

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química

Profesor Patrocinante
Roberto Melo Sanhueza

**OBTENCION DE CELULOSA DE ALTA BLANCURA A PARTIR DE PINO Y
EUCALIPTO**

RAUL ANTONIO ARIAS SALAZAR

Informe de Memoria de Título
Para optar al Título de

Ingeniero Civil Químico

Enero 2001

INDICE

CAPITULO 1: INTRODUCCION	1
1.1 ALCANCES DEL ESTUDIO	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 Objetivo General	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
CAPITULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	3
2.1 SECUENCIAS DE BLANQUEO	4
2.1.1 Blanqueo ECF	5
2.1.2 Interacción entre etapas P y D	5
2.2 HIDRÓLISIS SELECTIVA DE ACIDOS HEXENURONICOS	6
2.2.1 Condiciones de Operación	6
2.2.2 Reducción del índice Kappa	6
2.2.3 Eliminación de Metales Pesados	7
2.2.4 Ubicación dentro de una Secuencia de Blanqueo	7
2.2.5 Efectos sobre la Blancura	8
2.3 AGENTES BLANQUEANTES	8
2.3.1 Dióxido de Cloro	8
2.3.1.1 Reacciones del Dióxido de Cloro	9
2.3.1.2 Variables de Operación	11
2.3.2 Peróxido de Hidrógeno	14
2.3.2.1 Reacciones del Peróxido de Hidrógeno	14
2.3.2.2 Descomposición de Peróxido y su Control	15
2.3.2.3 Variables de Operación	16
2.3.3 Extracción Alcalina	19
2.3.3.1 Variables de Operación	19
2.4 REVERSION DE LA BLANCURA	21
CAPITULO 3: METODOLOGIA DE TRABAJO	22
3.1 DISEÑO FACTORIAL 2^K	22
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	23

3.2.1	Diseño Experimental para la Fase 1 del Estudio	23
3.2.1.1	Condiciones de Operación para los “Blancos”	24
3.2.1.1.1	Fibra Corta	24
3.2.1.1.2	Fibra Larga	25
3.2.1.2	Diseño Experimental Etapa por Etapa	26
3.2.2	Diseño Experimental para la Fase 2 del Estudio	30
3.3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS	31
3.3.1	Etapas de Dióxido de Cloro	31
3.3.2	Etapa Eop	32
3.4	PROPIEDADES A DETERMINAR EN CADA ETAPA	33
3.5	ANÁLISIS DE PREFACTIBILIDAD ECONOMICA	33
CAPITULO 4:	RESULTADOS DE LA PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1	RESULTADOS PARA FIBRA CORTA	34
4.1.1	Análisis de Materia Prima	34
4.1.2	Resultados Fase 1	34
4.1.2.1	Etapa D ₀	34
4.1.2.2	Etapa Eop	36
4.1.2.3	Etapa D ₁	38
4.1.2.4	Resumen de condiciones Seleccionadas en Fase 1	39
4.1.3	Resultados de la Fase 2	41
4.1.3.1	Resultados Etapa por Etapa	41
4.1.3.2	Resumen de resultados de la Fase 2	44
4.1.4	Resultados de los Ensayos “Blancos”	44
4.1.5	Resultados Adicionales	45
4.1.6	Resumen de resultados para Fibra Corta	46
4.2	RESULTADOS PARA FIBRA LARGA	47
4.2.1	Análisis de Materia Prima	47
4.2.2	Resultados Fase 1	47
4.2.2.1	La Etapa D ₀	47
4.2.2.2	La Etapa Eop	49
4.2.2.3	Etapa D ₁	51
4.2.2.4	Etapa D ₂	52

4.2.2.5	Resumen de condiciones seleccionadas en Fase 1	54
4.2.3	Resultados Fase 2	55
4.2.4	Resultados del Ensayo “Blanco”	55
4.2.5	Resumen de resultados para Fibra Larga	56
CAPITULO 5 : RESULTADOS DEL ANALISIS ECONOMICO		57
5.1	RESULTADOS PARA FIBRA CORTA	57
5.1.1	Consumo de Reactivos	57
5.1.2	Consumo de Vapor de baja	57
5.1.3	Inversión en nuevos equipos	58
5.2	RESULTADOS PARA FIBRA LARGA	59
CAPITULO 6: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS		60
6.1	FIBRA CORTA	60
6.1.1	Discusión de Resultados Experimentales	60
6.1.2	Discusión del Análisis Económico	62
6.2	FIBRA LARGA	63
6.2.1	Discusión de Resultados Experimentales	63
6.2.2	Discusión del Análisis Económico	64
CAPITULO 7: CONCLUSIONES		65
CAPITULO 8: RECOMENDACIONES		67
BIBLIOGRAFIA		68
APENDICE A0 (CURVAS DE BLANCURA PARA FIBRA CORTA)		70
APENDICE A1 (RESULTADOS FASE 1 FIBRA CORTA)		71
APENDICE A2 (RESULTADOS FASE 2 FIBRA CORTA)		76
APENDICE B0 (CURVAS DE BLANCURA FIBRA LARGA)		78
APENDICE B1 (RESULTADOS FASE 1 FIBRA LARGA)		79
APENDICE B2 (RESULTADOS FASE 2 FIBRA LARGA)		84
APENDICE C (CALCULO DEL CONSUMO DE VAPOR)		85

NOMENCLATURA

ClO₂	:	Dióxido de Cloro
H₂O₂	:	Peróxido de Hidrógeno
O₂	:	Oxígeno
D₀	:	Primera etapa de Dióxido de Cloro
D₁	:	Segunda etapa de Dióxido de Cloro
D₂	:	Tercera etapa de Dióxido de Cloro
A/D	:	Etapa D ₀ a alta temperatura y con mayor tiempo de residencia
Eop	:	Etapa de extracción alcalina reforzada con Oxígeno y Peróxido
ECF	:	Secuencia de Blanqueo libre de Cloro elemental
BDT	:	Tonelada de pulpa totalmente seca

SUMARIO

Para responder a las exigencias de nuevos mercados, CMPC Celulosa S.A. ha encargado un estudio para la obtención de celulosa de alta blancura a partir de pulpa industrial de pino y de eucalipto.

Específicamente se plantea el estudio de una secuencia de blanqueo que permita obtener celulosa de 92+%ISO de blancura, entregando además un análisis aproximado de los costos adicionales que tendría esta secuencia.

Se estudian sólo secuencias del tipo ECF y el trabajo fue dividido en dos fases de estudio. En la primera de ellas, se investiga la posibilidad de alcanzar la blancura objetivo sin costos de inversión en equipos, es decir modificando sólo cargas de reactivos y algunas condiciones de proceso de la actual secuencia de blanqueo utilizada por la compañía. En la segunda parte se plantea una innovación tecnológica, cual es la implementación de una etapa D_0 a alta temperatura y con mayor tiempo de residencia.

En la primera fase de estudio se realiza un trabajo exploratorio etapa por etapa, para obtener las condiciones de operación que permitan alcanzar las blancuras más altas, así se seleccionó un conjunto de condiciones de operación para cada etapa de blanqueo, las que fueron usadas también durante la fase 2 del estudio.

En base a los resultados obtenidos se puede decir que para el caso de pulpa de eucalipto, es factible alcanzar la blancura objetivo tanto en la fase 1 como en la fase 2 del estudio, pero obteniéndose mejores resultados para la fase 2 tanto desde el punto de vista de blancura alcanzada como de consumo de reactivo, observándose una fuerte influencia de la incorporación de la etapa D_0 a alta temperatura sobre el desarrollo de la blancura

Para el caso de fibra larga las blancuras alcanzadas apenas bordearon el objetivo planteado, no observándose diferencias entre los resultados de la fase 1 con los de la fase 2.

Para el caso de fibra corta, se recomienda las condiciones utilizadas durante la fase 2 del estudio para obtener celulosa de alta blancura, puesto que aunque requieren de un costo de inversión inicial en equipos, éste se paga por un menor consumo de reactivos cuando se requiere obtener celulosa de 90,5%ISO, en donde se logra un ahorro del 50% de ClO_2 respecto de lo que actualmente se consume en planta.

En el caso de fibra larga se recomienda estudiar la posibilidad de implementar una etapa de peróxido en las torres de almacenamiento con el objetivo de alcanzar blancuras más altas.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

La blancura es una de las propiedades más importantes del papel. El desarrollo de nuevas tecnologías de impresión hoy en día está exigiendo papeles de altísima calidad y en particular papeles de alta blancura. Naturalmente para la confección de papeles de alta blancura se requiere celulosa de igual característica.

En este contexto CMPC Celulosa S.A. en su constante esfuerzo por alcanzar nuevos mercados, ofreciendo productos de alta calidad, ha impulsado un estudio para la obtención de celulosa de alta blancura a partir pulpa de pino y eucalipto.

1.1 ALCANCES DEL ESTUDIO

El trabajo contempla la búsqueda de una secuencia de blanqueo que permita alcanzar los niveles de blancura establecidos (92+ %ISO), entregando además los costos asociados a dicha secuencia.

Dicho estudio se desarrolla en el marco de una Memoria de Grado para optar al título de Ingeniero Civil Químico.

Por requerimientos de la compañía se estudian sólo secuencias del tipo ECF y se trabajará con pulpa industrial deslignificada con oxígeno tanto para el caso de fibra corta como para el caso de fibra larga.

El trabajo experimental se divide en dos fases de estudio, definidas por cada uno de los objetivos específicos. Se ejecuta la fase 2 sólo en caso de que no se logre la blancura objetivo durante la fase 1 de estudio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Encontrar una secuencia de blanqueo que permita obtener celulosa de 92+ %ISO de blancura a partir de pulpa de pino y de eucalipto, y determinar los costos asociados con dicha secuencia.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Mantener las actuales secuencias de blanqueo utilizadas por la compañía y efectuar modificaciones que no impliquen grandes costos para el proceso, es decir manipular las cargas de reactivo o condiciones de operación. (Fase 1)
2. Introducir modificaciones al proceso que no involucren altos costos de inversión. En particular se estudia la implementación de una etapa D_0 a alta temperatura y mayor tiempo de retención, tendiente a la eliminación de ácidos Hexenurónicos. (Fase 2)

CAPITULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La blancura se define como la reflectancia de la luz monocromática de color azul (longitud de onda 457 nm) medida en equipos diseñados para tales efectos, y se expresa como porcentaje de un blanco estándar de óxido de magnesio.

El blanqueo es un proceso químico que tiene por objetivo dotar a la pulpa de una blancura alta y estable, procurando mantener las propiedades de resistencia del producto lo más alto posible. Para lograr estos objetivos es necesario someter a la pulpa a procesos que permitan remover o blanquear aquellos componentes de ésta que estén involucrados en la coloración de la pasta.

La celulosa y las hemicelulosas son inherentemente blancas y no contribuyen al color. La lignina en la madera es suavemente coloreada, sin embargo, la lignina remanente obtenida después de un proceso de pulpaje químico, es altamente coloreada producto de la formación de grupos cromofóricos que son los que originan el color. Mediante un proceso oxidativo, parte de los grupos fenólicos de la lignina se convierten en estructuras quinónicas que absorben la luz. Los iones de metales pesados (como el Hierro y el Cobre) son también susceptibles de formar complejos coloreados con los grupos fenólicos. A esto se debe sumar el hecho de que la coloración de la lignina se acentúa con el tiempo.

El proceso de blanqueo aumenta la blancura de dos formas diferentes: Por remoción de lignina o por decoloración de ésta.

Los químicos típicamente usados en el blanqueo de pulpa incluyen:

- **Agentes oxidantes:** Cloro, Dióxido de Cloro, Oxígeno, Ozono y Peróxido de hidrógeno.
- **Alcali:** Hidróxido de Sodio.

Comúnmente, los procesos de blanqueo constan de una secuencia de etapas bien definidas, tendientes a solubilizar o alterar los compuestos coloreados.

En general lo que se busca en las primeras etapas de una secuencia de blanqueo es extraer la lignina remanente en la pulpa (deslignificar) y en las últimas etapas de la secuencia lo que se pretende es la decoloración o blanqueo propiamente tal de la pasta.

2.1 SECUENCIAS DE BLANQUEO

El proceso de Blanqueo en la actualidad se lleva a cabo en una secuencia de pasos sucesivos, utilizando productos químicos y condiciones diferentes para cada etapa, con lavados intermedios. Los tratamientos químicos utilizados y sus designaciones típicas son las siguientes:

- Cloración (C) : Reacción con Cloro elemental en medio ácido
- Extracción alcalina (E) : Disolución de los productos de reacción de la pulpa con los agentes oxidantes.
- Dióxido de Cloro (D) : Reacción de la pulpa con ClO_2 en medio ácido
- Peróxido (P) : Reacción con peróxido en medio alcalino
- Oxígeno (O) : Reacción con oxígeno elemental a alta presión en medio alcalino
- Eop : Extracción alcalina reforzada con Oxígeno y Peróxido.

Existen tres tipos de secuencias de Blanqueo:

- Secuencias del tipo estándar que utiliza Cloro elemental en alguna de sus etapas.
- Secuencias del tipo ECF (elemental Chlorine Free) que no utiliza cloro elemental, pero sí utiliza reactivos que contienen cloro en alguna de sus etapas.
- Secuencias del tipo TCF (total Chlorine Free), que no utiliza compuestos que contienen Cloro.

2.1.1 BLANQUEO ECF

Se denomina blanqueo ECF a cualquier secuencia de blanqueo en que, en alguna de sus etapas se utiliza compuestos que contienen cloro, pero ninguna de ellas utiliza cloro elemental como agente blanqueante (Elemental Chlorine Free). CMPC Celulosa cuenta con secuencias de este tipo en sus plantas de celulosa de fibra corta y larga.

El blanqueo ECF surgió como respuesta a presiones de tipo medioambientales para disminuir el consumo de Cloro elemental en la industria de la celulosa con el objetivo de reducir los niveles de compuestos organoclorados en sus efluentes. Dichas presiones se han ido acrecentando con el tiempo y se espera que en el corto plazo la mayoría de las plantas en el mundo lleguen a producir sólo celulosa del tipo ECF.

2.1.2 INTERACCIÓN DE LAS ETAPAS DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y DE DIÓXIDO DE CLORO EN BLANQUEO ECF

En estudios realizados blanqueando diferentes pulpas Kraft con secuencias de blanqueo ECF que contienen al menos una etapa de Peróxido, se obtuvo que la blancura aumentaba consistentemente cuando la segunda etapa de Dióxido de Cloro (D_2) antecedió a la(s) etapa(s) de peróxido. (3)

Análisis de la lignina extraída durante el blanqueo proveen una explicación para estas observaciones basada en el conocimiento de las reacciones del peróxido de hidrógeno y del dióxido de cloro con diferentes estructuras de la lignina. En el caso de la secuencia DEDP, la etapa D_2 efectivamente remueve lignina desde la pulpa y genera especies sensibles al ataque del peróxido. Esto mejora las condiciones de la etapa P y permite a la pulpa alcanzar altas blancuras.

Por el contrario la etapa de peróxido de la secuencia DEPD es inefectiva en la remoción de lignina desde pulpas de coníferas, aunque en el caso de las pulpas de latifoliadas la remoción de lignina llega hasta un 60-70%. Sin embargo la etapa P es menos efectiva en remover lignina que la etapa D_2 tanto para pulpas de coníferas como de

latifoliadas. Consecuentemente, las secuencias de blanqueo con la etapa P antecediendo a la etapa D₂ producirán pulpas con una baja blancura final.

2.2 HIDRÓLISIS SELECTIVA DE ÁCIDOS HEXENURÓNICOS

Durante el pulpaje Kraft una gran parte de los grupos ácidos O-metilglucurónicos contenidos en la madera, son convertidos a grupos ácidos 4-deoxihex-4-enurónicos (HexA). Estos ácidos reaccionan con diversos blanqueantes químicos, tales como Cloro, Dióxido de Cloro, Ozono y Perácidos, los que son consumidos por estas reacciones indeseables **(12, 13)**. Por lo tanto si se quiere dirigir el efecto de los agentes blanqueantes hacia la lignina, se debe remover los ácidos hexenurónicos antes de la secuencia de blanqueo.

2.2.1 Condiciones de operación

A escala industrial, una etapa de hidrólisis selectiva de ácidos hexenurónicos, puede llevarse a cabo en una etapa que contemple temperaturas superiores a los 85°C, pH entre 3 a 4 (más cercano a 3) y con un tiempo de retención de alrededor de 2 horas o más, con esto se logra una reducción del 80% aprox. del contenido inicial de ácidos Hexenurónicos en la pulpa **(13)**.

2.2.2 Reducción del Kappa

La reducción del número de Kappa de la etapa de hidrólisis selectiva de ácidos Hexenurónicos (AHL), varía de acuerdo al contenido inicial de estos ácidos en la pulpa, como norma general se puede decir que la pulpa de fibra corta contiene el doble de HexA que las pulpas de fibra larga. En general una etapa AHL produce una disminución del número de Kappa cercana a las 3,5 unidades en el caso de fibra larga y de 5,4 unidades en el caso de fibra corta, con una caída media de viscosidad alrededor de los 65 dm³/kg. **(12)**.

2.2.3 Eliminación de metales pesados

Los HexA son permanentes en las condiciones de blanqueo con Oxígeno y Peróxido, de aquí que estos dos agentes blanqueantes no son afectados por reacciones con HexA. Sin embargo los ácidos Hexenurónicos son capaces de enlazar metales pesados que catalizan la descomposición del peróxido. Por lo tanto los metales pesados que pueden perturbar las subsecuentes etapas de blanqueo pueden ser eliminados mediante esta etapa de hidrólisis selectiva de ácidos hexenurónicos, obteniéndose resultados tan favorables como los conseguidos al utilizar agentes secuestrantes. **(12, 13)**

2.2.4 Ubicación de la etapa en una secuencia de blanqueo

La etapa AHL puede llevarse a cabo antes o después de la etapa de deslignificación con Oxígeno, sin embargo se recomienda ubicarla después de ésta debido a que se obtienen rendimientos más altos con esta configuración.

También es posible utilizar la AHL como una etapa combinada, por ejemplo A/D es una buena alternativa para la primera etapa de una secuencia ECF. Lachenal (16) concluyó que al cambiar las condiciones de la etapa D₀, esto es, subir la temperatura hasta 95°C y aumentar hasta 2-3 horas el tiempo de retención (las que sumado al pH ácido característico de la etapa D₀ constituyen aproximadamente las condiciones óptimas de la etapa AHL), se producía un ahorro cercano al 20% en la carga de ClO₂ comparado con una etapa normal, para un mismo nivel de blancura y viscosidad. La explicación dada para este fenómeno es la eliminación de ácidos hexenurónicos que se consigue en estas condiciones.

2.2.5 Efectos sobre la blancura

Durante la etapa AHL no se remueve lignina oscura, pero sí se remueven ácidos Hexenurónicos que no son tan importantes desde el punto de vista de la blancura como lo es la lignina. Sin embargo, se ha alcanzado un incremento de 7% de blancura después de la etapa AHL. Además investigaciones recientes muestran que con la etapa AHL incorporada a una secuencia de blanqueo se acelera el desarrollo de la blancura al final de la secuencia. Las pulpas obtenidas con este proceso son más fáciles de blanquear y presentan menor reversión de blancura final. Lo anterior es consecuencia de que al remover los HexA se dirige el efecto de los agentes blanqueantes sólo a la lignina.

2.3 AGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS EN LOS PROCESOS DE BLANQUEO

En este trabajo se estudian sólo aquellos agentes blanqueantes que puedan participar en una secuencia del tipo ECF de pulpa proveniente del proceso de deslignificación con oxígeno; por lo tanto el Cloro elemental queda fuera del análisis

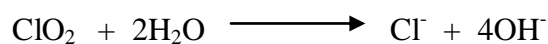
2.3.1 DIÓXIDO DE CLORO ClO₂

El ClO₂ es uno de los principales químicos usados para el blanqueo de pulpas Kraft, porque reacciona directamente con la lignina y no tiene reacciones de importancia con los carbohidratos en las condiciones en que se aplica (1). Puede ser usado en las primeras etapas de una secuencia de blanqueo como agente deslignificante, o en etapas finales para alcanzar altos niveles de blancura.

El ClO_2 se utilizó por primera vez comercialmente para el blanqueo de pulpas en 1946. En la actualidad todas las pulpas Kraft y la mayoría de las pulpas al sulfito de alta blancura son blanqueadas con Dióxido de Cloro. La rápida adopción de este agente oxidante para el blanqueo se debe a su elevada selectividad para destruir la lignina sin degradar significativamente la fracción de carbohidratos, preservando así la resistencia de la pulpa y a la vez proporcionando alta blancura. (10)

2.3.1.1 Reacciones del Dióxido de Cloro

El dióxido de cloro es un poderoso agente oxidante y su reducción a Cl^- involucra la liberación de 5 equivalentes de oxidación por mol, según la ecuación:



La reducción del ClO_2 se lleva a cabo a través de una serie de pasos que involucran la aparición de distintos intermediarios antes de que se genere el ión Cloruro (Cl^-).

Acido hipocloroso (HOCl) y Cloro (Cl_2) están entre estos intermediarios y su presencia puede conducir a la formación de compuestos organoclorados. Otro intermediario indeseable es el ión Clorato (ClO_3^-) que no reacciona con la pulpa y su formación involucra pérdidas de eficiencia de blanqueo.

Las reacciones que ocurren durante la reducción del ClO_2 son las siguientes:

- El Dióxido de Cloro reacciona con la pulpa para producir ión Clorito (ClO_2^-) con la transferencia de un electrón.
- El ClO_2 también reacciona con la pulpa para producir ácido hipocloroso, el que es, en parte convertido a Cl_2 por hidrólisis.
- El ácido hipocloroso y el cloro reaccionan con la pulpa para formar el ión Cloruro (Cl^-) y compuestos organoclorados.

- El ácido hipocloroso (HClO) reacciona con el ácido cloroso (HClO₂) para regenerar dióxido de Cloro
- El ácido hipocloroso reacciona con el ión Clorito (ClO₂⁻) para formar el ión Clorato (ClO₃⁻).

A continuación se presenta un esquema con las reacciones que ocurren entre el ClO₂ y la lignina contenida en la pulpa.

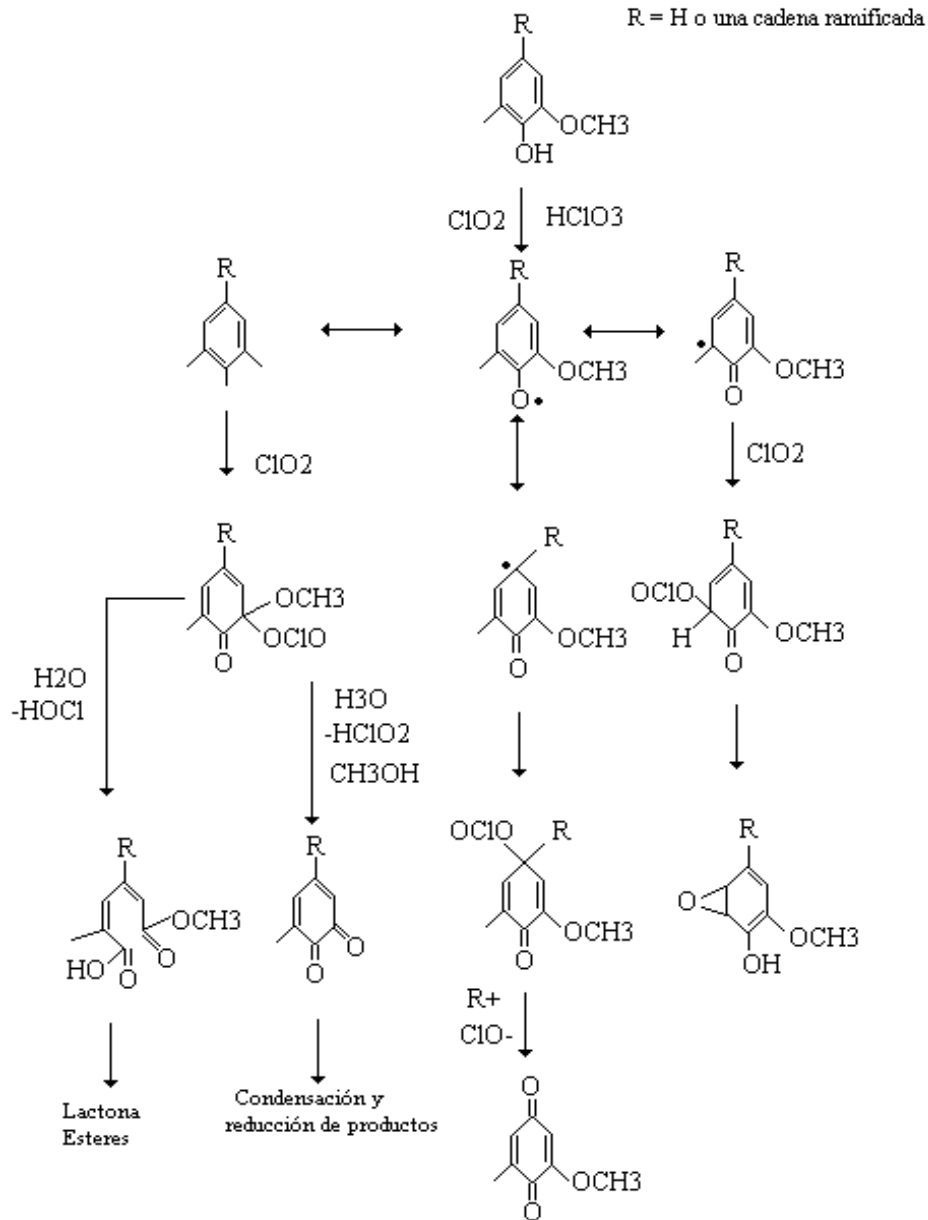


Figura N°1.- Principales reacciones del ClO₂ con la lignina.(1)

2.3.1.2 Variables de Operación

Carga de ClO₂

Comúnmente se utilizan entre 10-12 kg/bdt en el caso de fibra corta y cargas un poco mayores en caso de fibra larga dependiendo del número de Kappa de entrada para las primeras etapas, y alrededor de 3 kg/bdt en las etapas finales, (2)

En secuencias de blanqueo que utilizan más de una etapa de dióxido de cloro, existe un óptimo de distribución de la carga total de este reactivo entre las etapas. Normalmente este óptimo se alcanza agregando entre el 70 al 80% de la carga total de dióxido de la secuencia, a la primera etapa. (1)

Consistencia

La consistencia no puede ser muy alta porque conviene obtener una buena uniformidad de la mezcla. Normalmente se trabaja a una consistencia mediana y se puede decir que en el rango de 9 a 16 % la consistencia no tiene un efecto significativo sobre la eficiencia del blanqueo o sobre las reacciones químicas involucradas. Sin embargo, en ocasiones se recomienda subir la consistencia sólo con el objeto de aumentar el tiempo efectivo de retención.

Germand y Vannfalt (18) encontraron que al pasar de baja a media consistencia, el índice Kappa se reduce de 6 a 3 (después de extracción), a igual carga de ClO₂ en la primera etapa de Blanqueo.

Temperatura

La solubilidad del ClO_2 disminuye con la temperatura, por lo que se prefiere trabajar a 70°C . Una temperatura más alta acelera en forma excesiva la reacción del dióxido con la pulpa y puede consumirse todo el reactivo, dejando a la pulpa en condiciones de alta temperatura y bajo pH, lo que origina reversión y pérdida de viscosidad. Temperaturas inferiores a 60°C no permiten alcanzar alta blancura y sólo pueden usarse en las primeras etapas de una secuencia de blanqueo.(2)

Tiempo

El tiempo de retención de una etapa de dióxido de Cloro va a depender de su ubicación dentro de la secuencia de blanqueo y de si se quiere que actúe como agente blanqueante o como agente deslignificante, en este último caso el tiempo de retención es de alrededor de 45 minutos.

A medida que aumenta el tiempo de reacción de una etapa de blanqueo con Dióxido de Cloro, la blancura también aumenta, pero siguiendo una curva asintótica. Un diseño tradicional de una secuencia de blanqueo considera tres horas de retención para cada etapa de ClO_2 , aunque algunos diseños llegan hasta 5 horas y otros sólo contemplan 90 minutos para la etapa de Dióxido. (1)

pH

Esta es una de las variables más importantes en la deslignificación y blanqueo con ClO_2 . Como se dijo con anterioridad durante la reacción del Dióxido de Cloro con la pulpa éste se descompone en diferentes especies como clorato y clorito, lo que conlleva a pérdidas de potencial de blanqueo. Estas reacciones de descomposición del ClO_2 son altamente dependientes del pH, sin embargo, algunos estudios sugieren que el pH al que ocurre la mínima conversión de dióxido a clorato y clorito no corresponde al pH óptimo para obtener altas blancuras al final de secuencia.(8)

Cuando el ClO_2 reacciona con la pulpa se producen ácidos orgánicos y ácidos hidroclicóricos que producen la disminución del pH. Gran parte de esta disminución se produce en los primeros 10 minutos de reacción.

Estudios recientes indican que el pH final óptimo, para una etapa de blanqueo con ClO_2 está en el rango de 3,5 a 4,0. **(1, 8, 10)**

Seger, Jameel y Chang **(9)** han propuesto una etapa de Dióxido consistente en 2 pasos; en la primera parte se recomienda mantener la pulpa durante 5 a 15 minutos a pH 6 - 7,5. La mezcla luego es acidificada hasta pH 3,5 – 4,0 por el tiempo que resta de la etapa. Con esto se produciría un ahorro de hasta un 24% de ClO_2 . Sin embargo los efectos beneficiosos de este método se diluyen cuando se quiere alcanzar niveles de blancura por sobre 90% ISO.

Asplund y Germgard **(14)** al blanquear pulpa kraft de eucalipto concluyeron que el pH final de la etapa D_0 debe estar en el rango de 2 – 3 y en ningún caso sobre 3 puesto que se producirían pérdidas considerables de viscosidad.

Chandranupap y Nguyen **(8)** en otro estudio acerca del efecto del pH sobre la deslignificación de pulpa Kraft de Eucalipto, concluyeron que la deslignificación con ClO_2 es más rápida y efectiva a pH 4 que a pH 2 o pH 10. Además el consumo de dióxido a pH 2 y pH 10 es 10 y 17% respectivamente más alto que a pH 4.

Allison y Wrathal **(15)** al preblanquear pulpa kraft de pino deslignificada con oxígeno, encontraron que si el pH de entrada a la etapa D_0 es inferior a 2,5, se pierde efectividad del blanqueo.

Carryover

El material orgánico residual disuelto retenido en la pulpa debido a lavados incompletos, consume blanqueantes químicos y competirá por el ClO_2 disponible para reaccionar con la lignina que aún queda en la pulpa, provocando un aumento en el consumo de químicos para un nivel de blancura dado, o una baja blancura para una carga fija de reactivo químico.

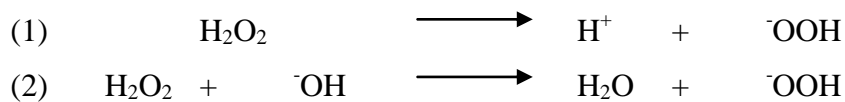
2.3.2 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Entre todas las posibles áreas de aplicación del peróxido de hidrógeno, utilizarlo en la etapa final es, probablemente, la mejor ubicación para la mayoría de los entendidos. Un

tratamiento final con peróxido se adopta usualmente para obtener mayor blancura y mejorar la estabilidad de la misma en la pulpa.

2.3.2.1 Reacciones del peróxido de hidrógeno con la pulpa

En contacto con la pulpa, el peróxido de hidrógeno participa en tres tipos de reacciones. Las primeras son las de formación del ión perhidroxilo, por disociación en solución acuosa (Rxn. 1) y por generación en medio alcalino (Rxn. 2).



El segundo tipo de reacción es la responsable del blanqueo por oxidación de la pulpa a través de la acción del ión perhidroxilo (Rxn. 3).



Generalmente, se cree que el anión perhidroxilo (OOH^-) es el agente blanqueante activo, que ataca vía reacción nucleofílica a los grupos cromóforos de la lignina.

Además, el peróxido puede reaccionar con los grupos carbonilos presentes en la pulpa, fragmentándolos en elementos solubles.

2.3.2.2 Descomposición del Peróxido de Hidrógeno y su Control

La descomposición del peróxido en especies intermedias, entre las que se incluyen los radicales de hidroxilo y perhidroxilo, no ayuda como agente blanqueante y en algunas circunstancias puede llegar a causar el rompimiento de las cadenas celulósicas.

Los metales de transición, especialmente el cobre, hierro y manganeso, pueden catalizar la descomposición del peróxido formando radicales libres. Compuestos alcalinos

térreos (Magnesio y Calcio) y silicato de Sodio ayudan a evitar la descomposición del peróxido. Estos compuestos pueden formar complejos con los metales de transición (que son los que catalizan la descomposición del peróxido) disminuyendo su actividad catalítica.

Dos métodos han sido desarrollados con éxito para controlar la concentración de metales de transición en la pulpa.

1. Quelación a pH 4 – 7 seguido de lavado.
2. Tratamiento ácido a pH < 3 seguido de lavado y tratamiento con sales de Magnesio para reponer los iones magnesio perdidos en la etapa de lavado.

Las condiciones óptimas de la etapa de quelación son pH 4 a 7, tiempo 30 a 60 minutos y temperatura 60 a 90°C.

Los Quelantes son moléculas ligantes polidentadas que unen cationes metálicos de átomos donantes. Los agentes quelantes comúnmente utilizados son el EDTA y el DTPA debido a que son estables en sistemas oxidativos, el tratamiento con DTPA entrega mayor blancura, tolera rangos alcalinos de pH y genera la mayor cantidad de peróxido residual. Las carga de quelantes comúnmente utilizada es de 0,5% bps.(1)

El tratamiento ácido es menos selectivo, puesto que también remueve iones de Magnesio y Calcio, lo que origina pulpas de menor blancura y viscosidad que las obtenidas con una etapa de Quelación, el residual de peróxido también es más bajo. La reposición de Magnesio se lleva a cabo agregando sulfato de Magnesio ($MgSO_4$). La relación Mg/Mn es un parámetro importante para la optimización de la etapa de peróxido, la mayoría de los autores indican que esta relación debe ser igual o superior a 30 para obtener los mejores resultados de blancura y consumo de reactivos. (1, 11).

Se ha encontrado además que la adición de 0,05 – 0,2% bps. de $MgSO_4$ a una etapa Eop minimiza las pérdidas de viscosidad de la pulpa. (1)

2.3.2.3 Variables de operación

Alcalinidad

Un incremento del pH produce un aumento de la velocidad de reacción, pues favorece la formación del ión perhidroxilo, promotor de la acción oxidativa. Por otro lado, el pH alcalino aumenta la descomposición del peróxido en oxígeno, lo que produce un oscurecimiento de la pulpa. Por esto la alcalinidad se fija de preferencia entre 10,5 y 11 **(2)** al inicio de la reacción. Además esta zona permite obtener blancuras finales más elevadas. Otros autores fijan la alcalinidad óptima a pH 11 – 11,6 **(1)**, siendo este rango mucho más favorable para la conversión de peróxido en el ión perhidroxilo.

En el curso del blanqueo, el pH disminuye por la formación de ácidos orgánicos, por lo que se hace necesario ajustar la alcalinidad mediante un tampón. Para este fin, generalmente, se utiliza silicato de sodio que además entrega estabilidad al peróxido ante la posible descomposición catalítica por presencia de iones metálicos.

Consistencia

El aumento de consistencia lleva consigo un aumento de la blancura final y de la velocidad de blanqueo, haciéndola superior a la descomposición del peróxido.

A mayor consistencia se necesita un menor aporte de calor, disminución del tiempo de reacción y menor consumo de reactivo. La relación entre Blancura y consistencia de la pulpa es casi lineal cuando la carga de peróxido es de 2,0% bps. **(1)**

Carga de peróxido

La cantidad de peróxido cargada en la etapa, es función del grado de blancura que se desea. Una mayor dosis de peróxido aplicado lleva a un aumento de la blancura final, sin embargo ésta decrece a partir de niveles superiores al 3% bps. **(2)**.

Otros autores indican que el rango típico de aplicación para la carga de peróxido es de 1,5 a 4,5% bps cuando existe más de una etapa de peróxido. Para una sola etapa se recomienda usar 2,5% bps como carga de peróxido.

Cuando el peróxido se utiliza para reforzar una etapa de extracción alcalina, normalmente la carga de este reactivo varía de 0,25 a 0,75% bps.

Temperatura

Un aumento de la temperatura trae consigo una mayor velocidad de blanqueo. La reacción del peróxido es muy rápida sobre los 100°C pero no se recomiendan valores superiores a ésta porque se produce reversión de la blancura.

Condiciones extremas como 80 y 90°C, y altos tiempos de retención, aumentan los niveles de blancura y consumo de reactivo, pero a su vez pueden causar una considerable caída en la viscosidad.

Cuando la etapa de peróxido se lleva a cabo en torres a presión atmosférica la temperatura óptima está en torno a los 90°C. **(1)**

Tiempo de retención.

Esta variable afecta en menor proporción que el pH, carga de peróxido, temperatura y consistencia de la pulpa. Su rango de aplicación varía entre 0,5 y 6 horas dependiendo de su ubicación en la secuencia de blanqueo y el objetivo por alcanzar.

Con tiempos de retención entre 3 y 4 hrs, y con altas temperaturas, puede lograrse mejores niveles de blancura y mayor consumo de peróxido.

Kappa de entrada a la Etapa

Tanto para pulpas de fibra larga como de fibra corta, la blancura obtenida en una etapa de peróxido es inversamente proporcional al número de Kappa de entrada de la pulpa. Esta relación es esencialmente lineal y es independiente del proceso de deslignificación empleado.

2.3.3 EXTRACCIÓN ALCALINA

El rol de la etapa de extracción alcalina en el blanqueo de pulpas Kraft es remover la lignina que se hace soluble por efecto de las etapas previas de oxidación en medio ácido además de reactivarla para oxidaciones adicionales. **(1, 2, 10)**

Se piensa que la remoción de grupos carbonilos por acción del álcali, aunque es la causante de pérdidas de viscosidad, también produce una disminución de la reversión de la blancura en la pulpa. **(1)**

2.3.3.1 Variables de Operación

Carga de NaOH

En la práctica la carga óptima de NaOH para la etapa de extracción es la cantidad necesaria para obtener un pH mínimo al final de la etapa de 10,5. Este valor de pH indica el casi total consumo del NaOH y es consecuencia de la alcalinidad asociada al carbonato de sodio formado durante la extracción.. **(1)**

Normalmente la carga de reactivo fluctúa entre 0,5 a 3% bps y se fija el pH de entrada muy cercano a 12.

Temperatura

La razón de extracción se incrementa al aumentar la temperatura, sin embargo, rara vez se sobrepasa los 95°C, siendo el rango normal de operación de 60 – 90°C.

Tiempo

Comúnmente se utilizan tiempos de extracción que van desde 60 a 90 minutos.

Consistencia

Normalmente se recomienda trabajar a mediana consistencia **(1, 10)** esto es de 8 a 12% para permitir obtener un buen mezclado y favorecer la difusión del reactivo hacia la fibra.

La extracción alcalina reforzada con oxígeno (Eo) disminuye el número de Kappa de la pulpa (comparado con una extracción no oxidativa) sin afectar su viscosidad en ningún grado significativo. Comúnmente se recomienda una carga de 0,5% bps, excesos en la carga podrían provocar problemas en los lavados posteriores.

Por otra parte la extracción alcalina reforzada con oxígeno y peróxido (Eop) reduce el número de Kappa en un 25% y aumenta la blancura de salida de la etapa cerca de 10 unidades ISO comparado con la extracción reforzada sólo con oxígeno. **(1, 5)**. La carga de peróxido se recomienda que varíe entre 0,25 a 0,75% bps; el incremento en la blancura y la disminución del número de Kappa tienen una relación casi lineal con la carga de peróxido en este rango.

2.4. REVERSIÓN DE LA BLANCURA

La estabilidad de la blancura lograda al final de la secuencia de blanqueo depende de los siguientes factores:

- Temperatura ambiente
- Alcalinidad o acidez del medio
- Presencia de oxígeno
- Humedad
- Calidad e intensidad de la iluminación
- Condiciones del blanqueo
- Composición química de la pulpa

Los responsables de la inestabilidad son el contenido de lignina residual en el caso de pulpas de alto rendimiento; y en pulpas de alta pureza, las trazas de lignina así como la presencia de derivados clorados, insolubles en agua y alcohol benceno, y la presencia de grupos carbonilo en moléculas de carbohidratos, según sea su naturaleza y posición. También influyen los grupos aldehído y en menor grado los grupos carboxilo. (2)

Las etapas de blanqueo inciden en la reversión posterior del color en diferente forma según sea su posición en la secuencia:

- La extracción alcalina es positiva porque extrae materiales residuales. Ubicada después de las oxidaciones destruye los grupos carbonilo.
- El Dióxido de Cloro no daña pero tampoco tiene efectos beneficiosos si ha habido reacciones anteriores que generen grupos aldehído y carbonilo.
- Los peróxidos tienen buen efecto estabilizante
- La pulpa es más estable a temperatura más baja. Tanto es así que conviene enfriar a la salida de la secadora.

CAPITULO 3: METODOLOGIA DE TRABAJO

3.1. DISEÑO FACTORIAL 2^k

El diseño experimental que se utiliza en este estudio corresponde a un diseño del tipo factorial y más específicamente al “Diseño factorial 2^k ”.

Los diseños factoriales son ampliamente utilizados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de éstos sobre una respuesta.

El diseño factorial 2^k es un caso especial de los diseños factoriales. Ocurre cuando se tiene k factores, cada uno variando entre dos niveles (bajo y alto). Es especialmente útil debido a que implica el menor número de experimentos con los cuales pueden estudiarse k factores en un diseño factorial completo.

Debido a que sólo hay dos niveles para cada factor, debe suponerse que la respuesta (en este caso blancura), es aproximadamente lineal en el intervalo de los niveles elegidos de los factores. Sin embargo existe un método para determinar si existe curvatura en la respuesta entre los niveles bajo y alto de los factores estudiados.

Dicho método consiste en agregar puntos centrales (“Ceros”) al diseño; esto es hacer n corridas de ensayos tomando el nivel medio de cada factor involucrado en el estudio. Luego se compara el promedio de la respuesta de las corridas del diseño 2^k (y_{fm}) con el promedio de la respuesta de las corridas en los puntos centrales (y_{cm}). Si la diferencia ($y_{fm} - y_{cm}$) es pequeña, entonces los puntos centrales se encuentran en el plano que pasa por los puntos factoriales (o cerca de él) y no hay curvatura. Por otro lado si la diferencia es grande, entonces sí existe curvatura.

Además si no es posible hacer repeticiones de los puntos factoriales, se puede utilizar los puntos centrales para hacer una estimación del error experimental. (17)

3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA FASE 1 DEL ESTUDIO

El diseño experimental para esta fase es el mismo tanto para el estudio del blanqueo de fibra corta como para el blanqueo de fibra larga, diferenciándose únicamente en el número de etapas de la secuencia y en las condiciones de operación utilizadas.

Los actuales procesos de blanqueo utilizados por CMPC contemplan una secuencia de 3 etapas (D_0EopD_1 Planta Santa Fe) para el caso de fibra corta y de 4 etapas ($D_0EopD_1D_2$ Planta Pacífico) para el caso de fibra larga

En una primera fase se investiga la factibilidad de alcanzar la blancura deseada (92+ % ISO) sólo modificando cargas y condiciones de proceso.

La siguiente secuencia de pasos resume la estrategia de experimentación que se utiliza en esta fase.

1. ***Recolección y acondicionamiento de la pulpa:*** Se recoge pulpa a la salida del filtro lavador después de la etapa de deslignificación con oxígeno y se caracteriza en base a su número de Kappa, Blancura y viscosidad.
2. ***Se efectúan tres ensayos “Blancos”:*** Contempla la realización de tres corridas completas de blanqueo utilizando condiciones idénticas a las que emplea CMPC Celulosa en sus plantas, a fin de obtener un patrón de comparación que permita correlacionar los resultados obtenidos en laboratorio con los que se obtendrían en fábrica.
3. ***Determinación de condiciones más favorables:*** Para cada una de las etapas de la secuencia de blanqueo se determinan las condiciones de operación que permitan obtener la blancura más alta al final de la etapa en cuestión.

3.2.1.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LOS “BLANCOS”

3.2.1.1.1. Condiciones de operación para fibra corta

La tabla 3.1 muestra las condiciones de blanqueo que se utilizan en Planta Santa Fe. La información fue recogida en la misma fábrica y corresponde al promedio de operación del mes de Agosto.

Las dosificaciones de reactivos en planta se hacen en base a pulpa seca al aire; por lo tanto se hace el cálculo de estas dosificaciones al equivalente a pulpa totalmente seca, considerando que 1 ton. de pulpa seca al aire es equivalente a 0,9 ton. de pulpa 100% seca

Variable	Etapa		
	D0	Eop	D1
D (kg/bdt)	10,3	-	10,1
pH entrada	2,2	12	4 (salida)
tiempo de retención (min)	45	85	180
T (°C)	65	90	75
Consistencia %	3,5	10	10
Carga de O2 (kg/bdt)	-	4,5	-
Carga de H2O2 (kg/bdt)	-	5,6	-

Tabla n°3.1: Condiciones de operación para las corridas en blanco de fibra corta

3.2.1.1.2. Condiciones de operación para fibra larga

En la tabla 3.2 se presentan las condiciones de operación utilizadas en Planta Pacífico, para el blanqueo de pulpa de pino, las que son utilizadas para llevar a cabo los ensayos del “blanco” de fibra larga en el laboratorio

La dosificación de reactivos en planta se hace en base un kappa de entrada igual a 13.

Variable	Etapa			
	D0	Eop	D1	D2
D (kg/bdt)	15,2	-	7,6	2,8
pH entrada	2,0	11	4,4	5,4
tiempo de retención (min)	30	80	140	175
T (°C)	56	85	75	75
Consistencia %	10	10	10	10
Carga de O2 (kg/bdt)	-	5,4	-	
Carga de H2O2 (kg/bdt)	-	2,2	-	

Tabla 3.2: Condiciones de operación para el ensayo “blanco” de fibra larga

3.2.1.2. DISEÑO EXPERIMENTAL ETAPA POR ETAPA

Etapa D0

Variables involucradas en el proceso:

- Carga de ClO₂ : D
- pH de entrada : pH
- Temperatura : T
- Tiempo de residencia : t
- Consistencia : C

En esta etapa se mantiene fijo el tiempo de residencia (45 minutos) y la consistencia (10%), debido a que son variables que están relacionadas, además la literatura recomienda trabajar a media consistencia. Por lo tanto se manipulará el pH, D y T dentro de un rango definido a partir de información de la literatura.

La tabla n°1 muestra las condiciones de operación que se utiliza para los distintos experimentos para fibra corta y larga

Ensayo	Fibra corta			Fibra Larga		
	Carga de ClO ₂ kg/bdt	pH	Temperatura °C	Carga de ClO ₂ kg/bdt	pH	Temperatura °C
1	8,0	2,5	65	7,1	2,5	70
2	8,0	2,5	75	7,1	2,5	80
3	16,0	3,5	65	7,1	3,5	70
4	16,0	3,5	75	7,1	3,5	80
5	12,0	2,5	65	14,1	2,5	75
6	12,0	2,5	75	14,1	2,5	75
7	12,0	3,5	65	14,1	3,5	75
8	16,0	3,5	75	14,1	3,5	75
9	12,0	3,0	70	10,6	3,0	70
10	12,0	3,0	70	10,6	3,0	70
11	12,0	3,0	70	10,6	3,0	70

Tabla n°1 Condiciones de experimentación para la etapa D₀

Los ensayos 9, 10 y 11 son idénticos y corresponden a la condición “cero” dada por los valores medios de cada una de las variables.

Etapa Eop

VARIABLES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO:

- Carga de Peróxido : P
- Carga de O₂ : O = 5,0 kg/bdt
- Temperatura : T
- Tiempo de residencia : t = 85 minutos
- Consistencia : C = 10%
- pH final : >10.5
- Presión : 3 kg/cm²
- Tiempo a presión : 15 minutos

En esta etapa se mantiene fijos la carga de O₂, la consistencia, el tiempo de residencia, la presión, el tiempo a presión y el pH. La carga de peróxido P variará entre 5,0 y 10 kg/bdt. y la temperatura lo hará entre 85 y 95°C. Así se obtiene la siguiente matriz para las distintas combinaciones de condiciones de blanqueo.

Ensayo	Fibra Corta		Fibra Larga	
	Carga de H ₂ O ₂ kg/bdt	Temperatura °C	Carga de H ₂ O ₂ kg/bdt	Temperatura °C
1	5,0	85	5,0	85
2	5,0	95	5,0	95
3	10,0	85	10,0	85
4	10,0	95	10,0	95
5	7,5	90	7,5	90
6	7,5	90	7,5	90
7	7,5	90	7,5	90

Tabla n°2 Condiciones de experimentación para la etapa Eop

Los ensayos 5, 6 y 7 son idénticos y corresponden a la condición “cero” dada por los valores medios de cada una de las variables.

Etapa D1

Variables involucradas:

- Carga de ClO₂ : D
- pH final : pH = 4
- Temperatura : T
- Tiempo de residencia : t = 180 minutos
- Consistencia : C = 10%

En esta etapa se mantiene fijo el pH, la consistencia y el tiempo de residencia. Por lo tanto se manipula D y T dentro de un rango definido a partir de información de la literatura.

La tabla n°3 muestra las condiciones de operación que se utiliza para los distintos experimentos para fibra corta y larga

Ensayo	Fibra corta		Fibra Larga	
	Carga de ClO ₂ kg/bdt	Temperatura °C	Carga de ClO ₂ % Carga en D0	Temperatura °C
1	8,0	70	50,0	70
2	8,0	80	50,0	80
3	16,0	70	80,0	70
4	16,0	80	80,0	80
5	12,0	75	65,0	75
6	12,0	75	65,0	75
7	12,0	75	65,0	75

Tabla n°3 Condiciones de experimentación para la etapa D1

Los ensayos 5, 6 y 7 son idénticos y corresponden a la condición “Cero” dada por los valores medios de cada una de las variables.

Etapa D2

VARIABLES INVOLUCRADAS:

- Carga de ClO_2 : D
- pH final : pH = 4
- Temperatura : T
- Tiempo de residencia : t = 240 minutos
- Consistencia : C = 10%

En esta etapa se mantendrá fija la consistencia y el tiempo de residencia. Por lo tanto se manipulará el pH, D y T dentro de un rango definido a partir de información de la literatura.

La carga de ClO_2 variará entre un 10 a un 20 % de la carga aplicada a D0 y la temperatura variará entre 70 y 80 °C

Así se obtiene la siguiente matriz de condiciones de proceso para la etapa **D2**:

Ensayo	Fibra Larga	
	Carga de ClO_2 % Carga en D0	Temperatura °C
1	10,0	70
2	10,0	80
3	20,0	70
4	20,0	80
5	15,0	75
6	15,0	75
7	15,0	75

3.2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA FASE 2 DEL ESTUDIO

En este diseño se plantea la eliminación de ácidos Hexenurónicos, mediante hidrólisis selectiva en una etapa combinada con la de deslignificación con ClO₂ (es decir una D₀ a alta temperatura y por un tiempo más prolongado A/D₀).

La pulpa a utilizar, es la que se obtiene a la salida del lavado posterior a la deslignificación con O₂.

Condiciones de trabajo para la etapa A/D₀

- Temperatura : 85°C
- pH : 3,3
- Tiempo : 2 horas
- Consistencia : 10%
- Carga de ClO₂ : 16 kg/bdt

La pulpa obtenida se somete a análisis de kappa, blancura y viscosidad. Posteriormente la pulpa se blanquea siguiendo las condiciones seleccionadas en la primera fase de este estudio.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS

3.3.1 ETAPAS DE DIOXIDO DE CLORO

Par llevar a cabo las etapas de ClO_2 se dispone de:

- Bolsas plásticas
- Baño termostático con control de temperatura interno

Procedimiento

1. Pesar la cantidad de pulpa requerida para la experimentación (en bolsas plásticas)
2. Agregar la cantidad de agua necesaria para alcanzar la consistencia deseada
3. Agregar H_2SO_4 hasta alcanzar el pH requerido para la etapa
4. Dosificar el ClO_2 de acuerdo a los gramos de pulpa seca a blanquear
5. Homogeneizar bien
6. Llevar al baño termostático y esperar tres minutos para ambientación y comenzar a controlar el tiempo.
7. Una vez transcurrido el tiempo de residencia establecido, sacar la pulpa del baño, diluir en agua caliente en proporción 1:100, determinar pH y residual de ClO_2
8. Lavar completamente y peletizar

3.3.2 ETAPA Eop

Para efectuar la etapa Eop se dispone de:

- Un reactor de acero inoxidable con camisa calefactora, controlador de temperatura, agitador, indicador de presión y válvula de alivio.

Procedimiento

1. Pesar la cantidad de pulpa a tratar
2. Agregar la cantidad de agua necesaria para alcanzar la consistencia requerida y mezcla en balde
3. Agregar la cantidad de NaOH para llegar a pH 12
4. Poner la pasta en el reactor, cerrarlo agitar y calentar hasta temperatura deseada
5. Una vez alcanzada la temperatura requerida dosificar la cantidad de H₂O₂ determinada previamente.
6. Transcurridos 3 minutos desde que se dosificó el peróxido, agregar la cantidad necesaria de O₂ determinada en base a los gramos secos de pulpa a blanquear. Comenzar a controlar el tiempo.
7. Elevar la presión hasta 3,5 Bar durante 15 minutos. Luego aliviar presión
8. Una vez transcurrido el tiempo determinado para la etapa, sacar la pulpa del reactor, diluir 1:100, determinar pH final y residual de peróxido, lavar completamente y peletizar.

3.4 PROPIEDADES A DETERMINAR EN CADA ETAPA

En la Tabla 3.4 se resumen los análisis que se efectúa a la pulpa a la salida de cada una de las etapas de la secuencia de blanqueo.

Análisis	Norma	Etapa			
		D0	Eop	D1	D2
Blancura	ISO 3688	Si	Si	Si	Si
Reversión de Blancura	Interna	No	No	No	Si
Microkappa	Tappi UM 246	Si	Si	No	No
Viscosidad intrínseca	ISO 535/1-1981 (E)	Si (*)	Si (*)	Si (*)	Si (*)

Tabla 3.4: Determinación de propiedades en cada ensayo

(): Sólo para la condición seleccionada que entrega la blancura más alta*

En caso de existir dos condiciones de proceso que entreguen blancuras similares (y las más altas), se utiliza la determinación de viscosidad para seleccionar aquella condición de operación que entregue la viscosidad más alta.

3.5 Análisis Económico

Una vez determinada la secuencia de blanqueo que permite llegar hasta los niveles de blancura establecidos en este estudio, se procede a determinar los costos asociados con:

- Aumento en el consumo de reactivos químicos (respecto del actual consumo en planta)
- Aumento en el consumo de energía (vapor)
- Modificación o adquisición de equipos (respecto de la actual configuración en planta)

CAPITULO 4: RESULTADOS DE LA PARTE EXPERIMENTAL

4.1. RESULTADOS PARA EL ESTUDIO DE FIBRA CORTA

4.1.1. RESULTADOS DEL ANALISIS DE LA MATERIA PRIMA

La Tabla 4.1.1 muestra los resultados del análisis de materia prima, que corresponde a pulpa obtenida a la salida del filtro lavador posterior a la etapa RO.

Propiedad	Valor Promedio	Desviación Estándar
Kappa	8,6	0,3
Blancura (%ISO)	60,4	0,3
Viscosidad (dm ³ /kg)	1044	6
% Seco	33,84	0,14

Tabla 4.1.1: Caracterización de la materia prima de fibra corta

4.1.2. RESULTADOS FASE 1

Durante esta fase de estudio se modifican cargas y condiciones de proceso en cada una de las etapas de la secuencia de blanqueo, buscando aquella condición que permita obtener la blancura más alta al final de cada etapa.

4.1.2.1 Resultados para la etapa D₀

En la Tabla 4.1.2 se muestra los resultados obtenidos para cada uno de los ensayos cuyas condiciones de operación se fijaron durante el diseño experimental. En el *Apéndice A1 Tabla n°1* se muestra el detalle de los resultados que aquí se presentan.

Ensayo	Blancura	Kappa \pm 0,6	viscosidad
1	78,0	4,3	-
2	80,7	3,7	984
3	79,0	4,2	-
4	80,0	4,3	-
5	81,7	2,9	976
6	82,0	1,7	995
7	81,0	3,0	-
8	82,1	2,1	1020
9	79,5	3,2	1005
10	79,7	3,3	-
11	79,2	3,5	-

Tabla 4.1.2: Resultados de la etapa D₀

La tabla muestra que la blancura más alta se obtiene para los ensayos 6 y 8, los que también entregan los más bajos índices de Kappa, sin embargo se selecciona las condiciones del ensayo n°8 puesto que entrega la más alta viscosidad de la pulpa.

Se realizaron 7 ensayos adicionales, siguiendo las condiciones seleccionadas en esta etapa, obteniéndose como resultado una blancura promedio de 82,6 %ISO con una desviación estándar de 0,4 %ISO; un kappa promedio de 2,1 con una desviación estándar de 0,3.

Las condiciones de operación seleccionadas para la etapa D₀ resultaron ser las siguientes:

- Carga de ClO₂ (kg/bdt) : 16,0
- pH : 3,5
- Temperatura (°C) : 75
- Tiempo (min) : 45
- Consistencia (%) : 10

Estas condiciones corresponden a los máximos niveles en que se movió cada una de las variables estudiadas y se justifican al observar en los *Gráficos 1 al 7 del Apéndice A1*,

los efectos individuales y combinados que ejercen cada una de las tres variables manipuladas sobre la blancura final de la etapa.

En dichos gráficos puede verse que el mayor efecto individual lo ejerce la Carga de ClO_2 , seguido de la influencia del aumento de temperatura, el pH en tanto, dentro del rango de estudio, por sí sólo, no ejerce mayor influencia en el resultado final de la blancura.

En cuanto a los efectos combinados, se tiene que el mejor resultado se logra cuando se trabaja con las tres variables en sus máximos niveles.

La linealidad de la respuesta (blancura) ante la manipulación de las variables dentro del rango en estudio, supuesta en el diseño experimental, queda ratificada puesto que el promedio (y_{fm}) de todos los ensayos (1 al 8) es similar al promedio de las tres corridas centrales “ceros” (y_{cm}). Con :

$$y_{fm} = 80,6$$

$$y_{cm} = 79,5$$

4.1.2.2 Resultados para la etapa Eop

La tabla 4.1.3 muestra los resultados del estudio realizado para la etapa Eop, cuyos detalles pueden verse en la *tabla n°2 apéndice A1*.

Ensayo	Peróxido (kg/bdt)	T° °C	Blancura	viscosidad
1	5	85	86,2	
2	5	95	87,0	
3	10	85	88,0	776
4	10	95	87,7	769
5	7,5	90	87,6	
6	7,5	90	86,8	810
7	7,5	90	87,9	

Tabla 4.1.3 Resultados etapa Eop

De la tabla se ve que no hay mayor diferencia entre la máxima blancura alcanzada en las corridas de ensayos (1 al 4) tendientes a estudiar el efecto de las variables sobre la blancura, y la que se alcanza cuando se utiliza los niveles medios de los factores en estudio; sin embargo, sí hay diferencias en la viscosidad obtenida al final de la etapa, resultando ser la corrida de ensayos en los puntos centrales (“ceros”) la que entrega la más alta viscosidad. Se selecciona por lo tanto las condiciones establecidas por los niveles medios de cada una de las variables en esta etapa.

Las condiciones seleccionadas para la etapa Eop resultan ser:

- Carga de Peróxido (kg/bdt) : 7,5
- Temperatura (°C) : 90
- Consistencia (%) : 10
- pH de entrada : 12
- Tiempo (min) : 85
- Carga de O₂ (kg/bdt) : 5,0

El promedio de blancura alcanzada en esta etapa con las condiciones seleccionadas es de 87,4 % ISO con una desviación estándar de 0,6 %ISO.

Si se observa en los *Gráficos 8 y 9 del Apéndice A1*, puede verse que la temperatura por sí sola, casi no tiene ningún efecto sobre la blancura desarrollada en la etapa. También puede verse que la carga de peróxido no tiene un efecto muy grande en la blancura final de la Eop.

Sin embargo en el *Gráfico n°10 del Apéndice A1* se puede observar que existe interacción entre estas dos variables, la cual da por resultado un efecto más pronunciado sobre la respuesta de blancura. Dicha interacción indica que se obtienen los mejores resultados cuando se trabaja a temperatura baja y a altas cargas de peróxido.

Se observa también en este gráfico que cuando se trabaja a alta temperatura, se diluye el efecto del aumento de la carga de peróxido sobre la blancura.

Se verifica además la tendencia lineal de la respuesta (blancura) con la variación de cada uno de los factores estudiados dentro del rango establecido, puesto que y_{fm} resultó ser similar a y_{cm}

$$y_{fm} = 87,2$$

$$y_{cm} = 87,4$$

4.1.2.3 Resultados para la etapa D₁

La tabla 4.1.4 muestra los resultados del estudio realizado para la etapa Eop, cuyos detalles pueden verse en la *Tabla n°3 Apéndice A1*.

Ensayo	Blancura %ISO	Reversión %ISO	Viscosidad dm ³ /kg
1	92,8	4,0	815
2	92,6	3,5	
3	92,9	3,6	789
4	93,1	4,8	
5	91,8	2,6	
6	91,7	2,4	

Tabla 4.1.4: Resultados etapa D₁

La tabla muestra que todos los experimentos realizados en esta etapa (1 al 4) logran superar el objetivo de blancura establecido en el trabajo, excepto las corridas de puntos centrales. Además las blancuras alcanzadas son muy similares entre ensayos.

Lo anterior se corrobora si se observan los *Gráficos 11 y 12 del Apéndice A1*, en donde se aprecia que dentro del rango de estudio ni la carga de ClO₂, ni la temperatura tienen efectos significativos sobre la blancura alcanzada al final de la etapa D1.

Sin embargo al observar el gráfico n°13 se aprecia que existe interacción entre ambos factores (Carga y T°). Aunque dicha interacción no tiene un efecto notorio sobre la blancura final alcanzada, sí muestra una tendencia que dice que el aumento de la carga de ClO₂ tiene mayor influencia sobre la blancura a temperaturas más altas.

Dado los valores resultantes en esta etapa para $y_{fm} = 92,8$ y para $y_{cm} = 91,7$, se puede decir que; no existe una tendencia lineal de la blancura con la variación de los factores analizados dentro del rango de estudio, dado que, a pesar de que la diferencia entre ambos es de alrededor de 1 punto, a estos niveles de blancura, esa diferencia sí es significativa, puesto que la desviación estándar para ambos casos resultó 5 veces menor que esta diferencia.

Se selecciona la condición de menor carga y menor temperatura puesto que cumple con la blancura requerida con el menor consumo de energía y de reactivo.

4.1.2.4 Resumen de las condiciones seleccionadas en la fase 1

La Tabla 4.1.5 muestra las condiciones de operación seleccionadas para cada etapa, junto con la evolución de la blancura alcanzada a través de la secuencia de blanqueo

Variable	Etapa		
	D0	Eop	D1
D (kg/bdt)	16,0	-	8,0
pH entrada	3,5	12	4 (salida)
tiempo de retención (min)	45	85	180
T (°C)	75	90	70
Consistencia %	10	10	10
Carga de O2 (kg/bdt)	-	5,0	-
Carga de H2O2 (kg/bdt)	-	7,5	-
Blancura (%ISO)	82,6	87,4	92,8

Tabla 4.1.5: Condiciones seleccionadas durante la fase 1

Una de las modificaciones introducidas a priori en el diseño de los experimentos, respecto de la actual configuración de blanqueo para fibra corta con que cuenta la Planta Santa Fe, es el paso de baja a media consistencia en la etapa D₀. Otro cambio importante en esta etapa, que surge a partir de las condiciones seleccionadas en la fase 1, es el aumento de la temperatura de la D₀, situación muy difícil de alcanzar con la actual configuración del proceso en planta. Se hizo por tanto un estudio para determinar el efecto de estos cambios sobre la blancura final de la secuencia, manteniendo las condiciones de carga, pH y tiempo seleccionadas en base a este trabajo.

La tabla 4.1.6 muestra los resultados obtenidos para una corrida de ensayos

Variable	Etapa		
	D0	Eop	D1
D (kg/bdt)	16,0	-	8,0
pH entrada	3,5	12	4 (salida)
tiempo de retención (min)	45	85	180
T (°C)	65	90	75
Consistencia %	3,5	10	10
Carga de O ₂ (kg/bdt)	-	5,0	-
Carga de H ₂ O ₂ (kg/bdt)	-	7,5	-
Blancura (%ISO)	79,9	84,6	92,3

Tabla 4.1.6: Efecto de la consistencia y la T° de la etapa D₀ sobre la blancura final.

Si se compara los resultados de la tabla 4.1.5 con los de la 4.1.6, se puede ver que la primera tiene una blancura final 0,5 pts. mayor que la segunda (que para estos niveles de blancura altos, resulta ser significativo). Sin embargo el efecto más notorio de los cambios introducidos se observa en la blancura alcanzada al final de la primera etapa, siendo 3 puntos más baja la alcanzada a consistencia de 3,5 % y T° 65 °C que la que se obtiene con las condiciones seleccionadas, esta misma diferencia se observa en los resultados de blancura obtenidos al final de la etapa Eop. Sin embargo la diferencia disminuye considerablemente a la salida de la etapa D1; al parecer la carga de 8,0 kg/bdt de ClO₂ en esta última etapa es suficientemente alta como para corregir las bajas blancuras de etapas anteriores.

Durante la Fase 1 del estudio se logró alcanzar el objetivo de blancura, sin embargo, las reversiones que se obtienen son muy altas (superiores a 3.5 %ISO). Por lo tanto se decide llevar a cabo la fase 2 del estudio en donde se espera revertir esta situación.

4.1.3 RESULTADOS DE LA FASE 2

Durante esta parte del estudio se llevó a cabo una etapa D_0 a alta temperatura (85°C) y mayor tiempo de retención (120 min), tendientes a hidrolizar ácidos hexenurónicos, pero manteniendo la carga y pH seleccionados a partir de la fase 1 y las condiciones para las etapas Eop y D1 también seleccionadas en la fase anterior

4.1.3.1 RESULTADOS ETAPA POR ETAPA

La tabla 4.1.7 muestra los resultados obtenidos al final de la etapa D_0 con los cambios introducidos en esta fase de estudio. (*detalles en Tabla n°1 Apéndice A2*)

Ensayo	Blancura (%ISO)	microKappa	Viscosidad (dm ³ /kg)
1	82,1	1,0	950
2	82,3		922
3	84,6	1,0	
4	82,8		950
5	83,6		
6	84,2	1,0	
Promedio	83,3	1,0	941
Desv. Estándar	1,0	0,0	16

Tabla 4.1.7: Resultados de la etapa D_0 modificada

Al comparar los resultados obtenidos en esta etapa con los obtenidos al final de la etapa D₀ de la fase 1, se observa que las blancuras alcanzadas no son estadísticamente diferentes, sin embargo, se observa una baja considerable en el microkappa del orden del 50%. La viscosidad también disminuye, alrededor de 70 dm³/kg, resultado esperado a partir de la literatura.

Los resultados obtenidos al final de la etapa Eop se muestran en la tabla 4.1.8 (*detalles en Tabla n°2 Apéndice A2*)

Ensayo	Blancura (%ISO)	Viscosidad (dm³/kg)
1	90,23	869
2	90,19	865
3	88,71	827
4	89,05	831
5	89,30	820
Promedio	89,5	842
Desv. Estándar	0,7	23

Tabla 4.1.8: Resultados para la etapa Eop de la fase 2

En esta etapa sí que se observa una ganancia importante de blancura (2 %ISO) respecto de lo que se alcanza durante la fase 1 del estudio. Además la viscosidad de salida de la etapa es levemente más alta que la que se obtiene a la salida de la Eop de la fase 1.

Durante la etapa D₁ se investigó la influencia de la temperatura para la carga seleccionada en la fase 1 de ClO₂. Obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 4.1.9. (*Detalles en Tabla n°3 Apéndice A2*).

Ensayo	Temperatura (°C)	Blancura (%ISO)	Reversión (%ISO)
1	70	92,5	2,1
2	75	93,5	3,0

Tabla 4.1.9: Influencia de la T° en la blancura final de la etapa D₁

Al trabajar a 75°C se observa una ganancia de 1 %ISO de blancura respecto de lo que se obtiene con 70°C. Por lo tanto se selecciona 75 °C como temperatura de trabajo.

Se investiga además la influencia de la carga de ClO₂ a niveles inferiores a los estudiados durante la fase 1. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.10 (*Detalles en Tabla n°3 Apéndice A2*)

Ensayo	ClO ₂ (kg/bdt)	Blancura (%ISO)	Reversión (%ISO)	Viscosidad (dm ³ /kg)
1	8	93,5	3,0	
2	6	93,4	2,3	
3	4	93,2	1,8	750
4	4	93,6		795
5	4	93,2		780
5	4	93,7	2,0	776
Promedio		93,4	1,9	775
Desv. Estándar		0,3	0,1	19

Tabla 4.1.10: Influencia de la Carga de ClO₂ sobre la blancura de la etapa D₁

La blancura final alcanzada es prácticamente igual para las tres cargas estudiadas, por lo tanto se selecciona la condición de menor carga, además que ésta entrega la menor reversión de blancura, que resulta ser 1,5%ISO más baja que la que se obtuvo durante la fase 1 de estudio.

La viscosidad final resultó ser 20 dm³/kg menor que la alcanzada al final de la fase 1 de estudio.

4.1.3.2 RESUMEN DE RESULTADOS DE LA FASE 2

La Tabla 4.1.11 muestra un resumen de las condiciones de blanqueo seleccionadas durante la fase 2 del estudio

Variable	Etapa		
	D0	Eop	D1
D (kg/bdt)	16,0	-	4,0
pH entrada	3,3	12	4 (salida)
tiempo de retención (min)	120	85	180
T (°C)	85	90	75
Consistencia %	10	10	10
Carga de O2 (kg/bdt)	-	5,0	-
Carga de H2O2 (kg/bdt)	-	7,5	-
Blancura (%ISO)	83,3	89,5	93,4

Tabla 4.1.11: Resumen de los resultados de la fase 2

4.1.4 RESULTADO DE LOS ENSAYOS “BLANCOS”

La Tabla 4.1.12 muestra los resultados obtenidos en laboratorio siguiendo las mismas condiciones de planta.

Etapa	D0	Eop	D1
Blancura (%ISO)	77,5	82,5	90,4
Dev. Est.	0,8	0,9	0,9
microkappa	4,8	-	-
Dev. Est.	0,4	-	-
Reversión	-	-	2,3
Dev. Est.	-	-	0,4
Viscosidad (dm ³ /kg)	984	753	748
Dev. Est.	-	-	33

Tabla 4.1.12: Resultados del “Blanco”

4.1.5 RESULTADOS ADICIONALES

Dado que las condiciones que más favorecen el desarrollo de alta blancura en la pulpa, son las que entrega la fase 2 del estudio, y puesto que estas condiciones requieren de modificaciones en el actual proceso de blanqueo de Planta Santa Fe, se investigó el efecto que estas modificaciones tienen sobre el ahorro de ClO_2 cuando se plantea una blancura objetivo de 90,5% ISO, que corresponde a la blancura de la celulosa de mercado.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- Carga total de ClO_2 (kg/bdt) : 10 (80% en la etapa D_0 y 20% en la etapa D_1)
- Carga de H_2O_2 (kg/bdt) : 7,5
- Blancura final (%ISO) : $91,1 \pm 0,6$
- Viscosidad (dm^3/kg) : 839

Los resultados arrojan un ahorro neto de ClO_2 del orden del 50% y la viscosidad obtenida es mayor que la conseguida por el “Blanco”.

El detalle de estos resultados se encuentra en la ***Tabla n°4 del Apéndice A2***

4.1.6 RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA FIBRA CORTA

La Tabla 4.1.13. muestra un resumen de los resultados de blancura obtenidos tanto para el ensayo “blanco” como para las condiciones de operación más favorables encontradas en el estudio. Además se presenta la evolución de la blancura lograda en Planta Santa Fe, a través de las distintas etapas de su secuencia de blanqueo, estos datos corresponden a un promedio de dos muestreos realizados con 2 semanas de separación.

Curvas de Blancura						
Etapa	Blanco	Desv. Est.	Estudio	Desv. Est.	Planta	Desv. Est.
RO2	60,4	0,3	60,4	0,5	60,6	2,3
D0	77,5	0,8	83,3	1,0	79,8	0,6
Eop	82,5	0,9	89,5	0,7	86,0	0,5
D1	90,4	0,9	93,4	0,3	91,5	0,6

Tabla 4.1.13: Resumen de resultados para fibra corta

El *Gráfico n°1 del Apéndice A0* compara estas tres curvas de blanqueo (Blanco, estudio y Planta). Se observa que la blancura del “blanco” está siempre por debajo de la blancura alcanzada en planta, sin embargo logra alcanzar la blancura objetivo de la planta, que es $90,5 \pm 1\%$ ISO.

4.2. RESULTADOS PARA EL ESTUDIO DE FIBRA LARGA

4.2.1. RESULTADOS DEL ANALISIS DE LA MATERIA PRIMA

La Tabla 4.2.1 muestra los resultados del análisis de materia prima, que corresponde a pulpa obtenida a la salida del filtro lavador posterior a la etapa RO.

Propiedad	Valor Promedio	Desviación Estándar
Kappa	10,6	0,4
Blancura (%ISO)	37,2	0,1

Tabla 4.2.1: Caracterización de la materia prima de fibra Larga

4.2.2. RESULTADOS FASE 1

Durante esta fase de estudio se modifican cargas y condiciones de proceso en cada una de las etapas de la secuencia de blanqueo, buscando aquella condición que permita obtener la blancura más alta al final de cada etapa.

4.2.2.1 Resultados para la etapa D₀

En la Tabla 4.2.2 se muestra los resultados obtenidos para cada uno de los ensayos cuyas condiciones de operación se fijaron durante el diseño experimental. En el *Apéndice B1 Tabla n°1* se muestra el detalle de los resultados que aquí se presentan.

Ensayo	Blancura (%ISO)	microkappa $\pm 0,6$
1	54,6	4,6
2	55,8	3,9
3	55,4	4,3
4	56,6	3,8
5	62,1	3,2
6	61,3	3,1
7	62,8	3,2
8	61,1	2,9
9	57,2	3,7
10	57,6	4,2
11	57,5	3,8

Tabla 4.2.2: Resultados de la etapa D₀

La tabla muestra que la blancura más alta se obtiene para el ensayo n°7, el que también entrega uno de los más bajos índices de kappa, se selecciona por lo tanto las condiciones de este ensayo.

Se realizaron 7 ensayos adicionales, siguiendo las condiciones seleccionadas en esta etapa, obteniéndose como resultado una blancura promedio de 61,7 %ISO con una desviación estándar de 0,8 %ISO; un Kappa promedio de 3,2 con una desviación estándar de 0,1.

Las condiciones de operación seleccionadas para la etapa D₀ resultaron ser las siguientes:

- Carga de ClO₂ (kg/bdt) : 14,1
- pH : 3,5
- Temperatura (°C) : 65
- Tiempo (min) : 45
- Consistencia (%) : 10

Estas condiciones corresponden a los máximos niveles de carga y pH y al nivel más bajo de temperatura. Los resultados se corroboran al observar en los **Gráficos 1 al 6 del**

Apéndice B1, los efectos individuales y combinados que ejercen cada una de las tres variables manipuladas sobre la blancura final de la etapa.

En dichos gráficos puede verse que la temperatura, por sí sola, no tiene ningún efecto sobre la blancura en esta etapa, el efecto individual del pH es bastante pequeño, teniéndose que la mayor influencia sobre la blancura la tiene la carga de ClO₂ agregado a la etapa.

En cuanto a los efectos combinados, se tiene que si la carga de ClO₂ es alta, es preferible trabajar a baja temperatura y por el contrario si la carga de reactivo es baja, entonces conviene temperaturas más altas. Lo mismo sucede con la combinación entre temperatura y pH. Para la combinación pH/Carga se obtienen los mejores resultados de blancura a pH y carga altos.

La linealidad de la respuesta (blancura) ante la manipulación de las variables dentro del rango en estudio, supuesta en el diseño experimental, queda ratificada puesto que el promedio (y_{fm}) de todos los ensayos (1 al 8) es similar al promedio de los tres corridas centrales “ceros” (y_{cm}). Con :

$$y_{fm} = 58,7$$

$$y_{cm} = 57,4$$

4.2.2.2 Resultados para la etapa Eop

La Tabla 4.2.3 muestra los resultados del estudio realizado para la etapa Eop, cuyos detalles pueden verse en la **Tabla n°2 Apéndice B1**.

Ensayo	T° °C	Peróxido (kg/bdt)	microKappa ± 0,6	Blancura (%ISO)
1	85	5,0		76,5
2	95	5,0		76,3
3	85	10,0	1,1	79,3
4	95	10,0	1,2	77,3
5	90	7,5	1,2	76,9
6	90	7,5	1,1	77,1
7	90	7,5		77,2

Tabla 4.2.3 Resultados etapa Eop

La tabla muestra claramente que la blancura más alta se obtiene en el tercer ensayo, que corresponde al nivel bajo de temperatura y al nivel alto de carga.

Los **Gráficos 7, 8 y 9 del Apéndice B1** corroboran estos resultados, puesto que si se observan los efectos individuales de cada factor, se puede ver que la temperatura no tiene ningún efecto sobre la blancura, siendo la carga de peróxido el factor que más influye en el aumento de la blancura en la etapa. El efecto combinado de ambos factores indica claramente que cuando se trabaja a altas cargas de peróxido conviene que la temperatura permanezca en su nivel bajo, por otro lado si se trabaja a bajas cargas el efecto de la temperatura no es tan importante.

Las condiciones seleccionadas para la etapa Eop resultan ser:

- Carga de Peróxido (kg/bdt) : 10
- Temperatura (°C) : 85
- Consistencia (%) : 10
- pH de entrada : 12
- Tiempo (min) : 85
- Carga de O₂ (kg/bdt) : 5,0

Se realizaron 5 corridas adicionales con las condiciones seleccionadas, obteniéndose un blancura promedio de 78,8 % ISO con una desviación estándar de 1,0 %ISO, y un microkappa promedio igual a 1,2 con una desviación estándar de 0,2.

Se verifica además la tendencia lineal de la respuesta (blancura) con la variación de cada uno de los factores estudiados dentro del rango establecido, puesto que y_{fm} resultó ser similar a y_{cm}

$$y_{fm} = 77,3$$

$$y_{cm} = 77,1$$

4.2.2.3 Resultados para la etapa D₁

La Tabla 4.2.4 muestra los resultados del estudio realizado para la etapa Eop, cuyos detalles pueden verse en la *Tabla n°3 Apéndice B1*.

Ensayo	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	Blancura (%ISO)
1	7,1	70	88,9
2	7,1	80	90,1
3	11,3	70	89,4
4	11,3	80	90,8

Tabla 4.2.4: Resultados etapa D₁

La mayor blancura en esta etapa se logra para el ensayo n°4 en donde ambos factores en estudio se encuentran en su nivel alto. Este resultado es consistente con las tendencias de los efectos individuales y combinados que se aprecian en los *Gráficos 10, 11 y 12 del Apéndice B1*. Allí se ve que la temperatura tiene mayor influencia que la carga de ClO₂ sobre la blancura. El efecto combinado de ambas dice que las blancuras más altas se alcanzan cuando ambos (temperatura y carga) se encuentran en sus niveles altos.

Se realizaron 3 corridas adicionales con las condiciones seleccionadas y se obtuvo como resultado una blancura promedio de 90,8 %ISO con una desviación estándar de 0,3 %ISO.

4.2.2.4 Resultados de la etapa D₂

La Tabla 4.2.5 muestra un resumen de los resultados obtenidos en la etapa D₂, cuando se manipulan la carga de ClO₂ y la temperatura; los detalles pueden verse en la *Tabla n°4 del Apéndice B1*.

Ensayo	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	Blancura (%ISO)
1	1,4	70	90,1
2	1,4	80	90,9
3	2,8	70	91,1
4	2,8	80	91,6

Tabla 4.2.5: Resultados etapa D₂

En la tabla se ve que la blancura más alta se alcanza para la mayor carga y la mayor temperatura, sin embargo, no se logra alcanzar el objetivo de blancura establecido en el trabajo.

En los *Gráficos 13, 14 y 15 del Apéndice B1* puede verse que los efectos individuales de ambos factores son similares y positivos, aunque pequeños. En tanto que el efecto combinado de ambos dice que es más conveniente trabajar con los dos en sus niveles altos.

Dado que no se alcanzó la blancura con modificaciones de carga y de temperatura, se realiza una serie adicional de ensayos para la etapa D₂, en donde se mantiene la carga y

la temperatura en sus niveles altos, pero se modifica el pH de entrada a la etapa. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.6.

MUESTRA	pH entrada	pH final	Blancura	Reversión	viscosidad
ABD2-4	4,5	4,1	91,6		
ABD2-5	4,5	4,0	90,4		
ABD2-6	3,5	3,9	91,3		
ABD2-7	4,0	3,8	91,4		
ABD2-8	5,6	4,1	92,0	2,4	652
ABD2-9	5,5	3,9	91,9	3,0	628

Tabla 4.2.6: Resultados etapa D₂ modificando pH de entrada

Los resultados obtenidos muestran que se alcanza la mayor blancura cuando el pH de entrada es de 5,5, obteniéndose el mismo pH de salida en todas las corridas de ensayo. Se selecciona por lo tanto 5,5 como pH de entrada.

Las condiciones seleccionadas por lo tanto para la etapa D2 son :

- Carga de ClO₂ (kg/bdt) : 2,0
- Temperatura (°C) : 80
- pH de entrada : 5,5
- Tiempo (min) : 240
- Consistencia (%) : 10

Se practicaron dos corridas con estas condiciones obteniéndose una blancura promedio de 92,0% ISO.

4.2.2.5 Resumen de las condiciones seleccionadas en la fase 1

La Tabla 4.2.7 muestra las condiciones de operación seleccionadas para cada etapa, junto con la evolución de la blancura alcanzada a través de la secuencia de blanqueo

Variable	Etapa			
	D0	Eop	D1	D2
D (kg/bdt)	14,1	-	11,3	2,8
pH entrada	3,5	12	4,5	5,5
tiempo de retención (min)	45	85	180	240
T (°C)	65	85	80	80
Consistencia %	10	10	10	10
Carga de O2 (kg/bdt)	-	5,0	-	
Carga de H2O2 (kg/bdt)	-	10,0	-	
Blancura	61,7	78,8	90,8	92,0
Desv. Estándar	0,8	1,0	0,3	0,1

Tabla 4.2.7: Condiciones seleccionadas durante la fase 1

Desde la tabla es fácil ver que para alcanzar los 92%ISO de blancura se debe cargar un total de 28,2 kg de dióxido de Cloro por tonelada de pulpa seca.

Puesto que la blancura final alcanzada durante esta fase de estudio apenas llega a la blancura establecida como objetivo, se procede a ejecutar la fase 2 del estudio.

4.2.3 RESULTADOS DE LA FASE 2

Durante esta parte del estudio se llevó a cabo una etapa D₀ a alta temperatura (85°C) y mayor tiempo de retención (120 min), tendientes a hidrolizar ácidos hexenurónicos, pero manteniendo la carga y pH seleccionados a partir de la fase 1 y las condiciones para las etapas Eop y D1 también seleccionadas en la fase anterior

La Tabla 4.2.8 muestra el resumen de los resultados obtenidos durante esta fase del estudio. *(Los detalles pueden verse en la Tabla n°1 del Apéndice B2)*

Variable	Etapa			
	D0	Eop	D1	D2
D (kg/bdt)	14,1	-	11,3	2,8
pH entrada	3,5	12	4,5	5,5
tiempo de retención (min)	120	85	180	240
T (°C)	85	85	80	80
Consistencia %	10	10	10	10
Carga de O2 (kg/bdt)	-	5,0	-	
Carga de H2O2 (kg/bdt)	-	10,0	-	
Blancura (%ISO)	60,9	79,8	91,4	92,3
Reversión (%ISO)	-	-	-	2,6

Tabla 4.2.8: Resumen de Resultados de la Fase 2

4.2.4 RESULTADO DEL ENSAYO “BLANCO”

La Tabla 4.2.9 muestra los resultados obtenidos en laboratorio siguiendo las mismas condiciones de planta.

Variable	Etapa			
	D0	Eop	D1	D2
Blancura (%ISO)	57,3	70,9	88,2	89,3
Reversión (%ISO)	-	-	-	2,6

Tabla 4.2.9: Resultados del “Blanco”

4.2.5 RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA FIBRA LARGA

La Tabla 4.2.10 muestra los resultados generales obtenidos en el estudio para fibra larga. Estos datos se encuentran graficados en la *Figura n°1 del Apéndice B0*

Curvas de Blancura				
Etapa	Fase 1	Des. Est.	Fase 2	Blanco
RO2	37,2	0,1	37,2	37,2
D0	61,7	0,8	60,9	57,3
Eop	78,8	1,0	79,8	70,9
D1	90,8	0,3	91,4	88,2
D2	92,0	0,1	92,3	89,3
Viscosidad final	640	17	-	716

Tabla 4.2.10: Resumen de resultados para fibra larga

CAPITULO 5: RESULTADOS DEL ANALISIS ECONOMICO

5.1 RESULTADOS PARA FIBRA CORTA

5.1.1 Consumo de reactivos

Los Principales reactivos consumidos durante la secuencia de blanqueo seleccionada en la parte experimental son el dióxido de cloro y el peróxido de hidrógeno. La Tabla 5.1.1 muestra los costos por concepto de consumo adicional de estos reactivos para obtener sobre 93%ISO de Blancura.

Reactivo	Consumo (kg/bdt)		Costo (Us\$/kg)	Costo por consumo extra (US\$/bdt)
	Estudio	Planta		
ClO ₂	20	20	0,64	0
H ₂ O ₂	7,5	5,6	0,35	0,67

Tabla 5.1.1: Costos por consumo de reactivos

5.1.2 Consumo de vapor

Como resultado de la parte experimental se tienen que la etapa D₀ debe trabajar a 85 °C, esta situación implica un consumo extra de vapor de baja. La Tabla 5.1.2 muestra el costo por consumo adicional de vapor.

Costo del vapor de baja (US\$/ton)	Consumo extra (ton/bdt)	Costo asociado (US\$/bdt)
9,0	0,39	3,5

Tabla 5.1.2: Costos de vapor

5.1.3 Costos de inversión en nuevos equipos

Los resultados de la parte experimental implican el paso de baja a media consistencia en la etapa D₀. El costo de esta operación, basado en la experiencia de gente especializada en el área, sería del orden de 1,5 millones de dólares.

5.1.4 Ahorro de ClO₂ en la producción de celulosa de 90,5%ISO

Las condiciones de blanqueo seleccionadas en este estudio, permiten disminuir el consumo de ClO₂ respecto del consumo actual de Planta Santa Fe cuando se quiere alcanzar sólo 90,5%ISO de blancura. La Tabla 5.1.3 muestra estos resultados.

Reactivo	Consumo (kg/bdt)		Costo (Us\$/kg)	Ahorro (US\$/bdt)
	Estudio	Planta		
ClO ₂	10	20	0,64	6,4

Tabla 5.1.3 Ahorro de ClO₂ para llegar a 90,5%ISO de blancura

5.2 RESULTADOS PARA FIBRA LARGA

Para este caso no hay costos de inversión en nuevos equipo o en modificaciones de los existentes, tampoco hay consumo extra de vapor considerable puesto que las temperaturas seleccionadas en la parte experimental son cercanas a las de operación de Planta Pacífico. Por lo tanto sólo hay costos de aumento en el consumo de reactivos químicos de blanqueo, en particular de dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno.

La Tabla 5.2.1 muestra los costos asociados al aumento en el consumo de estos reactivos respecto de la operación normal de planta.

Reactivo	Consumo (kg/bdt)		Costo (Us\$/kg)	Costo consumo extra (US\$/bdt)
	Estudio	Planta		
ClO ₂	28,2	23,2	0,64	3,2
H ₂ O ₂	10,0	2,2	0,35	2,7
Aumento global del costo				5,9

Tabla 5.2.1: Aumento de costos de producción para fibra larga

6.1 FIBRA CORTA

6.1.1 Discusión de los resultados experimentales

Durante la fase 1 del estudio, se observa que es la carga de ClO_2 el factor que más fuertemente influye en el aumento de la blancura, especialmente durante la etapa D_0 , también se observa que el aumento de temperatura favorece el desarrollo de la blancura debido a que las reacciones del dióxido de cloro con la lignina se ven aceleradas en estas condiciones. Sin embargo estos efectos se diluyen bastante durante el desarrollo de la etapa D_1 en donde, dentro del rango en estudio, se ve que ni la carga ni la temperatura tienen efectos notorios sobre el aumento de la blancura; esto se debe a que a estos niveles de blancura, casi ya no quedan sitios de ataque para el dióxido de cloro, quedando por lo tanto una buena cantidad de reactivo sin reaccionar, lo que se ve reflejado en los altos índices de cloro residual obtenidos al final de la etapa (*Tabla n°3 Apéndice A1*)

Durante esta misma fase de estudio se observa que en la etapa Eop el aumento de temperatura genera bajas blancuras cuando se trabaja con concentraciones altas de peróxido de hidrógeno, esto puede deberse a que en estas condiciones se produciría una sobreoxidación de la lignina remanente, lo que genera reversión de blancura.

Cuando la etapa D_0 se realiza a 3,5 % de consistencia y a 65°C (condiciones utilizadas por planta) y el resto de las condiciones son las seleccionadas desde el estudio, se obtiene una blancura de salida de la etapa alrededor de 3%ISO más baja y un microkappa superior en dos unidades respecto de lo que se obtiene cuando las condiciones son consistencia 10% y temperatura 75°C . Esto se debe a que a bajas temperaturas, las reacciones de ClO_2 con la lignina son más lentas, y además al trabajar a baja consistencia existen problemas de difusión del reactivo hacia el interior de la fibra.

Si bien al finalizar la fase 1 del estudio se logra la blancura perseguida, los altos niveles de reversión de la blancura (sobre 3,5 ptos.), instan a realizar la segunda fase de estudio en donde se espera revertir esta situación.

Con las condiciones seleccionadas desde la fase 1, comienza el estudio de la fase 2. La primera respuesta que se encuentra es que, aunque en la blancura no se observa un aumento significativo, al final de la etapa D_0 el microkappa disminuye en 1 punto, lo cual se debe a que al eliminar una gran parte del contenido de ácidos hexenurónicos, se dirige el ataque del dióxido de cloro casi exclusivamente hacia la lignina remanente.

El tratamiento realizado en la etapa D_0 , permite lograr un aumento de 2%ISO en la blancura al final de la etapa Eop respecto de la obtenida en la fase 1; esto se debe a la disminución del microkappa de entrada a la etapa y al arrastre de metales pesados que se conseguiría durante la eliminación de ácidos hexenurónicos, lo cual disminuye la descomposición del peróxido.

Al término de la etapa D_1 se obtiene un aumento neto de blancura cercano a 1%ISO respecto de lo alcanzado en la fase 1 del estudio, y utilizando sólo la mitad de la carga de ClO_2 . Este resultado se justifica dado que el H_2O_2 reacciona preferentemente con los grupos carbonilos que absorben luz, por lo tanto, la ganancia de blancura lograda en la etapa Eop no se traduciría en una disminución considerable de los sitios en donde preferente mente ataca del ClO_2 que son los grupos OH de los anillos fenólicos que componen la lignina.

Además se obtienen reversiones 1,5%ISO más bajas que las logradas en la fase 1 del estudio, esto a consecuencia del arrastre de iones metálicos durante la etapa de eliminación de ácidos hexenurónicos.

Para la producción de celulosa de alta blancura, con las condiciones seleccionadas en este estudio, se consume la misma carga de ClO_2 que para la producción de celulosa de 90,5%ISO de blancura con las actuales condiciones que se utilizan en planta. Este resultado

se debe al mejor aprovechamiento de los reactivos químicos utilizados en el blanqueo, a consecuencia de la eliminación de ácidos hexenurónicos.

El mejor aprovechamiento del ClO_2 y del peróxido durante las etapas D_0 y E_{op} respectivamente, provocan que cuando se plantea como objetivo alcanzar 90,5%ISO de blancura, éste se consiga con una disminución del 50% de la carga total de ClO_2 utilizada actualmente en planta. Este mejor aprovechamiento de reactivo se debe al paso de baja a media consistencia y a la eliminación de ácidos hexenurónicos desde la pulpa.

En cuanto a la correlación de los resultados de laboratorio con los obtenidos en planta se puede decir que es bastante aceptable, puesto que en el ensayo “blanco” se logró llegar a la blancura esperada (90,5%ISO), que además resultó ser levemente inferior a lo alcanzado en planta. Otro resultado interesante es que la viscosidad alcanzada por las condiciones seleccionadas en el estudio fueron superiores a las obtenidas por el ensayo “blanco”, con lo cual se espera que no haya problemas de este tipo en una eventual adopción de estas condiciones en planta.

6.1.2 Discusión de los resultados del análisis económico para fibra corta

El aumento de los costos de producción de celulosa de alta blancura es de 4,17US\$/bdt, que corresponden al aumento en el consumo de peróxido y de vapor, a esto se le debe sumar los costos de inversión asociados a las condiciones de blanqueo seleccionadas en el estudio, el que va a depender de la producción anual de celulosa de alta blancura que se pretenda.

No obstante, el costo de inversión en modificaciones al proceso puede recuperarse en la producción de celulosa ECF de 90,5%ISO de blancura, la cual tiene un ahorro neto por consumo de reactivos de 5,73US\$/bdt, menos el consumo extra de vapor 3,5US\$/bdt, resulta un ahorro neto de **2,23US\$/bdt**.

Este resultado es hasta cierto punto extrapolable a la producción de celulosa ST, puesto que el cloro se comporta de la misma forma que el dióxido de cloro frente a los ácidos hexenurónicos, por lo tanto con la configuración de blanqueo seleccionada en el estudio, también se produciría un ahorro considerable de Cl_2 .

En cuanto a la repetibilidad de los experimentos, puede decirse que es bastante buena puesto que la desviación estándar de la respuesta (blancura) fue bastante baja sobre todo en las últimas etapas de la secuencia (0,3%ISO)

6.2 FIBRA LARGA

6.2.1 Discusión de resultados de la parte experimental

Durante la fase 1 del estudio se obtiene como resultado que, para la etapa D_0 , el factor que más influye en el desarrollo de la blancura es, nuevamente, la carga de ClO_2 ; el pH también influye pero en menor grado y su condición más favorable es un pH de 3,5, resultado que se ratifica con la información encontrada en la literatura. La temperatura, sin embargo, a diferencia del caso de fibra corta, no tiene mayor efecto sobre la blancura desarrollada en la etapa, esto puede deberse a la alta concentración de lignina residual presente en la pulpa, que haría las reacciones de ésta con el ClO_2 lo suficientemente rápidas como para que la temperatura no alcance a influir.

En el caso de la etapa E_{op} se observa el mismo resultado que para fibra corta, cual es que el aumento de temperatura no favorece el desarrollo de la blancura final de la etapa, debido a que provocaría una sobreoxidación de la pulpa.

En la etapa D_1 es la temperatura la que tiene la mayor influencia sobre la blancura, aunque también es notorio el efecto de la carga de ClO_2 ; esto se debe a que la concentración de lignina remanente es bastante baja en esta etapa, por lo tanto las reacciones del ClO_2 con la lignina deben acelerarse vía aumento de reactivo y temperatura.

Los resultados de la etapa D₂ indican que es la carga de ClO₂ el factor que más influye en la blancura, el efecto de la temperatura es menor que en la etapa D₁ pero existe. Se produce un aumento cercano a 0,5 puntos de blancura, al subir el pH de entrada a la etapa, desde 4,5 a 5,5. Lo anterior puede deberse a que en este nivel de pH se ven favorecidas las reacciones del ClO₂ con los grupos cromofóricos presentes aún en la pulpa.

La máxima blancura alcanzada en esta fase de estudio fue de 92,0 %ISO en dos repeticiones con una desviación estándar de 0,1. Se hace muy difícil llegar con pulpa de pino a las blancuras alcanzadas con pulpa de eucalipto, debido a la mayor concentración inicial de lignina en la pulpa, su distribución en el interior de la fibra y a la diferencia de estructura que hay entre estas dos ligninas.

Al finalizar la fase 2 del estudio la blancura final alcanzada fue de 92,3%ISO, resultado que es apenas superior a lo obtenido en la fase 1 del estudio. Esto se debe al bajo contenido de ácidos hexenurónicos en la pulpa de pino, por lo tanto el tratamiento para su eliminación resulta ser muy poco efectivo.

Por lo tanto se selecciona como mejor condición de operación para alcanzar la blancura objetivo el resultado de la fase 1, puesto que no se justifica el mínimo aumento de blancura alcanzado en la fase 2 frente al enorme gasto energético y de inversión que requiere la implementación de una etapa para eliminar ácidos hexenurónicos.

6.2.2 Discusión del análisis económico

Producir celulosa de 92,0%ISO de blancura requiere un consumo extra de 5,0kg/bdt de ClO₂ y de 7,8kg/bdt de H₂O₂, lo cual tiene un costo total de 5,9US\$/bdt. No hay consumo extra de vapor puesto que las temperaturas requeridas son similares a las utilizadas de planta, tampoco hay costos de inversión en equipos, puesto que sólo se requiere modificar cargas de reactivos y condiciones de pH.

CAPITULO 7: CONCLUSIONES

1. Para el caso de fibra corta, la actual configuración de blanqueo permite alcanzar 92+%ISO de blancura, aumentando en un 20 % la carga de ClO_2 y en un 36% la carga de H_2O_2 , pero con una reversión de blancura del orden de 4%ISO.
2. La aplicación de la etapa D_0 a media consistencia, alta temperatura y por tiempo prolongado (tendiente a la eliminación de ácidos hexenurónicos), permite alcanzar blancuras del orden de los 93,5%ISO con una reversión de blancura inferior a 2%ISO. La carga total de ClO_2 requerida es de 20kg/bdt y la de peróxido es de 7,5kg/bdt.
3. La secuencia de blanqueo seleccionada para fibra corta es: A/DEop D_1 , con el 80% de la carga de ClO_2 en la primera etapa.
4. Existe una buena correlación entre la blancura alcanzada en laboratorio y la que se alcanza en planta para el caso de fibra corta.
5. La viscosidad que se obtiene en el laboratorio para el ensayo “blanco” para pulpa de eucalipto, es cerca de $200\text{dm}^3/\text{kg}$ menor que la que se obtiene en planta.
6. La viscosidad final obtenida por el “blanco” es más baja que la obtenida para cualquier otra corrida de experimentos para fibra corta. Por lo tanto se espera que para la condición de operación recomendada (Fase 2) no haya problemas de viscosidad final, en caso de que se llegase a implementar en planta.
7. La aplicación de la etapa D_0 modificada en fibra corta, permite además un ahorro del 50% de la carga de ClO_2 cuando se quiere lograr una blancura de 90,5%ISO, pero con un consumo extra de vapor de 0,39ton/bdt

8. El análisis económico para el caso de fibra corta arroja como resultado que se requiere de una inversión considerable para poder implementar la etapa D_0 modificada. Dicha inversión puede ser pagada por el ahorro de reactivo planteado en el punto anterior. Además resulta un costo extra por concepto de consumo de vapor y reactivos de 4,17US\$/bdt respecto del consumo actual.
9. Para el caso de fibra larga se tiene que modificando cargas y condiciones de pH y en menor grado la temperatura, se logra 92,0% ISO de blancura, con aumento del 22% de la carga total de ClO_2 y de un 350% en la carga de peróxido.
10. La aplicación de la etapa D_0 modificada, es inefectiva para el caso de fibra larga.
11. La secuencia de blanqueo recomendada en este estudio para alcanzar alta blancura con pulpa de pino es la misma que se utiliza en planta, esto es, $D_0EopD_1D_2$ utilizando las condiciones resultantes de la fase 1 del estudio.
12. El análisis económico para fibra larga indica que la de producción de celulosa de alta blancura a partir de pulpa de pino, tiene un costo extra de 5,9US\$/bdt

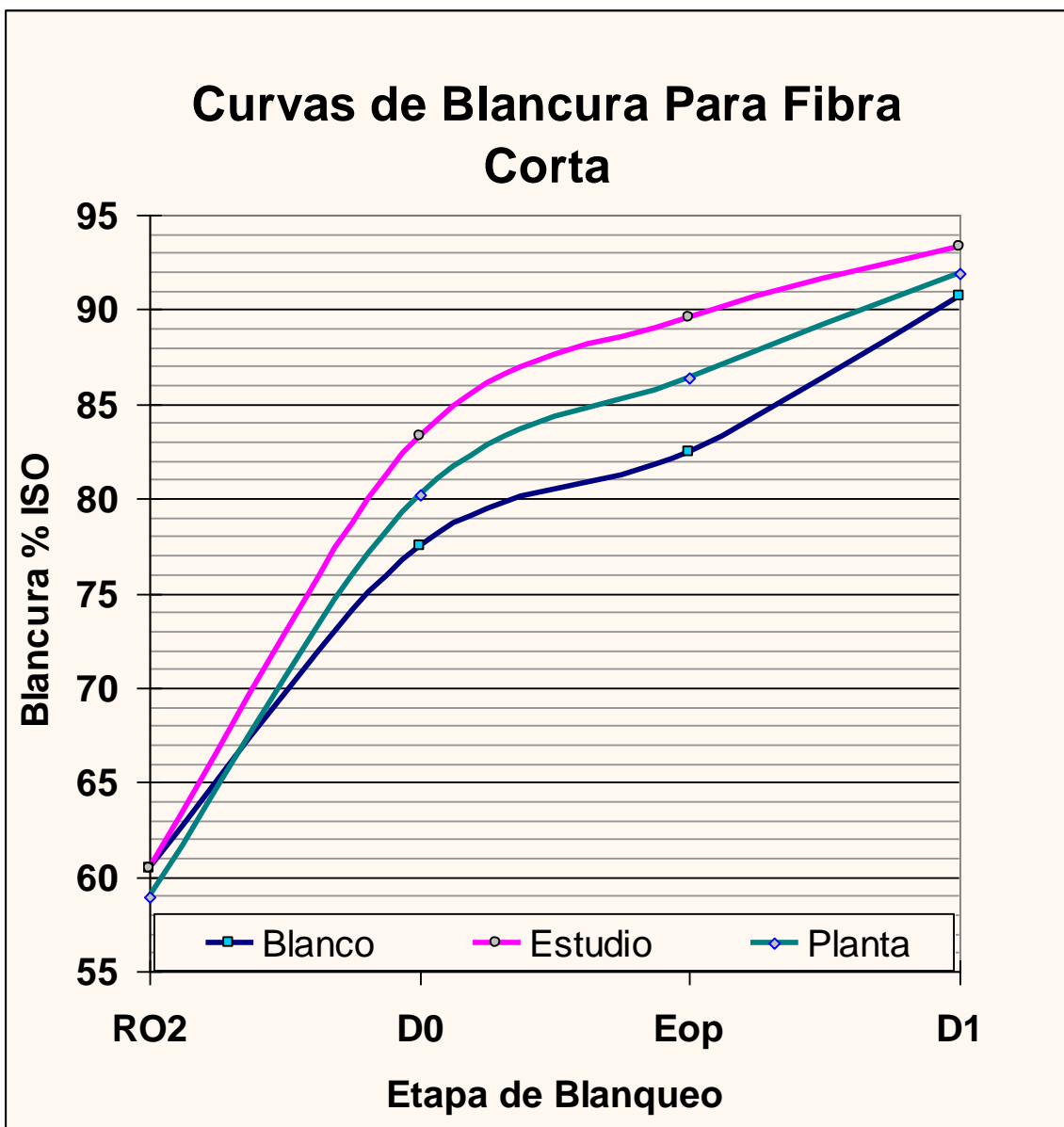
CAPITULO 8: RECOMENDACIONES

1. Para el caso de fibra corta se recomienda la implementación de la etapa D_0 modificada, para eliminar ácidos hexenurónicos, puesto que con esto se logran blancuras más altas, reversiones más bajas y hasta un ahorro de ClO_2 al producir celulosa de 90,5%ISO.
2. Se recomienda realizar un trabajo de optimización de carga de ClO_2 en toda la secuencia, tanto para fibra corta como para fibra larga puesto que lo que se hace en este trabajo es sólo un estudio exploratorio.
3. Para el caso de fibra larga se recomienda estudiar la implementación de una etapa de peróxido en las torres de almacenamiento de pulpa blanqueada, con el objetivo de lograr blancuras más altas.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Pulp Bleaching Principles and Practice; Carlton W. Dence and Douglas W. Reeve; Tappi press 1996.
- 2) Apuntes de Pulpaje y Blanqueo de Celulosa, R. Melo
- 3) Interaction of Hidrogen Peroxide and Chloraine Dioxide Stages in ECF Bleaching; David J. Senior, Janice Hamilton, Arthur J. Ragauskas, James Sealey and Peter Froass; Tappi Journal June 1998, pp170-177.
- 4) Effect of pulping processes on bleachability with ECF, Z-ECF y TCF bleaching; Jorge L. Colodette, José L. Gomide, Dimitris S. Argyropoulos, Yoni A.M. Robles, José M. Almeida, Stewart K. Melhman and Ana G.H. Debrito; Appita Journal Septiembre 1999, pp368-374.
- 5) Kraft Bleach Plant ECF conversion: Comparison of sequences involving Enzymes, Chlorine Dioxide, Oxygen and Hydrogen Peroxide; Yan Ping Sun; Appita Journal Enero 1999, pp 45-51
- 6) Instantaneous effectiveness of ozone bleaching at high consistency; Chapman, Loi Nguyen and Cook; Appita journal January 1998, pp 57-61.
- 7) Mbachu, R.A.D and Manley, R St. J. , Tappi 64(1):67 (1981)
- 8) Effect of pH on Kinetics and bleaching efficiency of Chlorine Dioxide delignification; Panitnad Chandranupap and Kien Loi Nguyen; Appita Journal Vol 53 n° 2, pp 108-110.

- 9) A two-step high-pH/low-pH method for improved efficiency of D-stage bleaching; Geoffrey E. Seger, Hasan Jameel and Hou-min Chang; Tappi J. 75(7): 174 (1992)
- 10) Manual para técnicos de pulpa y papel; Smook 1990
- 11) Efecto de los metales de transición en el blanqueo de pulpas químicas con peróxido a presión. Estudio de la razón Mg/Mn; Romero Eduardo; informe de memoria de título; Universidad de Concepción dpto. de Ing. Civil Química; Enero de 1997.
- 12) Selective Hydrolysis of Hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of Kraft pulps; Vourinen T., Buchert J., Teleman A., Tenkanen M and Fagerström P.; Int, Pulp Bleaching Conf., April 14-18 1996, Washington D.C.; pp. 43-54.
- 13) Selective Hydrolysis of Hexenuronic acid groups in mill scale bleaching of hardwood pulp; Henricson Kaj, Pikka Olavi, Kauppinen Makku;
- 14) Bleaching of eucalypt kraft pulp. Part 3; Asplund Camilla, Germgard Ulf; Appita Journal, March 1991, pp 95-98.
- 15) Chlorine dioxide prebleaching of radiata pine kraft-oxygen pulp; Robert W. Allison, Stephen h. Wrathal; Appita Journal 45 (5) pp. 336 1992.
- 16) High temperature Chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp; Lachenal and Chirat; Tappi Journal, Agosto de 2000.
- 17) Diseño y Análisis de Experimentos; Douglas C. Montgomery; Grupo editorial iberoamericana 1991.
- 18) Bleaching of eucalypt kraft pulp, Part 2, Ulf Germand, Catarina Vannfalt. Appita July 1990, pp 305-309.



APENDICE A1

TABLA N°1: RESULTADOS ETAPA D₀ FASE 1 FIBRA CORTA

ENSAYO	Carga ClO ₂ (kg/bdt)	pH de entrada	Temperatura (°C)	Consistencia (%)	Tiempo (min)	pH salida	ClO ₂ residual (ppm)	viscosidad	Blancura	Kappa
1	8	2,5	65	10	45	3,2	13,5	-	78,0	4,3
2	8	2,5	75	10	45	3,0	2,7	984	80,7	3,7
3	8	3,5	65	10	45	3,5	6,8	-	79,0	4,2
4	8	3,5	75	10	45	3,5	8,1	-	80,0	4,3
5	16	2,5	65	10	45	3,0	40,5	976	81,7	2,9
6	16	2,5	75	10	45	2,9	20,3	995	82,0	1,7
7	16	3,5	65	10	45	3,4	45,9	-	81,0	3,0
8	16	3,5	75	10	45	3,2	27,0	1020	82,1	2,1
9	12	3,0	70	10	45	3,2	25,7	1005	79,5	3,2
10	12	3,0	70	10	45	3,2	23,0	-	79,7	3,3
11	12	3,0	70	10	45	3,2	29,7	-	79,2	3,5
12	16	3,5	75	10	45	3,1	21,6	1010	82,9	1,6
13	16	3,5	75	10	45	3,3	36,5	1010	82,3	
14	1,6	3,5	75	10	45	3,4	31,1		82,4	2,4
15	1,6	3,5	75	10	45	3,3	23,0		83,0	2,0
16	1,6	3,5	75	10	45	3,3	25,7		82,9	2,2
17	1,6	3,5	75	10	45	3,2	16,2		83,5	1,5
18	1,6	3,5	75	10	45	3,1	21,6		82,9	1,6

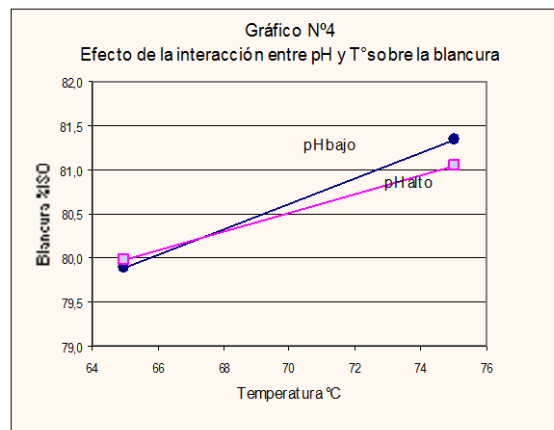
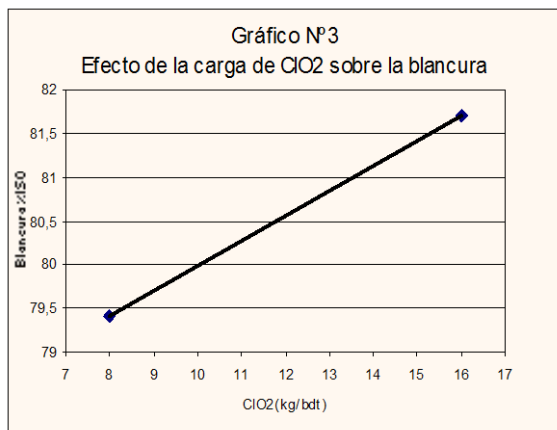
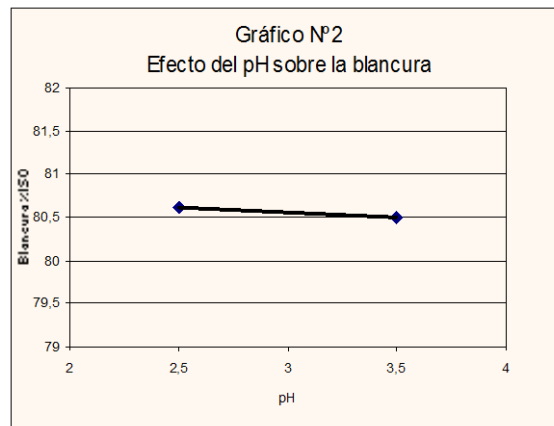
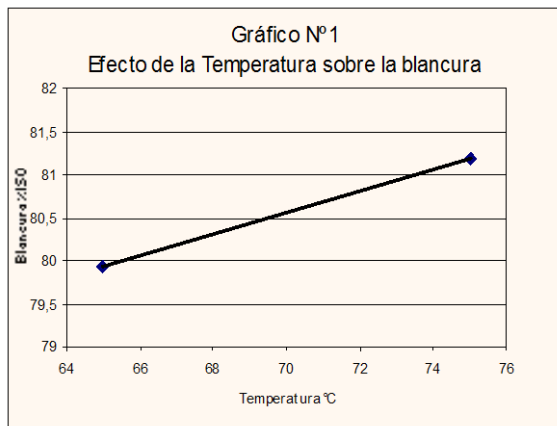
TABLA N°2: RESULTADOS ETAPA E_{op} FIBRA CORTA FASE 1

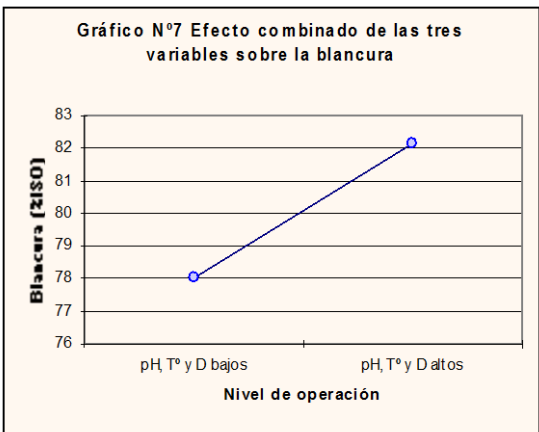
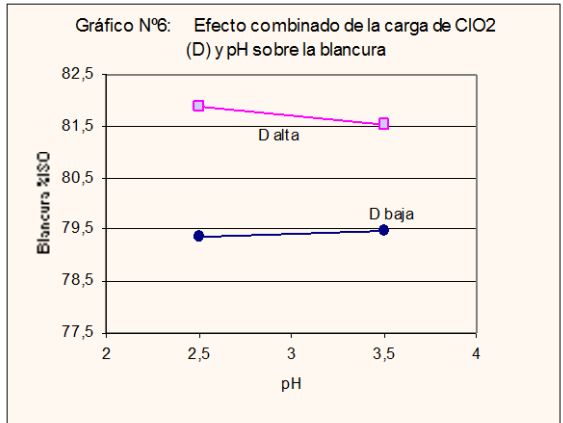
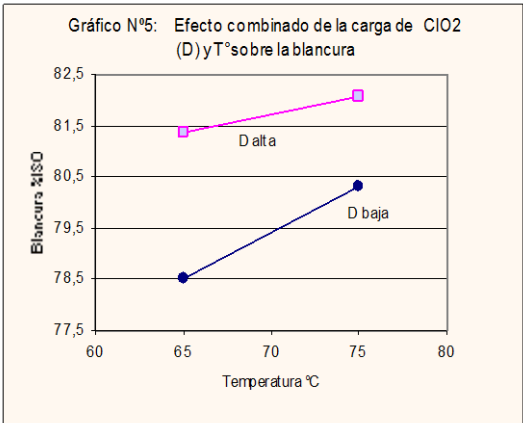
ENSAYO	O ₂ (kg/bdt)	T° °C	tiempo (min)	Peróxido (kg/bdt)	pH final	Blancura	viscosidad
1	5	85	85	5	10,3	86,2	
2	5	95	85	5	10,5	87,0	
3	5	85	85	10	10,7	88,0	776
4	5	95	85	10	10,7	87,7	769
5	5		85				
6	5	90	85	7,5	10,7	87,6	
7	5,0	90	85	7,5	10,7	87,9	
9	5	90	85	7,5	10,7	86,8	810

TABLA N°3: RESULTADOS ETAPA D1 FIBRA CORTA FASE 1

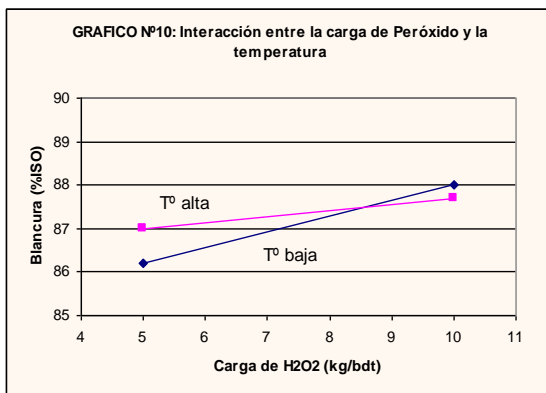
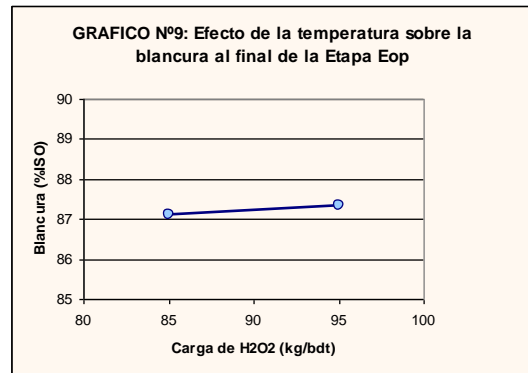
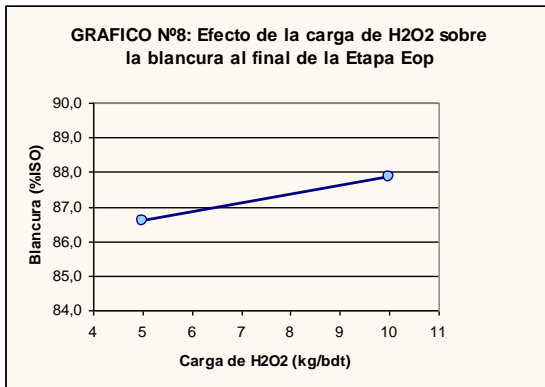
ENSAYO	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	pH entrada	pH final	Tiempo (min)	Residual	Blancura	Reversión	viscosidad
1	8,0	70	4,9	4,4	180	12,2	92,8	4,0	815
2	8,0	80	4,8	3,8	180	8,1	92,6	3,5	
3	16,0	70	4,9	4,1	180	35,1	92,9	3,6	789
4	16,0	80	4,7	3,8	180	27,0	93,1	4,8	
5	12,0	75	5,0	3,8	180	23,0	91,8	2,6	
6	12,0	75	5,0	3,9	180	20,3	91,7	2,4	

GRAFICOS 1 AL 7 RESPUESTAS DEL DISEÑO FACTORIAL PARA LA ETAPA D₀

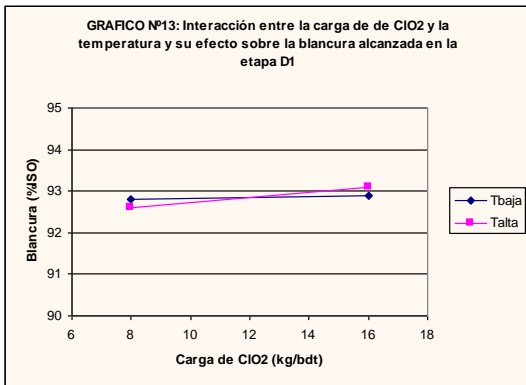
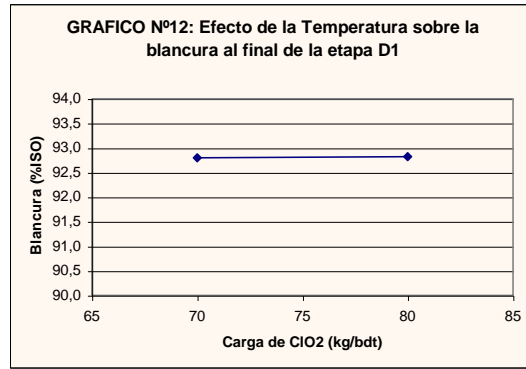
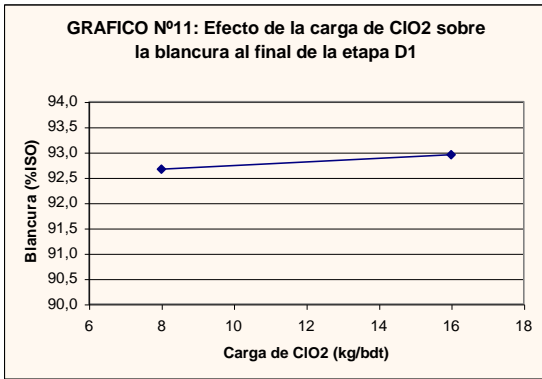




GRAFICOS 8 AL 10: RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL DE LA ETAPA Eop



GRAFICOS 11 AL 13: RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL PARA LA ETAPA D₁ FIBRA CORTA, FASE 1



APENDICE A2

TABLA N°1: RESULTADOS ETAPA D₀ FIBRA CORTA FASE 2

ENSAYO	D0									
	Carga ClO2 (kg/bdt)	pH de entrada	Temperatura (°C)	Consistencia (%)	Tiempo (min)	pH salida	ClO2 residual	viscosidad	Blancura	Kappa
ABHX-1	16	3,32	85	10	120	3,15	0,0	950	82,11	1,01
ABHX-2	16	3,22	85	10	120	3,12	0,0	922	82,29	
ABHX-3	16	3,36	85	10	120	3,24	0,0		84,64	1,02
ABHX-4	16	3,21	85	10	120	3,17	0,0	950	82,79	
ABHX-5	16	3,31	85	10	120	3,23	0,0		83,63	
ABHX-8	16	3,30	85	10	120	3,18	0,0		84,18	1

TABLA N°2: RESULTADOS ETAPA E_{op} FIBRA CORTA FASE 2

ENSAYO	Eop							
	Blancura desde D0	O2 (kg/bdt)	T° °C	tiempo (min)	Peróxido (kg/bdt)	pH salida	Blancura	viscosidad
ABHX-1	82,11	5,0	90	85	7,5	10,70	90,23	869
ABHX-2	82,29	5,0	90	85	7,5	10,94	90,19	865
ABHX-3	84,64	5,0	90	85	7,5	10,87	88,50	
ABHX-4	82,79	5,0	90	85	7,5	10,74	88,71	827
ABHX-5	83,63	5,0	90	85	7,5	10,77	89,05	831
ABHX-8	84,18	5,0	90	85	7,5	11,20	89,30	820

TABLA N°3: RESULTADOS ETAPA D₁ FIBRA CORTA FASE 2

MUESTRA	D1									
	Blancura desde Eop	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	pH entrada	pH final	Tiempo (min)	Residual	Blancura	Blanc. Desp. Rev.	viscosidad
ABHX-1	90,23	8,0	70	4,96	4,42	180	24,3	92,51	90,46	
ABHX-1B	90,23	8,0	75	4,89	4,32	180	21,6	93,45	90,47	
ABHX-2	90,19	6,0	75	4,84	4,36	180	13,5	93,43	91,15	
ABHX-2B	90,19	4,0	75	4,80	-	180	8,1	93,19	91,4	750
ABHX-3	88,50									
ABHX-4	88,71	4,0	75	4,00	4,25	180	5,4	93,63	90,55	795
ABHX-4B	88,71	4,0	75	4,00	4,25	180	4,1	93,18	88,63	780
ABHX-8	89,30	4,0	75	4,00	4,19	180	4,1	93,65	91,7	776

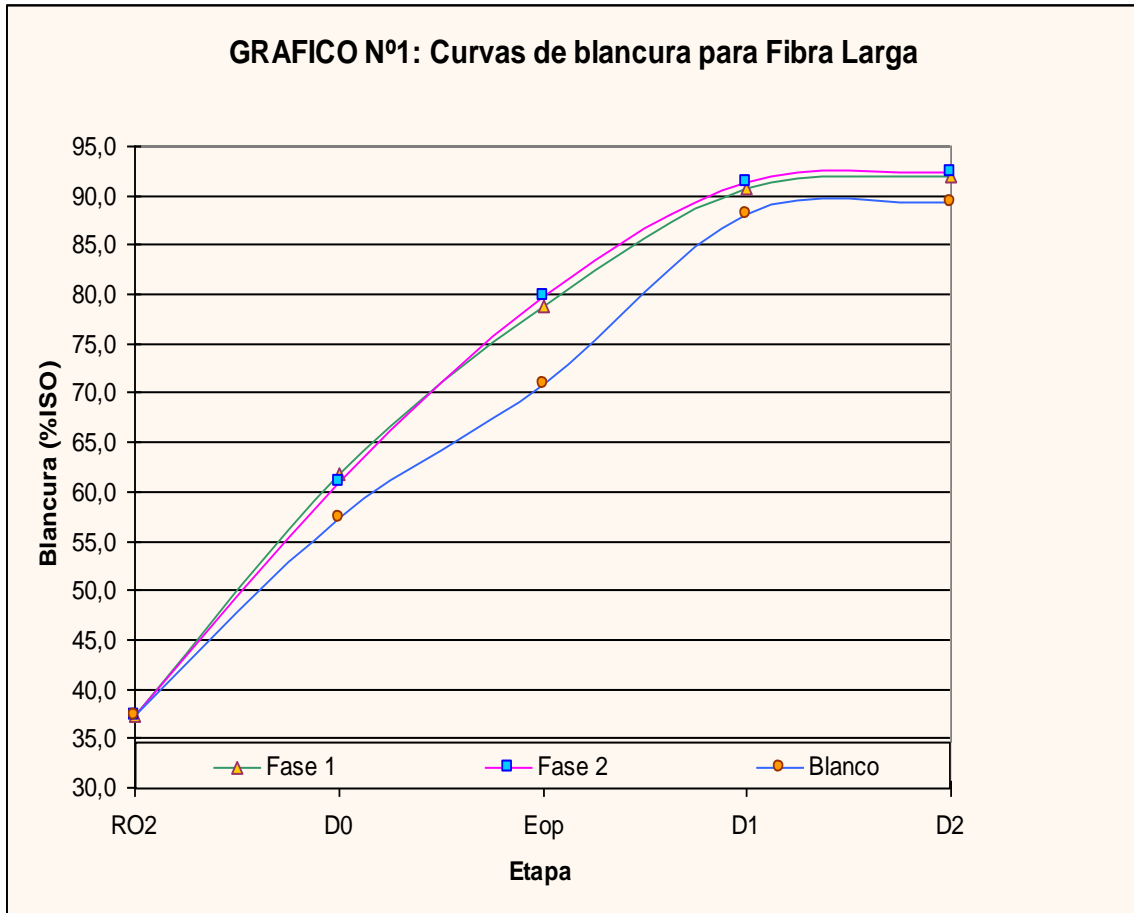
TABLA N°4: OBTENCION DE CELULOSA DE 90.5%ISO CON ELIMINACIÓN DE ACIDOS HEXENURÓNICOS EN LA ETAPA D₀

ENSAYO	D ₀									
	Carga ClO ₂ (kg/bdt)	pH de entrada	Temperatura (°C)	Consistencia (%)	Tiempo (min)	pH salida	ClO ₂ residual	viscosidad	Blancura	Kappa
ABHX-10	8	3,30	85	10	120	3,36	0,0		78,49	2,7
ABHX-11	8	3,30	85	10	120	3,5	0,0	957	78,3	3

ENSAYO	E _{op}							
	Blancura desde D ₀	O ₂ (kg/bdt)	T° °C	tiempo (min)	Peróxido (kg/bdt)	pH salida	Blancura	viscosidad
ABHX-10	78,49	5,0	90	85	7,5	11,00	88,00	
ABHX-11	78,3	5,0	90	85	7,5	10,50	87,10	

MUESTRA	D ₁									
	Blancura desde E _{op}	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	pH entrada	pH final	Tiempo (min)	Residual	Blancura	Blanc. Desp. Rev.	viscosidad
ABHX-10	88,00	2,0	75	4,00	4,38	180	0,0	91,46	1,85	839
ABHX-11	87,10	2,0	75	4,00		180	0,0	90,66	88,79	

APENDICE B0



APENDICE B1

TABLA N°1: RESULTADOS ETAPA D₀ FIBRA LARGA FASE 1

MUESTRA	D ₀							
	Factor Kappa	pH de entrada	Temperatura (°C)	Consistencia (%)	Tiempo (min)	CIO ₂ residual	Blancura	Kappa
ABD0-1	2,5	2,5	65	10	45	0,0	54,6	4,6
ABD0-2	2,5	3,5	65	10	45	0,0	55,4	4,3
ABD0-3	3,5	2,5	65	10	45	4,1	62,1	3,2
ABD0-4	3,5	3,5	65	10	45	4,1	62,8	3,2
ABD0-5	2,5	2,5	75	10	45	0,0	55,8	3,9
ABD0-6	2,5	3,5	75	10	45	0,0	56,6	3,8
ABD0-7	3,5	2,5	75	10	45	6,8	61,3	3,1
ABD0-8	3,5	3,5	75	10	45	0,0	61,1	2,9
ABD0-9	3	3	70	10	45	0,0	57,2	3,7
ABD0-10	3	3	70	10	45	0,0	57,6	4,2
ABD0-11	3	3	70	10	45	0,0	57,5	3,8
ABD0-12	3,5	3,5	65	10	45	10,8	61,6	3,1
ABD0-13	3,5	3,5	65	10	45	6,8	62,8	3,1
ABD0-14	3,5	3,5	65	10	45	8,1	61,1	3,2
ABD0-12B	3,5	3,5	65	10	45	10,8	61,6	3,1
ABD0-13B	3,5	3,5	65	10	45	6,8	62,8	3,1
ABD0-14B	3,5	3,5	65	10	45	8,1	61,1	3,2
ABD0-15	3,5	3,5	65	10	45	10,8	60,7	3,5
ABD0-16	3,5	3,5	65	10	45	6,8	62,4	3,3
ABD0-17	3,5	3,5	65	10	45	12,5	62,3	3,1
ABD0-18	3,5	3,5	65	10	45	13,5	60,9	3,2
ABBL	3,2	2	56	10	30	20,3	57,3	3,6

TABLA N°2: RESULTADOS ETAPA E_{op} FIBRA LARGA FASE 1

MUESTRA	E _{op}							
	Blancura desde D ₀	O ₂ (kg/bdt)	T° °C	tiempo (min)	Peróxido (kg/bdt)	pH	Kappa	Blancura
ABD0-4	62,8	5,0	90	85	7,5	10,8	1,2	76,9
ABD0-12	61,6	5,0	90	85	7,5	10,8	1,1	77,1
ABD0-13	62,8	5,0	85	85	5	10,9		76,5
ABD0-14	61,1	5,0	95	85	10	10,8	1,2	77,3
ABD0-12B	61,6	5,0	90	85	7,5	10,9		77,2
ABD0-13B	62,8	5,0	95	85	5	11,1		76,3
ABD0-14B	61,1	5,0	85	85	10,0	11	1,4	77,8
ABD0-15	60,7	5,0	85	85	10,0	11	1,1	79,3
ABD0-16	62,4	5,0	85	85	10,0	10,8	1,1	80,0
ABD0-17	62,3	5,0	85	85	10,0	10,7		79,0
ABD0-18	60,9	5,0	85	85	10,0	10,8		77,8
ABBL	57,3	5,0	85	80	2,2	10,5		70,9

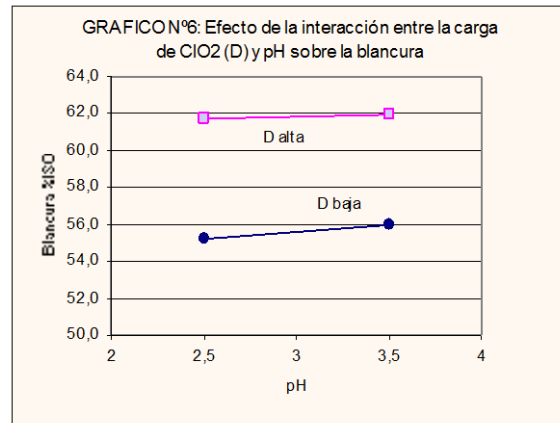
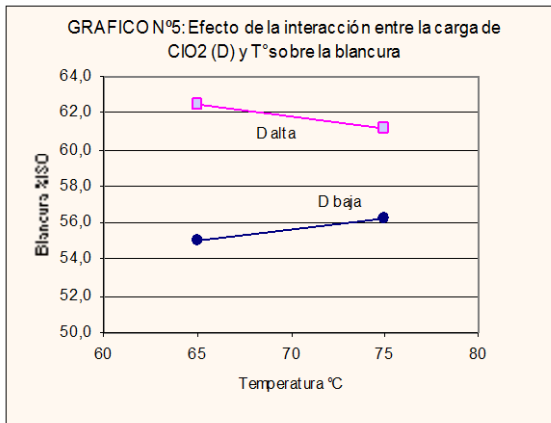
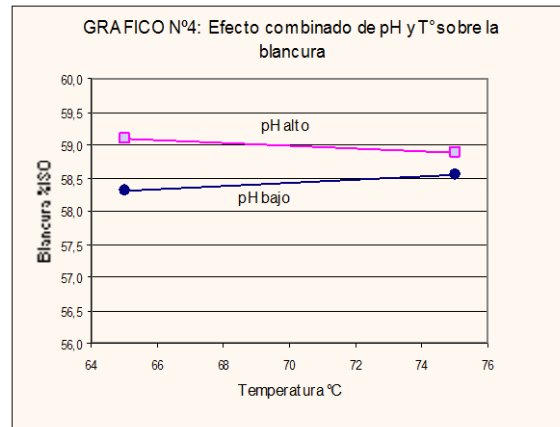
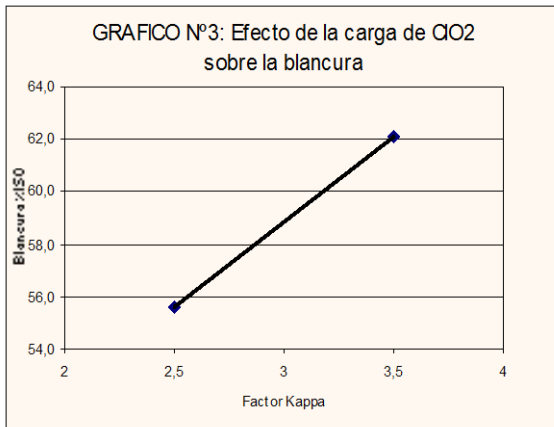
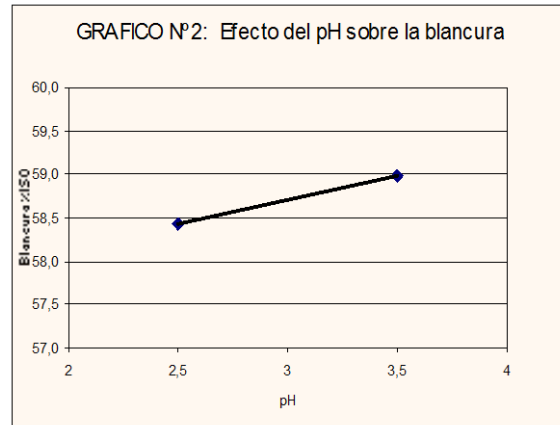
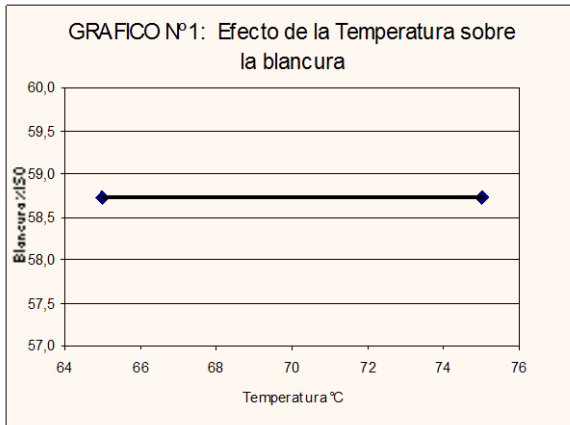
TABLA N°3: RESULTADOS ETAPA D1 FIBRA LARGA FASE 1

MUESTRA	D1							
	Blancura desde Eop	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	pH entrada	pH final	Tiempo (min)	Residual	Blancura
ABD0-15	79,3	7,1	80	4,5	3,7	180	16,2	90,1
ABD0-16-1	80	7,1	80	4,6	3,9	180	10,8	91,4
ABD0-16-2	80	11,3	80	4,5	3,6	180	25,7	91,2
ABD0-16-3	80	7,1	80	4,5	3,8	180	14,9	90,1
ABD0-14B	77,8	7,1	70	4,6	3,9	180	16,2	88,9
ABD0-14BB	77,8	11,3	70	4,5	3,7	180	36,5	89,4
ABD0-15	79,3	7,1	80	4,5	3,7	180	16,2	90,1
ABD0-16-1	80	7,1	80	4,6	3,9	180	10,8	90,4
ABD0-16-2	80	11,3	80	4,5	3,6	180	25,7	90,8
ABD0-16-3	80	7,1	80	4,5	3,8	180	14,9	90,1
ABD0-17	79	11,3	80	4,5	3,5	180	40,5	90,5
ABD0-18	77,8	11,3	80	4,5	3,5	180	37,8	90,8
ABBL	70,9	7,6	76	4,4	3,5	140	17,6	88,2

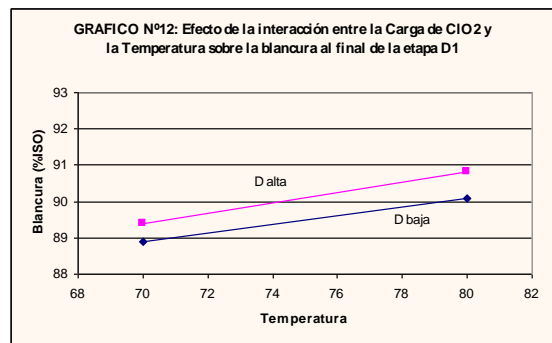
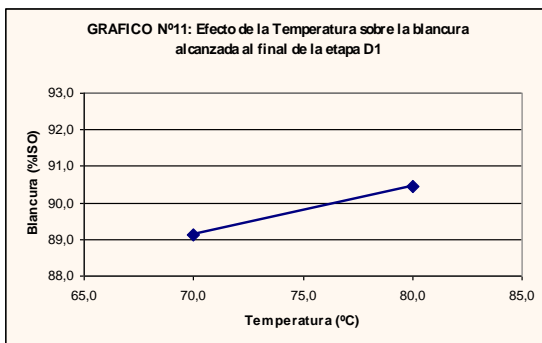
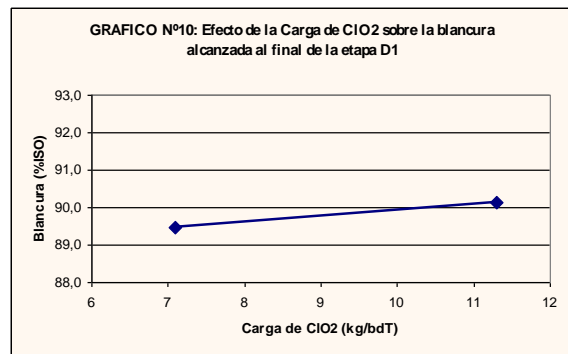
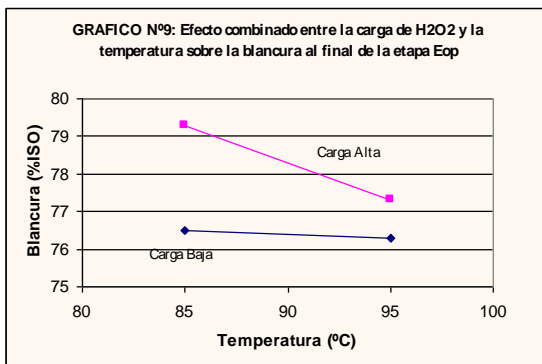
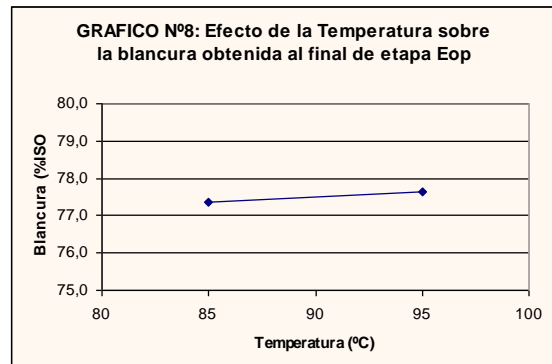
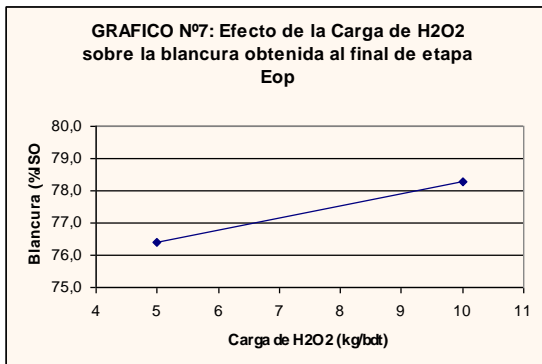
TABLA N°4: RESULTADOS ETAPA D2 FIBRA LARGA FASE 1

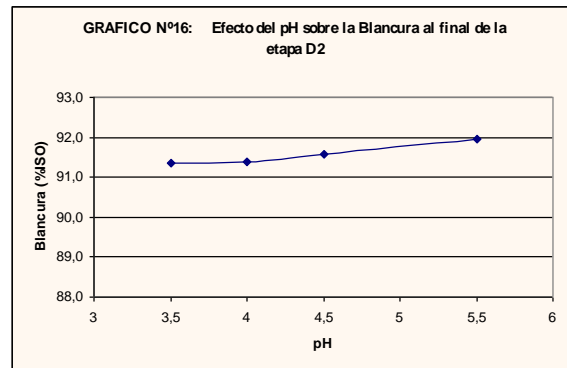
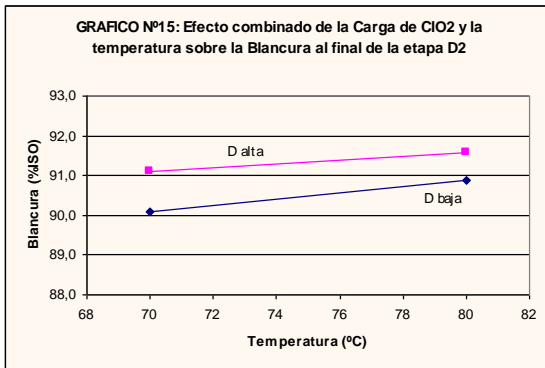
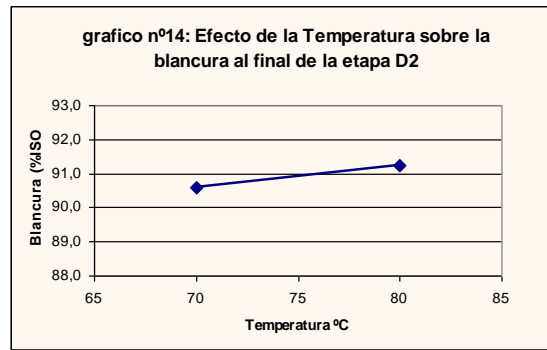
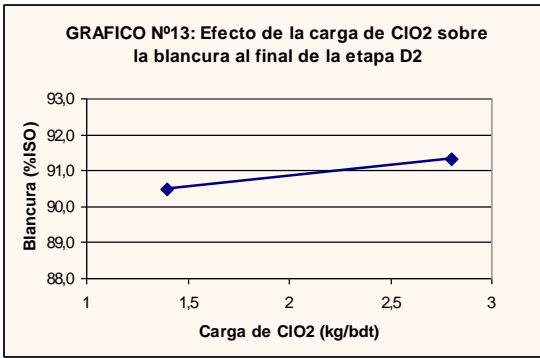
MUESTRA	Blancura desde Eop	D2								
		Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	pH entrada	pH final	Tiempo (min)	Residual	Blancura	Reversión	viscosidad
ABD0-15-1	90,1	1,4	80	4,6	4,3	240	0,0	90,9		
ABD0-15-2	90,1	2,8	80	4,5	4,1	240	0,0	91,3		
ABD0-15-3	90,1	1,4	70	4,5		240	0,0	90,1		
ABD0-15-4	90,1	2,8	70	4,5		240	0,0	91,1		
ABD0-17-1	90,5	2,8	80	4,5	4,4	240	0,0	91,9		
ABD0-17-2	90,5	1,4	80	4,5	4,0	240		90,4		
ABD0-17-3	90,5	2,83	80	3,5	3,9	240	4,1	91,3		
ABD0-17-4	90,5	2,83	80	4,0	3,8	240	4,1	91,4		
ABD0-18-1	90,8	2,83	80	5,6	4,1	240	2,7	92,0	2,4	652
ABD0-18-2	90,8	2,83	80	5,5	3,9	240	0,1	91,9	3,0	628
ABBL	88,2	2,78	76	5,3	4,0	175	6,75	89,3	3,5	716

GRAFICOS 1 AL 6: RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL ETAPA D0 FIBRA LARGA FASE 1.



GRAFICOS 7 AL 9: RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL PARA LA ETAPA Eop, 10 AL 12 ETAPA D1 Y 13 AL 16 ETAPA D2. FIBRA LARGA FASE 1.





APENDICE B2

TABLA N°1: RESULTADOS DE LA FASE 2. FIBRA LARGA

MUESTRA	D0								
	Carga ClO2 (kg/bdt)	pH de entrada	Temperatura (°C)	Consistencia (%)	Tiempo (min)	pH salida	ClO2 residual	Blancura	Kappa
ABHX-1	14,1	3,5	85	10	120	3,0	0,0	60,96	2,7
ABHX-2	14,1	3,5	85	10	120	3,0	0,0	60,96	2,7
ABHX-3	14,1	3,5	85	10	120	3,0	0,0	60,96	2,7
ABHX-4	14,1	3,5	85	10	120	3,0	0,0	60,96	2,7

MUESTRA	Eop						
	Blancura desde D0	O2 (kg/bdt)	T° °C	tiempo (min)	Peróxido (kg/bdt)	pH salida	Blancura
ABHX-1	60,96	5,0	85	85	10	10,3	79,8
ABHX-2	60,96	5,0	85	85	10	10,3	79,8
ABHX-3	60,96	5,0	85	85	10	10,3	79,8
ABHX-4	60,96	5,0	85	85	10	10,3	79,8

MUESTRA	D1							
	Blancura desde Eop	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	pH entrada	pH final	Tiempo (min)	Residual	Blancura
ABHX-1	79,8	11,3	80	4,5	3,7	180	36,5	91,4
ABHX-2	79,8	11,3	80	4,5	3,7	180	36,5	91,4
ABHX-3	79,8	11,3	80	4,5	3,7	180	36,5	91,4
ABHX-4	79,8	11,3	80	4,5	3,7	180	36,5	91,4

MUESTRA	D2								
	Blancura desde D1	Dióxido (kg/bdt)	Temperatura (°C)	pH entrada	pH final	Tiempo (min)	Residual	Blancura	Reversión
ABHX-1	91,4	2,8	80	4,5	4,0	180	4,1	92,1	2,2
ABHX-2	91,4	1,4	80	4,5	4,0	180	0,0	91,9	2,5
ABHX-3	91,4	2,8	80	4,5	4,2	180	4,1	92,1	2,7
ABHX-4	91,4	2,8	80	5,6	4,0	180	2,7	92,3	2,6

APENDICE C

CALCULO DEL CONSUMO EXTRA DE VAPOR DE BAJA EN LA ETAPA D0 DE LA FASE 2:

SUPUESTOS:

- El calor específico de la pasta al 10% de consistencia es igual al del agua
- El vapor de media entrega sólo su calor de condensación

$$Q = m * C_p * (T_2 - T_1)$$

$$Q = F_v * \Delta H_{vap}$$

En donde:

Q	:	Flujo de calor que debe recibir la pasta kJ/día
m	:	flujo de pasta kg/día
C _p	:	Calor específico de la pasta (Agua) = 4,18 kJ/(kg*°C)
T ₂	:	Temperatura final = 85°C
T ₁	:	Temperatura inicial = 65°C
F _v	:	Flujo de vapor requerido (kg/día)
ΔH _{vap}	:	Cambio de entalpía del vapor de baja = 2146 (kJ/kg)

Suponiendo una producción diaria de 1000ton/bdt, esto implica que a un 10% de consistencia $m = 10000$ (ton de pasta)/día

Por lo tanto: : $Q = 8,36 * 10^8$ kJ/día

Esto implica que : $F_v = 390$ ton/día = 0,39 ton/bdt