

# "BLANQUEO DE CELULOSA KRAFT DE PINUS RADIATA D. DON MEDIANTE ADICION SECUENCIAL Y MEZCLA CLORO-DIOXIDO DE CLORO EN LA ETAPA DE CLORACION

José A. Navarrete Araya  
Roberto Melo Sanhueza ★

Ingeniero Civil Químico

— Departamento de In-  
dustrias Forestales, Uni-  
versidad del Biobío, Chile.

★ Ingeniero Civil Químico

— Facultad de Ingeniería,  
Laboratorio Productos Fo-  
restales, Universidad de  
Concepción, Chile.

## RESUMEN

El presente estudio tiene a comprobar experiencias e información dada en Bibliografía, relacionada con nuevos métodos de blanqueo que poseen mejores características que el tradicional.

Con este propósito se estudiaron dos secuencias "cortas", incluyendo carga de cloro y dióxido de cloro en mezcla y dióxido de cloro en adición secuencial. El estudio se efectuó en una fábrica de celulosa, recogiendo muestra de la línea de proceso durante tres días para cada uno de los experimentos.

Los resultados indicaron que las secuencias con mezcla y adición secuencial, dan mejores respuestas en blancura, reversión y viscosidad que las del blanqueo tradicional.

También se concluyó que la adición secuencial es mejor que el blanqueo tradicional o el de mezcla, y que las propiedades fisicomecánicas obtenidas de las dos secuencias investigadas son mejores que las estándares.

## INTRODUCCION

Por sus características, el cloro es el reactivo utilizado en la primera etapa de blanqueo. Su disponibilidad, economía y carácter selectivo en su reacción con la pulpa lo han demostrado así. Este puede remover sustanciales cantidades de lignina sin degradar la celulosa de un modo apreciable; no obstante, ello sucede, y la evidencia está reflejada en la disminución de la viscosidad de la pulpa.

También existe una leve disolución de fragmentos de carbohidratos, lo que puede observarse en un incremento de la demanda química de oxígeno del licor residual. Sin embargo, son situaciones normales dentro del blanqueo a escala comercial (3).

### Mezcla de cloro y dióxido de cloro en la primera etapa

Es así como en conocimiento de los aspectos anteriores, el único efecto sustancial es la pérdida de viscosidad en la etapa de cloración, a elevadas temperaturas y prolongados tiempos de retención.

Tal resultado es posible disminuirlo por adición de pequeñas cantidades de  $\text{ClO}_2$  junto con el  $\text{Cl}_2$  en la etapa de cloración. Aún más, se ha probado que tal adición en mayores proporciones da resultados sorprendentes, el efecto sinérgico obtenido se ha visto reflejado en la obtención de un producto con mejores propiedades y más altos rendimientos.

Además, el carácter contaminante de los efluentes disminuye proporcionalmente con el reemplazo de  $\text{Cl}_2$  por el  $\text{ClO}_2$ , en la primera etapa. Por esta razón la demanda biológica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT) disminuyen. También el color y la toxicidad hacia la vida acuática decrecen sustancialmente (7).

El hidróxido de sodio requerido en la segunda etapa de blanqueo disminuye a medida que el  $\text{ClO}_2$  sustituye el  $\text{Cl}_2$  en la etapa de cloración, ya que éste tiene 5 equivalentes oxidantes por cada átomo de cloro, en comparación a un equivalente oxidante, por átomo, en el cloro elemental. Esto significa una menor producción de ácido clorhídrico, menos cloro en los productos de degradación de la primera etapa y en la pulpa llevada a la etapa de extracción. La disminución en los costos de  $\text{NaOH}$  va ligada a una disminución en la acidez y concentración de cloro, con lo que disminuye la corrosividad del licor en los equipos de la primera etapa.

### Adición secuencial de dióxido de cloro en la etapa de cloración, secuencia $D_c$ ED.

Los beneficios de la mezcla cloro y dióxido de cloro en la etapa de cloración se acentúan aún más cuando se trata de una adición secuencial, es decir, la adición del dióxido de cloro minutos antes del cloro, sin realizar un lavado entre estos dos tratamientos.

Los resultados muestran un bajo índice Kappa y una mayor blancura en relación a la mezcla  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ , manteniéndose más o menos comparables la viscosidad, rendimiento y reversión, para igual nivel total de cloro disponible (8,9).

Ambos métodos se han implementado a la secuencia de blanqueo. El escoger cuál utilizar, dependerá del grado

de sustitución del  $\text{ClO}_2$  por el  $\text{Cl}_2$  y de los costos de suministro y operación, como también del control y mantenimiento de los dos mezcladores y torres de blanqueo.

Por otra parte, si el cloro se aplica antes del dióxido de cloro, la eventual sustitución es contraproducente, ya que se obtienen menores blancuras y mayores índices Kappa, en relación a la etapa de cloración con un 100% de  $\text{Cl}_2$ .

### Efecto sinérgico

El efecto sinérgico producido por la mezcla cloro-dióxido de cloro en la blancura de la tercera etapa, está relacionado con los índices Kappa determinados en la extracción.

Los dos reactivos retienen su identidad ejerciendo sus efectos por separado. Por ejemplo: al aumentar la proporción de  $\text{ClO}_2$  en dicha etapa, la blancura en la tercera aumenta, aunque con condiciones mayores disminuye, tal vez por el aumento de lignina remanente, lo que explicaría los altos residuales de la primera etapa. Si los dos reactivos químicos actúan independientemente con la lignina, el efecto sinérgico podría explicarse a base de que uno de los reactivos expone lugares para el ataque de otro, las observaciones sugieren un ataque inicial del cloro sobre la porción de lignina resistente, haciéndola susceptible más tarde a una mayor reacción con el  $\text{ClO}_2$ . Cuando la cantidad de  $\text{Cl}_2$  es insuficiente, una porción del componente resistente es retenida por la pulpa, causando efectos adversos, notados en una disminución de la blancura o en un aumento poco acentuado de ella (4, 6, 7).

Considerando las diferentes propiedades químicas de los dos reactivos, puede deducirse que el mecanismo de deslignificación es también diferente. Podría esperarse que el  $\text{ClO}_2$  ejerza sus efectos a través de una degradación oxidativa, sacando los sustituyentes reactivos de la estructura principal de la lignina y dependiendo de los sitios activos, produciendo el rompimiento del anillo aromático. El resultado neto sería una oxidación parcial de la lignina insoluble remanente en la pulpa y la producción de fragmentos de bajo peso molecular solubles en agua o en el licor de la extracción alcalina. Aunque este rol no ha sido bien clarificado, la oxidación parece ser menos importante con el cloro (4).

En el caso de la adición secuencial, todo el  $\text{ClO}_2$  se consume lentamente en la oxidación de la lignina, la que al reaccionar deja nuevos lugares antes no expuestos a dicha reacción.

Luego, así se ha supuesto que, debido a un ataque más lento por parte del  $\text{ClO}_2$  será atacada una mayor cantidad de lignina por parte de éste, en relación a aquella que lo sería con una cantidad equivalente pero a la forma de cloro, ya que la reacción más rápida de él llevaría a sobrecolorar el anillo aromático que ya lo ha sido anteriormente. Además, la mayor solubilización de los productos de reacción obtenidos por la oxidación de la macromolécula con el  $\text{ClO}_2$  tendería a dejar superficies de lignina, aún sin reaccionar, más expuestas que aquellas obtenidas por la acción del cloro.

Así, se ha propuesto la aparición de un "efecto activante" en la adición secuencial del  $\text{ClO}_2$ , el que consiste en la introducción de ciertos grupos oxidados dentro de la macromolécula de lignina remanente, haciéndola más susceptible al efecto degradante de la segunda etapa de cloro.

Considerando ahora el efecto sinérgico de un modo global, tanto en la mezcla como en la adición secuencial,

es posible decir que la mezcla no es eficiente por la reacción competitiva del  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClO}_2$  con la pulpa y, como se tienen distintas velocidades de reacción, el consumo de  $\text{Cl}_2$  es más rápido, de modo que se pierde parte del efecto activante del  $\text{ClO}_2$ .

Resumiendo, la demanda de cloro total en la primera etapa aplicada en un paso, mezcla de  $\text{Cl}_2/\text{ClO}_2$ , determina una mayor dificultad en la remoción de la lignina, confirmando de este modo la necesidad de aplicar el  $\text{ClO}_2$  antes del tratamiento con cloro (8).

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### DESARROLLO

Para cada una de las dos experiencias: mezcla y adición secuencial de  $\text{ClO}_2$  en la etapa de cloración, se hicieron cuatro blanqueos en duplicado. La pasta requerida para las experiencias se obtuvo al comienzo de cada una de ellas, a través de tres días de recolección, desde el espesador de pulpa café.

La pasta se lavó hasta cuando la fenoftaleína agregada al agua obtenida del lavado no cambió de color. Posteriormente toda la pasta se estrujó y se desmenuzó para determinar la humedad.

También, de la cantidad de pulpa total de cada experiencia, se sacaron muestras con las que se determinó: el índice Kappa, en triplicado, la blancura y la viscosidad.

Para cada blanqueo, se colocaron en un balde 500 grs. de pasta seca con agua en cantidad suficiente para repulpar. La pulpa húmeda se pesó dentro de una bolsa plástica y se calculó la dosificación de agua y reactivos para la etapa N (N= C, D<sub>C</sub>, D/C, E, D).

**CLORACION (C):** El agua de cloro para esta etapa fue preparada utilizando agua de Planta y el cloro gas que se utiliza en el tratamiento en ella. Mediante un dispositivo de muestreo y una manguera conectada a él, se hizo burbujear cloro durante 3 horas, a bidones de 20 lts. que contenían agua. La concentración obtenida fue cercana a 8 gr/lit.

La pulpa húmeda, ya pesada, se colocó dentro de una bolsa plástica doble a la que se le agregó, primero, el agua necesaria y, luego, el agua de cloro, previamente medida y almacenada en matraces tapados, a través de un embudo insertado en ella. Sellada la bolsa, se agitó externamente por 5 min., lo que permitió una buena homogeneización de la mezcla reaccionante. Se tuvo especial cuidado en la agitación y adición de reactivo, ya que así se evitan puntos de mayor concentración y pérdida de reactivo por desorción. Terminada la agitación se extrajo la muestra necesaria para determinar el pH inicial a través de una pipeta insertada en la bolsa.

La etapa se desarrolló a una temperatura constante de 28°C con una consistencia de 3.5% y 30 min. de tiempo de residencia.

La pulpa lavada con agua desmineralizada se estrujó hasta aproximadamente un 30% de seco y se desmenuzó, se le determinó la humedad y con dicho valor se calculó el peso de pulpa que entraba a la siguiente etapa.

El procedimiento anterior tuvo una pequeña va-

riación, cuando se consideró la etapa de mezcla o adición secuencial. Para la mezcla, se midió el volumen de  $\text{ClO}_2$  y  $\text{Cl}_2$  necesario, posteriormente ambos reactivos se mezclaron en matraces y la solución resultante se agregó a través de un embudo a la pasta cruda. En la adición secuencial, se agregó a la pulpa el  $\text{ClO}_2$  también a través de un embudo, sellándose la bolsa posteriormente. Se homogeneizó la mezcla rápidamente y transcurridos 5 min. se adicionó, a través del embudo nuevamente insertado, el agua y la solución de  $\text{Cl}_2$  requeridos, para luego agitar una vez más.

A partir de la agitación externa, tanto en la mezcla como en la adición secuencial, esta etapa de "cloración" es igual a la tradicional.

**EXTRACCION (E):** Esta etapa siguió un procedimiento semejante. La pulpa desmenuzada se colocó dentro de una bolsa plástica doble, a la cual se le agregó el agua caliente y luego la solución de soda de acuerdo a la dosificación considerada. La temperatura después de la homogeneización resultó cercana a  $65^\circ\text{C}$ .

Antes de colocar la muestra en un baño termostático regulado a la temperatura deseada, se tomó una pequeña cantidad de líquido para medir el pH inicial.

También, en este caso, terminada la etapa, se tomaron muestras del líquido remanente con las que se calculó el residual de soda y pH final.

La pulpa se lavó con agua desmineralizada. Una vez más se estrujó y desmenuzó con objeto de calcular la humedad y conocer la cantidad de pulpa disponible y su contenido de lignina residual (I. Kappa).

**DIOXIDO DE CLORO (D):** La pulpa húmeda resultante de la etapa anterior se colocó dentro de una bolsa plástica doble. Se agregó el agua caliente y la soda necesaria con la que se ajustó el pH inicial a un valor cercano a 10,5. Luego la solución de  $\text{ClO}_2$ , obtenida del suministro a las torres de blanqueo, se agregó a la mezcla utilizando un embudo insertado en la bolsa. Esta se selló y se homogeneizó rápidamente. Luego se colocó en un baño termostático.

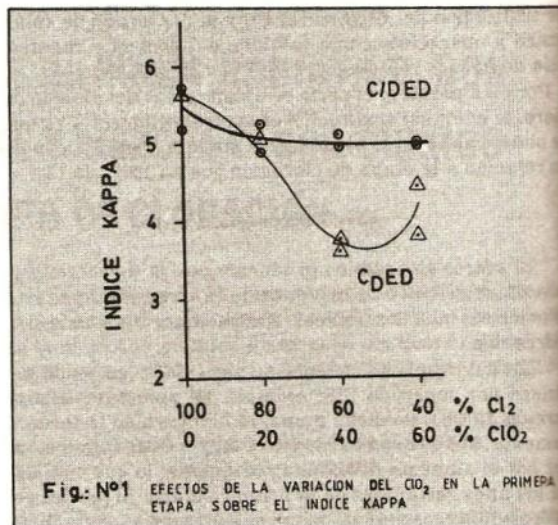
Finalizada la etapa, se tomó muestras del filtrado, con las que se calculó el residual del  $\text{ClO}_2$  y pH final.

El producto se lavó y estrujó, luego se desmenuzó para determinar su humedad. Además, se tomaron muestras de celulosa, a las que se le midió blancura, reversión y viscosidad.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 1 se observa la variación del índice Kappa después de la extracción alcalina, a medida que el cloro es sustituido por el dióxido de cloro en la etapa de cloración. Tanto en la adición secuencial como en la mezcla se produce inicialmente una fuerte disminución que es muy acentuada cuando se trata de la adición, existiendo entre ésta y la mezcla una diferencia de un 30% para dicho índice.

Efectos de la magnitud ya citada se producen también en la blancura, reversión y viscosidad (figs. 2, 3), en donde la primera es afectada notablemente, cuando es adición secuencial. La figura 2 muestra un aumento de 4 puntos para tan sólo una sustitución de un 20%; en cambio, si se trata de mezcla con  $\text{ClO}_2$ , las blancuras obtenidas después de la 3ra. etapa son menores; aún más, ésta comienza a disminuir cuando se tienen razones mayores



de  $\text{Cl}_2$ :  $\text{ClO}_2 = 60:40$  por ciento. No obstante los valores interesantes de blancura, debe notarse la marcada reversión en todo el rango de combinaciones utilizadas. Tal situación es similar en ambos métodos y, desde el punto de vista del producto, es un aspecto negativo. Dicha característica está ya citada en bibliografía (4, 5, 7).

Por otra parte, el efecto sobre la viscosidad, debido a la sustitución del cloro por dióxido, es también importante. En la figura 3 se observa un brusco aumento para bajas adiciones de  $\text{ClO}_2$ , con disminución y aumento posterior a mayores proporciones, tendencia que fue dada a conocer por Rapson, W.R. (5). Es así, entonces, que para un 0% de adición de  $\text{ClO}_2$  se alcanza una viscosidad de 18 cps y para un 20% de adición, se obtiene un valor sobre 22 cps.

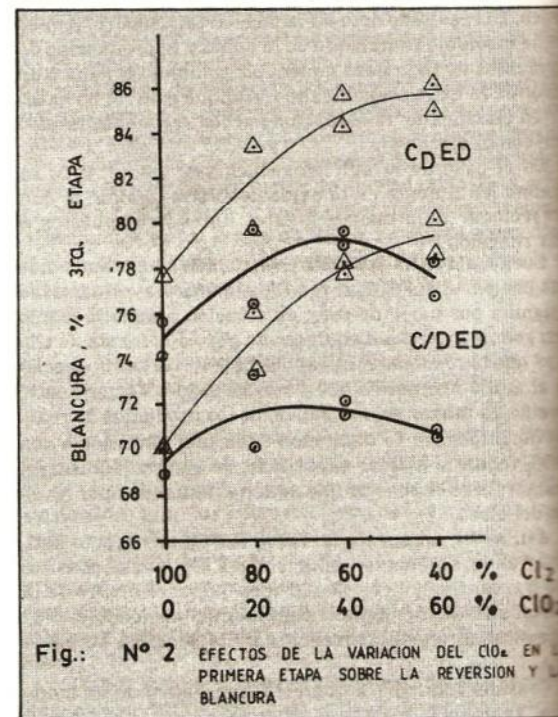
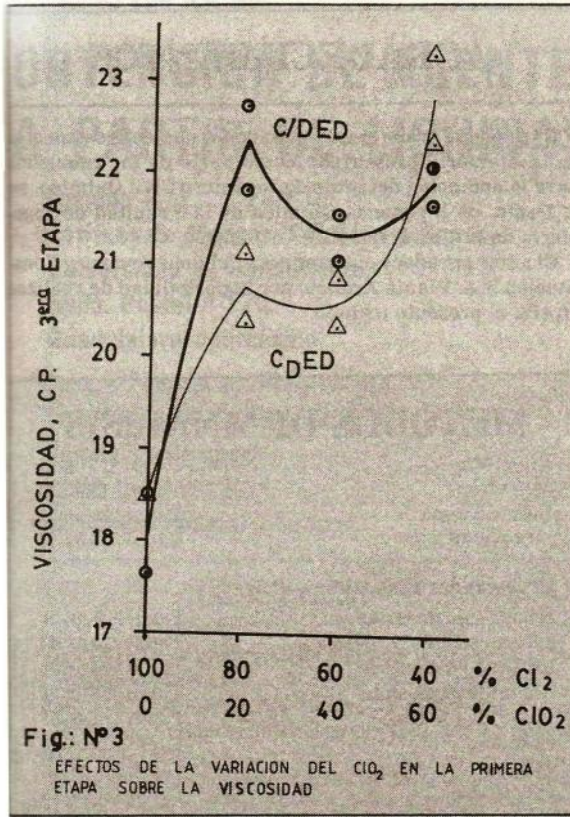
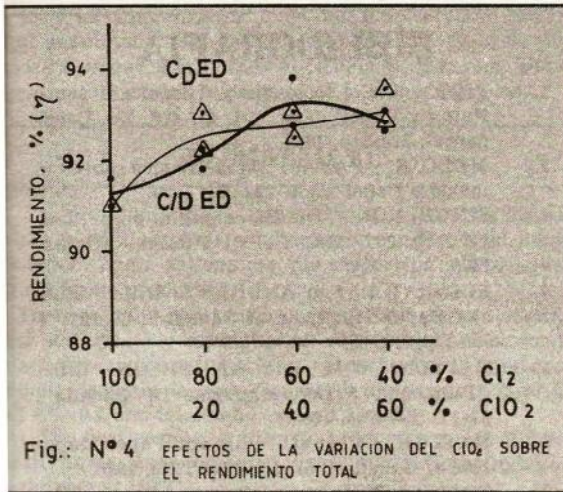


Fig. N° 2 EFECTOS DE LA VARIACION DEL  $\text{ClO}_2$  EN LA PRIMERA ETAPA SOBRE LA REVERSION Y LA BLANCURA



Este efecto, proveniente de la adición de ClO<sub>2</sub> influye de manera importante en el rendimiento de la secuencia de blanqueo (fig. 4), comprobándose así la mayor degradación de la pulpa blanqueada y, aunque dicho aumento es pequeño, desde el punto de vista de contaminación y producción no deja de ser importante.

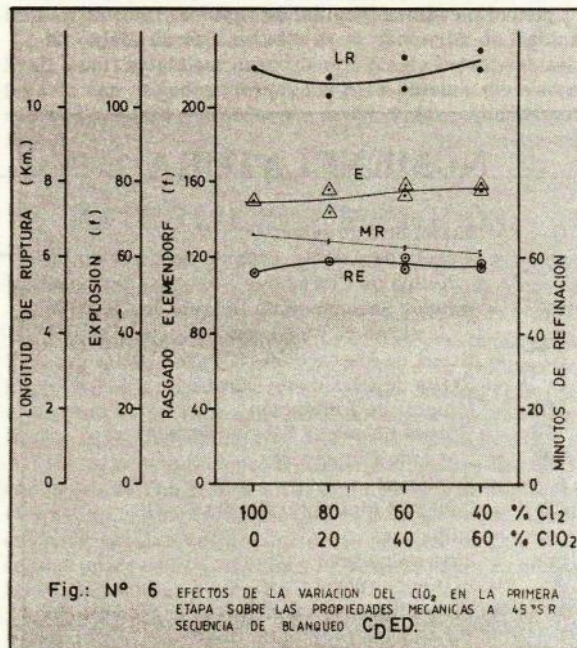
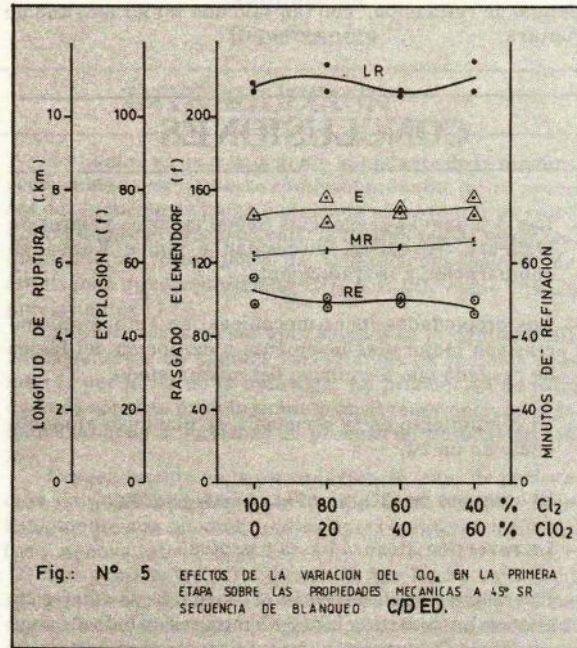


Propiedades Físico Mecánicas

Las tendencias observadas en ambos blanqueos muestran un leve mejoramiento, en relación a la secuencia tradicional (figs. 5, 6) y aunque una mayor adición del

ClO<sub>2</sub> podría significar un aumento en tales propiedades, la respuesta no es proporcional a la cantidad agregada. No obstante el factor de explosión en ambas modalidades de blanqueo, C/D ED y D<sub>C</sub> ED, varía un poco más, en tanto que sólo en el caso de la adición secuencial, el factor de rasgado es alterado a medida que se varía la razón Cl<sub>2</sub>: ClO<sub>2</sub>.

El tiempo de refinación, considerando los efectos resultantes de la mezcla o adición, debiera disminuir a medida que el % de ClO<sub>2</sub> aumenta. Tal respuesta es real solamente en el caso de la adición secuencial, ya que para la secuencia con mezcla Cl<sub>2</sub>: ClO<sub>2</sub>, el citado efecto es opuesto. Una explicación tentativa para este fenómeno estaría



basada en los índices Kappa obtenidos y en la acción deslignificante de la mezcla de reactivos sobre la pulpa (fig. 1). Los índices Kappa indican un valor constante para valores mayores que 20% de  $\text{ClO}_2$ , siendo muy cercanos a aquel obtenido con un 100% de  $\text{Cl}_2$ , mostrándose de este modo la presencia de lignina sin retirar que aumentaría en cierto modo el tiempo de refinación. Además, la acción deslignificante de los reactivos en este proceso no es comparable con aquella que sucede en la adición secuencial, sumándose también esto a lo ya citado anteriormente.

En general, puede citarse ahora que las respuestas obtenidas en la adición secuencial son mucho mejores que en la secuencia de blanqueo con mezcla. Esto puede observarse en un mejor factor de rasgado, de explosión y tiempo de refinación, con tan sólo una mejor longitud de ruptura.

## CONCLUSIONES

- Las dos nuevas secuencias tienen mejores valores de blancura, reversión, viscosidad e índice Kappa en comparación a la tradicional.
- Las propiedades físico-mecánicas, en ambas secuencias son mejoradas levemente a excepción del factor de rasgado que disminuye del mismo modo.
- El rendimiento en la secuencia de blanqueo aumenta hasta en un 2%
- El consumo de  $\text{ClO}_2$  aumenta hasta un 270%
- La reversión alcanza hasta 6 puntos.
- Las respuestas obtenidas en el blanqueo con adición secuencial, son sustancialmente mejores en todo el rango estudiado, a excepción de la viscosidad y de la propiedad mecánica longitud de ruptura.

## NOMENCLATURA

C	= Etapa de Cloración
C/D	= Mezcla de Cloro y Dióxido de Cloro en la etapa de Cloración.
DC	= Adición Secuencial de Dióxido de Cloro en la etapa de Cloración.
E	= Etapa de Extracción.
D	= Etapa de Dióxido de Cloro.
MR	= Minutos de Refinación
"SR	= Grados Schopper Riegler (grado)
RE	= Rasgado Elmendorf
E	= Explosión
LR	= Longitud de Ruptura (km)
ps	= pulpa seca
bps	= base pulpa seca
B	= Blancura (porcentaje, %)
V	= Viscosidad (centipoises, cp)

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo está basado en uno de los aspectos de la memoria presentada como parte de los requisitos para la obtención del título de Ingeniero Civil Químico en el Depto. de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción, Chile.

El autor agradece a la empresa Celulosa Arauco y Constitución S.A. Planta Arauco, por la posibilidad de realizar en ella el presente trabajo.

## METODOS DE ANALISIS

Blancura	Norma Tappi 217 os-48
reversión	Tappi UM 200
Índice Kappa	Tappi 236 os-76
viscosidad	Tappi 230 os-76

### Propiedades Físico-Mecánicas

Formación de hojas	Tappi 205 os-71
determinación de peso base	Tappi 220 os-71
longitud de ruptura	Tappi 404 os-76
factor de explosión	Tappi 402 os-76
factor de rasgado	Tappi 414 ts-65
opacidad	Tappi 425 os-75
espesor	Tappi 411 os-76
porosidad	Tappi 460 os-75

### Análisis Cualitativo

Cloro residual
soda residual
dióxido de cloro residual
peróxido residual

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- LIBBY, C.E.: "Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel", 2da. Ed. 427-429, Ed. Continental, México, 1969.
- 2.- MELO, R. y PAZ, J.: "Texto Básico sobre Celulosa y Papel", 130, 222-224, 1980.
- 3.- SINGH, R.P.: "The Bleaching of pulp", 3ra. Ed., 40, 117, 118, TAPPI PRESS. Atlanta, 1979.
- 4.- SINGH, R.P. and ANDREWS, D.H.: "Pulp and Paper Magazine of Canada", 66(12): T 628-T 638, 1965.
- 5.- RAPSON, W.H. and ANDERSON, C.B.: "Pulp and Paper Magazine of Canada", 67(1): T47-T55, 1966.
- 6.- HATTON, J.V. et al: "Pulp and Paper Magazine of Canada", 67(4): T241-T248, 1966.
- 7.- RAPSON, W.H., et al: "Pulp and Paper of Canada", 78(6): T137-T148, 1977.
- 8.- HATTON, J.V.: "Pulp and Paper Magazine of Canada", 68(4): T181-T190, 1967.
- 9.- EDBLAD B.A. et al: "Pulp and Paper Magazine of Canada", 74(3): T66-T72, 1973.