BLANQUEO DE PULPAS KRAFT DE EUCALIPTUS GLOBULUS CON OXIGENO, OZONO Y PEROXIDO.

AUTORES: PATRICIO PEREZ V., ROBERTO MELO, JOSE PAZ
LABORATORIO DE PRODUCTOS FORESTALES
DPTO. DE INGENIERIA QUIMICA
FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DE CONCEPCION

SUMARIO.

El presente estudio tiene como objetivo determinar la factibilidad técnica de blanquear pulpa Kraft de eucalipto mediante la secuencia OZEPP y compararla con una secuencia tradicional OC/DEoD en cuanto a sus propiedades mecânicas y costos de reactivos.

Se utilizó pulpa oxigenada, a la cual se le hizo un lavado ácido en presencia de EDTA, para luego ozonizarla a una consistencia del 40% y temperatura ambiente. Después, se realizó una extracción alcalina reforzada con peróxido. Por último, se trató nuevamente la pulpa con EDTA, seguido de un blanqueo final con peróxido de hidrógeno. Como respuestas se determinaron índice Kappa, viscosidad y blancura, después de cada etapa.

De los experimentos desarrollados se logró una blancura máxima de 83,4% ISO, pero con una viscosidad de 15,6 cP.

Respecto de las propiedades físico-mecánicas, el índice de tensión resultó ser mayor para la secuencia OZEPP, mientras que el índice de rasgado fue menor.

INTRODUCCION

Las presiones del mercado, la opinión pública y la regulación del medio ambiente por parte de las autoridades gubernamentales, estan forzando a la Industria de Celulosa a reducir, y últimamente, a eliminar la generación de compuestos organo-clorados de las corrientes de desechos.

La reducción de los compuestos organo-ciorados, tales como dioxinas y furanos, puede ser lograda disminuyendo el contenido de lignina en la pulpa entrando en la planta de blanqueo, con procesos como la cocción extendida, deslignificación por oxigeno, activación de la lignina, etc., sin embargo, su eliminación total requiere de secuencias de blanqueo con agentes oxidantes tales como ozono, oxígeno y peróxido de hidrógeno.

Además, este tipo de secuencias darán la posibilidad de tener una planta completamente cerrada, en la cual los efluentes de blanqueo podrán ser reciclados a la caldera de recuperación para la producción de energía adicional (Mbachu y Manley, 1981; Singh, 1982).

Hoy en día, la predeslignificación con oxígeno esta bien establecida a nivel industrial, lo que permite definir las condiciones óptimas de esta etapa. Sin embargo, su uso esta limitado a la remoción del 50% de lignina, condición que previene de esta manera la degradación excesiva de carbohidratos.

Por otra parte, el ozono, poderoso agente oxidante y blanqueante, aunque ha sido estudiado por mas de 30 años a escala de laboratorio y planta piloto, no ha logrado imponerse comercialmente como tecnología rentable, por causa de su alto costo de producción y su fuerte ataque sobre los carbohidratos, lo que disminuye la calidad de la pulpa.

En el caso del peróxido de hidrógeno, éste se ha utilizado como agente blanqueante por muchos años en pulpa mecánica y química, unas veces como refuerzo de la extracción alcalina y otras al final de la secuencia de blanqueo para lograr mejores niveles de blancura.

El presente trabajo tuvo como objetivo determinar la factibilidad técnica de blanquear pulpa KRAFT de Eucaliptus globulus con oxígeno, ozono y peróxido. La secuencia aplicada fue OZEPP. Además se evaluaron los costos de reactivos y se compararon con una secuencia convencional OC/DEOD.

MATERIALES Y METODO.

Materia Prima.

Para las experiencias se utilizó pulpa industrial oxigenada KRAFT de Eucaliptus globulus procedente de Celulosa Santa Fe, con las siguientes características: Índice de Kappa de 9.8, viscosidad de 37.1 cP y blancura de 43,0% 150.

Equipos.

El bianqueo con ozono se realizó en un recipiente esférico de vidrio de 2 litros de capacidad, el que se encuentra implementado a un sistema de rotación.

El gas se generó desde una corriente de oxígeno puro en un equipo generador de Ozono "Ozocav, Modelo OEC480S", cuya producción y consumo se determinó por técnica iodométrica.

Cabe señalar que para la etapa de esponjado de la pulpa se utilizó un equipo especial dispuesto de aspas giratorias a alta velocidad, que separan las fibras por efecto mecánico.

El blanqueo con peróxido, al igual que la extracción alcalina con peróxido, se realizaron en bolsas de polietileno, las que se introdujeron en un baño termostático para mantener la temperatura requerida.

Determinación de Respuestas.

Para visualizar y cuantificar el efecto de las variables independientes sobre la pulpa se tomaron como respuestas el indice Kappa, viscosidad y blancura para las etapas de ozono y extracción alcalina, mientras que para el blanqueo con peróxido se determinaron las dos últimas. Para lo anterior se emplearon las técnicas recomendadas por TAPPI.

Procedimiento experimental.

Previo a la etapa de bianqueo, la pulpa se trató con 2% b.p.s. de ácido sulfúrico y 0.5% b.p.s. de EDTA a consistencia del 2%, temperatura ambiente, por 30 min. y pH entre 2-2.5. Luego se realizó el esponjamiento a la pulpa, donde alcanzó una consistencia alrededor del 40%. Se pesó la cantidad adecuada y se ozonizó. El ozono que no reaccionó se cuantificó mediante titulación de la solución contenida en los vasos secuestrantes.

Luego se realizó una extracción reforzada con peróxido a las siguientes condiciones: consistencia 10%, soda 1% b.p.s., peróxido 0,3% b.p.s., tiempo 1 hr. y temperatura 60 C.

Finalmente, la pulpa se sometió a un tratamiento previo con 0.5% de EDTA. pH 5-6, tiempo 30 min. y temperatura ambiente. Luego se realizó el blanqueo con peróxido a las siguientes condiciones: 0.05% de sulfato de magnesio, 3% de sulfato de sodio, 1% de soda, tiempo 3 hrs. y temperatura 80 C.

Método de Diseño Central Compuesto.

Para el desarrollo de este estudio se confeccionó un programa de trabajo a nivel de laboratorio con el uso del método de diseño central compuesto (Cochran y Cox. 1983). considerando como variables independientes la carga de ozono y de peróxido en las etapas respectivas.

Antes de seleccionar los rangos de las variables a estudiar, se realizaron algunos experimentos preliminares con el objetivo de verificar la información obtenida en literatura respecto de las condiciones de operación de las etapas y si el rango elegido de estas variables lograba un efecto notorio en las respuestas.

El diseño central compuesto empleado es uno para dos variables en cinco niveles.

A continuación en la tabla N^{Ω} 1, se muestran los rangos reales de las variables controlantes de ambas etapas de la secuencia.

Variables Niveles $-\alpha$ -1 u 1 α Carga de Ozono U. US **0.15 0**,4 Ø. 65 W. 75 (% b.p.s.) Carga de Peróxido Ø. 2 Ø, 5 1.25 2.0 2.3 (% b.p.s.)

Tabla Nº 1

En la tabla N^{Ω} 2 se presentan las combinaciones de las variables independientes seleccionadas que definen cada uno de los experimentos del diseño central compuesto.

Tabla Nº 2

Experimento Nº	Carga de Uzono (% D.p.s.)	Carga de Peróxido (% b.p.s.)
1	Ø. 15	V. 5V
2	Ø, 65	ย. วิย
3	ø, 15	2.00
4	Ø, 65	2.00
อั	ย. ย5	1,25
6	v. 75	1,25
7	ย. 4 ย	0,20
8	v, 4v	2,30
9	ช. 4ช	1,25
19	0,49	1,25
11	0,40	1,25
12	9,49	1,25
1,3	0,40	1,25

RESULTADOS Y DISCUSION.

Etapa de Ozono.

En la tabla Nº 3 se presentan los resultados obtenidos después de la ozonizacion:

Tabia Nº 3

Carga (%bps)	N≚ Карра	Visc. (cP)	Blanc. (150)	React.
ø, ø5	8,4	31,6	44,7	84,2
9.15	7,5	30,4	47.0	80,1
y, 4y	6, 9	28,2	52.9	74.3
9,65	4, 9	21.5	57,5	79.1
Ø,75	3,7	20,3	60.1	63,4

Etapa de Extracción con Peróxido.

En la tabla N^2 4 se presentan los resultados obtenidos de la extracción alcalina con peróxido. Cabe señalar que en esta etapa las cargas de reactivos son fijas.

Tabla Nº 4

Carga Ozono	№ Карра	Viscosidad	Blancura
(% bps)		(cP)	(ISO)
0,05	7,0	29, Ø	52, 4
0,15	6,2	29, 8	56, Ø
0,40	4,3	27, Ø	6Ø, 1
0,65	2,9	18, 5	64, Ø
0,75	7,0	17, Ø	66, 7

Etapa de Peróxido.

En la tabla N^{α} 5 se muestran los resultados obtenidos, por medio del diseño central compuesto, al final de la secuencia de blanqueo.

Tabla Nº 5

Experimento Nº	Blancura (ISO)	Viscosidad (cP)
1	66, Ø	26,8
$\frac{2}{2}$	73,8	17,2
3	77,3	23,8
1 4 1	83,4	15,4
] 5]	71,6	23,1
6 [83,6	13,2
1 7 1	67,8	26,1
8	79,2	19,0
9	76, Ø	24,5
10	77,6	23,0
1 11 1	76,8	24, 2
12	77,1	23, 2
13	76,5	24,0

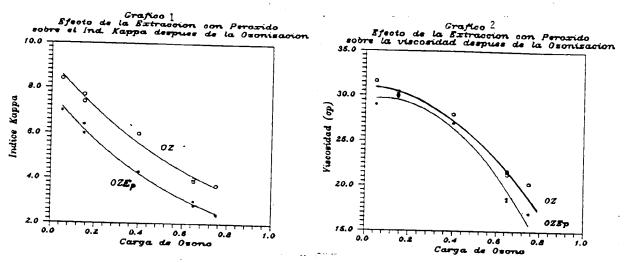
Análisis Gráfico de los Resultados.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada etapa en forma gráfica, de manera de visualizar más claramente los efectos de las varibles independientes sobre las respuestas medidas.

Efecto de la carga de Ozono sobre el indice Kappa, viscosidad y blancura, para secuencia OZ y OZEp.

En el gráfico N^{Ω} 1 se compara el efecto sobre el índice Kappa, de la etapa de ozono en primer lugar, y luego en conjunto con la extracción alcalina.

Con respecto a la ozonización, se observa que un aumento de la carga de ozono produce una disminución en el índice Kappa de la pulpa, producto sin duda, del fuerte poder oxidante del ozono. Por otro lado, si comparamos ambas curvas es posible apreciar la influencia de la extracción con peróxido, la que reduce el índice Kappa en forma proporcional sobre todo el rango estudiado, en alrededor de 1,5 puntos. Esto es posible debido a que en esta etapa se retiran los productos de reacción que no solubilizaron en el lavado, pero que en condiciones alcalinas lo hacen. Por otra parte, esto puede ser causa de la acción deslignificante del peróxido.



En el gráfico N^2 2 se muestra el efecto de la etapa de ozono sobre la viscosidad de la pulpa, con y sin extracción alcalina posteriormente.

Para la curva correspondiente a la secuencia OZ, el aumento de la carga conduce a la disminución creciente de la viscosidad, mientras que la influencia de la extracción con peróxido produce una caída de 1 punto aproximadamente hasta la seccion media del rango, mientras que en la parte superior esta respuesta llega a caer hasta 3 puntos.

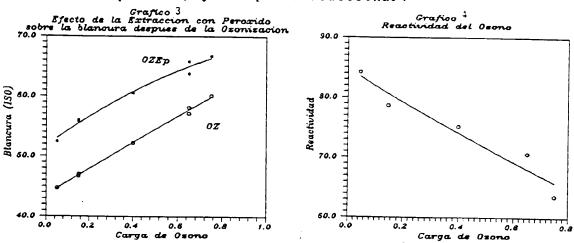
Una explicación a este fenómeno, puede ser que durante la ozonización, mientras mayor es la carga, más se promueve la formación de grupos carbonilos y carboxilos en los carbohidratos, y de hecho esto se aprecia en la caída de la viscosidad. Ahora, las unidades carbonilos especialmente, estan inclinadas a reaccionar bajo condiciones alcalinas,

tales como la etapa de extracción, indicando un acortamiento de las cadenas celulósicas. Esto nos indica que no es recomendable un tratamiento más prolongado con ozono que el considerado en el diseño experimental, ya que puede ocasionar una pérdida significativa de la viscosidad.

En el gráfico N^2 3, se muestra el efecto de la carga de ozono sobre la blancura, seguido y no de la extracción alcalina.

En primer lugar, sin la extracción, la blancura aumenta linealmente mientras mayor es la carga de ozono. Esto demuestra la capacidad que tiene como agente blanqueante, llegando a ganar hasta 15 puntos a la mayor carga.

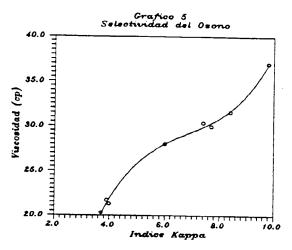
La influencia de la extracción con peróxido sobre la blancura después de la ozonización destaca un aumento de 9 puntos en el nivel inferior, el cual va disminuyendo hasta llegar a 6 puntos en el nivel superior. Esto nos sugiere que a mayor carga de ozono cada vez es menor el repunte en blancura por efecto de la extracción, posiblemente debido a que el peróxido , a estas condiciones y/o por la baja cantidad aplicada, ya no puede reaccionar.



Con respecto a la reactividad, en el gráfico N^2 4 se observa una disminución a medida que aumenta la carga de ozono. Hay varias posibles explicaciones frente a este fenómeno, donde una de las cuales atribuye este efecto a la aparición de una capa mucilaginosa que rodea a la fibra, impidiendo la difusión y, por consiguiente, la reacción del gas con la misma (Secrist y Singh, 1971).

Otra explicación puede atribuirse, a que cuando la zona de reacción entre el ozono y la lignina se adentra más en la pared celular, el ozono debe pasar capas, en donde se incrementa la presencia de carbohidratos libres de lignina. Esto puede reducir drásticamente la viscosidad de la celulosa, aunque no necesariamente las propiedades mecánicas (Lindholm, 1986).

En el gráfico Nº 5 se muestra cuánto disminuye la viscosidad versus una reducción del índice Kappa. Se aprecia ligeramente una tendencia de que a mayor deslignificación la viscosidad cae en forma más severa. Esto se explica con el hecho de que en un principio el ozono reacciona con la lignina de fácil acceso, pero luego el ingreso a ésta se hace más dificultoso, lo que conduce a una degradación importante de los carbohidratos.



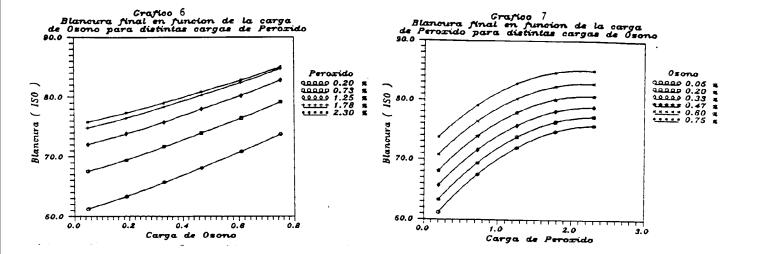
También es necesario destacar el rendimiento de la etapa, cuyo promedio resultó ser sobre el 97%.

Efecto sobre el índice Kappa, viscosidad y blancura para distintas cargas de Ozono y Peróxido.

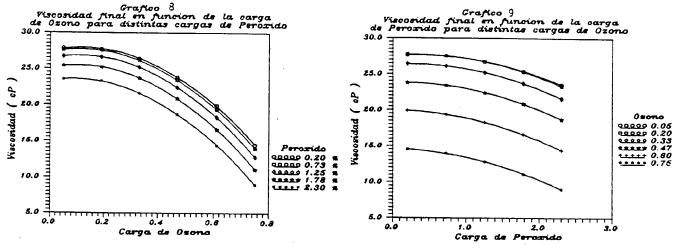
En los gráficos N° 6, 7, 8 y 9 se presentan los resultados obtenidos por el modelo de Diseño Central Compuesto.

En el gráfico Nº 6 y 7 se observa el efecto de las cargas de ozono y peróxido sobre la blancura final de la pulpa. Se puede apreciar que para una misma carga de ozono la blancura aumenta, mientras mayor es la carga de peróxido aplicada. Sin embargo, este aumento es decreciente, hasta hacerse mínimo (sólo de 1 punto) sobre una carga superior al 1,8% de peróxido. Esto nos indica que no tiene sentido suministrar cargas superiores al valor anterior, pues la blancura ganada es despreciable contra el gasto adicional de reactivo, cuyo precio es elevado.

Por otra parte, si ahora se mantiene fija la carga de peróxido, la blancura aumenta en forma constante a mayores dosis de ozono. Esto indica que es posible aumentar la blancura final de la secuencia con altas cargas de ozono, sin embargo esto tiene el inconveniente que reduce más la viscosidad.



En los gráficos N^2 8 y 9 se muestra el efecto sobre la viscosidad final de la pulpa, de la variación de las cargas de ozono y peróxido. Para una carga determinada de ozono, la viscosidad disminuye en mayor proporción conforme se aumenta la aplicación de peróxido, lo cual es lógico, pues la fibra esta más expuesta a sufrir una degradación de sus carbohidratos, mientras más cantidad del reactivo. Además, es esperada la caida de 6 puntos para la carga máxima de peróxido, ya que esta etapa se trabajó en condiciones severas comparada con los 2 puntos que, generalmente, cae con un tratamiento moderado.



Por otro lado, para una carga fija de peróxido la viscosidad disminuye de manera creciente al aumentar la carga de ozono.

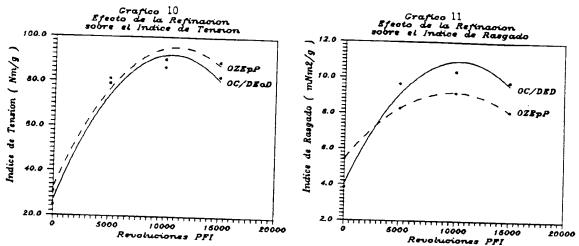
Secuencia de Blanqueo Optima.

Los resultados obtenidos por el diseño central compuesto, se optimizaron mediante un programa computacional, para obtener las condiciones de la secuencia de blanqueo final.

Como resultado de este blanqueo, se obtuvo una pulpa con una viscosidad final de 16,7 cP y una blancura de 80,6 (ISO).

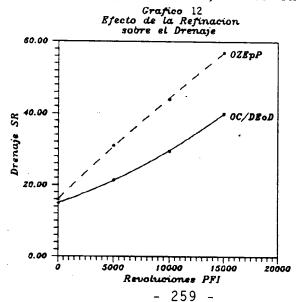
En los gráficos N^{Q} 10, 11 y 12 se comparan las propiedades mecánicas de una pulpa blanqueda con una secuencia OZEpP y OC/DEoD.

En el gráfico N° 10 se muestra el efecto del grado de refinación sobre el índice de Tensión para ambas secuencias. Se observa una ligera diferencia en favor de la secuencia OZEpP, demostrando que esta propiedad no es afectada por el tratamiento con ozono, aunque su viscosidad sea baja.



En el gráfico N^2 11, se presenta el efecto del grado de refinación sobre el índice de rasgado. Se observa, para la pulpa tratada con ozono, un rasgado menor, alrededor del 10%, comparada con la convencional.

En el gráfico N^2 12, se muestra el efecto del grado de refinación sobre el Schopper-Riegler. Se aprecia que para un mismo grado SR, la pulpa ozonizada necesita de menos revoluciones en el PFI, es decir, menor energía.



Aspectos Económicos.

En esta sección se compara la secuencia estudiada OZEpP y la convencional, con respecto a los costos de reactivos.

En la tabla N^2 6 se muestran las cargas y precios de cada reactivo utilizados en las etapas.

Reactivo	Precio (US\$/ton)	Secuencia OZEpP	Secuencia OC/DEoD
C102	950		22,8
Cl ₂	209		2,9
Na ŌH	245	4,9	4,9
o_2	300		3,0
H ₂ SO ₄	85	1,7	
EDTA	950	9,5	ļ
03	1230	7,4	i
H ₂ O ₂	1060	20,1	
MgSO ₄	345	Ø, 2	
NaSiO ₃	180	5,4	
	Costo Total	49.2	33.6

Tabla Nº 6

Sin embargo, esta diferencia se ve disminuida si consideramos el proceso completo, ya que la secuencia con compuestos no clorados tiene la ventaja de que puede reciclar la totalidad de sus efluentes, incorporándolos al circuito del horno de recuperación para la generación de energía adicional. Además, se evitará el costo de invertir en plantas de tratamiento primario y secundario de los residuales líquidos, comparado con las secuencias que utilizan cloro y dioxido de cloro.

CONCLUSIONES.

Del estudio realizado en laboratorio podemos concluir:

Es factible técnicamente blanquear pulpas Kraft de Eucaliptus globulus con la secuencia OZEpP, obteniendo blancura máxima de 83,4 puntos con viscosidad sobre 15 cP.

El blanqueo con ozono con cargas superiores a 0,75% puede causar una pérdida importante de la viscosidad, viéndose acentuada además, con la posterior extracción alcalina.

La ozonización seguida de una extracción alcalina en presencia de peróxido, disminuye el índice Kappa en 1,5 puntos, aumenta la blancura entre 6 y 9 puntos, pero la viscosidad cae hasta 3 cP.

Aplicaciones de peróxido sobre el 1,8%, no producen un repunte significativo en la blancura final de la pulpa.

Se refina con mayor facilidad la pulpa blanqueada con la secuencia OZEpP que siguiendo la secuencia OC/DEoD.

El índice de tensión de la pulpa blanqueada con OZEpP es ligeramente superior al obtenido con OC/DEoD, sin embargo el índice de rasgado resultó ser un 10% menor.

BIBLIOGRAFIA.

COCHRAN, W. R. y COX G. M.: "Diseños Experimentales ", 8va. Ed. 372-415, Mexico (1983).

FUENZALIDA, I.: "Blanqueo de una pulpa ASAM mediante Peróxido de Hidrógeno ", Habilitación Profesional, Fac. de Ingeniería, Universidad de Concepción, (1991).

LIEBERGOTT, N.; van LIEROP, B.; SKOTOS, A.: "A Survey of the Use of Ozone in Bleaching Pulps. Part II ", Tappi Journal, 117-124, Febrero (1992).

LINDHOLM, C.-A.: "Effect of heterogeneity in pulp bleaching with Ozone ", Paperi ja Puu, T-4:283-290 (1986).

MBACHU, R. y MANLEY, St. J.: "The effect of acetic and formic acid pretreatament on pulp bleaching with Ozone ", Tappi, 64(1), 67-70 (1981).

SECRIST, R. y SINGH, R.: "Kraft Pulp Bleaching. II.- Studies on the Ozonation of Chemical Pulps ", Tappi, vol.54, n^2 4, (1971).