Ind. de rasgado de las pulpas 5 a 8 a 32°SR**

Las pulpas de esta parte del trabajo, al igual que las de la primera parte, no mostraron diferencias estadísticas significativas en sus propiedades físicas. Tampoco mostraron diferencias significativas con las pulpas obtenidas en la primera parte del trabajo.

#### 4. CONCLUSIONES

- La pulpa 1 (O - Q<sub>Dequest</sub> - Eop - mini H - PO), sin quelante en la etapa PO, muestra los mayores consumos de peróxido en esta etapa.
- La incorporación de Dequest FS 9510 en la etapa PO preserva la viscosidad de la pulpa final y reduce el consumo de peróxido.
- Las pulpas 2, 5 y 7 presentan Blancuras y Whiteness levemente superiores, mientras que las secuencias TCF (O - (X) - Q<sub>Dequest</sub> - Eop - PO<sub>Dequest</sub>) muestran los menores valores, con una tonalidad más amarillenta (mayor b\*).
- La pulpa 2 (O - Q<sub>Dequest</sub> - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>) presenta una resistencia al rasgado levemente superior al resto a 29°SR, mientras que la mayor resistencia a la tracción corresponde a la secuencia 7 (O - X - Eop<sub>Dequest</sub> - PO<sub>Dequest</sub>).
- La pulpa 6 (O - X - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>), sin incorporación de quelante en etapas previas a la etapa PO, muestra los mayores consumos de peróxido en Eop y PO.
- Se observa que las pulpas 5 (O - X<sub>Dequest</sub> - Eop - mini H - PO<sub>Dequest</sub>) y 7 (O-X-Eop<sub>Dequest</sub>-miniH-PO<sub>Dequest</sub>) presentan propiedades ópticas superiores y una reversión mayor.
- La pulpa 7 presenta las mejores resistencias mecánicas. La pulpa 6, que proviene de una secuencia con etapas en donde se consumió todo el peróxido de hidrógeno, presenta la menor resistencia al rasgado.

- Es posible eliminar la etapa Q si se incorpora algún quelante que trabaje a pH alcalinos en la etapa extractiva.
- Al incorporar una etapa enzimática se observó un incremento en la blancura final y una disminución de la viscosidad final; sin que esto último se refleje en menores propiedades físicas.
- Estimamos, sobre la base de experiencias industriales anteriores, que optimizando las variables de las secuencias TCF, podría eliminarse totalmente la carga de hipoclorito.

## 5. AGRADECIMIENTOS

A Solutia Inc. y NALCO Arg. S.R.L. por permitir la publicación de los resultados de este trabajo. Equipo técnico: Hugo Ferreira, Sebastián González, María Antonieta Klein, Julieta Benítez, Laura Villalba.

## 4. REFERENCIAS

1. Felissia, F.E., Area, M.C., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I. "Fosfonatos en cocción kraft, lavado de pulpa marrón y etapas oxigenadas de *Pinus taeda*" Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, CIADICYP 2006, Santiago de Chile, Chile, Octubre 2006.
2. Area, M.C., Felissia, F.E., "Bleaching *Eucalyptus grandis* kraft pulps using a short TCF sequence" Enviado para publicar a TAPPSA Journal (official journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry of Southern Africa). Septiembre 2006.
3. Area, M.C., Felissia, F.E. "Chelating agents management to obtain TCF bleached *Eucalyptus grandis* kraft pulps" Appita Journal, ISSN: 1038-6807, vol.58, n°2, 143-148, Carlton, 2005.
4. Felissia, F.E., Area, M.C., "Phosphonates in kraft pulping and brown stock washing of *Eucalyptus* pulps" Appita Journal, ISSN: 1038-6807, vol.57, n°1, 30-34, Carlton, 2004.
5. Venica, A.D., Area, M.C., Felissia, F.E. "Blanqueo de Papeles Reciclados. Adición de Quelantes: Ventajas y Resultados Prácticos" VIII Congreso Técnico de Celulosa y Papel y IV Seminario de la Conversión del Papel y el Cartón. Maracay – Venezuela. Del 30/11 al 03 de Diciembre 2005.
6. de Almeida, J.M.; Silva, D.de J.; Azevedo Marques, A.; Nariyoshi, A.H.; "Simplificação de Sequencias de Branqueamento pelo Uso de Quelantes Polifuncionais", 33º Congresso ABTCP, (2000).
7. Farrell, R.L.; Viikari, L.; Senior, D.; "Pulp Bleaching – Principles and Practice" Ed. Dence, C.W. y Reeve, D.W., TAPPI Press, Cap. IV 7, p. 363 (1996)
8. Viikari, L.; Ranua, M.; Kantelinen, A.; Linko, M.; Sundquist, J.; "Third International Symposium on Wood and Pulping Chemistry" Notes ATIP, Paris, p. 151 (1987)
9. Kantelinen, A.; Ranua, M.; Ratto, M.; Viikari, L.; Sundquist, J.; Linko, M.; "TAPPI International Pulp Bleaching Conference" Conference Proceedings (1987)
10. Vais C.; Gallardo O.; Pastor F.I. J.; Torres A.; Díaz P.; Roncero M.B.; "Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel", Valdivia, Chile (2006).