

Mejoramiento económico en el blanqueo ECF para pulpas Kraft de *Eucalyptus* spp

Economical improvement on ECF bleaching of Eucalyptus spp Kraft pulp

DANIEL CALDERÓN MENDOZA¹, JORGE COLODETTE²,
GLADYS MOGOLLÓN BRICEÑO¹,
ILVANIA GUTIÉRREZ GOTERA¹
y ANTONIO AGUILERA DUGARTE¹

1 Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales,
Laboratorio Nacional de Productos Forestales, Grupo de Investigación de
Celulosa y Papel (GICYP), E-mails: calderond@ula.ve, gladysmb@ula.ve,
ilgutie@ula.ve, antonioa@ula.ve.

2 Universidad Federal de Viçosa, LCP, Departamento de Ingeniería Forestal,
M.G. Brasil, E-mail: colodette@ufv.br

Recibido: 09-01-08 / Aceptado: 06-05-08

Resumen

Se evaluaron secuencias de blanqueo ECF para pulpas Kraft de *Eucalyptus* spp, con etapas específicas para la eliminación de ácidos hexenurónicos (HexA's), con doble etapa de oxígeno (pre O₂ u O/O) y sin oxígeno, en pulpas a diferentes grados de deslignificación, número kappa iniciales de 15,0; 17,5 y 20,7; en etapas ozono con extracción alcalina, hidrólisis ácida y dióxido de cloro caliente (Z/E, A/D, D_{ht}) seguida de peróxido presurizado (PO) y dióxido de cloro (D). Estudios preliminares indican que el oxígeno no es económicamente atractivo debido a su baja eficiencia al remover HexA's y, como se conoce, esta especie es rica en 4-O metil glucorónicos (MegA's), que se transforman en HexA's durante el pulpeo kraft, por ello se realiza esta comparación para evaluar costos en cada una de las secuencias de blanqueo. Se evaluaron los siguientes ensayos físico químicos: número kappa y microkappa, viscosidad, blancura ISO, reversión del color, también se realizaron curvas de batido evaluando las propiedades físico mecánicas del papel para las pulpas en las secuencias Dht (PO) D con dobles etapa de oxígeno (pre O₂) y sin pre O₂ debido a que estas secuencias arrojaron los mejores valores de viscosidades, y los menores costos de procesamiento, aunque los valores de viscosidad son un poco superiores en la secuencia sin pre O₂, los costos del blanqueo de esta secuencia son superiores a la secuencia con pre O₂.

Palabras clave: secuencias, etapas, costo de blanqueo.

Abstract

Eucalyptus spp. Kraft pulp ECF bleaching sequences were evaluated, with specific stages to remove hexenuronic acids (HexA's) with a double oxygen stage (pre O₂ and O/O) and with no oxygen stage, on pulps at different delignification degrees, and initial kappa numbers of 15,0; 17.5 and 20.7, in ozone and alkaline extraction (Z/E), acid hydrolysis (A/D) and hot dioxide (Dht) followed by pressurized peroxide (P/O) and chlorine dioxide (D) sequences. Preliminary studies indicate that oxygen is not economically attractive due to its low efficiency to remove HexA's and, as is well known, this species is rich in 4-O methylglucuronic acids (MegA's), which transform themselves into HexAs during kraft pulping; For that reason, this comparison is made in order to evaluate costs on each of the bleaching sequences. The following physical-chemical tests were assessed: kappa and microkappa number, viscosity, ISO brightness, colour reversion. Kinetic curves were also used to evaluate the paper physical-chemical properties for the pulps in the Dht (PO) D sequences with double oxygen phase (pre O₂) and non pre O₂ given that these sequences produced the highest viscosity values and the lowest processing costs, although the viscosity values are higher in the non pre O₂. The bleaching costs of this sequence are higher than those of the pre O₂ sequence.

Key words: sequence, bleaching cost, stage.

1. Introducción

El eucalipto representa la principal fuente de materia prima de la industria brasilera de celulosa, para el año 2002 se obtuvo una producción de 5.751.311 t de pulpa de fibra corta blanqueada (Braselpa, 2002). Debido a esto, se ha creado una plataforma de investigación en diferentes especies de eucaliptos, con el firme propósito de mejorar los productos y procesos que se implementan en la industria, desde la producción de pulpa hasta el procesamiento de papel, cartón y derivados.

Estudios preliminares indican que el oxígeno no es económicamente atractivo debido a su baja eficiencia al remover ácidos hexenurónicos (HexA's). Las especies del género *Eucalyptus* son ricas en 4-O metil glucorónicos (MegA's) (Rodríguez y Colodette 2001). En maderas de eucaliptos (*E. grandis*, *E. urophylla*) se pueden encontrar 2 MegA's/10 Xilasas; estos ácidos al estar sometidos a ciertas condiciones de pulpeo kraft producen los ácidos hexenurónicos en cantidades de 60 – 75 mmol/kg de HexA's. Esto representa entre 6 – 7,5 unidades kappa (Moreira da Costa *et al.*, 2001).

En este trabajo se evaluaron secuencias de blanqueo libre de cloro elemental (ECF, por sus siglas en inglés), para pulpas kraft de *Eucalyptus* spp., con estaciones específicas para la eliminación de HexA's, una con doble fase de oxígeno (pre O₂ u O/O) y la otra sin oxígeno, en pulpas a diferentes número kappa iniciales y en etapas de ozono con extracción alcalina, hidrólisis ácida y dióxido de cloro caliente (Z/E, A/D y D_{ht}), seguida de peróxido presurizado (PO) y dióxido de cloro (D), para conformar las diferentes secuencias. En cada una de las secuencias de blanqueo se evaluaron los siguientes ensayos: número kappa, viscosidad, blancura ISO %, reversión del color. Finalmente, se compararon las secuencias de blanqueo con doble fase de oxígeno (pre O₂ u O/O) y sin oxígeno, con el objeto de evaluar cual de los procesos genera menores costos.

2. Materiales y métodos

Como materia prima se utilizó pulpa de *Eucalyptus* spp., de edad, especie y procedencia desconocidas. Se sometieron a pulpeo kraft con álcali activo de 21,80%, 18,71% y 16,64% para obtener tres pulpas químicas con números kappa de 15,0; 17,5 y 20,7; blancuras ISO de 38,0%, 36,6% y 32,6%; y viscosidades de 30,5

45,7 y 63,8 cP. Cada una de estas pulpas se blanquearon con las etapas de ozono con extracción alcalina, hidrólisis ácida y dióxido de cloro caliente (Z/E, A/D y D_{ht}) con doble fase de oxígeno (pre O₂ u O/O) y sin oxígeno. Los datos de costos de agentes químicos fueron suministrados por el Laboratorio de Celulosa y Papel de la Universidad Federal de Viçosa.

El pre O₂ y peróxido presurizado (PO) se realizaron en el reactor modelo Mark V (Quantum Technologies Inc), con muestra de 250 g peso seco y se reguló la consistencia a las condiciones exigidas (Cuadro 1). Al finalizar el pre O₂ se colectaron los filtrados y luego de ser lavados, se comenzó con la secuencia de blanqueo. Las condiciones de cada etapa de blanqueo se expresan en el Cuadro 1, nótese que para D_{ht} y A/D se mantienen las mismas etapas, a iguales condiciones pero para Z/E es seguida por las etapas dióxido de cloro (D) y peróxido de hidrógeno (P).

2.1 Forma como se calcularon los costos de reactivos incluyendo el magnesio y oxígeno

$$\text{US\$/tps} = (\text{Cl}/2,63 \times 10^*1) + (\text{H}_2\text{O}_2 \times 0,85 \times 10) + (\text{O}_2 \times 10^*0,1) + (\text{NaOH} \times 10 \times 1,8) + (\text{H}_2\text{SO}_4 \times 10 \times 0,5) + (\text{MgSO}_4 \times 10 \times 0,08) + (\text{Cloro activo total} \times 10 \times 0,27)^1.$$

$$^1\text{Cloro activo total} = (\text{ClO}_2 \times 2,63 + \text{H}_2\text{O}_2 \times 2,09).$$

US \$/tps: dólares americanos por tonelada de pulpa seca.

Cuadro 1. Condiciones de blanqueo utilizadas.

Condiciones/Secuencias	Pre O ₂ u O/O	Dht	A/D	Z/E	P	PO	D
Consistencia (%)	10	10	10	40/10	10	10	10
Tiempo (min)	60	120	120	2/30	120	60	120
Temperatura (°C)	105	90	90	40/60	75	120	75
Factor Kappa		0,27	0,27				
ClO ₂ (kg/t)		X	X				X
H ₂ O ₂ (kg/t)			0,3		2	0,3	
O ₂ (kg/t)	18						
Presión (kPa)	600					500	
H ₂ SO ₄ (kg/t)			7	10			1
NaOH (kg/t)	20			0,7	2,5	12	2,3
O ₃ (Kg/t)				6			
MgSO ₄ (kg/t)						1,5	

X = Valores variables.

3. Resultados y discusión

En las secuencias evaluadas se determinó que el blanqueo con pre O₂, resulta económicamente viable pudiendo observar una diferencia en los costos finales de 11 a 12,9 US\$/tps para las secuencias Dht y A/D (Cuadros 2, 3, 4 y 5)

En el Cuadro 2 se presentan los costos para las secuencias O/O Dht (PO) D, para cada una de las pulpas kappa ensayadas (15, 17,5 y 20,7). La diferencia de costos en este proceso entre la cifra mayor (pulpa kappa 20,7) y la menor (pulpa kappa 15) se encuentra en 1,3 US\$/tps. Esta diferencia se consideró baja entre tratamientos, en comparación con las otras secuencias de blanqueo.

En la secuencia Dht (PO) D, la diferencia entre el mayor y menor costo de blanqueo fue 1,8 US\$/tps (Cuadro 3), considerándose poca la diferencia entre

tratamientos al compararla con las otras secuencias evaluadas. Con respecto a las secuencias O/O A/D (PO) D (Cuadro 4) y A/D (PO) D (Cuadro 5), ambas mostraron similar diferencia entre el mayor y el menor costo, siendo ésta de 4,6 US\$/tps. Finalmente, la secuencia O/O Z/E D P, mostró una diferencia entre el costo mayor y menor de 9,7 US\$/tps (Cuadro 6).

Para todas las secuencias de blanqueo los menores costos se presentaron en la pulpa de kappa 15. La diferencia de consumos de agentes químicos es el factor relevante que determina el costo de la secuencia, manteniéndose una tendencia de menor consumo de agentes químicos en las pulpas de kappa 15.

Al comparar las secuencias, se puede decir que el tratamiento que mostró los menores costos, es el O/O Dht (PO) D, seguido por el tratamiento O/O Z/E D P; cuya diferencias entre los costos de blanqueo aplicado a la pulpa de kappa 15 es de 1,4 US\$/tps, e

Cuadro 2. Resultados para la secuencia O/ODht(PO)D a diferentes grados de deslignificación.

Pulpas evaluadas	Kappa 15	Kappa 17,5	Kappa 20,7
Cloro activo total (%)	3,989	4,619	4,969
Costos de químicos (US\$/tps)	23,9	26,3	28,0
Viscosidad final (cP)	13,92	15,2	18,95
Blancura final (% ISO)	90,18	90,2	90,3
Reversión (% ISO)	2,39	1,87	1,97
Costos por madera (US\$/t)	62,3	61,1	59,6
Madera+ costos de blanqueo (US\$/tps)	86,3	87,4	87,6

tps = toneladas de pulpa seca cP= centipois

Cuadro 3. Resultados para la secuencia Dht(PO)D a diferentes grados de deslignificación.

Pulpas evaluadas	Kappa 15	Kappa 17,5	Kappa 20,7
Cloro activo total (%)	7,339	8,009	8,709
Costos de químicos (US\$/tps)	36,0	38,5	40,5
Blancura final (% ISO)	90,18	90,24	90
Reversión (% ISO)	2,03	2,76	2,16
Viscosidad final (cP)	13,5	16,5	20,07
Costos por madera (US\$/t)	62,7	61,4	60,0
Madera+ costos de blanqueo (US\$/tps)	98,7	100,0	100,5

tps= toneladas de pulpa seca cP= centipois.

Cuadro 4. Resultados para la secuencia OO A/D(PO)D a diferentes grados de deslignificación.

Pulpas evaluadas	Kappa 15	Kappa 17,5	Kappa 20,7
Cloro activo total (%)	4,489	5,449	6,269
Costos de químicos (US\$/tps)	25,9	29,8	33,3
Blancura final (% ISO)	89,99	90,01	89,8
Reversión (% ISO)	1,64	1,75	1,78
Viscosidad final (cP)	14,17	16,2	20,8
Costos por madera (US\$/t)	62,2	60,9	59,5
Madera+ costos de blanqueo (US\$/tps)	88,1	90,7	92,7

tps = toneladas de pulpa seca cP= centipois

Cuadro 5. Resultados para la secuencia A/D(PO)D a diferentes grados de deslignificación.

Pulpas evaluadas	Kappa 15	Kappa 17,5	Kappa 20,7
Cloro activo total (%)	10,33	10,655	11,83
Costos de químicos (US\$/tps)	38,6	40,8	46,0
Blancura final (% ISO)	90,05	90	89,95
Reversión (% ISO)	1,83	2,42	2,09
Viscosidad final (cP)	16,63	18,32	28,02
Costos por madera (US\$/t)	62,3	60,9	59,4
Madera+ costos de blanqueo (US\$/tps)	100,8	101,7	105,4

tps= toneladas de pulpa seca cP= centipois

Cuadro 6. Resultados para la secuencia O/O Z/EDP a diferentes grados de deslignificación.

Pulpas evaluadas	Kappa 15	Kappa 17,5	Kappa 20,7
Cloro activo total (%)	5,33	6,33	8,13
Costos de químicos (US\$/tps)	25,4	29,6	38,0
Blancura final (% ISO)	89,88	89,8	89,8
Reversión (% ISO)	1,83	2,82	2,7
Viscosidad final (cP)	12	12,5	17,5
Costos por madera (US\$/t)	62,3	61,0	59,4
Madera + costos de blanqueo (US\$/tps)	87,7	90,5	97,4

tps= toneladas de pulpa seca cP= centipois

incrementándose en la pulpa de kappa 20,7 hasta 9,8 US\$/tps (Cuadros 2 y 6).

Para todas las secuencias fue posible alcanzar la blancura deseada de 90% ISO, esto coincide con los resultados obtenidos por Milanez y Colodette (2004) y Monasterio y Osuna (2005).

Las secuencias con pre O₂, para Dht (PO) D y A/D (PO) D, se comportaron de mejor manera en la secuencia de blanqueo, obteniendo un cloro activo total de 3,989%, 4,619% y 4,969% para la secuencia Dht y 4,489%, 5,449% y 6,269% para la secuencia A/D.

Se mantiene una clara tendencia entre todas las secuencias de blanqueo: a mayor grado de deslignificación de la pulpa, menor es el consumo de dióxido de cloro y otros agentes químicos. Estos valores coinciden con los obtenidos por Milanez y Colodette (2004).

Con respecto a las propiedades físico-mecánicas del papel, las pulpas de kappa 15 sin pre O₂, presentaron mayor dificultad a ser refinada, presentando valores de Grado Shopper (SR) de 15 par 0 revoluciones, 31 para 3.000 revoluciones, 42 para 4.500 y 55 para 6.000 revoluciones. La pulpa con pre O₂ presentó la misma tendencia, sólo varió que a 6.000 revoluciones el SR se incremento a 62. Cuando se remueven las hemicelulosas, el refinado se dificulta. Este comportamiento se reflejó en esta pulpa, pudiendo ser una de las razones de este resultado (Casey, 1990).

El resto de las pulpas evaluadas presentaron comportamientos similares entre sí, se refinó hasta 4.500 revoluciones mostrando valores de SR entre 53 y 64. A un consumo energético más bajo, estas pulpas presentaron características similares a las de kappa 15.

La porosidad presentó un comportamiento de acuerdo a lo esperado: a mayor grado de refinado, mayor

es la resistencia al paso de fluido. El mayor valor fue de 455,24 s/100cm³ y se presentó en la pulpa de kappa 20,7 sin pre O₂ con 4.500 revoluciones (Figura 1).

El índice de tracción (Figura 2), muestra una tendencia de aumento de resistencia con el incremento del refinado. Los mejores valores promedio se encontraron en las pulpas de kappa 20,7 sin pre O₂ y con pre O₂, obteniéndose valores promedio de 14,85 y 14,29 N.m/g para 0 revoluciones, 63,84 y 50,46 N.m/g, para 1.500 revoluciones, 71,95 y 73,41 para 3.000 revoluciones y 84,06 y 81,27 para 4.500 revoluciones.

El índice de estallido (Figura 3), presentó un comportamiento similar en todas las pulpas evaluadas, con los valores promedio más elevados en las pulpas de kappa 20 sin pre O₂ y con pre O₂. Los valores promedio de resistencia de 0,25 y 0,51 a 0 revoluciones, 3,43 y 2,64 a 1.500 revoluciones, 4,91 y 4,81 a 3.000 revoluciones y 4,9 y 5,81 a 4.500 revoluciones.

Para el índice de rasgado (Figura 4), las curvas se comportaron de acuerdo a lo esperado, teniendo un ascenso continuo hasta la penúltima etapa de refinado y luego un leve descenso en el refinado de mayor revolución. Las pulpas en esta propiedad se comportaron

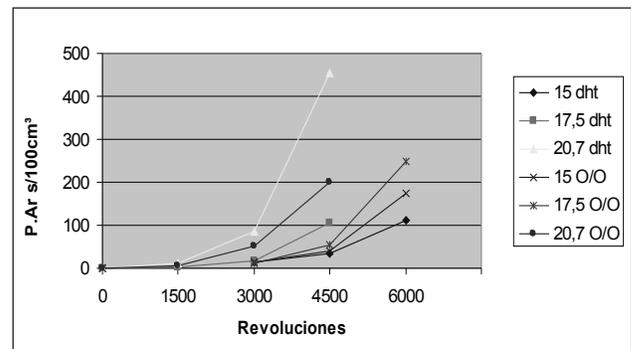


Figura 1. Comportamiento de la porosidad para las pulpas evaluadas durante el refinado.

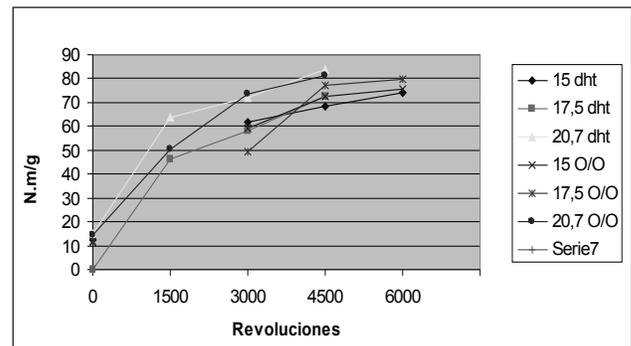


Figura 2. Índice de tracción para pulpas evaluadas durante el refinado.

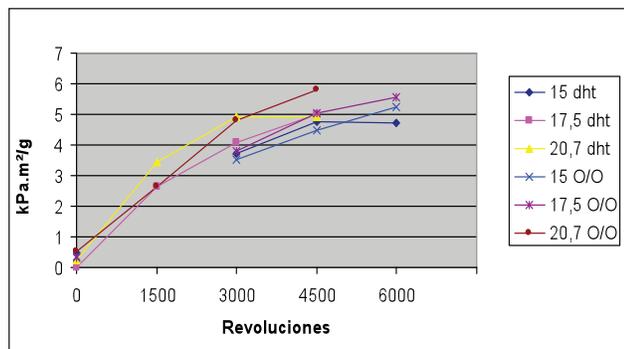


Figura 3. Índice de estallido para las pulpas evaluadas durante el refino.

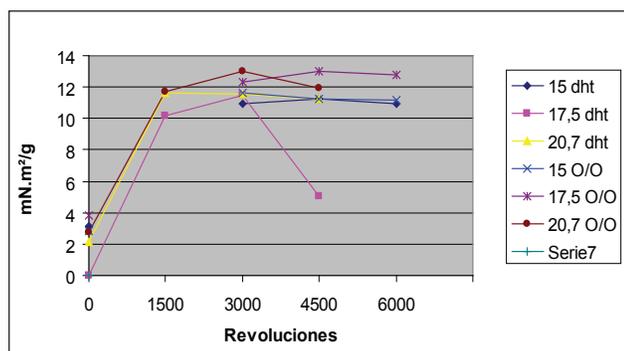


Figura 4. Índice de rasgado en las pulpas evaluadas durante el refino.

muy similares. Los mejores valores promedios de resistencia fueron las de kappa 20,7 sin pre O₂ y con pre O₂, obteniéndose valores de 2,12 y 2,73 para 0 revoluciones; 11,61 y 11,69 para 1.500 revoluciones, 11,52 y 13,03 para 3.000 revoluciones, 11,23 y 11,9 para 4.500 revoluciones.

4. Conclusiones

La secuencia que presentó los menores costos fue O/O Dht (PO) D de kappa 15. Los resultados obtenidos demuestran que la secuencia de blanqueo con pre O₂ u O/O produce un consumo de reactivos mucho menor, lo cual se traduce en menores costos. Si bien los ácidos hexenurónicos generan algunos efectos indeseables en el blanqueo, también sirven como protectores de las xilanas, que mejoran la calidad de las pulpas. Presentando valores de viscosidad similares al tratamiento sin pre O₂, esto demuestra que el pre O₂ es más económico y, desde el punto de vista técnico, más favorable en las secuencias evaluadas.

Con respecto a los costos de blanqueo, se determinó que la diferencia entre la secuencia O/O Dht (PO) D, a diferentes grados de deslignificación, es

poca en comparación con los otros tratamientos. Esto indica que se podría blanquear efectivamente cualquiera de las pulpas evaluadas.

Para todas las secuencias se observó una clara tendencia de mayores costos a mayor grado de deslignificación; esto debido a un mayor consumo de agentes químicos para alcanzar la blancura deseada, quedando totalmente demostrado que el pre O₂, reduce los costos del blanqueo de la pulpa.

La blancura ISO de 90% fue alcanzada en todos los tratamientos, indicando que todos los blanqueos fueron efectivos.

Las pulpas de kappa 15 con pre O₂ y sin pre O₂, O/O Dht (PO) D y Dht (PO) D de las secuencias presentaron mayor dificultad a ser refinadas lo que se traduce a un mayor consumo de energía para ser procesadas.

La pulpa que arrojó los mejores valores de resistencia a un menor consumo energético, fue la de kappa 20,7 de la secuencia O/O Dht (PO) D, siendo lo esperado al ser la de mayor viscosidad.

5. Referencias bibliográficas

- BRASELPA. 2002. Associação do Selvicultores do Brasil. En línea: <http://www.Braselpa.com> [Consultado: 12/01/2006].
- CASEY, J. 1990. *Pulpa y papel. Química y tecnología química*. Vol III. Editorial Limusa. México D.F. México, México. 230 p.
- MILANEZ, A. y J. COLODETTE. 2004. *Condições otimizadas para o branqueamento de polpa kraft de Eucalypto com secuencia Dht (PO) D*. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa MG Brasil y Susano Papel e Celulosa S/A, Susano, SP. 120 p.
- MONASTERIO, I. y M. OSUNA. 2005. *Blanqueo de pulpas químicas de Eucalyptus grandis, con varias secuencias de blanqueo*. Trabajo especial de grado. Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. Mérida, Venezuela. 110 p.
- MOREIRADACOSTA, M., A. MOUNTEER y J. COLODETTE. 2001. Ácidos Hexenurónicos. Parte II. Opapel. Celulosa Nipo Brasileira Belo-oriente/MG y Universidad Federal de Viçosa. Viçosa/MG. Ano LXII (06): 77-84.
- RODRÍGUEZ, A. y J. COLODETTE. 2001. Ácidos Hexenurónicos. Parte I. Opapel. Celulosa Nipo Brasileira Belo-oriente/MG y Universidad Federal de Viçosa. Viçosa/MG. Ano LXII (05): 75-85.
- RIVAS, E. y E. ALARCÓN. 2008. Evaluación del proceso Super batch en madera de *Pinus caribaea var hondurensis* Morelet de 16 años de edad para la producción de pulpa no blanqueable. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. 135 p.