DESLIGNIFICACION DE PULPAS CON OXIGENO

ACTIVACION CON Cl_2 Y NO_2 (*)

Héctor Araneda G.; Roberto Melo S.
Universidad de Concepción, Concepción

SUMARIO

El objetivo de este trabajo fue llevar a cabo un tratamiento de activación de pulpas kraft oxigenadas de Eucalyptus globulus utilizando como activante Cloro y Dióxido de Nitrógeno, comparando su acción en las condiciones de operación en que cada activante presente el mejor comportamiento, para finalizar blanqueando con una secuencia C/D-E-D.

La activación se llevó a cabo entre dos etapas de oxigenación (OXO); la primera etapa se mantuvo constante y la segunda se incluyó en el estudio. Se definieron como respuestas el grado de deslignificación representado por el Indice Kappa y el grado de depolimerización de carbohidratos, representado por la viscosidad y propiedades físico-mecánicas.

El desarrollo experimental entregó los siguientes resultados: con el tratamiento con Cloro se obtuvo una deslignificación de 72% frente a un 51% del Dióxido de Nitrógeno; la caída de viscosidad fue de 30% y 28% para la activación con Cl_2 y NO_2, respectivamente. Se obtuvo una pulpa de alta blancura y calidad aceptable cuando la pulpa activada con Cloro fue blanqueada con una secuencia corta.

Se determinó que es posible disminuir algunos parámetros que representan el grado de contaminación de los efluentes líquidos de dicha zona.

(*) Este trabajo se desarrolló como parte del Proyecto PNUD CHI 87/018.

1 Antecedentes

Hoy en día, en que el hombre toma conciencia que el planeta en que vivimos también tiene un límite en cuanto a capacidad para absorber la contaminación en sus diferentes formas surge la urgente necesidad de abordar dicha problemática. En general, las industrias y en particular las productoras de celulosa, enfrentan el problema desde dos puntos de vista: unas instalando sistemas de tratamientos de sus efluentes y otras mejorando o adaptando sus procesos a otros menos contaminantes.

En la industria de la celulosa, actualmente, se han implementado una serie de procesos que tienden a disminuir uno de sus principales problemas, la descarga de efluentes líquidos de la planta de blanqueo, constituida esencialmente por compuestos órgano-clorados de alta toxicidad.

Una buena alternativa de solución la representa la deslignificación con oxígeno que aunque menos selectiva que la acción del cloro, permite disminuir en forma importante la concentración y el caudal de los efluentes líquidos de la zona de blanqueo, ya que los licores residuales de la deslignificación con oxígeno pueden ser evaporados y combustionados en la caldera de recuperación del proceso kraft. Sin embargo debido a la poca selectividad del oxígeno el proceso no puede ser llevado más allá de una deslignificación de 50% (1), (2), sin producir un serio daño a los carbohidratos presentes en la pulpa.

En este sentido, está emergiendo un nuevo concepto en la deslignificación con oxígeno; este consiste en incorporar un pretratamiento con algún reactivo que tenga características de activante de la lignina (oxidativas) de tal forma que permita extender la deslignificación con oxígeno sin que esto signifique un daño importante para los carbohidratos (3), (4), (5), (6), (7), (8).

Dos de los activantes que presentan mejores perspectivas son el Cloro y el Dióxido de Nitrógeno; ambos tienen la ventaja que se pueden aplicar en pequeñas cantidades y son capaces de reducir en forma significativa el uso de agentes clorados en el blanqueo.

En la literatura se puede encontrar trabajos que se han realizado especialmente con NO_2 (9), (10), (11) en los que se muestra que la activación con NO_2 efectivamente permite reducir el consumo de compuestos clorados durante el blanqueo. Estos pretratamientos generalmente se componen de una carga inicial del activante con O_2, que va seguida por una etapa de blanqueo con oxígeno.

En razón a lo expuesto es de interés, llevar a cabo un proceso de activación utilizando Cloro y Dióxido de Nitrógeno,

comparar su acción en las condiciones de operación en que cada activante presente un mejor comportamiento; y analizar si efectivamente la activación reduce el consumo de compuestos clorados en el blanqueo para una pulpa de buena calidad.

En el presente trabajo la activación se lleva a cabo con una variante, esto es, el proceso consta de una deslignificación inicial con O_2 seguida de un tratamiento con el activante en el punto donde comienza a ser importante la degradación de los carbohidratos producto de la acción del oxígeno, de tal forma que se producirá una activación de la lignina residual que es la que ofrece la mayor dificultad para su remoción. Finalmente la activación va seguida de una segunda fase de deslignificación con oxígeno.

En la literatura se proponen diferentes tipos de pretratamientos de acuerdo a las condiciones en que se trabaje; de esta forma, se puede mencionar los siguientes casos:

a) Pretratamientos ácidos y neutros: NO_2, Cl_2, H_2O_2, SO_2.
b) Pretratamientos alcalinos: Na_2SO_4, Hipoclorito de Sodio, Súlfuro de Sodio.

De acuerdo a literatura (12) se ha demostrado que los pretratamientos en condiciones ácidas tienen un efecto más positivo en la selectividad de la etapa de oxígeno que los pretratamientos alcalinos.

Dentro de los pretratamientos ácidos, los que presentan mejores expectativas son los de Cl_2 y NO_2 (13).

Debido a que este trabajo va orientado a estudiar el comportamiento del activante durante la etapa de deslignificación con oxígeno, es de importancia analizar algunos conceptos acerca de la deslignificación con oxígeno.

El oxígeno molecular es un agente único en su género. La forma normal del oxígeno es electrónicamente estable con dos electrones desapareados:

En su carácter biradical le da una fuerte tendencia a reaccionar con compuestos orgánicos, incluyendo los componentes de la madera, en especial la lignina y los carbohidratos. Estas reacciones generan una gran variedad de radicales orgánicos e hidróxidos, que son agentes oxidantes no específicos causantes de la poca selectividad de la deslignificación por oxígeno. La formación de estos agentes debe ser controlada durante el blanqueo de la pulpa para evitar una severa degradación de la celulosa.

El blanqueo con oxígeno se considera formado por dos reacciones generales simultáneas, una reacción de deslignificación deseable y una reacción de degradación de carbohidratos no

deseada.

El uso del cloro como agente blanqueador de pulpa de madera es universalmente conocido; no obstante, su utilización como agente activante de pulpas recién en los últimos años comienza a ser valorada (14).

En la literatura se proponen varios criterios para el pretratamiento con cloro y todos coinciden en que la adición de cloro debe ser pequeña si se desea que los efluentes del pretratamiento pueden ser enviados a caldera de recuperación; con este fin, la concentración de cloro no debe ser superior a 5 kg/ton métrica de pulpa, es decir ser inferior a 0,5% b.p.s.

Existen razones para creer que el efecto positivo de la cloración antes de la etapa de oxígeno es causada por reacciones donde la demetilación juega un rol importante. El grado de demetilación durante la cloración depende de varios factores incluyendo la cantidad de cloro agregado, la composición del sistema clorado y la estructura de la lignina; este punto es de importancia ya que la estructura de la lignina variará según donde sea aplicado el pretratamiento. A pH bajo durante la cloración favorece la demetilación. Ensayos a diferentes niveles de pH muestran que un pH bajo incrementa el efecto positivo del pretramiento con cloro y a más bajas temperaturas.(15)

Otro de los pretratamientos promisorios es con Dióxido de Nitrógeno. Un pretratamiento con pequeñas cantidades de NO_2 y O_2 bajo condiciones ácidas hacen posible una deslignificación de hasta un 80%, en una etapa posterior de oxígeno, con un alto rendimiento y viscosidad (16), lo que se traduciría en una disminución importante en el consumo de reactivos químicos blanqueadores. Cabe mencionar que el valor anterior puede ser comparado con un 40-50 de deslignificación durante un blanqueo convencional con oxígeno (17).

Varios tipos de pretratamientos son posibles, sin embargo sólo algunos permiten que sus efluentes puedan ser evaporados y enviados a la caldera de recuperación, junto con el licor convencional en una planta kraft. El pretratamiento con Dióxido de Nitrógeno cumple con dicha cualidad (18).

No cabe duda que una de las variables más significativas en el pretratamiento es la adición de NO_2; en la literatura generalmente el rango varía entre 1% y 4% (19), aunque también es posible obtener buenos resultados con cantidades inferiores. A medida que se aumenta la adición de NO_2 dentro del rango mencionado los resultados mejoran (viscosidad y Kappa).

Otra variable importante es el tiempo de duración de la activación, en literatura se observa que a temperaturas bajo

70°C no se nota un efecto significativo del tiempo sobre el pretratamiento en un rango de 15 a 240 minutos, sin embargo, si la concentración de NO_2 es alta, el tiempo influye fuertemente sobre el pretratamiento (20).

La consistencia también ejerce una influencia importante sobre el proceso; la deslignificación y la depolimerización de los carbohidratos se incrementan marcadamente con el aumento de la consistencia cuando se utiliza una alta adición de NO_2, este efecto disminuye si la adición de NO_2 es menor, pero a pesar que en el pretratamiento se produce una pérdida de viscosidad producto de utilizar una alta consistencia, en la etapa posterior de O_2 se obtiene una viscosidad mayor para una pulpa que ha sido tratada con una alta consistencia, ya que el efecto protector incrementa con el aumento de la consistencia (21).

2 Diseño y Programación

El proceso de activación de una pulpa oxigenada se llevó a cabo básicamente en tres etapas:

a) La primera etapa consistió en realizar un estudio exploratorio, de forma de tener una jerarquización de la importancia relativa que presentan las variables en el proceso.
b) La segunda etapa consiste en realizar un estudio del comportamiento de determinadas variables sobre ciertas respuestas del proceso. Para esto se utilizó una técnica de diseño experimental.
c) Finalmente, la última etapa consiste en someter a un proceso de blanqueo de tres etapas a una pulpa activada.

Para el estudio exploratorio se consideró que en el proceso de activación (también denominado pretratamiento) intervienen once variables.

Mediante una técnica de diseño exploratorio es posible obtener una jerarquización de la importancia relativa de las variables frente al proceso. Con este fin se usó el diseño factorial de Plackett y Burman (22).

Los niveles asignados a las variables para el estudio exploratorio de activación con Cl_2 se presentan en la Tabla 1.

Las respuestas consideradas son las que indican directamente la deslignificación y la degradación, es decir, el Indice Kappa y la viscosidad de la pulpa respectivamente.

TABLA 1
RANGOS MINIMOS Y MAXIMOS
ESTUDIO EXPLORATORIO PARA Cl_2

Variable independiente Número		Nivel de variable Bajo	Alto
1	Temp. Pretratamiento (°C)	20	90
2	Tiempo Pretratamiento (min)	10	30
3	Carga Cloro (% b.p.s.)	0,5	3
4	Consistencia Pretratamiento (%)	5	11
5	Acidificación	No	Sí
6	Temp. oxigenación (°C)	70	120
7	Presión oxigenación (psi)	30	80
8	Tiempo oxigenación (min)	40	90
9	Cons. oxigenación (%)	6	15
10	Carga soda ox. (% b.p.s.)	0,8	4
11	Carga protector (% b.p.s.)	0	0,5

La primera fase de oxigenación se considera constante, y las condiciones de operación son las siguientes (23):

- Temperatura primera oxigenación 90-92°C
- Presión primera oxigenación 50 psi
- Tiempo primera oxigenación 45 min
- Carga de soda 1,9 % b.p.s.
- Carga sulfato de magnesio 0,5 % b.p.s.

Para el desarrollo del estudio de la activación con NO_2, se supone inicialmente que las variables más importantes en el proceso son las mismas que resultaron del estudio exploratorio del Cloro.

En una segunda etapa se determina la influencia de las variables independientes sobre las respuestas consideradas, mediante el empleo de un diseño rotacional que permita obtener relaciones empíricas de las variables independientes que satisfagan las respuestas (24).

Las variables independientes seleccionadas para este diseño son las que se obtienen del estudio exploratorio anterior: carga de cloro (0,5-3% b.p.s.); temperatura pretratamiento (20-50°C); carga de soda en la segunda oxigenación (0,8-4% b.p.s.).

Las siguientes variables se mantuvieron constantes:

- Consistencia de pretratamiento de activación 10%
- Tiempo de pretratamiento de activación 10 min
- Acidificación (baño ácido) No
- Temperatura de segunda oxigenación 90°C
- Presión de segunda oxigenación 50 psi

- Tiempo de segunda oxigenación 45 min
- Carga de protector $MgSO_4$ 0,5% b.p.s.

Los valores antes mencionados fueron obtenidos de literatura (25), y se escogieron aquellos que presentaban mejor aplicación práctica.

Las condiciones óptimas de deslignificación se obtienen después de analizar los modelos matemáticos y los gráficos de las respuestas en función de las variables. Los modelos matemáticos se obtienen del ajuste de los valores experimentales realizados con un programa disponible para estos fines en el computador personal del Laboratorio de Productos Forestales.

Las propiedades físico-mecánicas se determinaron con una refinación de 9000 rev. PFI.

El ensayo de blanqueo complementario se efectuó con una pulpa de Kappa 3,9 después del tratamiento de activación con Cl_2 solamente. Se aplicó una secuencia corta C_DEOD.

La dosificación de los reactivos se fijó en función del Kappa de entrada para obtener una blancura final entre 88-90%ISO:

A las pulpas blanqueadas se les determinó viscosidad y blancura.

Con respecto a los parámetros ambientales, se almacenaron las soluciones de los licores agotados de cada etapa. Luego se mezclaron los licores de las etapas ácidas con las alcalinas en iguales proporciones; finalmente a la mezcla se le determinó color y demanda química de oxígeno (DQO).

La madera utilizada corresponde a la especie exótica eucalipto (Eucalyptus globulus) proveniente de una plantación de once años. Esta madera se sometió a un proceso de pupaje kraft convencional, y a la pulpa se le determinó el Indice Kappa, la viscosidad intrínseca y la blancura.

Para cuantificar las respuestas se siguieron los métodos recomendados por Tappi.

Las pruebas de deslignificación con oxígeno se realizaron en un reactor de laboratorio. El reactor es de aproximadamente 4 litros de capacidad, de acero inoxidable, calefaccionado mediante resistencias eléctricas.

3 Resultados y Discusión

El estudio inicial del efecto de las variables que intervienen en el proceso de activación con Cloro y posterior blanqueo con oxígeno, considerando todas las respuestas entrega el siguiente orden de importancia general:

- Carga de Cloro.
- Consistencia en la segunda fase de oxígeno.
- Temperatura de activación con cloro.
- Carga de soda en la segunda fase de oxígeno.
- Temperatura de la segunda fase de oxígeno.
- Presión de oxígeno en la segunda fase de oxígeno.
- Carga de protector, sulfato de magnesio.
- Tiempo de la segunda fase de oxígeno.
- Acidificación segunda fase de oxígeno.
- Consistencia de activación.

Si se toman como parámetros de evaluación el grado de importancia de las variables, la deslignificación representada a través del Indice Kappa, y la degradación de carbohidratos cuantificada por la viscosidad, se tiene que las variables más relevantes en orden de importancia son:

- Carga de cloro.
- Temperatura de activación.
- Carga de soda.

El consumo de cloro en la etapa de activación, se debe a que, esencialmente, en la activación prevalecen las reacciones de sustitución y de oxidación, dependiendo del tiempo de retención del tratamiento; dichas reacciones dependen en forma importante de la cantidad de cloro presente.

La importancia de la variable temperatura de activación, proviene del hecho que la velocidad de la cloración depende de la temperatura en forma proporcional; además es conocido que la acción del cloro es selectiva con respecto a la lignina, pero no es exclusiva, ya que también presenta un grado de acción sobre los carbohidratos, lo que se demuestra por la pérdida de viscosidad que sufren las pulpas sometidas a una cloración; dicha disminución de viscosidad es aún más importante a altas temperaturas.

La importancia de la carga de soda está en que proporciona el medio alcalino para que el oxígeno inicie las reacciones en cadena de deslignificación y, también, de degradación de carbohidratos. La soda, además, proporciona los iones OH^- que favorecen la degradación de la lignina al formar compuestos intermedios que facilitan la acción del oxígeno (26).

Los modelos matemáticos resultantes del diseño experimental se detallan a continuación, en función de las variables reales:

Indice Kappa:

$$NK = 13.0051 - 5.7595\ Cl - 0.17664\ T - 1.88056*OH + 0.87849\ Cl**2 - 9.85763\ E-4\ T**2 - 0.194602\ OH**2 + 0.201599\ Cl*OH + 0.0717069\ T*OH$$

donde:

Cl : Carga de cloro en tratamiento de activación, % b.p.s.
T : Temperatura tratamiento de activación, °C.
OH : Carga de soda segunda fase de oxigenación, % b.p.s.

Viscosidad intrínseca:

$$V = 818.8603 - 52.47779\ Cl + 5.57477*T + 40.25143\ OH + 6.158239\ Cl**2 - 7.85587\ E-2\ T**2 - 12.655343\ OH**2 - 2.001529\ Cl*T + 5.83578\ Cl*OH + 0.205328\ OH*T$$

Blancura:

$$B = 12.67868 + 6.319051 * Cl + 2.162153 * T + 13.21515\ OH + 0.33245\ Cl**2 - 2.65616\ E-2\ T**2 - 2.04786\ OH**2 - 7.84435\ E-2\ Cl*T - 0.788717\ Cl*OH - 5.780794\ E-2\ T*OH$$

Indice de rasgado:

$$IR = 15.00795 - 2.645978\ Cl - 0.22388\ T + 1.1003\ OH + 0.65067\ Cl**2 + 2.0938\ E-3\ T**2 - 0.44106\ OH**2 - 3.95987\ E-3\ Cl*T + 0.10787\ Cl*OH + 2.0771\ E-2\ T*OH$$

Indice de ruptura:

$$IR = 136.3234 - 24.50209\ Cl - 1.433316\ T - 7.786065\ OH + 3.5726\ Cl**2 + 1.59055\ E-2\ T**2 + 2.473491\ OH**2 + 0.3790181\ Cl*t - 0.760419\ Cl*OH - 0.1694103\ T*OH$$

Indice de explosión:

$$IE = 13.73329 - 2.6494\ Cl - 0.30622\ T - 0.27262\ OH + 3.7713\ E-2\ Cl*T - 0.1308629\ Cl*OH - 1.944537\ E-2\ T*OH$$

En la Figura 1 se puede apreciar la deslignificación representada por el Indice Kappa en función de la carga de cloro. Debido a la capacidad deslignificante que posee el cloro, el aumento de la adición de reactivo se verá reflejada en un mayor número de átomos de cloro que reaccionan con la lignina. Es conocido que en el ataque de dicho reactivo a la lignina, se realiza básicamente por dos mecanismos, sustitución y oxidación (27).

El mecanismo de reacción por sustitución posee una velocidad mayor que el de oxidación, sin embargo este último es más constante en el tiempo. Debido a que el tiempo de tratamiento es constante e igual a 10 minutos, lo que es bastante poco para una cloración, cabría de esperar que el principal mecanismo de reacción fuera el de sustitución, sin embargo para pulpas de bajo contenido de lignina (I.Kappa < 7) el consumo de cloro es preferencialmente por oxidación (28).

Por otro lado, para una misma pulpa, la cantidad de cloro consumido por oxidación, depende de la temperatura pero no así la consumida por sustitución. Si se observa la Figura E.9.1 existen curvas para diferentes temperaturas de activación, por lo que se puede observar, que si se desea obtener un determinado grado de deslignificación se tiene la alternativa de bajar la temperatura de cloración y consumir una mayor cantidad de reactivo o bien aumentar la temperatura y bajar el consumo de reactivos. También es notorio que el efecto deslignificante se hace más dificultoso a medida que la lignina presente en la pulpa es menor, esto es posiblemente debido a que la lignina residual está muy condensada, lo que da lugar a pocas posibilidades de que se produzca la reacción de sustitución aromática.

En la Figura 2 se presenta gráficamente el grado de deslignificación en función de la carga de soda. Se puede observar que el aumento de la carga de soda proporciona una deslignificación mayor, ya que permite obtener un medio alcalino para que actúe el oxígeno y suministra iones OH^- que favorecen la degradación de la lignina al formar compuestos intermedios que facilitan la acción del oxígeno.

En la Figura 3 se puede apreciar la relación entre viscosidad y la carga de cloro, esto debido a que a medida que aumenta la deslignificación también se produce un ataque a los carbohidratos, y a su vez la reacción de oxidación se incrementa con el aumento de la temperatura y con el aumento de la carga de cloro, efecto que se observa claramente en la gráfica mediante la evaluación de las pendientes de las curvas, estas son mayores a medida que aumenta la temperatura de activación.

También se puede analizar la dependencia de la viscosidad en función de la carga de soda agregada a la segunda fase de oxígeno en la Figura 4. El efecto no es tan drástico como el de la carga de activante por lo que da un margen más amplio de aplicación, obviamente que en los posible se tratará de disminuir su consumo. En esta figura se confirma lo que se observara en el gráfico anterior, es decir que el aumento de la temperatura en la activación proporciona a la segunda fase de oxígeno un mayor grado de depolimerización de los carbohidratos.

Si se desea obtener el Indice Kappa más bajo posible, al observar la Figura 1, concluiremos que con una carga de cloro de 0,5% es posible obtener un nivel de deslignificación de un 76% aproximadamente, para una temperatura de activación de 40°C. Si se observa la Figura 3 se puede apreciar que para las condiciones antes descritas la viscosidad intrínseca no sufre una disminución importante.

Por otro lado también se debe seleccionar aquella carga de soda que sea suficiente como para permitir una

deslignificación adecuada, pero siempre controlando que dicha carga no sea excesiva como para provocar una degradación importante de carbohidratos.

Analizando las variaciones de las propiedades físico-mecánicas, de acuerdo con los modelos, se concluye que la carga de soda conveniente fluctúa entre 1,0 y 2,0% b.p.s. Según esto se consideró adecuado trabajar con un valor intermedio como carga de soda.

Finalmente queda por seleccionar la temperatura a la cual se llevará a cabo la activación. Se puede apreciar de la Figura 1 que el nivel de deslignificación depende fuertemente de la temperatura de activación, por lo que la temperatura alta favorece la deslignificación.

Como las propiedades físico-mecánicas disminuyen con el aumento de la temperatura de activación debe existir un equilibrio entre lo que se gana y lo que se pierde por degradación de carbohidratos. Basándose en este criterio se evalúan diferentes combinaciones, de modo de obtener una deslignificación importante con propiedades físico-mecánicas aceptables obteniéndose las siguientes condiciones:

- Carga de activante (cloro) 0,5% b.p.s.
- Temperatura de activación 39-40°C
- Carga de NaOH
  Fase oxidativa 1,4% b.p.s.

La comprobación de estas condiciones se realizó con una pulpa kraft de Kappa 15,1, obteniéndose una pulpa blanqueada con un grado de deslignificación de 72% y una disminución de viscosidad de 30%, lo cual está dentro del rango predicho por los modelos.

El estudio preliminar realizado para el proceso con dióxido de nitrógeno, se inició basándose en los resultados obtenidos en el estudio exploratorio para la activación con cloro. Se consideró que las variables más relevantes eran las mismas, de tal modo que las variables consideradas fueron:

- a) Carga de dióxido de nitrógeno.
- b) Temperatura de activación.
- c) Carga de soda en la segunda fase de oxigenación.

Se verificó la veracidad de la suposición. Para esto se realizaron ensayos para analizar si las variables tenían un efecto significativo sobre las respuestas. De estos ensayos se llegó a la conclusión que la variable temperatura de activación no era significativa, por lo que se optó por eemplazar la variable temperatura de activación por la variable temperatura de la segunda fase de oxigenación, de modo que las variables a considerar fueron:

- a) Carga de dióxido de nitrógeno.
- b) Carga de soda de la segunda fase de oxigenación.
- c) Temperatura de la segunda fase de oxigenación.

La modelación, en el caso de la activación con NO_2 arroja los siguientes resultados, en función de las variables reales:

Indice Kappa:

```
K = 18.24762 - 2.02843 NO + 1.332275 OH - 0.1879621 T
    + 7.927655E-3 NO**2 + 0.1506686 OH**2 + 9.050449E + 4T**2
    - 8.853367E - 2 NO*OH + 2.515109E-2 NO*T - 2.721276E-2T*OH
```

donde:

NO : Carga de dióxido de nitrógeno, % b.p.s.
OH : Carga de soda en segunda fase de oxigenación, % b.p.s.
T : Temperatura de segunda fase de oxigenación, °C

Viscosidad intrínseca:

```
V = 716.9965 - 116.0878 NO + 311.036904 OH + 1.825887 T
    - 7.138589 E - 2NO**2 - 4.926099 OH**2 + 1.968278E-3 T**2
    - 0.4811607 NO*OH + 1.470528 NO*T - 3.507235 OH*T
```

Blancura:

```
B = 21.10833 + 14.48722 NO - 12.50214 OH + 0.6199949 T
    - 1.267389 NO**2 + 0.1677946 OH**2 - 2.041013E - 3 T**2
    + 1.034495 NO*OH - 0.142489 NO*T + 0.112316 OH*T
```

Indice de rasgado:

```
IR = 12.56032 - 1.30637 NO + 2.147045 OH - 6.395775E-2T
     - 6.634278E NO**2 + 0.0426351 OH**2 + 3.979447E-4 T**2
     - 0.1260641 NO*OH + 0.0181534 NO*T - 2.476192 E-2 OH*T
```

Indice de ruptura:

```
RU = 277.5457 - 3.9859 NO - 4.314396 OH - 4.339241 T
     + 1.901833 NO**2 + 2.772306 OH**2 + 0.237996 T**2
     - 2.612702 NO*OH + 6.946983E-2 NO*T - 8.425817E-2 OH*T
```

Indice de explosión:

```
IE = 10.08997 - 0.6234873 NO + 0.1828646 OH - 5.543845E-2T
     - 4.262634E-2 NO**2 + 0.1042216 OH**2 + 2.506384E-4 T**2
     - 4.715373E-2 NO*OH + 1.206848 E-2 NO*T - 1.022592E-2=H*T
```

El análisis de las tendencias de las respuestas frente a la variación de las variables independientes, nos permite las siguientes observaciones:

En la Figura 5 se puede observar la tendencia que presenta la deslignificación, representada por el Indice Kappa, respecto de la carga de dióxido de nitrógeno. En esta figura se puede apreciar que a medida que la carga del activante aumenta, se

produce una disminución de la deslignificación, vale decir que no ejerce un efecto deslignificante, por el contrario, en cierto modo su acción es dificultar la deslignificación.

En la Figura 6 se aprecia la funcionalidad de la deslignificación en función de la carga de soda en la segunda fase de oxigenación. Esta dependencia es directa como se puede observar, también se muestra como influye la temperatura de la oxigenación en la deslignificación aumentándola considerablemente a carga de soda sobre el 3% b.p.s.

La influencia de la carga de dióxido de nitrógeno sobre la viscosidad intrínseca, se puede observar en la Figura 7, en dicha figura es claro el efecto protector sobre los carbohidratos que tiene el dióxido de nitrógeno, sin embargo no se puede decir que el efecto protector ante la acción deslignificadora del oxígeno sea selectiva sólo hacia los carbohidratos, sino que más bien se manifiesta en un efecto protector total de la pulpa, inhibiendo en parte la acción deslignificadora del oxígeno.

La Figura 8 muestra la relación entre la viscosidad intrínseca en función de la carga de soda aplicada a la segunda fase de oxigenación, se aprecia que la relación es la esperada, vale decir que un exceso de soda provoca un efecto de degradación de los carbohidratos, debido a que la presencia de iones OH^- favorece la acción degradante de carbohidratos por parte del oxígeno. También en esta figura se observa el efecto de la temperatura sobre la viscosidad, y se aprecia claramente que las altas temperaturas repercuten seriamente en la propiedad viscosidad intrínseca, debido obviamente a que la deslignificación se hace menos selectiva a medida que aumenta la temperatura.

En la literatura acerca de pretratamientos realizados con dióxido de nitrógeno, se habla de deslignificaciones del orden del 80% sin una pérdida importante en la viscosidad, aunque es necesario dejar en claro que los pretratamientos no son iguales y usan en su mayoría maderas de coníferas. Una explicación de por qué con este métodos no se obtuvieron los niveles de deslignificación deseados posiblemente se encuentre en el hecho que el medio no era lo suficientemente ácido para permitir la regeneración de dióxido de nitrógeno.

Cabe mencionar también que el manejo del dióxido de nitrógeno es bastante difícil, también lo es su evaluación, esto debido a que se usa en pequeñas cantidades.Además debido a su alta corrosión es necesario usar medidores de flujo especializados los que tienen un alto costo. Otra alternativa de medir el dióxido de nitrógeno, es por diferencia de pesada pero es un método menos exacto; en definitiva éste fue el método escogido por lo que hay un grado de incertidumbre en cuanto a la medición de este

parámetro.

Basándose en los modelos formulados es posible proponer un conjunto de condiciones que permitan obtener una cierta deslignificación con una caída de viscosidad aceptable.

El nivel de deslignificación se cuantificó a través del Indice Kappa, de tal forma que en la Figura 5 se observó, que a pesar de la dispersión de las tendencias del modelo se puede obtener un nivel de deslignificación superior a un 50% con una carga de dióxido de nitrógeno superior al 2% b.p.s, además la viscosidad en el rango anterior se encuentra sobre 900 (dm^3/kg), lo que se refleja en propiedades físico-mecánicas aceptables.

Además la carga de soda tiene un efecto fuerte sobre la deslignificación (Figura 6). También es importante su efecto sobre la viscosidad, se observa que para mantener una viscosidad intrínseca sobre 900 (dm^3/kg) la carga de soda debe estar bajo el límite de 2% b.p.s.

De igual forma la temperatura de la segunda fase de oxigenación, tiene un efecto significativo para cargas de soda superior a 2% b.p.s., por lo que si se utiliza una carga inferior se debería optar por la menor temperatura posible.

Basándose en los criterios anteriormente expuestos se puede realizar una evaluación de combinación de variables para obtener la respuesta deseada, de modo que se optó por las siguientes condiciones:

- Carga de activante
  Dióxido de nitrógeno = 1,8 - 2,0% b.p.s.
- Carga de soda segunda
  Fase de oxigenación = 1,7 - 1,9% b.p.s.
- Temperatura segunda
  Fase de oxigenación = 90°C

Las temperaturas inferiores a 90°C se descartan por requerir una alta carga de soda para lograr un cierto grado de deslignificación.

De acuerdo con los resultados obtenidos y posterior modelación de los mismos, se puede confrontar la acción de uno y otro activante.

Los parámetros de comparación obviamente serán los niveles de deslignificación y selectividad que éstos tengan.

Un análisis respecto del grado de deslignificación obtenido por ambos métodos, entrega que para el uso del cloro se obtienen un grado de deslignificación de 72%, en cambio para el dióxido de nitrógeno se obtiene una deslignificación del orden de

51%. Por otro lado la caída de viscosidad intrínseca para la activación con cloro fue del orden de 29% y para el tratamiento con dióxido de nitrógeno es de 28%.

No cabe duda que mirado desde ese punto de vista la mejor alternativa está representada por la activación con cloro, sin embargo existen otros factores que también favorecen, como por ejemplo; la carga de soda en la segunda fase de oxigenación es más baja (1,4% b.p.s contra 1,8% b.p.s.), la temperatura necesaria para la activación es menor (40°C frente a 60°C), el dióxido de nitrógeno es de difícil manejo y altamente corrosivo, lo que se manifiesta en definitiva en mayores gastos ya sea de inversión como de operación.

Debido a las consideraciones anteriores se puede decir que para las condiciones planteadas para ambos pretratamientos, la que presenta una mejor alternativa es la activación con cloro.

EL comportamiento comparativo del blanqueo de la pulpa pretratada con Cl_2 frente a otras secuencias se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2
COMPARACION DATOS EXPERIMENTALES

Secuencia	Blancura (% ISO)	Viscosidad intrínseca (dm^3/kg)
* C_D-E_O-D-E_P	89,5	948
* O-C_D-E-D	89,9	856
* O-C_D-E_O-D	89,7	843
* O-C_2-E_P-D	90,0	863
* O-C_D-E_{OP}-D	89,6	825
** Pulpa extendida (C_DE_OD)	85,4	1090
Pulpa pretratada Cl_2	85,7	885

* (29)
** (30)

En la Tabla 2 se puede apreciar que la blancura obtenida está por debajo de la que se obtiene en las pulpas industriales, sin embargo la blancura puede ser aumentada si se realiza una optimización de la etapa de blanqueo. La viscosidad intrínseca es superior a los valores de la tabla anterior lo que demuestra el efecto del pretratamiento.

La Tabla 3 presenta los resultados de la evaluación comparativa de los parámetros ambientales.

TABLA 3
PARAMETROS AMBIENTALES PARA LOS EFLUENTES DE LAS SECUENCIAS DE BLANQUEO

Secuencia	DQO (kgO_2/tps)	Color (kgPt/tps)	% Reducc. de la DQO
Pulpa activada (incluyendo efluente del tratamiento)	6,62	6,0	34%
Pulpa activada (No incluye el efluente del tratamiento)	4,32	4,0	Base Ref.
* O-C_D-E-D	14,10	6,4	69%
** C_D-E-D-E-D	28,10		84%

* (31)
** (32)

En la Tabla 3 se puede observar que el proceso con un pretratamiento de activación reduce sustancialmente el impacto ambiental que producen los efluentes líquidos de las etapas de blanqueo. En la tabla anterior se presentan los parámetros incluyendo y no incluyendo el efluente de activación con cloro, en el efluente, por lo que si es enviado a la zona de recuperación los parámetros son mucho mejores.

Finalmente se puede decir que el blanqueo de una pulpa pretratada con cloro, reduce en forma importante el consumo de compuestos clorados en el blanqueo con respecto a un proceso de blanqueo tradicional (5 etapas); además también muestra una importante disminución de los parámetros ambientales ya sea frente a un proceso convencional como a uno que incluye deslignificación con oxígeno seguido de una secuencia corta (C/D-E-D).

4 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos tanto para la activación con cloro como la llevada a cabo con dióxido de nitrógeno, se puede concluir que:

- Las variables que comandan el proceso de activación con cloro y el posterior blanqueo con oxígeno son: carga de cloro, temperatura de tratamiento de activación y la carga de soda en la segunda fase de oxigenación.
- El proceso de activación con cloro de una pulpa oxigenada permite obtener una deslignificación del 72% y una caída en la viscosidad de 30%.
- El proceso de activación con dióxido de nitrógno de una pulpa

oxigenada, permite obtener una deslignificación del 51% y una caída de viscosidad de 28%.

- Las propiedades físico-mecánicas obtenidas después del proceso de activación son consideradas aceptables para una pulpa semiblanqueada, para ambos activantes.

Bibliografía

1. Samuelson O., "Supression of undesiderable reactions during oxygen bleaching of wood pulp", Pure and Appl. Chem., 55(4), 695-704 (1983).
2. Abrahamsson K.; Samuelson, O. "The influence of oxigen pressure during oxygen bleaching of kraft pulp pretreated with nitrogen dioxide/oxygen", Swensk Pappertidn., R27-R32 (1982).
3. Lindqvist, B.; Marklind, A.; Lindtrom, L.A.; Norden, S. "Nitrogen dioxide preoxidation before oxygen delignification - A process of the future", Journal of Pulp and Paper Science, 12(6), J161-J165 (1986).
4. Samuelson, O. "Preoxidation of kraft pulp with NO2/O2", Svensk Papperstidning, 15, R140-R144 (1985).
5. Fossum, G.; Marklund, A. "Pretreatment of kraft pulp is the key to easy final bleaching", Tappi Journal, 11, 79-84 (1988).
6. Rasmusson, D.; Samuelson O.; Forss, K.; Sagfors, P.E. "Influence of oxygen on treatment of lignin with nitrogen dioxide", Paperi Ja Puu, 9, 749-755 (1987).
7. Soteland, N. "Pretreatment of pulps with chlorine before oxygen deslignification", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 3, 124 (1988).
8. Lachenal, D., de Choudens C.; Bourson, L.; Lachapelle, R. "Full bleaching of chemical pulp with low charges of chlorine", Paperi Ja Puu, 7:616-619 (1988).
9. Samuelson, O.; Sjoberg, L.A. "Influence of nitrate and nitric acid on the pretreatement of kraft pulp with nitrogen dioxide and oxigen", Svensk Papperstidning, 6, R30-R35 (1984).
10. Samuelson, O.; Ojteg, U. "Pretreatment of kraft pulp with NO2 in a two stage proces", Journal of Pulp and Paper Science, 13 (5), J150-J153 (1987).
11. Simonsson, O.; Lindstrom, L-A.; Marklund, A. "The Prenox process experiences from a pilot plant installation", Tappi Journal, 8 (1987).
12. Fossum, G.; Marklund, A., obra citada (ref. 5).
13. Fossum, G.; Marklund, A., obra citada (ref. 5).
14. Soteland, N. Nordic Pulp and Paper Research J., 3, 124-127 (1988).
15. Soteland, N., obra citada (ref. 14).
16. Lindquist, B.; Marklund, A. et al. Pulp and Paper Science J., 12(6), J 161-J 165 (1986).
17. Samuelson, O.; Sjoberg, L.A. Svensk Papperstidning, 6, R30-R35 (1984).
18. Samuelson, O. Pure and Appl. Chem., 55(4), 695-704 (1983).
19. Samuelson, O., obra citada (ref. 18).
20. Samuelson, O.; Ojteg, U. Pulp and Paper Science J., 13(5),

J150-J153 (1987).
21. Samuelson, O.; Sjoberg, L.A., obra citada (ref. 17).
22. Plackett, R.L.; Burman, J.P. Biometrika, 33, 305-325 (1946).
23. Jara, E.E. Habilitación Profesional, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción (1989).
24. Cochran, W.C.; Cox, G.M. "Diseños experimentales", Ed. Trillas, 8a., México (1983).
25. Jara, A.E., obra citada (ref. 23).
26. Sjöstrom, E. Paperi Ja Puu, No.6-7, 439-442 (1980).
27. Vidal, T.; García, J.; Colom, J. "Mecanismos de reacción del cloro con los componentes principales de las pastas", Inv. Téc. Papel, 83, 87-101 (1985).
28. Vidal, T. et al., obra citada (ref. 27).
29. Iglesias, F.; Reinoso, E.; Sánchez, F. "Empleo de oxígeno en el pre-blanqueo de pastas de eucalipto", V Congreso de Celulosa y Papel, Santiago (1989).
30. Jara, A.E., obra citada (ref. 23).
31. Iglesias, F., obra citada (ref. 29).
32. Jara, A.E., obra citada (ref. 23).

Figura 1

I.Kappa vs Carga de Cloro (activante)

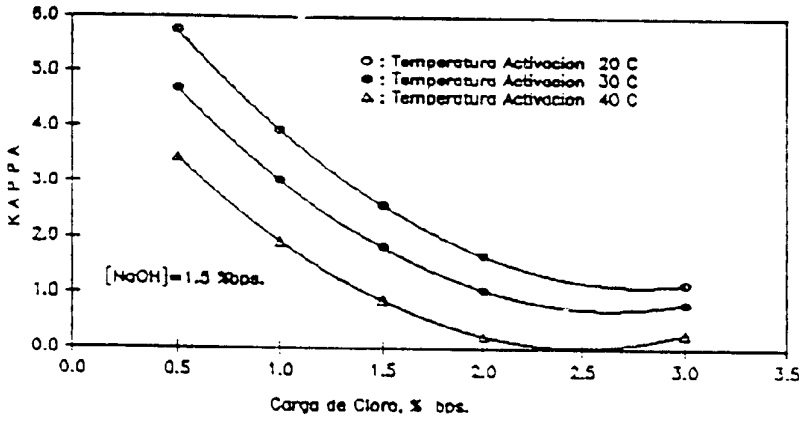


Figura 2

I.Kappa vs Carga de Soda en deslignificación con Oxígeno

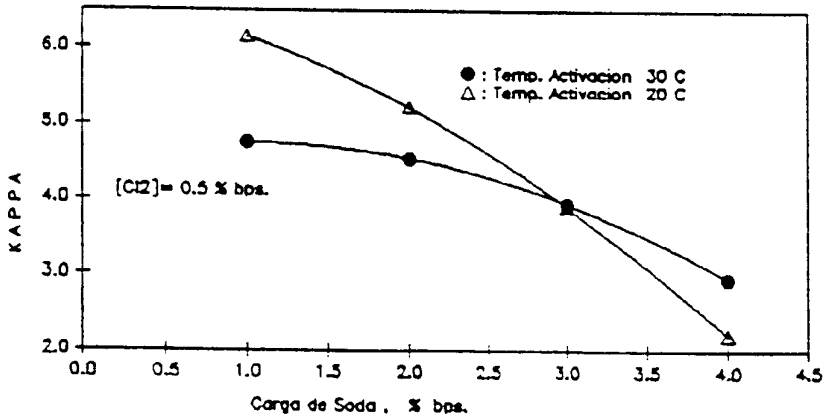


Figura 3

Viscosidad intrínseca vs Carga de Cloro (activante)

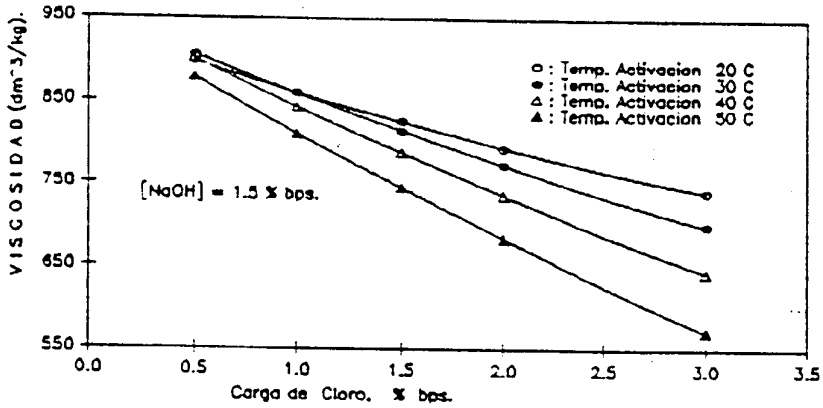


Figura 4

Viscosidad intrínseca vs Carga de Soda en Etapa de deslignificación

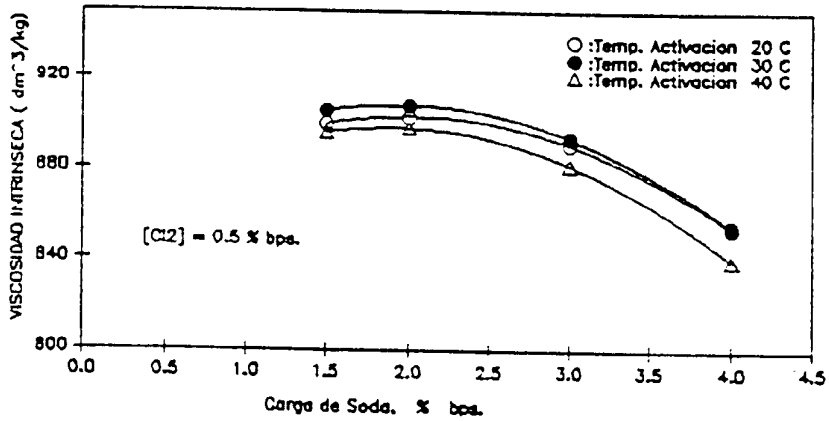


Figura 5

I.Kappa vs carga de Dióxido de Nitrógeno

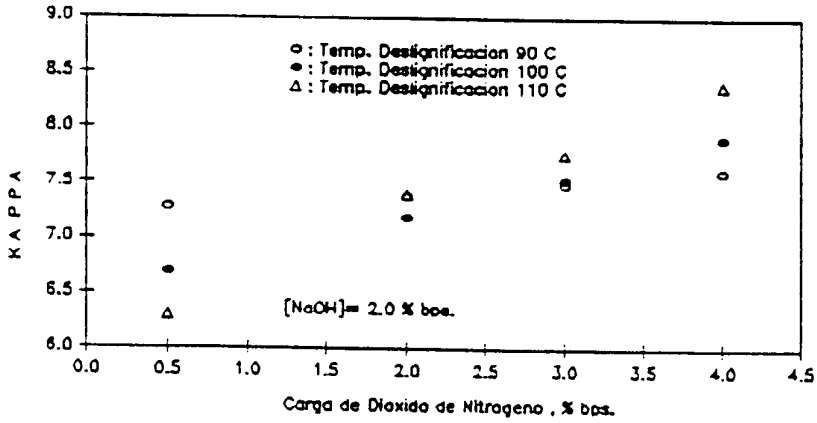


Figura 6

I.Kappa vs Carga de Soda

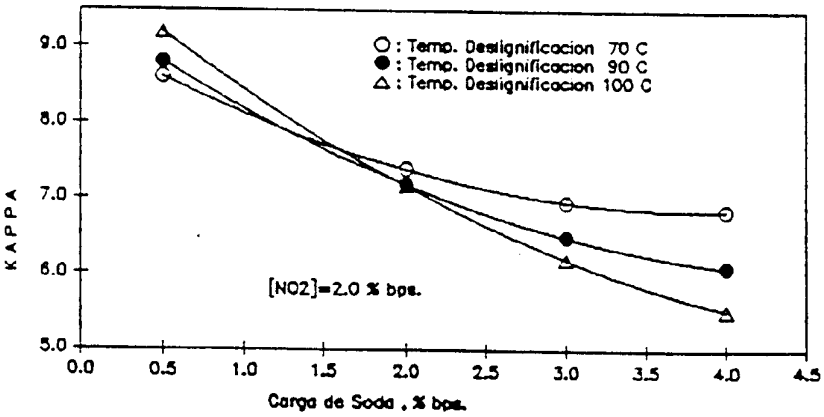


Figura 7

Viscosidad intrínseca vs Carga de Dióxido de Nitrógeno

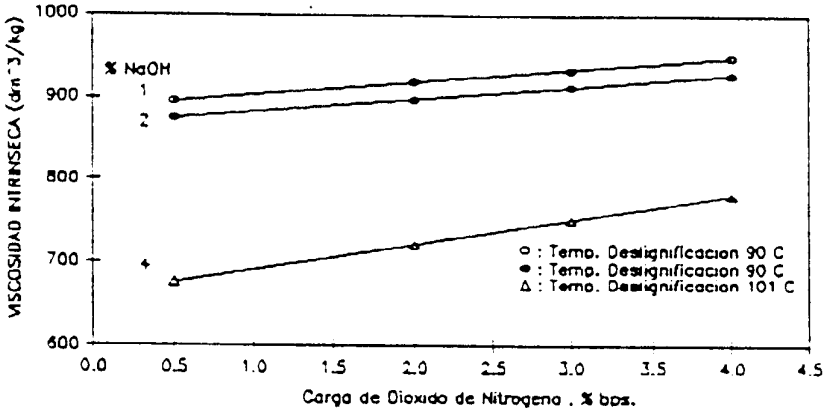
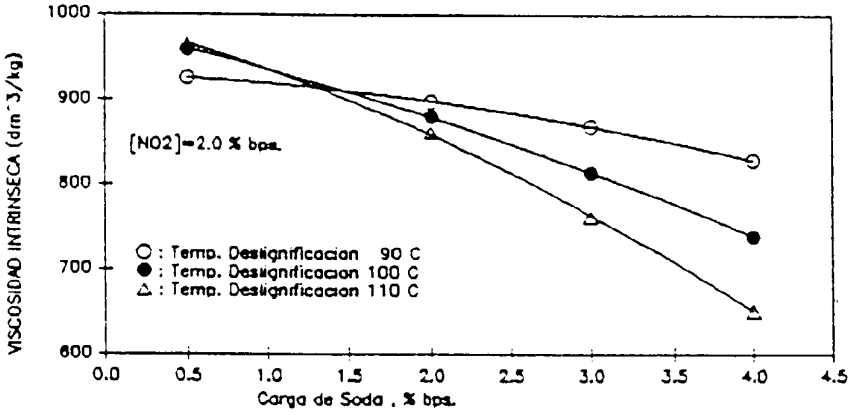


Figura 8

Viscosidad intrínseca vs Carga de Soda