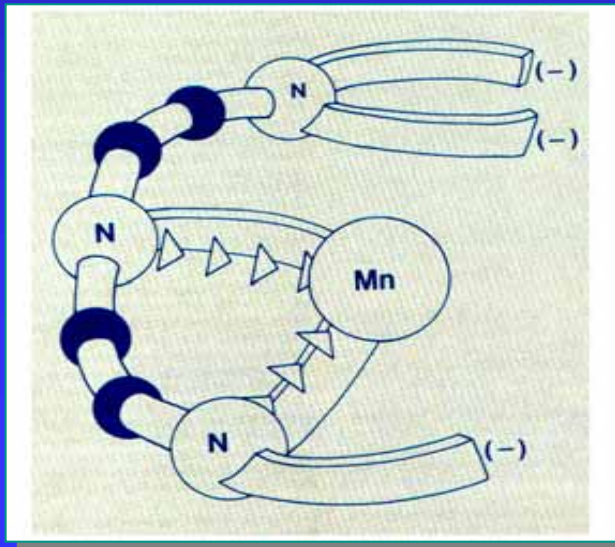


Estudio de la Efectividad de Diferentes Pretratamientos en el Blanqueo al Peróxido de Pulpas Celulósicas Industriales

Olga Marina Barboza*, María Cristina Area*,
Fernando Esteban Felissia*, Alberto Daniel Venica**



*Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552 (3300), Posadas, Misiones, Argentina

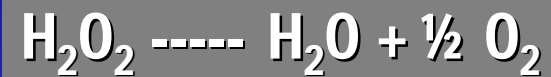
**Celulosa Argentina-Fábrica Capitán Bermúdez. Av. H. Pomilio s/n 2154 Capitán Bermúdez, Argentina

REACCIONES DEL PERÓXIDO

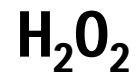
REACCIONES NO
BLANQUEANTES

REACCIONES DE
OSCURECIMIENTO

PRODUCTOS
DE
DESCOMPOSICION



CATÁLISIS



REACCIONES
DE
BLANQUEO



IONES METÁLICOS

PAR

Mn, Fe, Cu

- ❖ Pulpas y aguas blancas

ORIGEN

- ❖ Madera o de equipos de procesos

ACCIÓN

- ❖ Catalizar la descomposición
- ❖ Generando compuestos coloreados

ESTABILIZACIÓN

Silicato

Pretratamiento con quelantes

NECESIDAD DE PRETRATAMIENTO

❖ Con quelantes

❖ Con ácido

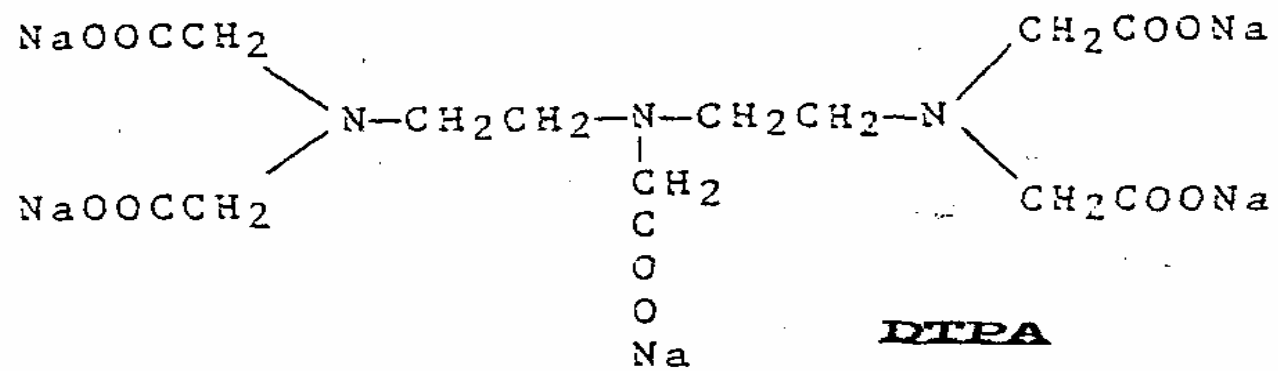
Eliminación de los iones junto con el agua por espesado de la pulpa

❖ Mn: fácilmente eliminado

❖ Hierro:

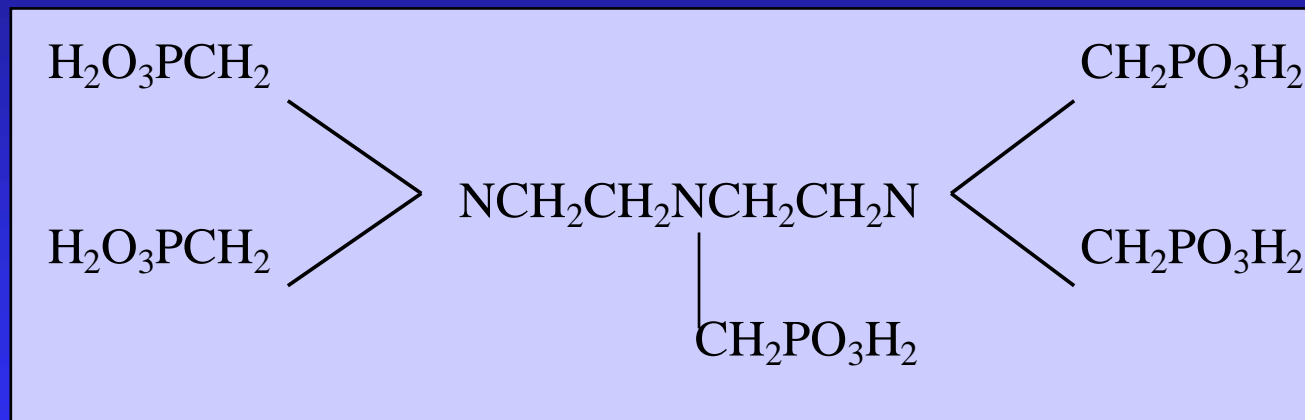
- fuertemente retenido en la pulpa
- muy difícil de eliminar

DTPA



Sal sódica del ácido dietilen tri amino penta acético

DTPMPA



Dietilen tri amino penta metilen fosfórico

BLANQUEO

- ❖ Agente blanqueante: H_2O_2
- ❖ Medio alcalino: NaOH

- ❖ Licor:
 - Tamponado con Silicato de Sodio
 - Estabilizado con Sulfato de Mg

VARIABLES

- Dosificación de H_2O_2
- Alcalinidad
- Consistencia
- Temperatura
- Tiempo

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Evaluar la respuesta al blanqueo con peróxido de hidrógeno de una pulpa celulósica industrial de alto rendimiento, luego de aplicar diferentes pretratamientos

OBJETIVOS PARTICULARES

❖ Primera Etapa

- ◆ Verificar la eficiencia de pretratamiento de productos quelantes comerciales en la eliminación de iones metálicos de pulpas CMP a la soda fría

❖ Segunda Etapa

- ◆ Evaluar el efecto de los quelantes sobre el blanqueo al peróxido de hidrógeno

❖ Tercera Etapa

- ◆ Evaluar el efecto de un tratamiento ácido previo a la quelación

PROBLEMÁTICA

- ❖ **Diferente funcionamiento de productos según:**
 - ◆ las condiciones del proceso
 - ◆ las características de la pulpa
- ❖ **Mn y Fe en pulpas y aguas de proceso difieren en concentración en fábricas**
- ❖ **Baja efectividad del pretratamiento con DTPA**
 - ◆ pH, tiempos de retención en piletas etc, no son las mas adecuadas

EXPERIMENTAL

❖ Materia prima

- ◆ Pulpas **CMP** a la soda fría C.A.S.A. Zárate (salicáceas 25 % - eucaliptos 75 %)
- ◆ Blancura inicial: 33% ISO
- ◆ Contenido iones: Mn:14,9 ppm, Fe: 283 ppm

❖ Productos :

- (A) DTPA
- (B) DTPMPA
- (C) HEDTA
- (D) Mezcla ácidos hidroxicarboxílicos y fosfonatos
- (E) Ácido glicólico

PRIMERA ETAPA: PRETRATAMIENTOS

❖ Diseño con quelantes:

- ◆ Factorial: $2^2 + 3$ repeticiones punto central
- ◆ Nro. experiencias: 6 (x 4 quelantes)

VARIABLES:

pH: 4 - 7 - 10

Dosificación (% bps):

0,20 - 0,35 - 0,50

CONSTANTES:

Temperatura: 60°C

Consistencia: 3% bps

Tiempo: 20 min

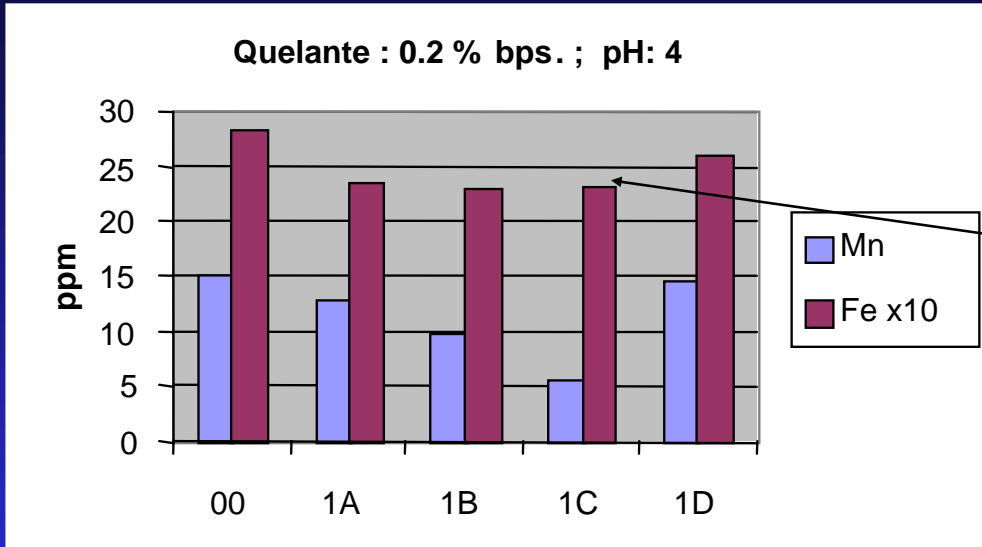
❖ Ensayos con ácido glicólico (pH= 3)

- ◆ No experiencias : 3

❖ Total Experiencias:

27

RESULTADOS: Fe Y Mn EN PULPAS

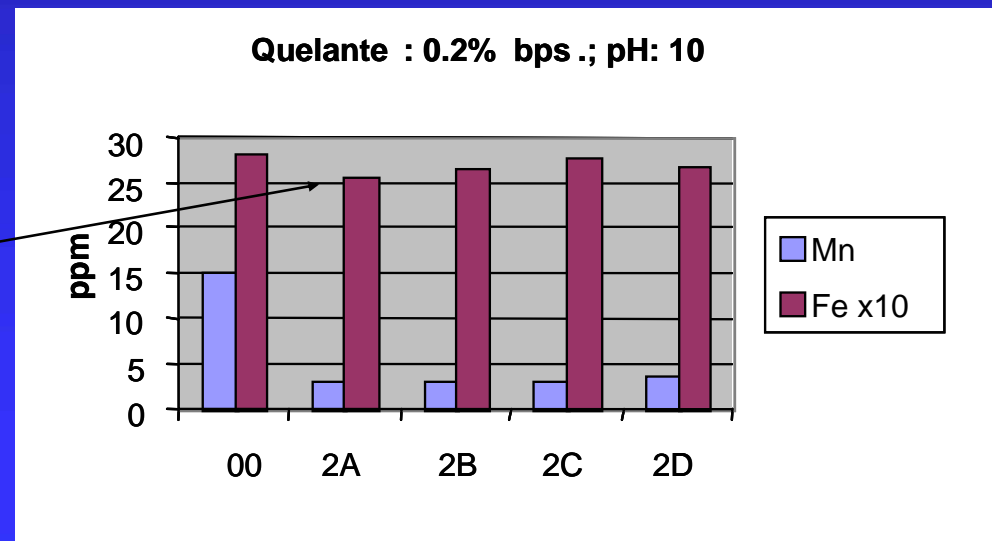


Fe

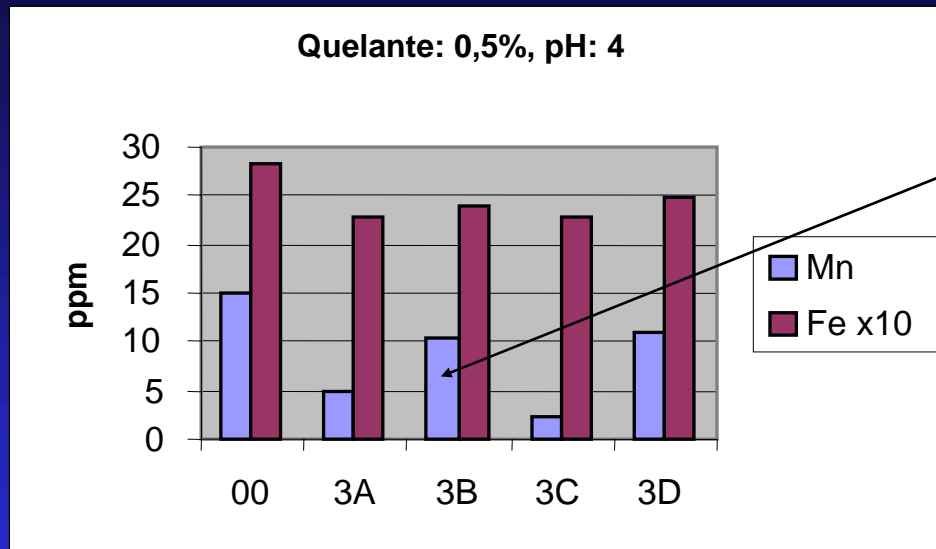
- Mayor remoción a pH= 4
- Disminución 1/2 del 16 %
- Quelante D: menos eficiente

• pH neutro y alcalino: todas las respuestas se igualan

• No existen diferencias entre dosificaciones



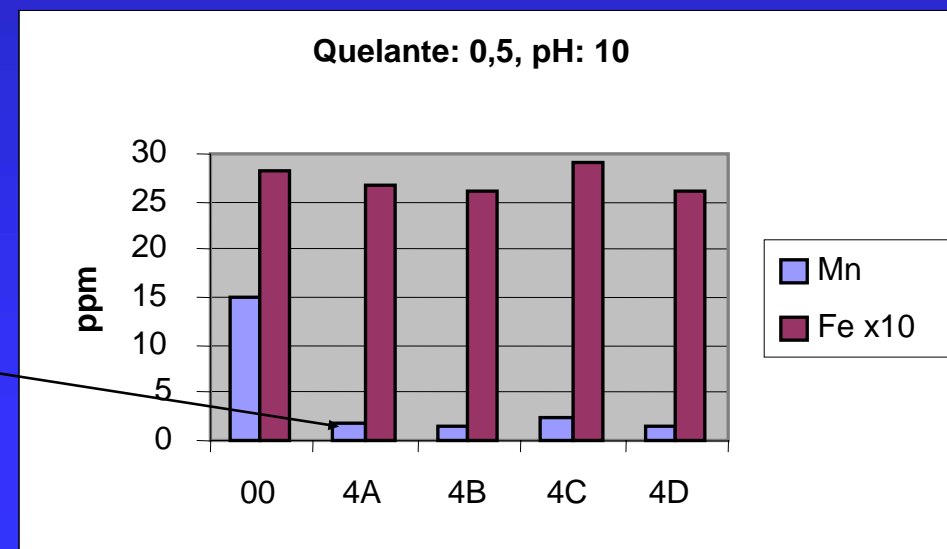
RESULTADOS: Fe Y Mn EN PULPAS



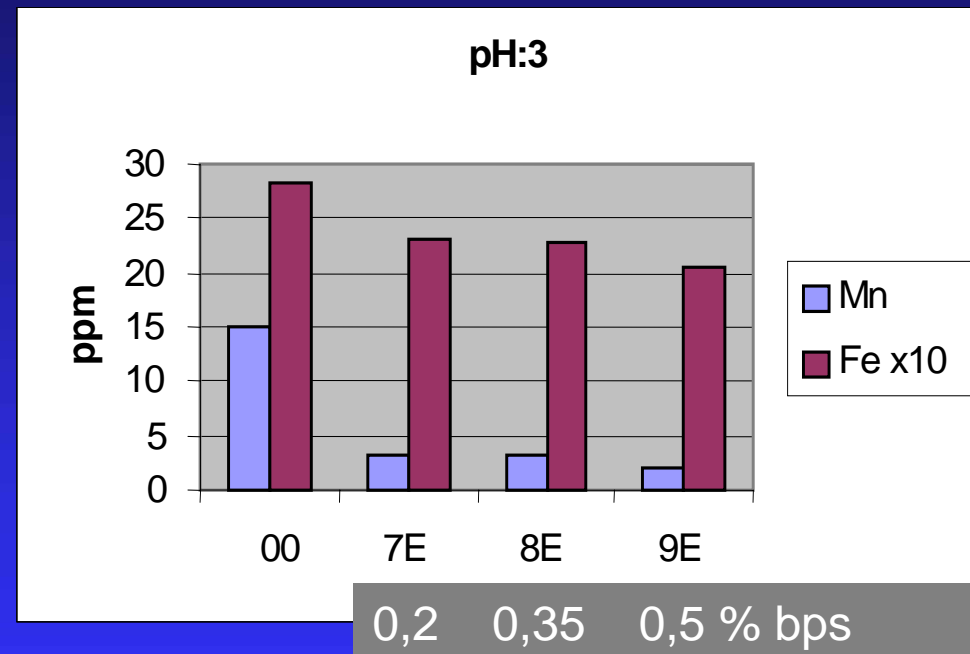
Mn

- pH= 4: descenso de 40 %.
- diferencias con Q
- Quelante D: menor remoción

- Eliminación de 80 % a pH neutro y alcalino
- No difiere con Q
- Mayor eliminación a 0,5 %



TRATAMIENTO CON ACIDO GLICÓLICO



- Existen diferencias entre % ácido glicólico sobre Fe y Mn
- Fe: para 0,5 %, descenso del 27 %
- Mn: disminución del 87 %
- Podría deberse únicamente al medio ácido?

SEGUNDA ETAPA: CONDICIONES DE PRETRATAMIENTO Y BLANQUEO

✓DTPA

✓DTPMPA

	Pretratamiento	Blanqueo
Quelante	0,5 % bps	----
H ₂ O ₂	----	6 % bps
NaOH	----	1,6 % bps
Silicato	----	5 % bps
Tiempo	20 min	2 h
Consistencia	3 % bps	11 % bps
Temperatura	60 °C	75 °C

PULPA CRUDA

LICOR DE BLANQUEO

- Bolsas de polietileno
- Pulpas + licor + agua des.
- Batidora de mano
- Sellado de bolsas
- Baño termostatzado 75 °C
- 2 h
- Remezclado c / 30 min

H₂O₂, NaOH, silicato sodio

MEZCLA

**FIN ETAPA
PEROXIDO**

LICOR RESIDUAL

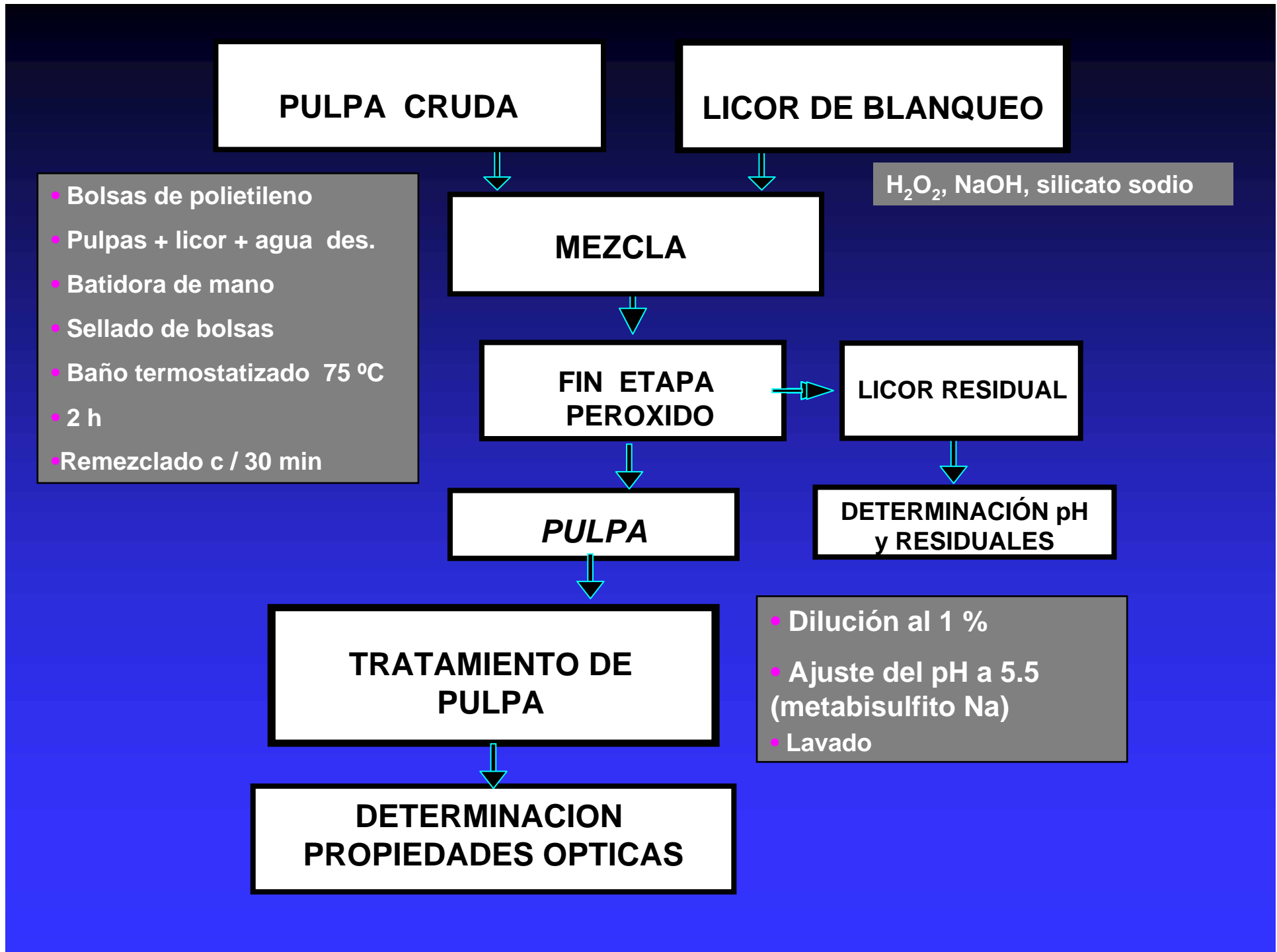
PULPA

**DETERMINACIÓN pH
y RESIDUALES**

**TRATAMIENTO DE
PULPA**

- Dilución al 1 %
- Ajuste del pH a 5.5 (metabisulfito Na)
- Lavado

**DETERMINACION
PROPIEDADES OPTICAS**



MEDICIONES

- ❖ Contenido de iones metálicos en pulpas
- ❖ Blancura
- ❖ Espectros de color (L^* , a^* , b^*)
- ❖ Consumo de H_2O_2
- ❖ Consumo de NaOH
- ❖ Reversión

PARA DETECTAR :

- ◆ Mayor blancura
- ◆ Menor consumo de peróxido
- ◆ Mínima reversión

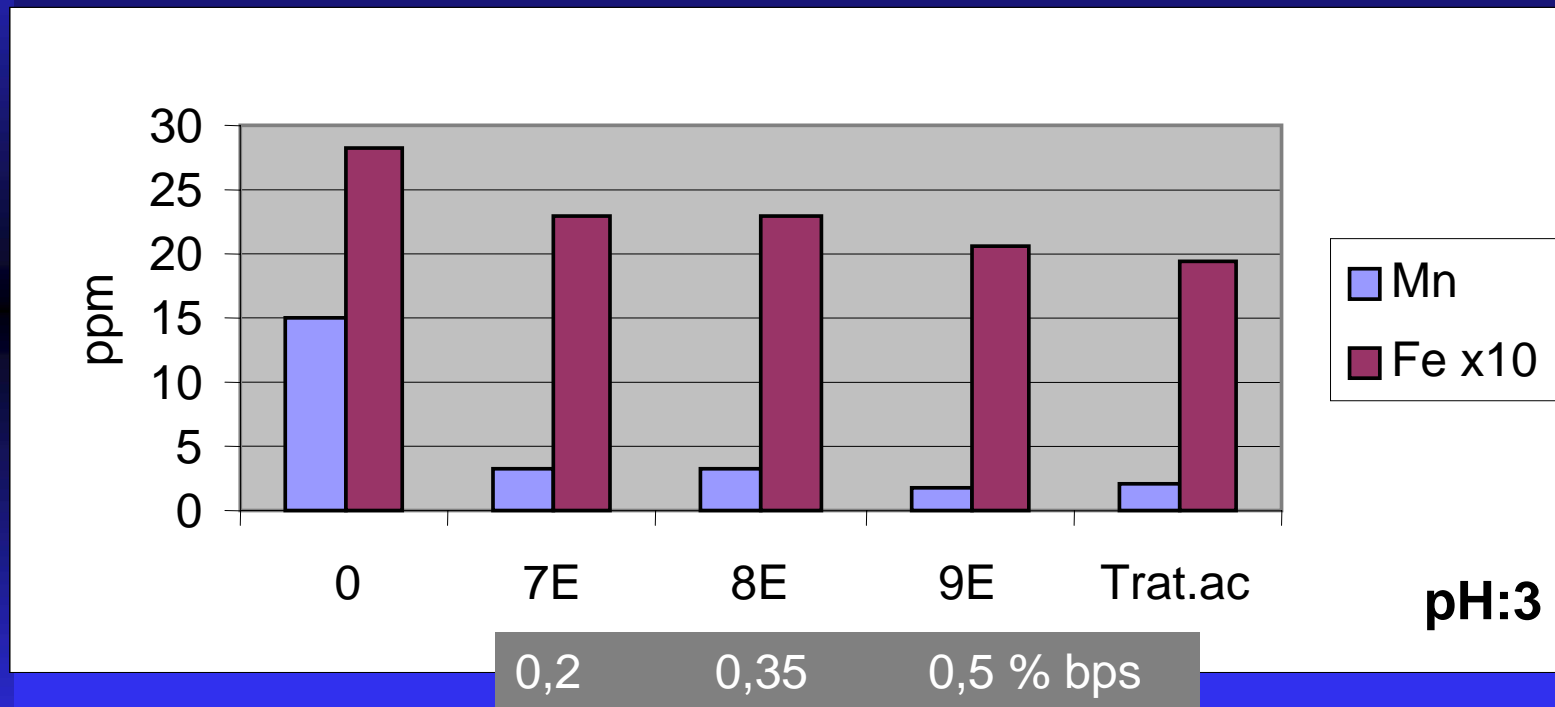
RESULTADOS

ENSAYOS DE BLANQUEO EN LA COMPARACIÓN DE QUELANTES

Blanco inicial: 33

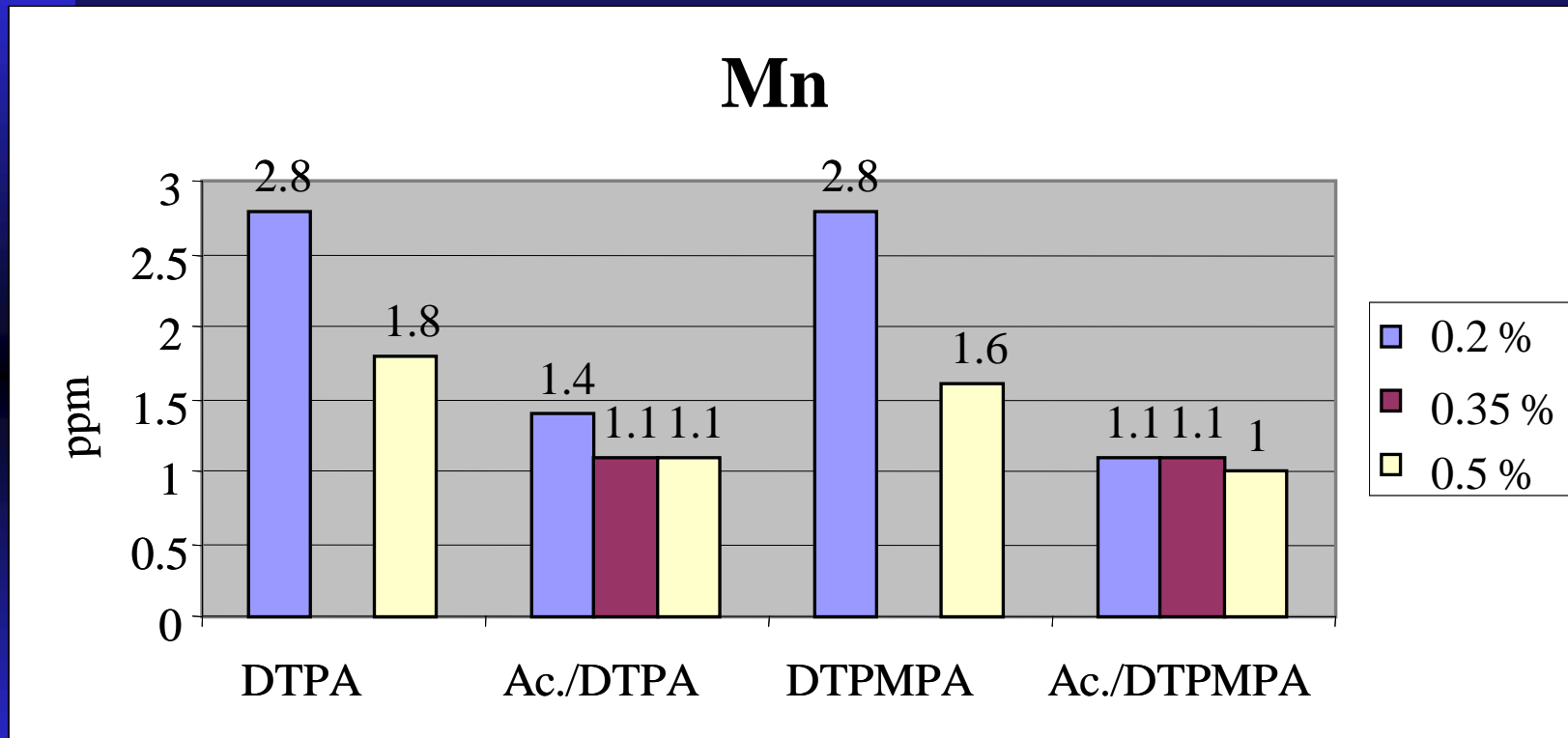
	DTPA	DTPMPA
Blanco (% ISO)	69.4	70.9
b*	14.1	13.37
Alc. c (%)	33.8	42.5
H ₂ O ₂ c (%)	43.3	48

TERCERA ETAPA: COMPARACIÓN TRATAMIENTO ÁCIDO - ÁCIDO GLICÓLICO



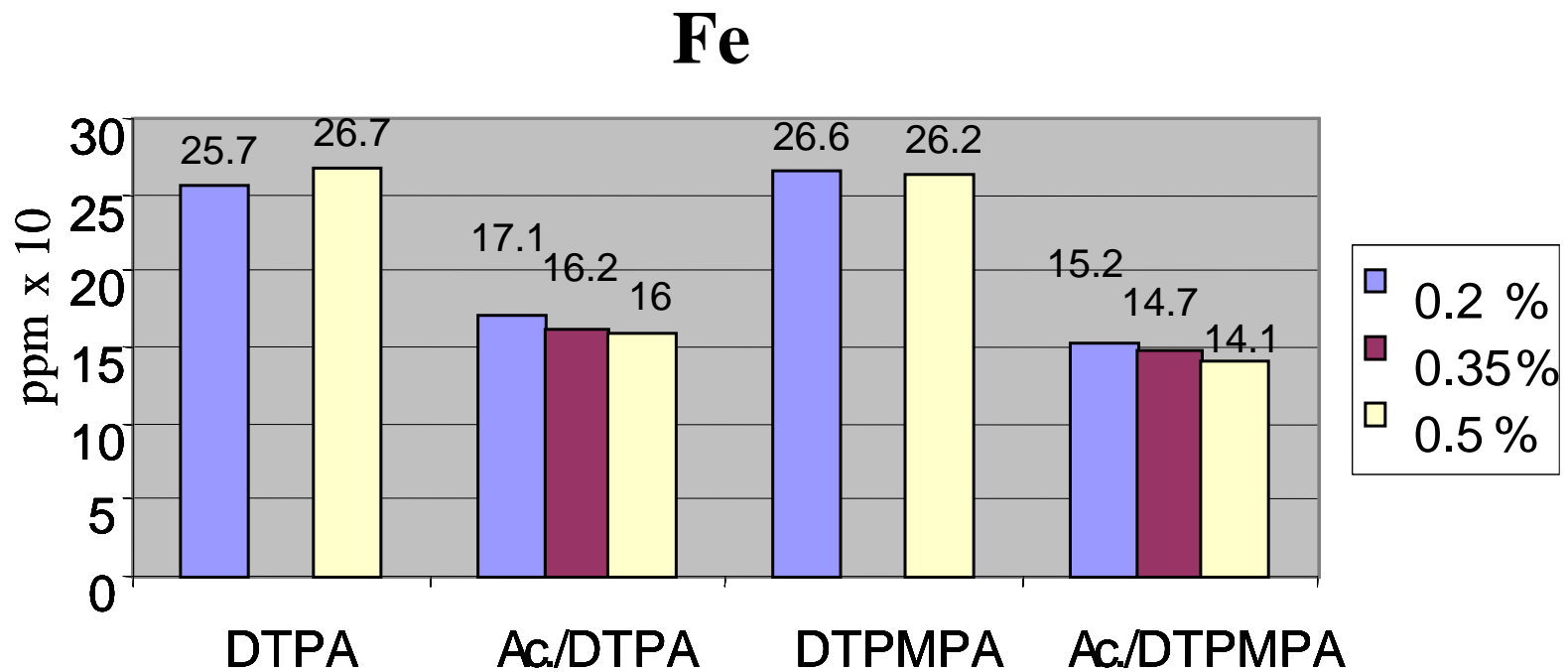
- Disminución de Mn y Fe se debe al medio ácido
- No a la aplicación de ácido glicólico

TRATAMIENTO ACIDO – QUELANTES ELIMINACIÓN DE Mn (pH= 10)



- Disminución de Mn con tratamiento ácido previo (máx. 93%)
- 0.35 % no hay diferencia entre DTPA y DTPMPA

TRATAMIENTO ACIDO – QUELANTES ELIMINACIÓN DE Fe



- Descenso máximo de Fe del 50 %
- Mayor eliminación de Fe con tratamiento ácido previo
- Las diferencias se trasladan al blanqueo?

- 18% + que ácido
- 43% + que Q

BLANQUEO

COMPARACIÓN DE QUELANTES CON Y SIN PRETRATAMIENTO ÁCIDO

Blancura pulpa cruda: 33

Acido	Quelante	Blancura	Ganancia de blancura	b*	NaOH c (%)	H ₂ O ₂ c (%)
Si	DTPA	65,5	32,5	17,2	43,8	78,7
No	DTPA	69,4	36,4	14,1	33,8	43,3
Si	DTPMPA	70,0	37,0	14,3	29,0	87,5
No	DTPMPA	70,9	37,9	13,4	42,5	48,0

ENSAYOS DE ESTABILIDAD DE LA BLANCURA

- ❖ Ensayos de envejecimiento:
 - ◆ 6 meses en la oscuridad
 - ◆ 1 hora en estufa a 105 °C
- ❖ Medición de propiedades ópticas
 - ◆ Pulpas con tratamiento ácido y quelación

ENSAYOS DE ESTABILIDAD DE LA BLANCURA

- ❖ Blanco estable al envejecimiento natural
- ❖ Envejecimiento artificial:
 - ✓ leve caída de la blancura
 - ✓ incremento de a^*
 - ✓ variaciones de b^* no significativas

CONCLUSIONES PRIMERA ETAPA: ELIMINACION Mn

- ❖ **Diferencias significativas con el pH de trabajo**
- ❖ **Mayor remoción en a pH neutro y alcalino: 80%**
- ❖ **A pH= 4: descenso del 40 %**
- ❖ **No existen diferencias significativas entre quelantes**
- ❖ **Menor remoción: quelante D**
- ❖ **Existen diferencias entre dosificaciones**
- ❖ **Mayor remoción: 0,5%**

CONCLUSIONES PRIMERA ETAPA: ELIMINACIÓN Fe

- ❖ **Diferencias significativas con el pH de trabajo**
- ❖ **Mayor remoción a pH ácido: 16%**
- ❖ **A pH neutro y alcalino, remoción despreciable**
- ❖ **Existen diferencias significativas entre quelantes**
- ❖ **Menor remoción: quelante D**
- ❖ **No existen diferencias entre dosificaciones**

CONCLUSIONES SEGUNDA ETAPA: INFLUENCIA SOBRE EL BLANQUEO

- ❖ DTPMPA incrementa un punto de blancura respecto al DTPA
- ❖ DTPMPA: aumento consumo de $\text{H}_2\text{O}_2 \approx 5\%$
- ❖ Diferencias de blancura y L^* , a^* , b^* no significativas estadísticamente
 - ✓ Verificar, porque pueden ser de gran importancia para la industria

CONCLUSIONES TERCERA ETAPA: TRATAMIENTO ÁCIDO

- ❖ Diferencia significativa en la remoción de metales, pero no en propiedades ópticas
- ❖ Mayor consumo de reactivos
- ❖ Envejecimiento artificial:
 - ✓ leve caída de la blancura
 - ✓ incremento de a^*
 - ✓ variaciones de b^* no significativas