



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN



CENTRO DE CIENCIAS AMBIENTALES

EULA-CHILE

Disminución del clorato residual en efluentes de pulpa de eucalipto, mediante la evaluación del consumo de dióxido de cloro en las etapas ácidas del proceso de blanqueo

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero Ambiental

Pamela Andrea Guzmán Poblete

CONCEPCION (Chile), 2012



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN



CENTRO DE CIENCIAS AMBIENTALES

EULA-CHILE

Disminución del clorato residual en efluentes de pulpa de eucalipto, mediante la evaluación del consumo de dióxido de cloro en las etapas ácidas del proceso de blanqueo

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero Ambiental

Alumno: Pamela Andrea Guzmán Poblete

Profesor guía: Dra. Gladys Cecilia Vidal Sáez

CONCEPCION (Chile), 2012

INDICE

RESUMEN.....	10
1 INTRODUCCION	11
2 HIPOTESIS	14
3 OBJETIVOS.....	14
3.1 Objetivo general.....	14
3.2 Objetivos específicos.....	14
4 ANTECEDENTES.....	15
4.1 Definición de pulpa, papel y celulosa	15
4.2 Fabricación de papel.....	15
4.3 Materia prima.....	16
4.4 Proceso de pulpaje.....	17
4.5 Efluentes generados en el proceso de producción de celulosa kraft.....	33
5 METODOLOGIA	50
5.1 <i>Evaluar el consumo de dióxido de cloro y su potencial de oxidación a través del ajuste de pH en etapas ácidas de blanqueo de pulpa de eucalipto</i>	<i>50</i>
5.2 <i>Cuantificar el clorato residual obtenido en el proceso de blanqueo con ajuste de pH y compararlo con las condiciones utilizadas en las pruebas realizadas a nivel industrial en la planta de celulosa kraft.....</i>	<i>59</i>
5.3 <i>Evaluar la disminución del clorato residual y AOX presente en el efluente entre el proceso actual y el de prueba a nivel industrial en la planta de celulosa kraft.....</i>	<i>61</i>
6 RESULTADOS.....	63
6.1 Pruebas de laboratorio.....	63
6.2 Pruebas Industriales	72
6.3 Evaluación de clorato y AOX en el efluente	77
6.4 Análisis económico	79
7 DISCUSIÓN	80
8 CONCLUSIONES	83
9 REFERENCIAS.....	84
10 ANEXOS.....	91

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Procesamiento básico de madera para la fabricación de papel	15
Figura 2. Composición química de la madera	17
Figura 3. Ciclo proceso kraft	19
Figura 4. Preparación madera, pila de astillas	20
Figura 5. Tipos de cocción kraft: (a) digestor batch, (b) digestor continuo	21
Figura 6. Productos y sub productos cocción kraft	22
Figura 7. Esquema etapas de blanqueo para pulpa de eucalipto (D ₁ EpD ₂)	24
Figura 8. Proceso químico aplicado a pulpa café para aumentar su blancura	26
Figura 9. Secado y embalado: (a) Diagrama secador, (b) fardo de celulosa	26
Figura 10. Procesos de recuperación	27
Figura 11. Esquema general de tratamiento de efluentes	35
Figura 12. Tendencia en consumo de dióxido de cloro mensual proceso actual	38
Figura 13. Productos generados del blanqueo con dióxido de cloro	40
Figura 14. Especies derivadas del dióxido de cloro presentes a distintos pH en etapa D ₁	43
Figura 15. Especies inorgánicas presentes luego del blanqueo con dióxido de cloro	44
Figura 16. (a) Baño termostatzado, (b) Pulpa eucalipto	52
Figura 17. Esquema blanqueo D ₀ EpD ₁	57
Figura 18. Medición de pH, pHmetro, Thermo scientific USA	57
Figura 19. Medidor de blancura ISO, Technidyne color touch 2, Model ISO	59

Figura 20. Cromatografo iónico	60
Figura 21. Esquema equipo Cromatógrafo Iónico	61
Figura 22. Analizador elemental	62
Figura 23. Efecto del pH en D_0 en función de la carga de ClO_2 (kg/ADt)	63
Figura 24. Efecto del pH en D_0 en función de blancura	64
Figura 25. Efecto pH salida etapa D_1 en función de blancura final	65
Figura 26. Efecto pH en etapas D_0 y D_1 en función de blancura final	66
Figura 27. Blancuras etapa D_1 variando cargas de reactivos	67
Figura 28. Efecto de pH en D_0 en función de consumo de ClO_2 y blancura	68
Figura 29. Blancura final etapa D_1 con variación de pH	69
Figura 30. Consumo de dióxido de cloro total en blanqueo de eucalipto	70
Figura 31. Efectos del pH en consumo y costos de ClO_2	70
Figura 32. Efecto del clorato residual en D_0 en función del pH	71
Figura 33. Concentración clorato residual en D_1 en función del pH	71
Figura 34. Etapa D_0 , pH en condiciones actuales y de prueba	72
Figura 35. Etapa D_1 , pH final condiciones actuales y condiciones de prueba	72
Figura 36. Blancura final etapa D_1	73
Figura 37. Blancura máquina en condición actual y condición de prueba	74
Figura 38. Consumo ClO_2 (kg/ADt) etapa	74
Figura 39. Consumo total de ClO_2 (kg/ADt)	75
Figura 40. Consumo total NaOH (kg/ADt)	75
Figura 41. Consumo dióxido de cloro luego del periodo de ajuste de pH	76

Figura 42. Aumento del pH en etapas D ₀ y D ₁	76
Figura 43. Tendencia de la concentración de clorato residual luego de los cambios de pH etapas ácidas	77
Figura 44. Concentración clorato residual en efluente	78
Figura 45. Concentración AOX (mg/L) en condiciones normales y condiciones de prueba	78
Figura 46. Esquema general del proceso productivo de Celulosa	91

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contaminantes comunes del aire de los procesos de pulpa y papel	29
Tabla 2. Tipos de residuos sólidos, fase del proceso productivo en el que se generan y nivel de peligrosidad	30
Tabla 3. Contaminantes potenciales del agua de procesos de pasta y papel	32
Tabla 4. Tipos de reactivos químicos utilizados en blanqueo de pulpa	37
Tabla 5. Especies derivadas del cloro presentes en blanqueo	39
Tabla 6. Efecto del pH en el blanqueo y especies presentes	42
Tabla 7. Proporciona información sobre el estado de oxidación de diversas formas inorgánicas oxidadas de cloruro y su estabilidad en agua	46

Tabla 8. Condiciones de trabajo para blanqueo de eucalipto	51
Tabla 9. Carga de reactivos en condiciones actuales para blanqueo de pulpa eucalipto	53
Tabla 10. Variación de pH etapa D ₀ en blanqueos con dióxido de cloro	54
Tabla 11. Variación de pH en blanqueos con dióxido de cloro, etapa D ₁	54
Tabla 12. Pruebas de pH para las etapas ácidas de blanqueo	55
Tabla 13. Consumo de reactivos químicos en una secuencia de blanqueo antes y después del ajuste de pH	79
Tabla 14. Costos de insumos en una secuencia de blanqueo antes y después del ajuste de pH	79
Tabla 15. Plantas de celulosa que operan en Chile y cuerpos de agua receptores de riles	91
Tabla 16. Contaminantes presentes en un agua residual y sus posibles efectos sobre las aguas receptoras	92

NOMENCLATURA

TCF	Total Chlorine Free (Totalmente libre de cloro)
ECF	Elementary Chlorine Free (Libre de cloro elemental)
BHK	Bleached Hardwood Kraft (Fibra corta kraft blanqueada)
BSK	Bleached Softwood Kraft (Fibra larga kraft blanqueada)
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días
DQO	Demanda Química de Oxígeno
ClO ₂	Dióxido de cloro
ClO ⁻	Ion clorito
ClO ₃ ⁻	Ion clorato
AOX	Adsorbable Organic Halogen (Halógenos Orgánicos Adsorbibles)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
O ₂	Oxígeno
D ₀	Primera etapa de dióxido de cloro
D ₁	Segunda etapa de dióxido de cloro
Ep	Etapa de extracción alcalina reforzada con peróxido
BDt	Bone Dry Ton (Tonelada de pulpa totalmente seca)
ADt	Air Dry Ton (Tonelada de pulpa seca al aire)

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

A mi madre

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante para salir adelante.

A mis hermanos

A mi hermano Pablo por ser el ejemplo de un hermano mayor y de la cual aprendí aciertos y de momentos difíciles y mi hermano Claudio que me guía desde el cielo para tomar el camino correcto.

A mi profesora

Gladys Vidal por su apoyo y motivación para la culminación de nuestros estudios profesionales y para la elaboración de esta tesis.

A mis amigos

Que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora, seguimos siendo amigos: Maribel, Felipe, Natalia por haberme ayudado a realizar este trabajo.

Finalmente a los maestros, compañeros y amigos, aquellos que marcaron cada etapa de nuestro camino universitario, y que me ayudaron en asesorías y dudas presentadas en la elaboración de la tesis. A todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis.

¡Gracias a ustedes!

RESUMEN

Actualmente el consumo de papel en el mundo ha aumentado un 50% durante la última década. El crecimiento cuantitativo de la producción de papel ha sido acompañado por una demanda de nuevos avances tecnológicos en respuesta a los retos ecológicos. Hoy en día la industria de celulosa emplea el blanqueo ECF, cuyo principal agente blanqueante es el dióxido de cloro. Finalizado el blanqueo con pasta de papel se generan principalmente compuestos halógenos orgánicos adsorbibles, cloratos, materia orgánica y sólidos suspendidos, siendo el agua de consumo la vía principal de exposición ambiental, es por ello, que cada vez se realizan diversos estudios cuya finalidad es disminuir los niveles de contaminación y la cantidad recursos utilizados.

El objetivo de este estudio es evaluar el potencial de oxidación del dióxido de cloro en etapas ácidas de blanqueo de pulpa de eucalipto para disminuir el clorato residual de las etapas ácidas y formación de AOX en el efluente, comparando condiciones actuales con las utilizadas en pruebas realizadas a nivel industrial en la planta de celulosa kraft. Para ello, se realizaron pruebas a nivel de laboratorio y posteriormente pruebas industriales, se evaluó la eficiencia del aprovechamiento del potencial de blanqueo de dióxido de cloro y la disminución de clorato en el proceso productivo, además de la disminución de AOX en el efluente.

En base a los resultados obtenidos del presente trabajo se concluye que el rango de pH óptimo de trabajo para el máximo aprovechamiento del agente blanqueante y una disminución en la concentración de clorato en la etapa deslignificante D_0 es pH 3,1-3,5 y etapa blanqueante D_1 pH 4,5-5,0. Además se observó que existe una disminución en la concentración del clorato en un 28% y 50% aproximadamente en la concentración de AOX en el efluente, además de una reducción de 13% en gastos de consumo de reactivos. Se concluye que el pH tiene una gran incidencia en las etapas de blanqueo, en cuanto a la reducción de contaminantes que pueden alterar el efluente emitido hacia el medio marino.

1 INTRODUCCION

La celulosa está muy presente en la vida diaria actualmente como uno de los sectores industriales más importantes en el mundo. Es difícil comparar el tamaño de esta actividad con otras, en razón de los diversos productos resultantes de su transformación y de su participación como insumo en una vasta gama de artículos industriales (CORMA, 2010).

La demanda mundial de papel, cartón y cartulina exhibe un sostenido crecimiento, a ellos contribuye los masivos requerimientos de la informática, el desarrollo de las nuevas formas de envases, presentación de productos y mayores demandas sociales de bienestar como el incremento en el consumo de papeles sanitarios y de uso doméstico. También contribuye al aumento de demanda, exigencias crecientes de la sociedad moderna referidas a la conservación del medio ambiente; poniéndose de manifiesto en ese campo la condición biodegradable del papel y la celulosa, frente a otros materiales (CORMA, 2010; Silva *et al.*, 2008; Bajpai, 2012; INFOR, 2011).

En unos pocos años, el “estado del arte” en la producción de celulosa ha convertido a esta industria en una actividad mucho más amigable con el ambiente. Los productores alrededor del mundo han invertido billones de dólares en la adopción de nuevas tecnologías, en la modificación de algunas viejas y en el desarrollo de innovaciones locales con el propósito de responder a las crecientes demandas ambientales, a las expectativas ciudadanas y a las regulaciones gubernamentales. Adicionalmente, millones de dólares se han destinado a la investigación y el desarrollo de nuevos procesos y tecnologías para la industria.

La celulosa o fibra es el elemento constitutivo de la madera. Desde el punto de vista químico, la celulosa es un polímero natural formado por unidades de glucosa. Las fibras se encuentran en la madera unidas entre sí por un compuesto químico complejo llamado lignina que le da la rigidez (Silva *et al.*, 2008). La fabricación de la celulosa consiste en separar la fibra de la lignina mediante procesos industriales

químicos o mecánicos. En el mercado mundial se distinguen básicamente dos tipos de celulosa según la materia prima que le dio origen: la celulosa blanqueada de fibra larga (BSKP) y la celulosa blanqueada de fibra corta (BHKP), según provengan de maderas especies coníferas o latifoliadas, respectivamente.

El proceso químico de fabricación que generalmente se utiliza es el denominado kraft o al sulfato. En este proceso, se separan las fibras de la lignina que las une a través de un ataque químico de la madera, previamente convertida en astillas. El proceso kraft permite obtener una pulpa de alta resistencia, ya que la separación de las fibras se produce sin mayor daño a ellas. Por otra parte, mediante procesos auxiliares y complementarios se pueden recuperar los productos químicos que intervienen en la producción de la pulpa y volver a usarse en un ciclo siguiente. Cabe destacar que las plantas productoras de celulosa constituyen un elemento esencial para el desarrollo del sector forestal, por cuanto están concebidas para procesar residuos industriales, tales como astillas provenientes de aserraderos y trozos de árboles que no tienen una aplicación industrial alternativa (Tran, 2007; Vakkilainen, 2000; Bajpai, 2008; Biermann, 1996).

Hoy en día las plantas productoras de celulosa blanqueada han adoptado la tecnología ECF (sigla que en inglés significa "libre de cloro elemental"), que es universalmente reconocida como de mínimo impacto al medio ambiente y permite maximizar el rendimiento de madera minimizando, a la vez, el consumo de agua y las emisiones gaseosas (Reinstaller, 2005; Zhi-Hua, 2002). La mayoría de las industrias y especialmente la de celulosa, utilizan agua en sus procesos, de tal modo que al término del proceso industrial, ésta ha sido alterada en sus características físico-químicas por la adición de sustancias y se convierte en desecho que debe ser tratado antes de su emisión hacia el cuerpo acuático receptor. Todos los residuos que no se aprovechan como pulpa de celulosa se convierten en desechos que viajan a través de ductos para ser descargados al mar o a ríos que finalmente llegan al mar. Los desechos del efluente contienen 80% de materia orgánica (DBO₅ y DQO), 10% de sólidos suspendidos (SS), 4%

de cloratos (ClO_3), 2% compuestos orgánicos halogenados (AOX) (Riva *et al.*, 1994; Profile of the Pulp and Paper Industry 2002).

El objetivo de este estudio es mejorar el control de pH en las etapas ácidas de blanqueo, reduciendo el clorato residual y formación de AOX en el efluente. El estudio podría conllevar a mejoras en la carga del efluente a tratar (reducción de agentes contaminantes emitidos), así como indudablemente beneficios económicos al disminuir el consumo de reactivos químicos en las etapas blanqueantes.

Por lo anterior, la importancia de este estudio se basa en evaluar el potencial de oxidación del dióxido de cloro en etapas ácidas de blanqueo de pulpa de eucalipto para disminuir el clorato residual de las etapas ácidas y formación de AOX en el efluente.

2 HIPOTESIS

La disminución del clorato residual en los efluentes de blanqueo depende del aprovechamiento del potencial de oxidación del dióxido de cloro en etapas ácidas de blanqueo de pulpa de eucalipto.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar el potencial de oxidación del dióxido de cloro a través del ajuste de pH en etapas ácidas de blanqueo de pulpa de eucalipto para disminuir el clorato residual y formación de AOX en el efluente de la etapa de blanqueo, comparando las condiciones actuales con las utilizadas en las pruebas realizadas a nivel industrial en la planta de celulosa kraft.

3.2 Objetivos específicos

3.2.1 Evaluar el consumo de dióxido de cloro y su potencial de oxidación a través del ajuste de pH en etapas ácidas de blanqueo de pulpa de eucalipto.

3.2.2 Cuantificar el clorato residual obtenido en el proceso de blanqueo con ajuste de pH y compararlo con las condiciones utilizadas en las pruebas realizadas a nivel industrial en la planta de celulosa kraft.

3.2.3 Evaluar la disminución del clorato residual y AOX presente en el efluente entre el proceso actual y el de prueba a nivel industrial en la planta de celulosa kraft.

4 ANTECEDENTES

4.1 Definición de pulpa, papel y celulosa

El papel se define tradicionalmente como una unión de fibras formada sobre un tamiz fino a partir de una suspensión acuosa. La pulpa es el material fibroso para la fabricación de papel. Las fibras son normalmente de origen vegetal, pero para algunas aplicaciones especiales se usan también fibras animales, minerales o sintética (Smook, 1990).

4.2 Fabricación de papel

Para que las fibras sean útiles para la fabricación de papel deben poder conformarse unas con otras, produciendo una hoja uniforme. Precisan también desarrollar fuertes uniones entre ellas en los puntos de contacto. El procesamiento básico de la madera para obtener papel se presenta en la Figura 1.

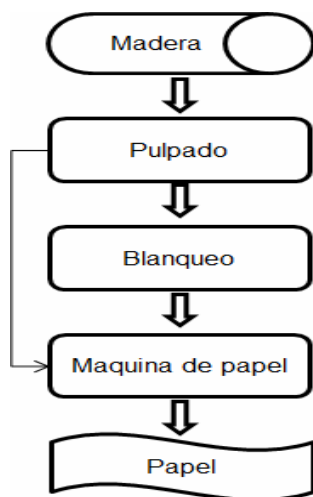


Figura 1. Procesamiento básico de madera para la fabricación de papel.

4.3 Materia prima

La obtención de la pulpa se logra fundamentalmente a partir de la madera de árboles, y en menor proporción, tallos, bagazo, paja de cereales, bambú, caña, yute y sisal (Gullichsen, 2000). Es decir, se trata de materias primas arraigadas al suelo y renovables, de ahí el carácter agro-industrial de su transformación y la condición no contaminante de los productos finales, dado que su degradación es parte del ciclo biológico, la naturaleza vuelve a la naturaleza, proceso que también permite el reciclaje de los papeles desechados para procurar nuevas fibras (Smook, 1990).

La madera es la principal fuente de fibras celulósicas para la manufactura de pulpa y papel. Esta suministra alrededor del 93% de los requerimientos mundiales de fibras vírgenes, mientras que las fuentes no madereras como bagazo, bambú etc. proporcionan el resto. Aproximadamente un tercio de los productos papeleros son reciclados como fibras secundarias (Gullichsen, 2000).

Existen dos grandes grupos para clasificar la madera: Gimnospermas, (llamadas también maderas blandas, coníferas, perennifolias) y Angiospermas (llamadas también maderas duras, latifoliadas, frondosas o caducifolias) (Burger *et al.*, 1991). En cuanto a la composición química de la madera, encontramos básicamente dos componentes estructurales: lignina y carbohidratos, además de compuestos metabólicos del árbol, denominados genéricamente extractivos (Figura 2). Los carbohidratos esenciales son: *celulosa y hemicelulosas* (Smook, 1990).

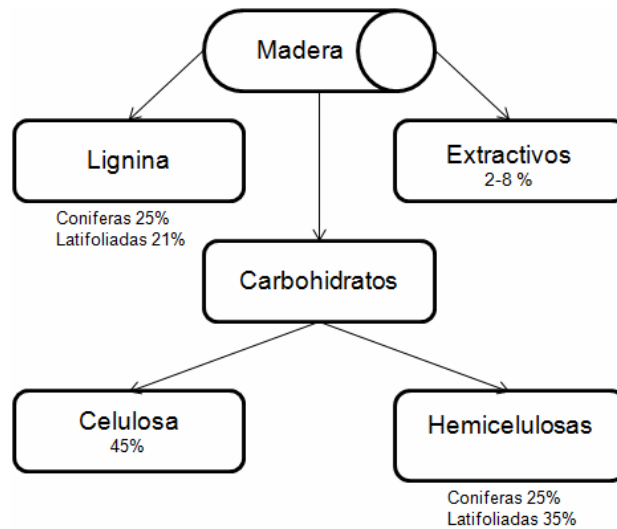


Figura 2. Composición química de la madera (Belmonte *et al.*, 2006).

4.4 Proceso de pulpaje

El pulpaje es el proceso por el cual la madera se convierte en una masa fibrosa. Dicho de otro modo, es el proceso mediante el cual se rompen las uniones que mantienen la estructura de la madera. Esta tarea puede efectuarse mecánicamente, químicamente, o por combinación de estos tratamientos además de energía térmica. Los procesos comerciales actuales se clasifican en mecánicos, químicos, semiquímicos y quimimecánicos (Bajpai, 2012).

El proceso mecánico se caracteriza por la trituración de la madera físicamente, y además, es sometida a altas temperaturas y presiones. Este proceso sólo utiliza madera de fibra larga, como el pino.

Hoy en día el pulpaje más utilizado es el químico, donde las astillas de madera se cuecen con productos químicos adecuados en solución acuosa a temperaturas y presiones elevadas. En la práctica, los métodos de obtención de pulpas químicas son capaces de eliminar la mayor parte de la lignina contenida en la madera lo que permite el blanqueo del producto y también degradan una cierta cantidad de

celulosa y hemicelulosa, por lo que el rendimiento en la pulpa es bajo, usualmente entre 45-55% (Smook, 1990).

El proceso kraft puede utilizar tanto maderas de fibra corta como el eucalipto, así como también maderas de fibra larga como el pino (INFOR, 2011). Los dos métodos principales son: proceso *kraft* (alcalino) y proceso al *sulfito* (ácido). El proceso kraft ha llegado a ocupar una posición dominante debido a sus ventajas en la recuperación de productos químicos y la resistencia de la pulpa.

En función de lo anterior, normalmente se distinguen los siguientes tipos principales de productos en la industria de celulosa en Chile:

- Celulosa blanca de fibra larga, denominada por la sigla BSKP (Bleached Soft Wood Kraft Pulp) utilizada para papeles de escritura, impresión y sanitarios.
- Celulosa blanca de fibra corta, denominada por la sigla BEKP (Bleached Eucalyptus Kraft Pulp) utilizada para papeles de escritura e impresión y sanitarios.
- Celulosa no blanqueada de fibra larga, denominada por la sigla UKP (Unbleached Kraft Pulp) utilizada para material de embalaje, papeles dieléctricos, fibrocementos.
- Celulosa termo mecánica (denominada por la sigla TMP), que normalmente no es blanqueada pero que puede ser blanqueada para dar origen a la celulosa BTMP (Bleached Termo Mechanical Pulp).

El proceso de producción de celulosa consta de las siguientes etapas:

- Preparación de la madera
- Cocción
- Blanqueo
- Secado y embalado
- Recuperación y energía
- Tratamiento de efluentes

Las cuatro primeras etapas son las que conforman en sí el proceso de producción de celulosa, mientras que la etapa de recuperación y energía se realiza en paralelo al proceso de producción encargado de terminar el ciclo y hacer funcionar la planta en un sistema de autoalimentación de energía utilizando sus propios desechos para crear la energía necesaria.

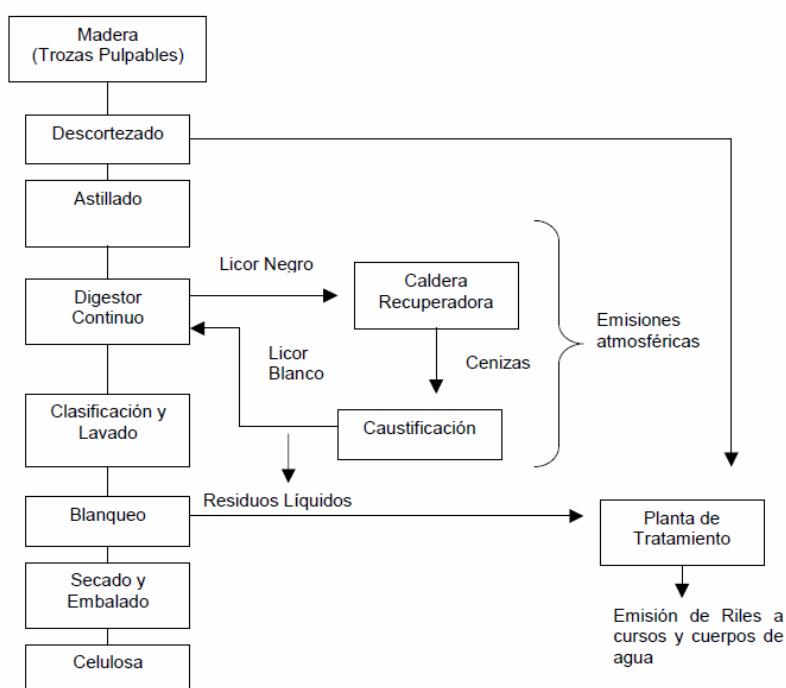


Figura 3. Ciclo proceso kraft (Chamorro, 2011).

4.4.1 Preparación madera

La fabricación de celulosa se realiza sobre la base de las siguientes materias primas: trozas de madera, astillas de aserradero y otros residuos de madera aserrable. El proceso productivo de la celulosa se inicia con la entrada a los descortezadores y luego con el proceso de astillado. La materia prima utilizada en estas plantas proviene de plantaciones de eucalipto y pino (Davis, 2000).



Figura 4. Preparación madera, pila de astillas.

4.4.2 Cocción

La cocción tiene como función principal la separación de la lignina y la celulosa para poder obtener luego de varias etapas la pasta de celulosa blanca. Este proceso de digestión se lleva a cabo en digestores similares a una olla a presión en donde se impregnan las astillas con el licor de cocción. El licor de cocción es denominado licor blanco y constituye una mezcla de compuestos principalmente hidróxido de sodio cuya función es liberar en primera instancia la lignina de la madera. Luego de que ocurre esta mezcla en los digestores a una determinada temperatura y presión (dependiendo de la especie de madera) es separada la pasta en el extremo del digestor (que sigue su vía de producción por medio de un lavado) y además el licor negro o licor negro débil (mezcla de la lignina degradada junto con los restos de licor blanco) el que es apartado para su reutilización.



(a)



(b)

Figura 5. Tipos de cocción kraft: (a) digester batch, (b) digester continuo.

Luego la pasta es conducida a un tanque de soplado en donde se busca disminuir la presión y temperatura de la mezcla, en esta etapa existe una gran liberación de gases los cuales son conducidos hacia un sistema de tratamiento de gases. Además la pasta se hace pasar por un clasificador de nudos en donde se eliminan todas las impurezas (astillas que no han sido bien cocidas las que son devueltas al digester). Finalmente se obtiene la pasta de celulosa kraft para luego seguir con el proceso de deslignificación y posterior blanqueo, hasta eliminar totalmente el color café inicial de la pulpa (Zaror, 2002; Zambrano, 2007).

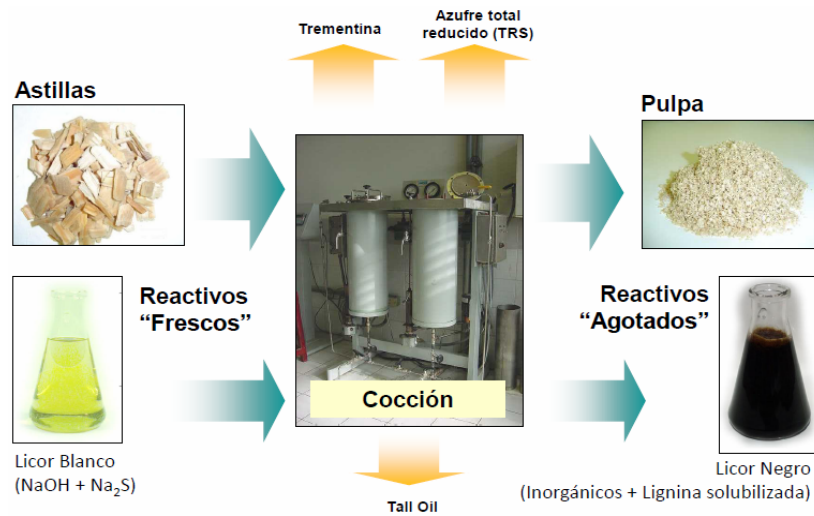


Figura 6. Productos y sub productos cocción kraft.

4.4.3 Deslignificación con oxígeno

Se utiliza el oxígeno en condiciones alcalinas (NaOH) por su alto potencial de remoción de lignina remanente (50%). Esta etapa permite la remoción de lignina en condiciones menos agresivas que la cocción, además reduce impactos ambientales en efluentes: DQO; DBO_5 y color (Davis, 2000).

4.4.4 Blanqueo

4.4.4.1 Generalidades

El principal objetivo del blanqueo es incrementar la blancura de las pulpas ya sea por eliminación o por modificación de algunos constituyentes de las pulpas crudas tales como la lignina y sus productos de degradación, resinas, iones metálicos, hidratos de carbono no celulósicos y otras impurezas.

El blanqueo consiste en mezclar la pasta junto con el agente blanqueador en un reactor donde se lleva a cabo la reacción por un determinado tiempo y temperatura en varias etapas dependiendo la especie a blanquear.

Es importante que la blancura obtenida sea estable, es decir, que no se pierda blancura o resistencia con el envejecimiento. Para ello es necesario blanquear sin introducir grupos carbonilos en la pulpa y si es posible, disminuir el contenido de tales grupos durante el proceso de blanqueo.

Las principales sustancias absorbentes de luz en la pulpa de madera son los componentes derivados de la lignina y resina de la madera original. Por lo tanto, para hacer una pulpa blanca, estas sustancias deben ser químicamente transformadas en estado sólidos (para disminuir sus características de absorción de luz), o bien ser oxidadas, reducidas o hidrolizadas para hacerlas solubles en soluciones acuosas y poder eliminarlas de la pulpa.

Existen cuatro condiciones básicas que afectan a las reacciones químicas del blanqueo y que deben tenerse en cuenta: temperatura, tiempo, concentración y pH. Para un blanqueo eficiente debe existir un equilibrio adecuado entre estos cuatro factores, para obtener el grado adecuado de blancura con el menor daño a las fibras celulósicas (Lindholm, 1999).

- Temperatura: los rangos de temperatura varían con los diferentes agentes de blanqueo. Un aumento de la temperatura acelera las reacciones.
- Tiempo: en general, cuanto más tiempo este expuesta la pulpa al reactivo blanqueante, mayor será el blanqueo.
- Concentración: la velocidad de reacción aumenta incorporando mayor cantidad de reactivos.
- pH: los agentes blanqueantes varían su actividad dependiendo del pH en el medio.

En esta etapa se da por culminada la eliminación de la lignina puesto que se logra al finalizar esta la blancura objetivo. El blanqueo se lleva a cabo por medio del método ECF, este utiliza como agente oxidante el dióxido de cloro (ClO_2), agente muy selectivo de la lignina, o sea degrada en pequeña medida a la celulosa a

diferencia del oxígeno. La blancura objetivo es del 90% ISO y es lograda a partir de una pérdida de celulosa del 5% desde que ingresa a la etapa de blanqueo hasta que sale.

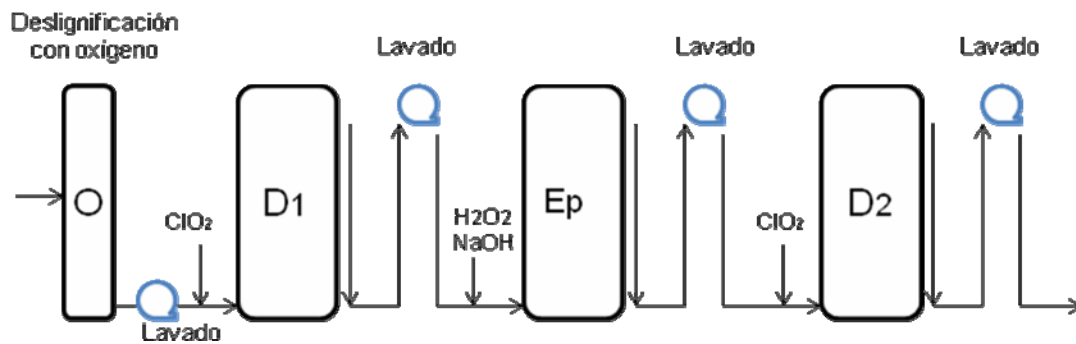


Figura 7. Esquema etapas de blanqueo para pulpa de eucalipto (D₁EpD₂) (Profile of the Pulp and Paper Industry 2002).

4.4.4.2 Blanqueo con cloro y dióxido de cloro

Por años la industria de la celulosa utilizó el cloro mayoritariamente con el objetivo de blanquear sin provocar daño en el producto hasta que las investigaciones científicas desarrolladas en la década de los 80 en los países escandinavos demostraron que su reacción química con la materia orgánica daba origen a compuestos altamente nocivos para el medio ambiente, conocidos como dioxinas. Consecuencia de ello la industria mundial de celulosa ha implementado desde entonces importantes modificaciones del proceso de blanqueo que, básicamente, se han orientado a reemplazar el cloro gaseoso por otros compuestos que, teniendo características similares, no presenten este problema. La tendencia mayoritaria ha sido el reemplazo total del cloro gaseoso por la cantidad equivalente de dióxido de cloro, el cual genera una cantidad mucho menor de compuestos orgánicos clorados, de menor peso molecular fácilmente degradables, lo que asegura así, una ausencia de dioxinas. El continuo mejoramiento de las

técnicas analíticas así como también los propios del proceso y el comportamiento del mercado del papel apunta hacia una consolidación definitiva del dióxido de cloro como agente blanqueante que responde a exigencias ambientales, técnicas y económicas. Al igual que en otros aspectos propios del proceso productivo, la industria nacional ha seguido permanentemente las tendencias mundiales al respecto, incorporándose oportunamente las modificaciones tecnológicas que aseguran un adecuado control de los impactos ambientales. De esta forma el tratamiento de biodegradación bacteriana de los efluentes asegura su completa inocuidad a los medios receptores acuáticos normales (Coakley *et al.*, 2001; CORMA, 2005).

4.4.4.3 Etapas de Blanqueo (Bouiri *et al.*, 2010).

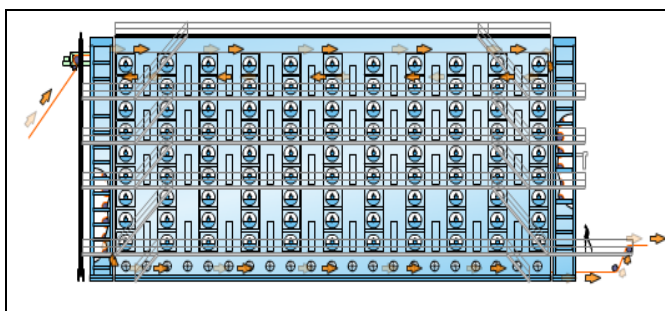
- **Primera etapa de dióxido de cloro (D₀)**, la función es proporcionar las condiciones necesarias (pH, temperatura, carga de reactivos, tiempo de reacción), para que el dióxido de cloro, oxide y remueva preferentemente lignina y no degrade los carbohidratos.
- **Segunda etapa de extracción alcalina (E)**, su objetivo es remover las ligninas cloradas y oxidadas de la etapa de dióxido, remover resinas y ácidos grasos, además hinchar la fibra y reducir el consumo de oxidantes. Esta etapa se lleva a cabo en medio alcalino y puede reforzarse con oxígeno (E₀), peróxido de hidrogeno (E_p) o ambos (E_{0p}).
- **Tercera etapa de dióxido de cloro (D₁)**, en esta etapa se proporcionan las condiciones para que el dióxido de cloro reaccione con la lignina remanente llegando a altos niveles de blancura para pulpas de eucalipto. La diferencia entre la primera y la tercera etapa es que en esta última, se tiene mayor cantidad de lignina remanente, dado que se adiciona doble carga de dióxido de cloro a un mayor tiempo y temperatura.



Figura 8. Proceso químico aplicado a pulpa café para aumentar su blancura.

4.4.5 Secado y embalado

Una vez obtenida la pasta es necesario secarla para poder almacenarla y luego transportarla puesto que se obtiene al fin del proceso de producción al 12% (12 g de pasta seca y 88 g de agua). Esta etapa comienza con una depuración para eliminar las impurezas que hayan podido quedar en la pasta a lo largo de todo el proceso. La pasta entra a una mesa de formación de lámina en donde se succiona el agua mediante unas cajas de vacío, más tarde pasa por una prensa de rodillos, y por último entra a los secadores en donde se le inyecta vapor a alta temperatura y radiación. Por último, se obtiene la pasta al 90% que es la comercializada.



(a)



(b)

Figura 9. Secado y embalado: (a) Diagrama secador, (b) fardo de celulosa.

4.4.6 Recuperación y energía

Los desechos generados por las plantas son reutilizados de la siguiente manera (Fuente: Tran, 2007; Vakkilainen, 2000; Bajpai, 2008; Biermann, 1996):

- Rollizos, astillas y aserrines son quemados en las calderas de poder y serán convertidos en combustible y posterior vapor.
- Licor negro proveniente de los digestores (primero es concentrado en los evaporadores) es quemado en la caldera de recuperación, genera vapor y licor verde.
- Licor verde es principalmente las cenizas producto de la quema del licor blanco y es por tanto Na_2S y Na_2CO_3 . Licor verde es mezclado con soda y cal viva, y se lo convierte en licor blanco el cual es una de las principales materias primas de la producción.
- Licor blanco filtrado se obtiene lodos CaCO_3 , el cual es quemado en el horno de cal y se obtiene cal viva.
- El vapor generado en las calderas es conducido por un turbo generador produciendo energía eléctrica la cual sustenta a la planta.



(a)



(b)

Figura 10. Procesos de recuperación: (a) Evaporadores, (b) Caldera recuperadora.

4.4.7 Impactos ambientales

Los residuos eliminados al ambiente durante la producción de pulpa kraft se pueden clasificar en tres grupos: gases, sólidos y líquidos.

4.4.7.1 Aire

El proceso productivo de celulosa, específicamente del tipo kraft genera emisiones al aire, principalmente, de compuestos sulfurados como el dióxido de azufre que se denominan normalmente con la sigla TRS (Total Reduced Sulphur). Estos compuestos provienen mayoritariamente del proceso de digestión. Además, se emiten compuestos clorados provenientes del proceso de blanqueo, compuestos orgánicos volátiles provenientes de la acumulación de astillas o chips y pueden existir además emisiones de metales pesados.

La emisión de compuestos sulfurados (TRS) puede ser controlada por medio de un proceso de incineración, precipitación electrostática y lavado de gases (scrubber). Por su parte, los compuestos clorados provenientes del proceso de blanqueo pueden ser controlados por medio de su purificación en un scrubber.

El proceso de digestión genera dos tipos de gases, los gases de gran volumen y baja concentración (HVLC) y los gases de bajo volumen y alta concentración (LVHC), los cuales requieren sistemas de control diferentes.

A continuación, se presenta un cuadro resumen que sistematiza las fuentes y tipos de emisiones atmosféricas del proceso kraft.

Tabla 1. Contaminantes comunes del aire de los procesos de pulpa y papel.

Fuente	Tipo
Horno de recuperación	Partículas finas, óxidos de nitrógeno
Cenizas volantes de combustible y quemadores de carbón	Partículas gruesas
Sulfito de operaciones de la planta	Óxidos de azufre, amoníaco
Proceso kraft y procesos de recuperación	Reducción de gases de azufre
Digestores de chips y evaporación de licor	Compuestos orgánicos volátiles
Secado de pasta de papel (fabricas no integradas)	Compuestos orgánicos volátiles
Todos los procesos de combustión	Óxidos de nitrógeno

Fuente: Profile of the Pulp and Paper Industry 2002.

4.4.7.2 Suelo

Los principales residuos sólidos del proceso productivo de la celulosa provienen del tratamiento de efluentes líquidos que genera los denominados "lodos" remanentes del tratamiento de aguas (sedimentos). Adicionalmente, los procesos paralelos a la fase de digestión, en la cual, se procesa el licor negro para dar lugar a licor blanco también generan residuos sólidos.

Los lodos de las plantas de tratamientos de Riles pueden ser enviados de vuelta a las calderas del proceso productivo. Los residuos de licores pueden ser dispuestos en vertederos o pueden ser devueltos al suelo en los lugares de plantación forestal pues provienen de dicho sistema. Los residuos de corteza y madera pueden ser quemados en las calderas y transformados en compost o pueden ser devueltos a las zonas de plantación forestal.

Finalmente, las plantas productivas de celulosa generan ciertos residuos que caen dentro de la categoría de residuos sólidos peligrosos y que corresponden, principalmente, a residuos derivados de las labores de mantención de los equipos

industriales tales como aceites usados, solventes, chatarra de baterías, desperdicios de laboratorio, desechos de detergentes. Estos requieren de una disposición en plantas de tratamiento para residuos sólidos peligrosos.

Tabla 2. Tipos de residuos sólidos, fase del proceso productivo en el que se generan y nivel de peligrosidad.

Fase del proceso productivo	Tipo de residuo sólido	Peligrosidad
Tratamiento de efluentes líquidos	Lodo o sedimento	Baja
Fase de digestión	Residuos de licores	Baja
General	Residuos domésticos	Baja
General	Residuos de mantención industrial	Alta
Análisis de laboratorio	Residuos de laboratorio	Alta

Fuente: Profile of the Pulp and Paper Industry 2002.

4.4.7.3 Agua

El agua, importante insumo del proceso productivo de la celulosa, el cual genera efluentes líquidos en diversas etapas, una de las más importantes es la etapa de blanqueado. No obstante, también suelen haber otras fuentes de emisión en otras fases, como por ejemplo, ciertos derrames de la fase de digestión o en la fase de preparación madera. Sin duda los aportes más importantes son los efluentes líquidos, los cuales en la fabricación de celulosa son eliminados a cursos de agua cercanos a las fábricas, como mar, ríos, etc. Antes de eliminar los desechos al curso de agua, los efluentes se hacen circular por un sistema de tratamientos de efluentes, el cual logra reducir la carga contaminante hasta un 90% de la inicial, reutilizando la mayoría de los contaminantes extraídos para generar energía ya sea como combustible o para generar calor.

Los principales compuestos orgánicos liberados al agua son las dioxinas cloradas, compuestos orgánicos aromáticos formados por dos o más anillos unidos por átomos de oxígeno. Estos anillos pueden tener algunos átomos de cloro sustituyendo algunas de sus posiciones. Las dioxinas se generan en cualquier proceso de combustión o industrial como la industria metalúrgica, la quema de madera, etc. (Schirmer *et al.*, 2004). Este tipo de compuestos está presente en los efluentes del blanqueo ECF pero en una proporción más pequeña que la liberada en el blanqueo con cloro elemental. Se degradan fácilmente en presencia de luz pero pueden permanecer años en lugares oscuros, es por esto que cuando se liberan al río estos compuestos pueden adherirse a los sedimentos del fondo y permanecer años sin descomponerse. Las dioxinas se encuentran presentes en el ambiente debido su liberación en procesos industriales, aunque se encuentran muy por debajo de los niveles de toxicidad (Clarke *et al.*, 2008; Schirmer *et al.*, 2004).

Los residuos líquidos del proceso productivo de la celulosa contienen compuestos orgánicos presentes en la madera (se disuelven y forman en las reacciones con los reactivos de blanqueo y pulpaje) además materiales que se pierden durante el proceso productivo. Algunos de los principales compuestos orgánicos que se disuelven desde la madera son: carbohidratos, compuestos fenólicos y derivados de lignina, ácidos resínicos y ácidos grasos (Thompson *et al.*, 2001). Como resultado de las reacciones químicas se forman compuestos órgano clorados, mercaptanos y otros compuestos orgánicos semi oxidados, mientras que algunos de los principales reactivos que derivan hacia los efluentes son por ejemplo, reactivos inorgánicos como hidróxido de sodio, sulfatos, cloratos y agentes floculantes (Xavier *et al.*, 2003). Los residuos líquidos derivados de diferentes sectores; fase de descortezado, condensación de digestores, evaporadores y derivados del proceso de blanqueo, normalmente, son tratados mediante diversos procesos para neutralizar y disminuir la presencia de sustancias dañinas para el

medio ambiente. Sin embargo, el perfil de las emisiones al medio hídrico depende principalmente del tipo proceso productivo y nivel tecnológico utilizado.

En los últimos 20 años, con la aparición de los métodos TCF y ECF, las plantas de celulosa han logrado reducir considerablemente la contaminación en sus desechos, al punto de que hoy en día contaminan en niveles similares que cualquier otra industria. Como resultado de lo anterior, el proceso productivo de celulosa debe involucrar una estrategia de minimización de la producción de residuos como también un sistema de tratamiento de los residuos generados.

Los procesos de blanqueo están dirigidos hacia la mejora del color y al grado de pureza de la pulpa de celulosa, esto se logra mediante la eliminación de lignina o bien su oxidación, productos que se encuentran posteriormente en los residuos líquidos, los cuales dependen directamente del tipo de agente blanqueante añadido y de la materia prima empleada (Xavier *et al.*, 2003).

Tabla 3. Contaminantes potenciales del agua de procesos de pasta y papel.

Fuente	Características del efluente
El agua utilizada en el manejo de madera, descortezado y lavado de chips	Sólidos, DBO, color
Chip del digestor y licor condensado del evaporador	DBO concentrado, compuestos reducidos de azufre
Aguas blancas de harnero, espesor y lavado de pulpa	Gran volumen de agua con sólidos en suspensión, puede tener DBO significativa
Filtrados de planta lavadores	DBO, color, AOX
Flujo de agua de maquina	Sólidos
Derrames de licor y fibra	Sólidos, DBO, color

Fuente: Profile of the Pulp and Paper Industry 2002.

4.5 Efluentes generados en el proceso de producción de celulosa kraft

4.5.1 Tratamiento de efluentes

Las plantas de tratamiento para los residuos líquidos industriales, contemplan una cadena de procesos secuenciales (dotados con equipos especializados), que en conjunto entregan las condiciones ambientales requeridas para la descarga de éstos a los cursos de agua naturales y/o artificiales.

El proceso de purificación del efluente se desarrolla sometiéndolo a la serie de 2 o 3 etapas secuenciales: tratamiento primario el cual se basa en la remoción de una fracción del total de sólidos suspendidos. El tratamiento secundario que tiene como objetivo la eliminación de DQO (Demanda Química de Oxígeno) y nutrientes (cuando es necesario) presentes en las aguas residuales mediante la acción de distintos tipos de microorganismos. Finalmente se encuentra el tratamiento terciario, que tiene por finalidad la remoción de materia orgánica, sólidos suspendidos residuales y color (Ramalho, 1991; Diez *et al.*, 2002; Xavier *et al.*, 2003).

La *primera fase*, etapa cuyo objetivo principal es remover los sólidos suspendidos y material no disuelto (grasas, fibras, etc), se realiza en depósitos denominados clarificadores primarios. El agua residual permanece en el clarificador durante varias horas. Esto hace posible que la gravedad actúe sobre las partículas suspendidas. Las partículas más pesadas que el agua se hunden hacia el fondo del clarificador formando el lodo primario. Este lodo se elimina y bombea hacia el manejo de sólidos. Una vez retirados estos sólidos suspendidos, el efluente continúa hacia una etapa de neutralización, en el cual se le agregan aditivos químicos neutralizantes para que los residuos finales no sean ácidos ni alcalinos.

El material que no sedimenta ni tampoco flota rebalsa del clarificador y circula hacia el tratamiento secundario (Metcalf *et al.*, 1995).

La *segunda fase* es un tratamiento biológico, ya sea bajo condiciones aeróbicas y/o anaeróbicas que consiste en la degradación de la materia orgánica mediante el uso de microorganismos los que requieren una fuente de carbono y nutrientes para su crecimiento (Slade *et al.*, 2004; Gerardi *et al.*, 2006). La planta de tratamiento secundario consta de dos unidades principales: la piscina de aireación y el clarificador secundario o piscina de sedimentación, además de una previa etapa anóxica. En la piscina de aireación, el efluente es tratado mediante una carga de microorganismos (bacterias) que metabolizan la materia orgánica. Este tratamiento es de carácter aeróbico, ya que los microorganismos consumen oxígeno en el proceso y se denomina “lodos activados” debido a la alta concentración de microorganismos presentes, que le confiere esa apariencia externa.

El tratamiento biológico logra eficiencias de eliminación de carga orgánica biodegradable DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días) entre 65-99% y una reducción en la DQO (Demanda Química de Oxígeno) entre 25-65% (Diez *et al.*, 2002). El tiempo de residencia del efluente en esta piscina con lodos activados es variable dependiendo de la tecnología empleada. Los microorganismos presentes son bacterias, hongos, microalgas, protozoos y rotíferos. De éstos, las bacterias son las más importantes, encontrándose en todos los tipos de procesos de tratamiento biológico (Gerardi *et al.*, 2006).

Los lodos son extraídos del agua en el clarificador por decantación. La mayor parte de estos lodos son recirculados a la piscina de aireación, con el propósito de mantener una alta concentración en la colonia de bacterias. Una pequeña fracción de los lodos, correspondiente al crecimiento neto de la colonia, es eliminada del sistema. Al igual que en el tratamiento primario, estos lodos son espesados, eliminando el agua, para después ser depositados en Áreas de Disposición

Controlada o quemados en las calderas de poder (Slade *et al.*, 2004; Gerardi, 2006).

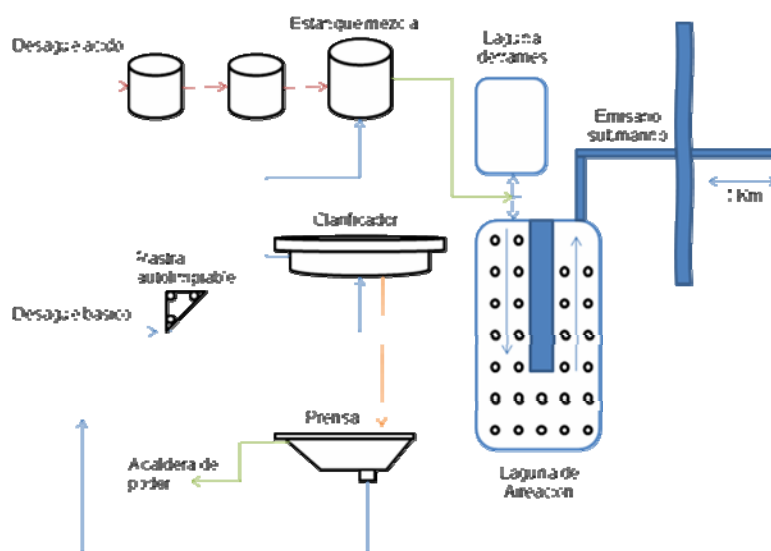


Figura 11. Esquema general de tratamiento de efluentes.

4.5.2 Parámetros más relevantes medidos en las descargas de efluentes líquidos

Se realizan diariamente diferentes controles tanto a la entrada como a la descarga del sistema de tratamiento de efluentes, tales como: pH, temperatura, conductividad, color, sólidos suspendidos, DQO, DBO₅, AOX, fósforo, nitrógeno. Además se realizan monitoreos al interior de la laguna de aireación controlando pH, temperatura, oxígeno disuelto, número de protozoos (Riva *et al.*, 1994).

- TSS: Sólidos suspendidos totales, esto es, el total de partículas suspendidas en el agua. Un exceso de TSS es perjudicial para la vida acuática, porque puede obstruir las agallas de los peces o puede disminuir el proceso fotosintético.

- DBO: Demanda bioquímica de oxígeno, mide el grado en que el material vertido consume el oxígeno disuelto en las aguas de descarga. Usualmente es medido después de 5 días, por lo que se conoce como DBO₅. Un exceso de consumo de oxígeno es perjudicial para el medio ambiente acuático puesto que afecta la posibilidad de supervivencia de la vida acuática.
- AOX: Absorbibles organo halogenados, mide la concentración de compuestos orgánicos clorados con capacidad de formar enlaces orgánicos. Para este caso se consideran de origen indirecto, aquellos compuestos que se originan en procesos en los que se pone en contacto cloro o derivados (Cl₂, NaClO₂, ClO₂, NaClO₂) con materia orgánica.
- pH: medida de acidez o alcalinidad de una disolución y debe aproximarse a neutro.

4.5.3 Químicos utilizados en el proceso de blanqueo de pulpa

La función de los químicos en las etapas de blanqueo es reaccionar con estructuras de lignina que tienen grupos hidroxilos fenólicos. La lignina se obtiene de la madera, la cual representa entre 16-33% del peso según el tipo de madera. La lignina es un polímero aromático complejo asociado a los polisacáridos de la pared celular vegetal, su estructura estereo irregular amorfa hacen de ella una molécula muy particular difícil de degradar. Industrialmente es necesario quitar la lignina de la madera para hacer el papel u otros productos derivados (lignina y sus derivados).

Tabla 4. Tipos de reactivos químicos utilizados en blanqueo de pulpa.

Nombre	Fórmula
Cloro	Cl ₂
Hipoclorito de sodio	NaClO
Dióxido de cloro	ClO ₂
Oxígeno	O ₂
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂
Ozono	O ₃
Enzimas	-
Hidróxido de sodio	NaOH

Fuente: Reeve, 1989, Bajpai, 2012; Coakley *et al.*, 2001

Entre las secuencias de blanqueo hoy en día la más utilizada es ECF (libre de cloro elemental), debido a las preocupaciones ambientales, el blanqueo de pulpa con cloro elemental se sustituye por dióxido de cloro (ClO₂).

4.5.3.1 Blanqueo con dióxido de cloro cloro, ECF (libre de cloro elemental)

Este proceso no emplea cloro elemental, sino dióxido de cloro. El dióxido de cloro es un reactivo blanqueante muy selectivo, preferentemente oxida lignina en presencia de hidratos de carbono, preservando así la calidad de la pulpa. Las ventajas de este proceso mediante el TCF son: no generar dioxinas y furanos en rangos detectables (genera menos compuestos órgano clorados o órgano halogenados) en comparación con la utilización de cloro elemental) y además producción de celulosa de fibras más largas lo cual permite producir un papel que puede reciclarse más veces que el papel proveniente del método TCF (Dence *et al.*, 1996). Por lo tanto termina agrediendo menos el medio ambiente, ya que requiere consumir menos árboles para cubrir la misma demanda de papel. En las plantas de ECF modernas los desechos sólidos se queman en las calderas, lo que

permite conseguir energía, incluso en exceso que se vende, además recupera gran parte de los productos químicos empleados en el proceso.

Una parte importante de los costos de blanqueo es el dióxido de cloro (sobre 65%). La fibra obtenida previa etapa deslignificante es blanqueada en secuencia de cinco etapas para fibra larga y en tres etapas para fibra corta, siguiendo la tendencia mundial para fibra corta. Actualmente los consumos de dióxido de cloro tanto para fibra larga como para fibra corta se encuentran por sobre el promedio consumo en otras plantas similares. Un ejemplo es el caso producción de pulpa de eucalipto en Brasil. Las mejores prácticas apuntan un consumo de 9,5 kg/ADt ClO₂ mientras algunas plantas en Chile se encuentran en promedio desde 12,5 kg/ADt ClO₂ hasta 17,5 kg/ADt ClO₂. En este caso la eficiencia de las etapas que utilizan dióxido de cloro debe ser maximizada debido a su baja flexibilidad de cambios.

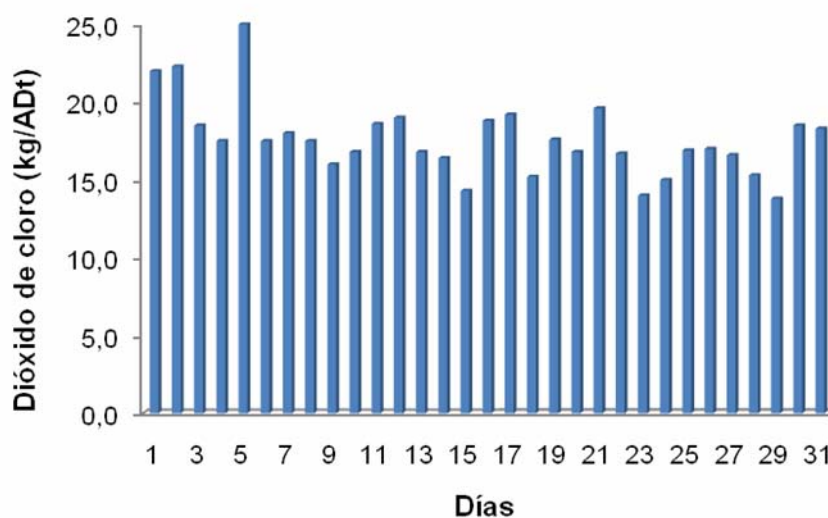


Figura 12. Tendencia en consumo de dióxido de cloro mensual proceso actual.

Sin embargo, hay problemas relacionados con la utilización de dióxido de cloro basado en los equivalentes de oxidación, es más caro que el cloro elemental. Además, la formación de clorato y clorito disminuye la eficacia de oxidación, aumentando aún más el coste de blanqueo (Svenson *et al.*, 2006).

Una de las claves para la optimización de una etapa de blanqueo con dióxido de cloro es minimizar la formación de clorato y clorito.

4.5.4 Química del dióxido de cloro

El blanqueo con dióxido de cloro es una combinación compleja de compuestos y reacciones inorgánicas. Las reacciones se inician por una rápida reacción de oxidación entre estructuras de dióxido de cloro (ClO_2) y lignina fenólica, que se traduce en una rápida disminución de número kappa al principio de blanqueo (Lehtimaa *et al.*, 2010).

Tabla 5. Especies derivadas del cloro presentes en blanqueo.

Especies				
HClO_4	(ác. perclórico)	\leftrightarrow	ClO_4^- (perclorato)	$+ \text{H}^+$
HClO_3	(ác. clórico)	\leftrightarrow	ClO_3^- (clorato)	$+ \text{H}^+$
HClO_2	(ác. cloroso)	\leftrightarrow	ClO_2^- (clorito)	$+ \text{H}^+$
HClO	(ác. hipocloroso)	\leftrightarrow	ClO^- (hiperclorito)	$+ \text{H}^+$
Cl_2	(cloro elemental)			
HCl	(ác. perclórico)	\leftrightarrow	Cl^- (clorato)	$+ \text{H}^+$
Cl^+	(cloronio)	\leftrightarrow	Especie inestable	

Durante el blanqueo de la pulpa con dióxido de cloro, son generadas reacciones que tienen lugar a diferentes compuestos de cloro tanto inorgánico como orgánico (Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , AOX). La formación de clorato y clorito disminuyen la eficacia de oxidación, aumentando parte importante de los costos de blanqueo es el dióxido de cloro (sobre 65%).

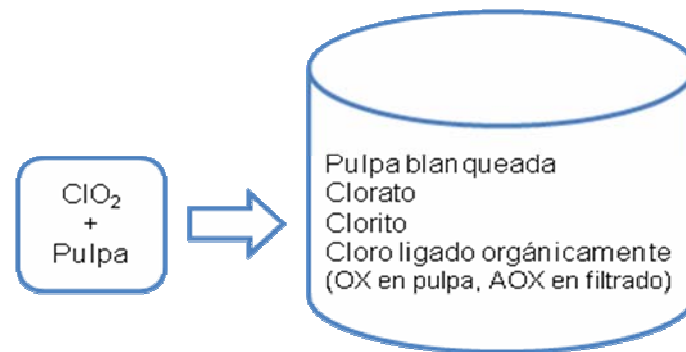


Figura 13. Productos generados del blanqueo con dióxido de cloro.

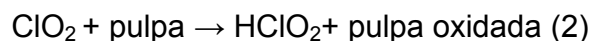
Dióxido de cloro puede requerir diferentes condiciones de reacción para minimizar la formación de clorito y clorato. Estudios en el blanqueo de pulpas con dióxido de cloro han demostrado que el uso óptimo de los productos químicos minimiza residuos de clorato y clorito (Svenson *et al.*, 2006). Se ha demostrado que la mejor deslignificación (D_0) se logra dentro de un pH final intervalo de 1,0 a 4,5 y la tasa de deslignificación es más afectado por los cambios de pH. Sin embargo, el consumo de dióxido cloro aumenta a medida que se aumenta el pH por encima de pH 2,0. Como el dióxido de cloro es estable por debajo de pH 6,0 debe haber otras reacciones en el blanqueo además de deslignificación que consumen dióxido de cloro (Lehtimaa *et al.*, 2010).

Es de gran importancia el efecto de pH final en la formación de especies inorgánicas de cloro durante el blanqueo con dióxido cloro de pulpa kraft de madera blanda (Svenson *et al.*, 2006).

Este agente blanqueador (ClO_2) en agua reacciona con los iones hidroxilo para formar iones clorato y clorito de acuerdo con la reacción (1)



La velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta el pH, pero es relativamente lento en comparación con las reacciones de ClO_2 con pulpa. A pH 4, la reacción es lenta y después de 3 h, menos del 10% de ClO_2 se descompone. A pH 7, 90% de ClO_2 se convierte en iones clorato y clorito bajo las mismas condiciones. En presencia de pulpa, el oxidante equivalente se reduce de ClO_2 a HClO_2 consumida por la pulpa en lugar de oxidar otro mol de ClO_2 para formar iones clorato. Por lo tanto, en presencia de pulpa, la reacción dominante es dada en (2) (Hart *et al.*, 2008).

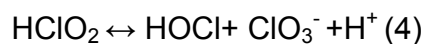


Si el pH de la pulpa es superior a 7, la reacción (2) es extremadamente vigorosa y ataca lignina y celulosa, perjudicial para la pulpa, lo que no es recomendable.

Ácido cloroso (HClO_2) en una solución acuosa establece el equilibrio con sus productos de disociación, iones hidrógeno y iones clorito, tal como se muestra en la reacción (3).

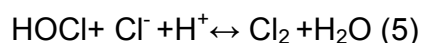


Ácido cloroso (HClO_2) también puede reaccionar para formar iones clorato, ácido hipocloroso e iones de hidrógeno de acuerdo con la reacción (4).



Por lo tanto, dependiendo del pH y concentraciones de iones específicos, el ácido cloroso se puede ionizar para formar clorato y ácido hipocloroso o puede ser ionizado para formar clorito.

El ácido cloroso tiende a ser excepcionalmente reactivo hacia lignina fenólica, produciendo ácido hipocloroso como producto de reducción. En presencia de iones cloruro, además establece un equilibrio dependiente del pH con cloro de acuerdo a la reacción (5) de esta forma, el ion cloruro suprime la formación de iones clorato (Hart *et al.*, 2008).



Si el ion cloruro no está presente en la reacción inmediata, el ácido hipocloroso reacciona con el ácido cloroso para generar dióxido de cloro (ClO_2) de acuerdo con la reacción (6). Esta es la vía preferida para la máxima eficiencia de blanqueo.



A pH muy bajo, el ácido hipocloroso puede participar en reacciones de sustitución con lignina, dando lugar a la formación de compuestos orgánicos clorados (AOX). A medida que la reacción finaliza, el ClO_2 se convierte en iones clorato, clorito o cloruro. La concentración final de iones clorato o clorito depende en gran medida del pH.

Tabla 6. Efecto del pH en el blanqueo y especies presentes.

pH	Especie
< 1,0	cloro
1,0 – 3,0	cloro e ácido hipocloroso
3,5 - 6,0	ácido hipocloroso
6,5 - 8,5	ácido hipocloroso e hipoclorito
≥ 9,0	hipoclorito

Las reacciones mencionadas anteriormente indican que la mayor parte de la pérdida de poder oxidante de ClO_2 se genera en el transcurso de la reacción produciendo especies inactivas para el blanqueo de pulpa. Por lo que la mejor eficacia de blanqueo con ClO_2 para eliminar las reacciones no deseadas depende principalmente del pH y así minimizar la concentración final de clorato y clorito.

Según Rapson, (1978) a medida que el pH disminuye, aumenta la concentración de ion clorato, lo que resulta en la pérdida de eficiencia. Por otra parte, cuando el pH aumenta, existe mayor formación de clorito. El equilibrio para estas dos especies (mínima concentración de iones clorato y clorito) en la etapa D_0 ocurre a un pH final aproximadamente 3,8.

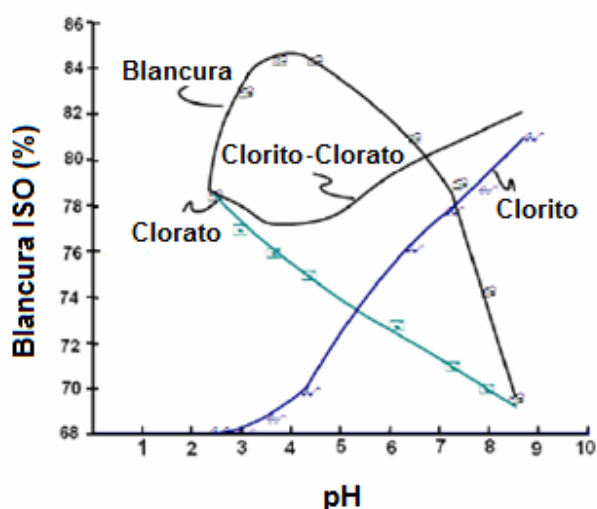


Figura 14. Especies derivadas del dióxido de cloro presentes a distintos pH en etapa D_1 (Denre & Reeve, 1996).

Como se observa en la Figura 14, la mínima concentración de iones clorato y clorito en función de la blancura en la etapa D_1 ocurre en un rango de pH 3,5-5,0 (Denre y Reeve, 1996). Según Hart, (2008) la máxima blancura se logra

típicamente a un pH final entre 3,5 y 5,0. Dependiendo del pH inicial en la etapa se logra con la adición de soda cáustica o ácido sulfúrico (Hart *et al.*, 2008).

En un rango de pH 3,5-5,0 existe una mayor formación de cloruro y baja formación de clorito y clorato, además disminuye la presencia de cloro mejorando el aprovechamiento del potencial de blanqueo de dióxido de cloro.

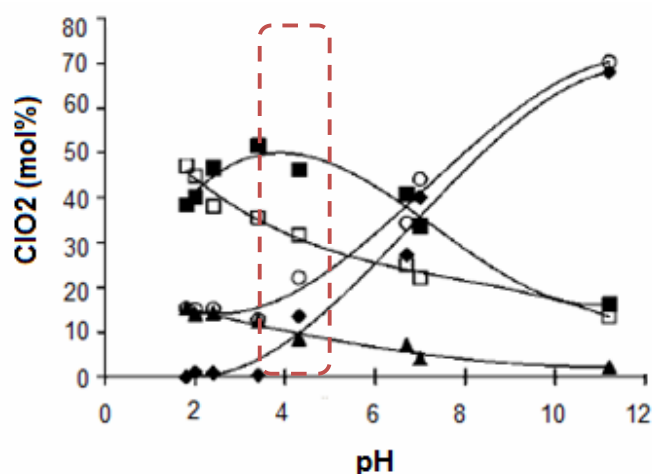


Figura 15. Especies inorgánicas presentes luego del blanqueo con dióxido de cloro; ◆ clorito; ▲ clorato; ■ cloruro; ○ clorito; + clorato; □ cloro orgánicos (Sixta, 2006).

El pH óptimo para una etapa D_0 es considerablemente menor que para la etapa D_1 . La razón principal de esta diferencia es que el objetivo de la etapa D_0 es distinto de la etapa D_1 . El propósito de la etapa D_0 es reaccionar con la lignina para que pueda ser retirada en la etapa posterior de extracción en medio básico mientras que la función principal de la etapa D_1 es aclarar la pulpa (blanquear).

Es importante comprender la influencia del pH y el impacto que genera en la industria para ser capaz de optimizar el proceso de blanqueo y reducir los costes operativos. Si la planta opera dentro de las condiciones óptimas de pH final, puede producir un coste significativo de ahorro y un buen funcionamiento en las etapas de blanqueo. El presente trabajo muestra la importancia de pH en la optimización y determina las condiciones óptimas de trabajo.

4.5.5 Clorato

El ión clorato (ClO_3^-), o simplemente "clorato" es un potente oxidante que presenta efectos tóxicos en una amplia variedad de organismos. Debido a su potencial amenaza a la salud humana, clorato se considera por la Organización Mundial de la Salud como un producto químico de importancia para la salud en el agua potable. A nivel mundial, clorato se produce a gran escala en la industria química y utilizada en una amplia gama de aplicaciones. Se fabrica para la producción de dióxido de cloro que se utiliza como agente de blanqueo en la industria de la pulpa y el papel y en el tratamiento oxidativo del agua (Jiang *et al.*, 2009). El clorato es químicamente estable en ambientes acuáticos (Siddiqui, 1996; Couture, 1998; Logan, 1998), también es móvil, ya que es muy soluble y no es adsorbido por las partículas de suelo o sedimento (Van Wijk *et al.*, 1995). Las concentraciones son atenuadas naturalmente mediante la mezcla de agua y la incorporación en sedimentos degradándose bajo condiciones anaeróbicas (Malmqvist *et al.*, 1991; Van Ginkel *et al.*, 1995). Asimismo se pueden incorporar y degradar por el fitoplancton y plantas acuáticas a través de un mecanismo análogo al del nitrato (Aberg, 1947).

Una revisión de la literatura reveló la siguiente información general sobre el anión clorato:

- Clorato es altamente soluble en agua (95,7 g/100 mL a 20 °C) (Robbins *et al.*, 1942) y por lo tanto, se distribuye uniformemente en las aguas subterráneas o superficiales y esta fácilmente disponible para los organismos acuáticos.
- La alta solubilidad de clorato implica que no se adsorbe fácilmente a las partículas ni se bioacumula en la biota (van Wijk y Hutchinson, 1995).

- El anión clorato es químicamente estable bajo condiciones ambientales (Urbansky, 1998).
- Clorato es un análogo del nitrato, es decir, una vez que el clorato está presente en el medio marino, puede ser asumido por microalgas y macroalgas mediante el mismo mecanismo que el nitrato (Aberg, 1947).

La combinación anterior de clorato solubilidad, estabilidad y movilidad crea el potencial para los efectos ecotoxicológicos.

Tabla 7. Proporciona información sobre el estado de oxidación de diversas formas inorgánicas oxidadas de cloruro y su estabilidad en agua

Fórmula	Nombre	Estado de oxidación	Cambio de energía libre	Estabilidad en agua
Cl ⁻	cloruro	-1	-131	estable
ClO ⁻	hipoclorito	+1	-37	inestable
ClO ₂ ⁻	clorito	+3	17	inestable
ClO ₃ ⁻	clorato	+5	-3	estable
ClO ₄ ⁻	perclorato	+7	-9	Muy estable

Fuente: EurChlor, 2004; Kang *et al*, 2006.

Hasta mediados de 1990, Van Wijk y Hutchinson (1995) afirman que no existen datos disponibles de persistencia de clorato en agua. Sin embargo, se identificaron procesos biológicos que dan lugar a la atenuación de concentraciones aniones

clorato en el medio natural marino, lo que indica que el anión clorato no puede ser persistente.

4.5.5.1 Fuentes antropogénicas

La mayoría de las apariciones de clorato en el medio natural son de origen antropogénico, tales como los sucesos de contaminación relacionadas con la fabricación de cloro, derivados (oxianiones), uso como agente blanqueador, desinfectante y herbicida.

Ejemplos de fuentes creadas por el hombre de cloratos en el medio ambiente son:

- Se puede formar como resultado de la ozonización de las aguas potables que están tratado con cloro para la desinfección (Siddiqui, 1966).
- Desinfectante subproducto cuando se utiliza hipoclorito (ClO^-) como una consumición desinfectantes de agua (Van Ginkel *et al.*, 1995).
- Aplicado en la agricultura como un herbicida o como un defoliante (Logan, 1998).
- Utilizado en la fabricación para la producción de dióxido de cloro, que se utiliza como un agente blanqueador en la industria de la pulpa y el papel.

4.5.6 Halógenos Orgánicos Adsorbibles (AOX)

Los productos órgano halogenados son muy utilizados por la industria y su presencia en el medio ambiente es controlado. Se han desarrollado varias técnicas de detección siendo desde finales de los 80 los AOX uno de los parámetros sobre los que se han realizado más estudios. En muchos países de la Unión Europea y U.S.A, la presencia de compuestos estos compuestos en aguas continentales y suelos esta legislada indicándose valores límites de AOX.

Esta cantidad de compuestos, tarde o temprano entra en contacto con el medio ambiente y a pesar de que muchos son biodegradables o sus vertidos pueden ser tratados en plantas depuradoras, una parte importante de estos compuestos son estables química y biológicamente y pueden permanecer en la naturaleza durante un largo período de tiempo.

La mayoría de compuestos órgano halogenados utilizados o generados por el hombre, son órgano clorados, por lo que casi todos los estudios realizados sobre control de vertidos, toxicidad, niveles en el medio ambiente etc, se refieren a compuestos con uno o varios átomos de cloro en su molécula.

El AOX presente en la pulpa blanqueada es de origen indirecto por estar constituido por aquellos compuestos que se originan en procesos en los que se pone en contacto cloro o derivados (Cl_2 , NaClO , ClO_2 , NaClO_2) con materia orgánica.

4.1.6.1 AOX en la industria de pasta de papel

La eliminación de impurezas presentes en celulosa, principalmente lignina se realiza a través de tratamientos con dióxido de cloro (ClO_2) e hipoclorito sódico (NaClO). La industria papelera es una gran productora de AOX ya que en el proceso de obtención de la celulosa a partir de la madera se utilizan derivados del cloro. Básicamente se emplean NaClO y ClO_2 que al entrar en contacto con la lignina dan gran variedad de compuestos orgánicos clorados, de los cuales se calcula que tan sólo se ha identificado un 20%, entre los que cabe destacar, por su elevada toxicidad, la presencia de PCDD (dibenzo-p-dioxinas policloradas) y PCFS (dibenzo-p-furanos policlorados).

La lignina es un polímero terpénico muy grande que al ser atacada por los derivados del cloro da lugar a cadenas de carbono de longitud variable y fenoles policlorados. La industria papelera es consciente de que es una gran productora de AOX, por eso se han realizado numerosos estudios para su disminución con tratamientos específicos de los efluentes. El otro frente para la reducción de los

AOX es la no producción utilizando procesos de blanqueo con agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno y el ozono. Se obtienen buenos rendimientos pero todavía no comparables técnica y económicamente a los procesos con cloro.

El 10% de cloro queda en forma orgánica, básicamente en productos de degradación de la lignina. Estos valores son cifras a tener en cuenta considerando el gran volumen de efluentes que presentan estas industrias, que pueden llegar a ser del orden de 100.000 m³/día. Los AOX originados por la industria papelera constituyen aproximadamente 36% del total de los que, se consideran como de origen indirecto originado por el uso de derivados de cloro por la Industria, por tanto la sustitución del blanqueo de lignina con cloro por peróxido de hidrógeno u ozono puede representar una disminución muy importante del valor general (Riva *et al.*, 1996).

5 METODOLOGIA

En esta sección se describe la metodología aplicada durante el desarrollo de este trabajo, la cual se llevó a cabo como se indica a continuación, según los objetivos específicos perseguidos.

5.1 Evaluar el consumo de dióxido de cloro y su potencial de oxidación a través del ajuste de pH en etapas ácidas de blanqueo de pulpa de eucalipto.

5.1.1 Materia prima

La materia prima utilizada fue pulpa industrial de eucalipto 80/20 (globulus/nitens) previamente deslignificada con oxígeno e hidróxido de sodio, cuyas condiciones de la epata deslignificante fueron 95°C por 75 min.

Se muestreo una cantidad suficiente para realizar los análisis y se procedió a lavar la pulpa hasta pH neutro para eliminar residuos de álcali, luego se determina el número kappa (almacenamiento 2 °C).

5.1.2 Blanqueo ECF

Se realizaron diferentes blanqueos a través del ajuste de pH en etapas ácidas para determinar el óptimo potencial de oxidación y consumo de dióxido de cloro. Para cada etapa se utilizaron las mismas variables (tiempo, temperatura y consistencia), modificando la carga de reactivos químicos (dióxido de cloro, e hidróxido de sodio).

Tabla 8. Condiciones de trabajo para blanqueo de eucalipto.

Pulpa eucalipto		1º Etapa	2º Etapa	3º Etapa
<i>Condiciones de blanqueo</i>		D_0	E_p	D_1
Consistencia	%	10	10	10
Temperatura	°C	60	75	75
Tiempo	min	50	60	180

Los parámetros analizados al finalizar cada etapa del blanqueo fueron: pH, residual de dióxido de cloro, minikappa, blancura ISO. Una vez obtenidos y definidos las mejores condiciones de blanqueo en cuanto a menor consumo respecto a mayores blancuras realizados en laboratorio se procedió a realizar las pruebas industriales.

5.1.3 Desarrollo Actividad

Se calcula la carga total de Cloro Activo Total (CAT) para la primera etapa de blanqueo, en base al índice kappa de ingreso a la primera etapa de blanqueo y al numeral de cloro. Como primera aproximación se utilizó numeral de cloro entre 0,18-0,22.

Carga cloro activo total (kg/BDt) = Numeral de cloro * 10 * kappa

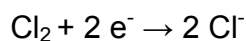
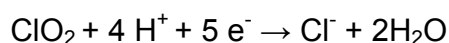
Carga de dióxido de cloro (kg/BDt) = $\frac{\text{Numeral} * 10 * \text{kappa}}{2,63}$

Carga de dióxido de cloro (kg/ADt) = Carga de dióxido de cloro (kg/BDt)

0,9

Concepto de Cloro Activo Total

Cantidad de cloro que tiene el mismo poder oxidante que una cierta cantidad de dióxido de cloro.



$$\frac{\text{g Cl}_2}{\text{g ClO}_2} = \frac{5 \text{ eq ClO}_2}{2 \text{ eq Cl}_2} \times \frac{71 \text{ g/mol Cl}_2}{67,5 \text{ g/mol ClO}_2} = 2,63 \text{ g Cl}_2 / \text{g ClO}_2$$

5.1.3.1 Etapas de blanqueo

Previo a la primera etapa de blanqueo (D_0) se determino el índice kappa de entrada, para determinar la carga de reactivos a utilizar. Luego se determino el volumen de la solución de dióxido de cloro e hidróxido de sodio de acuerdo a los g de pulpa a blanquear, para este caso se utilizaron 300 g secos de pulpa de eucalipto.



(a)

(b)

Figura 16. (a) Baño termostatzado, (b) Pulpa eucalipto.

Se determino el volumen de agua total, para ajustar la consistencia de la pulpa a 10%. Luego se introduce la pulpa a utilizar en una bolsa de polietileno y se agrega el agua real calculada junto con la solución de hidróxido de sodio si es necesario y se homogeniza. Se adicionó la solución de dióxido de cloro según corresponda bajo campana, luego se sella la bolsa rápidamente para evitar pérdidas de dióxido de cloro, se homogeniza la muestra junto a los reactivos hasta obtener una apariencia homogénea (color uniforme en la pulpa). Posteriormente la bolsa es sumergida en un baño termostático por determinado tiempo y temperatura dependiendo de la etapa para pulpa de eucalipto, véase Tabla 8. Una vez concluido el tiempo, se transfiere la pulpa sin lavar a una bolsa de peletizado (malla 400 Mesh) se obtienen 350 mL de filtrado estrujando la bolsa y se realizan los análisis correspondientes en la pulpa y el filtrado.

Posteriormente se realizó una etapa de extracción E_p de la pulpa saliente de D_0 , esta etapa utilizó hidróxido de sodio, peróxido de hidrogeno y agua, de la misma forma descrita anteriormente para la etapa D_0 . Se determinaron los volúmenes de acuerdo a las cargas establecidas en la Tabla 9.

Finalizada la etapa E_p se determinó el minikappa y blancura ISO para proceder con la última etapa blanqueante D_1 , la que utilizó dióxido de cloro, hidróxido de sodio y agua.

Tabla 9. Carga de reactivos en condiciones actuales para blanqueo de pulpa eucalipto.

Carga de químicos		D_0	E_p	D_1
Dióxido de cloro	kg/ADt	9,0	-	10,0-13,0
Soda cáustica	kg/ADt	-	13,0-14,5	-
Peróxido de hidrógeno	kg/ADt	-	3,0	-

pH final	3,2	10,5-11,0	3,2
----------	-----	-----------	-----

5.1.4 Desarrollo pruebas

Se tomó muestras de pulpa designificada a la entrada a blanqueo y según la secuencia de blanqueo eucalipto D₀EpD₁ se efectuaron pruebas con parámetros normales utilizados en planta sin ajuste de pH y variando el pH salida de las etapas ácidas (D₀ y D₁), los ajustes en el pH se lograron solo con la disminución en la carga de dióxido de cloro.

Tabla 10. Variación de pH etapa D₀ en blanqueos con dióxido de cloro.

Prueba	pH Etapa D ₀
1	3,1
2	3,7
3	4,3

Posterior a la etapa D₀ se realizó la etapa Ep y luego las pulpas obtenidas fueron sometidas a la etapa D₁ en tres distintas condiciones presentada en la Tabla 11 y 12.

Tabla 11. Variación de pH en blanqueos con dióxido de cloro, etapa D₁.

Prueba	pH Etapa D ₁
1	3,6 (condiciones actuales terreno)
2	5,0 (adicionando hidróxido de sodio)
3	5,0 (disminuyendo la carga de dióxido de cloro)

Se realizaron tres set de pruebas variando el pH final D₁ para cada pulpa obtenida en D₀: 1) Condiciones actuales de planta pH 3,6 con carga de 8,3 kg/ADt; 2) A pH 5,0 sin la adición de hidróxido de sodio y 1,6 kg/ADt de dióxido de cloro; 3) A pH 5,0 con la adición de hidróxido de sodio 5,5 kg/ADt y 8,3 kg/ADt de dióxido de cloro.

Tabla 12. Pruebas de pH para las etapas ácidas de blanqueo.

Prueba	pH Etapa D ₀	pH Etapa Ep	pH Etapa D ₁
4	3,1	10,5	3,6
5	3,1	10,5	5,0 con NaOH
6	3,1	10,5	5,0 sin NaOH
7	3,7	10,5	3,6
8	3,7	10,5	5,0 con NaOH
9	3,7	10,5	5,0 sin NaOH
10	4,3	10,5	3,6
11	4,3	10,5	5,0 con NaOH
12	4,3	10,5	5,0 sin NaOH

Basado en los resultados del set anterior se realizó el segundo set de ensayos, orientados a lograr una reducción en el consumo de ClO₂ y encontrar la mejor combinación de adiciones de químicos en las etapas.

Finalizada la etapa Ep se analizaron los resultados y se definió realizar D₁ para las mejores opciones a base a la blancura ISO en Ep. Las pulpas obtenidas de Ep proveniente de D₀ con pH 3,3 se realizó D₁ bajo las siguientes condiciones:

- Condiciones de terreno
- Adicionando 2,2 kg/ADt menos de ClO₂
- Buscando pH 5 y adicionando 2,2 kg/ADt menos de ClO₂

Las pulpas obtenidas de E_p proveniente de D_0 con pH 4,3 se realizó D_1 bajo las siguientes condiciones:

- Condiciones de terreno
- Aumentando el pH a 5,0
- Aumentando la adición de ClO_2 a 10,0 kg/ADt

De las experiencias realizadas en el set anterior se emplearon las que lograron las mayores blancuras en D_1 y se repitieron, bajo el mismo objetivo de buscar un ahorro en ClO_2 y encontrar la mejor combinación de adiciones en las distintas etapas.

Dado los resultados obtenidos en E_p , se realizó D_1 buscando capitalizar el ahorro en ClO_2 obtenido en D_0 para un caso y para el otro disminuir el la adición de ClO_2 . Para ambos casos se realizó también un aumento de pH con la adición de NaOH.

Luego de obtener en laboratorio los mejores parámetros de blanqueo se realizaron las pruebas industriales. Los periodos a evaluar son: proceso actual (sin ajuste de pH) y el de prueba a nivel industrial (con ajuste de pH). Se seleccionan así los dos períodos a comparar, excluyendo los días con bajas producciones (problemas operacionales).

- Periodo sin ajuste de pH se consideró 15 días de producción.
- Periodo con ajuste de pH se consideró 2 días de producción.

La Figura 17 presenta el esquema de blanqueo $D_0E_pD_1$ línea eucalipto. Las etapas E_p y D_1 se dividen en A y B.

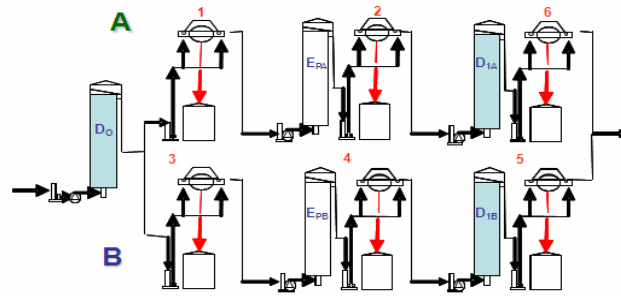


Figura 17. Esquema blanqueo D₀EpD₁.

5.1.5 Métodos analíticos

A continuación se describen los métodos analíticos utilizados para la determinación de pH y residual de dióxido de cloro en los filtrados de las etapas D₀ y D₁ y en pulpa minikappa y blancura ISO.

- **Determinación de pH:** técnicamente, la escala se refiere a la concentración de iones cargados positivamente de hidrógeno (H⁺) y iones cargados negativamente de hidroxilo (OH⁻) en solución (Fuente: Hach).

Una vez finalizada la etapa de blanqueo se obtiene un residual estrujando la pulpa del que se mide pH directamente. El método utilizado para la medición de pH Electrometría 4500 HB, Standard Methods.



Figura 18. Medición de pH, pHmetro, Thermo scientific USA, modelo orion 3 star pH Benchtop con sonda modelo 9157 BNMD.

- **Determinación residual dióxido de cloro:** el dióxido de cloro en solución acuosa libera yodo elemental desde una solución de yoduro de potasio acidificada con ácido sulfúrico. El yodo liberado es titulado con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio (Método utilizado de acuerdo a Standard Methods 4500-ClO₂ B, CPPA Standard J. 14p)
- **Análisis minikappa etapa alcalina:** método analítico de cuantificación de lignina residual de la pulpa en la segunda etapa de blanqueo, se basa en la oxidación selectiva de la lignina por un exceso conocido de permanganato de potasio en ambiente ácido. La reacción se detiene arbitrariamente a los 10 min adicionando yoduro de potasio. El permanganato excedente oxida una fracción equivalente de yoduro a yodo, el cual es titulado finalmente con tiosulfato de sodio en presencia de indicador almidón. El valor de minikappa corresponde a mL de permanganato 0,1 N consumidos por 1 gramo de pulpa seca, bajo las condiciones especificadas en este método (Método utilizado de acuerdo a Norma ISO 302, Norma TAPPI 236 om-99).
- **Determinación blancura ISO:** El término blancura es un parámetro óptico definido como el factor de reflectancia de luz azul de una longitud de onda de 457 nm producida por el papel y sólo en la porción azul visible del espectro. Cuando la iluminación es direccional y en un ángulo de 45°, se mide la blancura Tappi expresada en grados GE. Cuando la iluminación es difusa, se mide la blancura ISO, expresada en porcentaje de reflectancia (Método utilizado Normas ISO 2469-2470-3688)



Figura 19. Medidor de blancura ISO, Technidyne color touch 2, Model ISO.

5.2 Cuantificar el clorato residual obtenido en el proceso de blanqueo con ajuste de pH y compararlo con las condiciones utilizadas en las pruebas realizadas a nivel industrial en la planta de celulosa kraft.

Luego de las pruebas de blanqueo con variación de pH se cuantifico el anión clorato presente en los residuales ácidos, debido a que se espera la presencia de clorato según el comportamiento del dióxido de cloro en la reacción de blanqueo.

El residual empleado en esta investigación proviene de las etapas de blanqueo con sistema ECF realizadas en el objetivo anteriormente descrito. El muestreo del residual, se realizó finalizadas las etapas de blanqueo (D_0 y D_1) a los distintos pH utilizados de las pruebas a nivel de laboratorio y posterior pruebas industriales a nivel de planta.

Los residuales son almacenados en envases herméticos y plásticos de polietileno de alta densidad previamente lavados con agua desionizada. La muestra recepcionada se verifica el valor de pH y se registra. Luego se filtra utilizando un filtro de membrana de poro 0,45 μm para evitar el ingreso de material particulado y es almacenada a 4°C en oscuridad hasta su posterior análisis.

El método experimental utilizado para la cuantificación de clorato disuelto en agua y efluentes es la técnica instrumental de *Cromatografía líquida de iones*.



Figura 20. Cromatografo iónico.

El principio de este método es la determinación de los aniones empleando la técnica instrumental de cromatografía de iones, métodos para el análisis de trazas de aniones y cationes. Técnica absolutamente imprescindible en el análisis de aguas y medio ambiente. Se basa en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes se separan debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (conductimétrico, amperométrico, UV) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son cromatogramas donde la posición de los máximos nos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área nos indica que cantidad existente de dicho ión (carácter cuantitativo).

Potencial analítico de la cromatografía iónica, aniones inorgánicos y orgánicos tal como clorato.

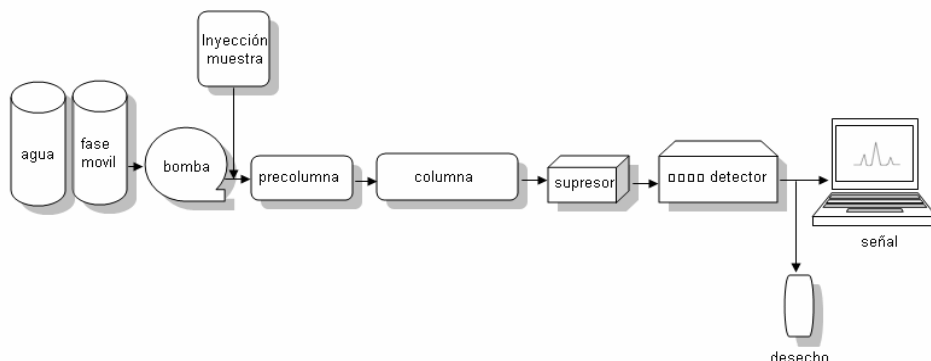


Figura 21. Esquema equipo Cromatógrafo Iónico.

5.3 Evaluar la disminución del clorato residual y AOX presente en el efluente entre el proceso actual y el de prueba a nivel industrial en la planta de celulosa kraft.

En este objetivo se evaluará el cambio proveniente de las respectivas transformaciones realizadas en el proceso de blanqueo.

Evaluación de clorato y AOX en el efluente

Se determinó la disminución de la concentración de clorato y AOX en el efluente final. De acuerdo al aporte inicial en la entrada de la laguna y la concentración final obtenida en la salida para las condiciones actuales y las condiciones de prueba.

La concentración de clorato en el efluente se determinó de acuerdo a la metodología anteriormente descrita en 5.2.

Para el caso de la concentración de AOX en el efluente se utilizó la técnica de Análisis Elemental. Esta técnica consiste en la acidificación de la muestra, seguida de un proceso de agitación donde se produce la adsorción en carbón activado de

los compuestos órgano halogenados solubles contenidos en la muestra. Luego continúa la eliminación de haluros inorgánicos mediante el enjuague del carbón activado con una solución de nitrato de sodio acidificada con ácido nítrico. Después se procede a la combustión de la muestra en contacto con una corriente de oxígeno donde se produce la absorción de los haluros de hidrógeno en una solución receptora de ácido acético. Por último la determinación de iones cloruros se obtiene por titulación argentométrica, es decir micro-coulombimetría.



Figura 22. Analizador elemental.

Análisis económico

Una vez conocidos los consumos operacionales de dióxido de cloro durante un periodo de tres meses previo y posterior a los ajustes, se cuantificaron los consumos mensuales de cada reactivo de blanqueo y se calcularon los costos por tonelada mensual de operación. Los costos de operación fueron determinados en base a los consumos mensuales y los precios unitarios aproximados de cada insumo de entrada al proceso.



6 RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados asociados a los objetivos específicos según las acciones previamente descritas en la metodología. Valores que vienen a complementar la información mencionada en el capítulo 4 de Antecedentes, con consideraciones particulares relacionadas a la Discusión.

6.1 Pruebas de laboratorio

6.1.1 Ajuste de pH

La Figura 3a obtención de diferentes pH se logró variando la carga de dióxido de cloro. Para obtener pH 3,1 se adicionó mayor carga de dióxido de cloro 12,0 kg/ADt por el contrario para alcanzar pH 3,7 y 4,3 se disminuyó a 6,9 y 4,3 kg/ADt respectivamente.

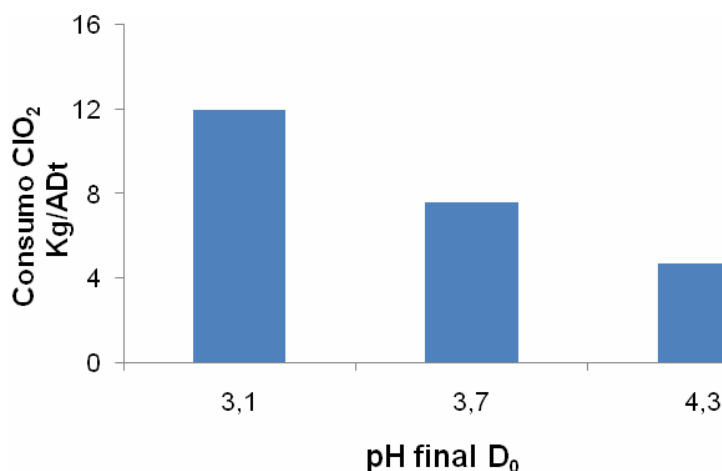


Figura 23. Efecto del pH en D₀ en función de la carga de ClO₂ (kg/ADt).

Según la Figura 24 a pH 3,1 en la etapa D₀ la blancura es mayor, esto se debe a una mayor carga de agente blanqueante (dióxido de cloro) frente a las demás pruebas para alcanzar el pH deseado. Para pH 3,1 se utilizó una carga de 12,0 kg/ADt de dióxido de cloro y obtuvo una blancura de 79,7%, para pH 3,7 se utilizó

una carga de 7,6 kg/ADt de dióxido de cloro obteniendo una blancura de 76,0% y finalmente a pH 4,3 utilizó una carga de 4,7 kg/ADt y obtuvo una blancura de 69,0%. Entre pH 3,1 y 3,7 es considerable la disminución de la carga de dióxido de cloro en 4,4 kg/ADt, no así la blancura que presenta una disminución de 4 puntos aproximadamente, considerando que estamos en la etapa D₀ (deslignificante o pre-blanqueante) y restan dos etapas más para la blancura final (etapa D₁).

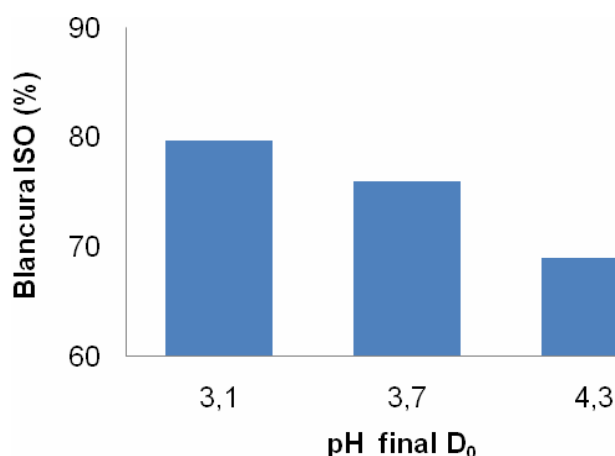


Figura 24. Efecto del pH en D₀ en función de blancura.

Con la obtención de una curva polinómica se establece el pH óptimo de trabajo para obtener el máximo de blancura para dos cargas distintas de dióxido de cloro a 4,0 y 8,0 (kg/ADt). La Figura 25 muestra las blancuras obtenidas para distintas pruebas de pH realizadas manteniendo las variables de blanqueo (tiempo, temperatura, etc.), es de esperar que valores altos de pH ($\geq 5,5$) no logren blancuras sobre 86% debido a que existe presencia de otras especies no blanqueantes. Un pH óptimo de salida para alcanzar la máxima blancura en la etapa D₁ se logra entre 4,0-5,0.

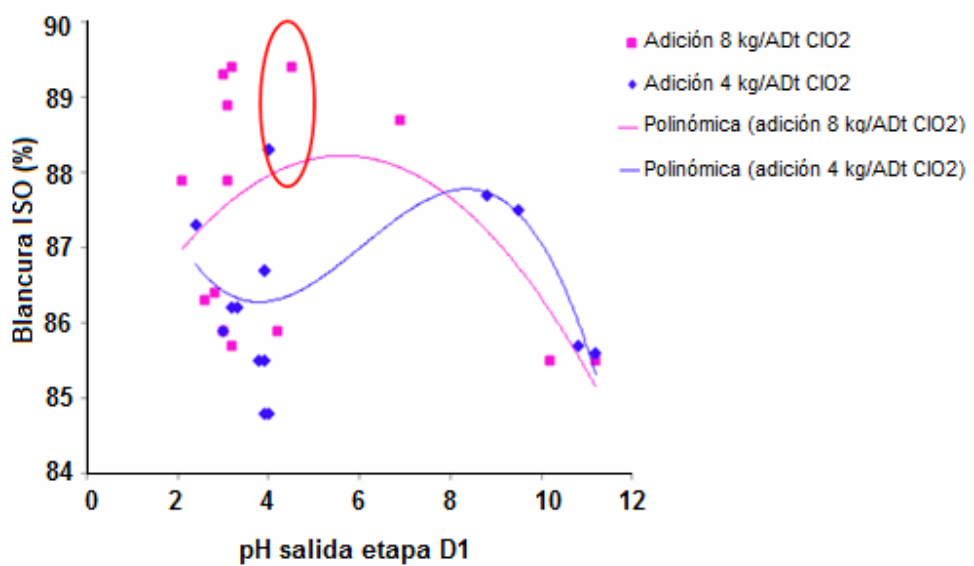


Figura 25. Efecto pH salida etapa D₁ en función de blancura final.

Luego de realizar en la etapa D₀ tres pruebas a distinto pH de salida (3,1; 3,7; 4,3) y posterior a las extracciones con peróxido de hidrógeno (Ep) se efectuó la última etapa blanqueante D₁. Se observa en la Figura 26 que de las nueve pruebas realizadas las presentan mayor blancuras son aquellas cuyo pH final en D₁ fue 5,0 con la adición de hidróxido de sodio, de esta forma no es necesario disminuir la carga de dióxido de cloro para obtener el pH deseado.

La prueba que presenta en D₁ mayor blancura 89,1% corresponde a la realizada a pH 3,1 en D₀ y pH 5,0 en D₁ ajustando pH con hidróxido de sodio.

Muy por el contrario las pruebas que se realizaron sin la adición de hidróxido de sodio en la etapa D₁, presentan bajas blancuras ya que la adición de dióxido de cloro disminuyó para alcanzar un pH final D₁ 5,0.

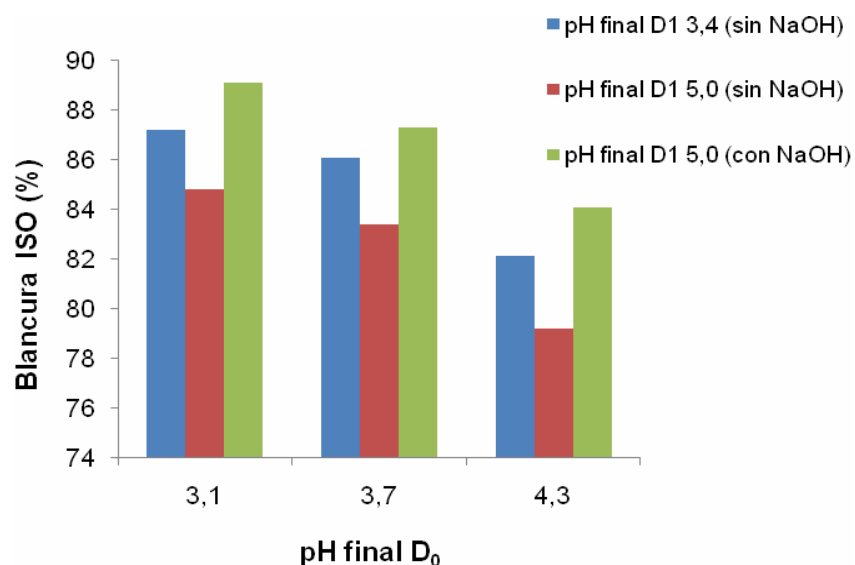


Figura 26. Efecto pH en etapas D₀ y D₁ en función de blancura final.

Se observa en la Figura 27 tres pruebas realizadas a pH 3,3 y tres a pH 4,3 en D₀, los mejores resultados en cuanto a blancura final en D₁ se obtuvieron a pH final 5,0, esto se logró con la adición de hidróxido de sodio.

De las pruebas anteriormente descritas la que presenta mayor blancura (88,9%) utilizó en la etapa D₁ 6,6 kg/ADt de dióxido de cloro y 5,3 kg/ADt de hidróxido de sodio. Las demás pruebas presentan blancuras inferiores debido a que el pH final logrado en D₁ no fue superior a 4,0, a pesar de que las cargas de dióxido de cloro fueron mayores (8,3 kg/ADt).

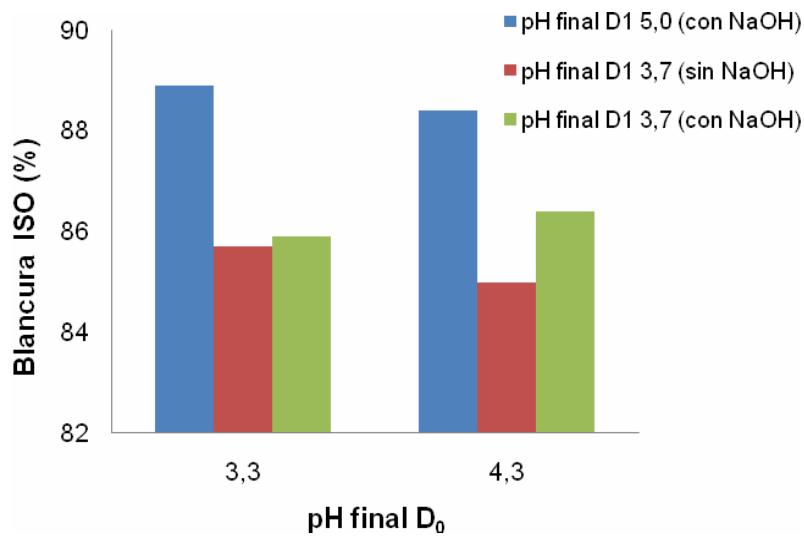


Figura 27. Blancuras etapa D₁ variando cargas de reactivos.

De las experiencias realizadas en el set anterior se consideran las condiciones de pH en D₁ que obtuvieron mayor blancura y se repitieron bajo el mismo objetivo de buscar una disminución en la concentración de clorato residual y consumo de dióxido de cloro, a modo de encontrar la mejor combinación de carga de reactivos para los pH de las distintas etapas.

En la Figura 28 se observa el efecto del pH en la etapa D₀ en función del consumo de dióxido de cloro y a su vez como inciden en la blancura final obtenida. A pH 3,2 se utilizó 10 kg/ADt de dióxido de cloro obteniendo una blancura de 75,3 y a pH 4,1 se utilizó una carga de 4,8 kg/ADt, obteniendo una blancura de 70,9. Esta etapa deslignifica la pulpa extrayendo lignina residual, cabe esperar que la blancura a pH 3,2 sea más alta por emplear mayor carga de dióxido de cloro.

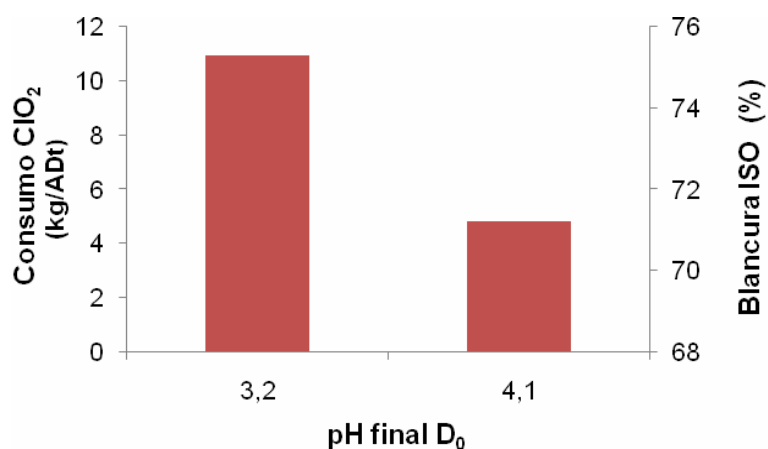


Figura 28. Efecto de pH en D₀ en función de consumo de ClO₂ y blancura.

Se realizó etapa D₁ buscando economizar el consumo de dióxido de cloro obtenido. Como se observa en la Figura 29 la blancura máxima se obtiene a pH 3,2 en D₀ y pH 5,5 en D₁, se logró por la adición de 4,4 kg/ADt de hidróxido de sodio y 6,1 kg/ADt de dióxido de cloro. En cambio para un mismo pH en D₀ con la misma carga de dióxido de cloro pero sin la adición de hidróxido de sodio en D₁ se obtiene menor pH y blancura. Los ensayos realizados a pH 4,1 en D₀ presentan blancuras mas bajas en comparación con los realizados a pH 3,2 en D₀, siendo que las adiciones de dióxido de cloro fueron mayores 9,5 kg/ADt.

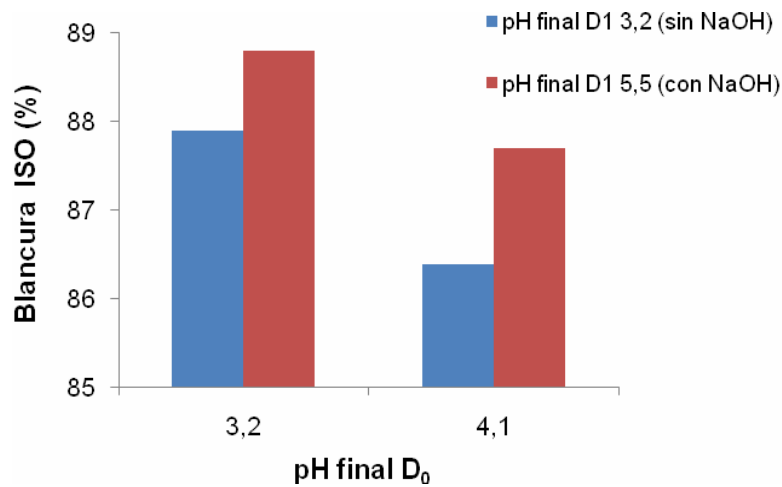


Figura 29. Blancura final etapa D₁ con variación de pH.

La Figura 30 determina el consumo total de dióxido de cloro de las etapas realizadas para llegar a blancura final 90%. El blanqueo de pulpa eucalipto (80% globulus/ 20% nitens) se realizó en las condiciones del proceso actual y condiciones de prueba.

Para blanqueo en condición actual sin ajuste de pH 3,2 y 3,2 en etapas D₀ y D₁ respectivamente, existe un mayor consumo en 5,0 kg/ADt de dióxido de cloro al compararlo con blanqueo en condiciones de prueba pH 3,5 y 5,0 en la etapa D₀ y D₁ respectivamente.

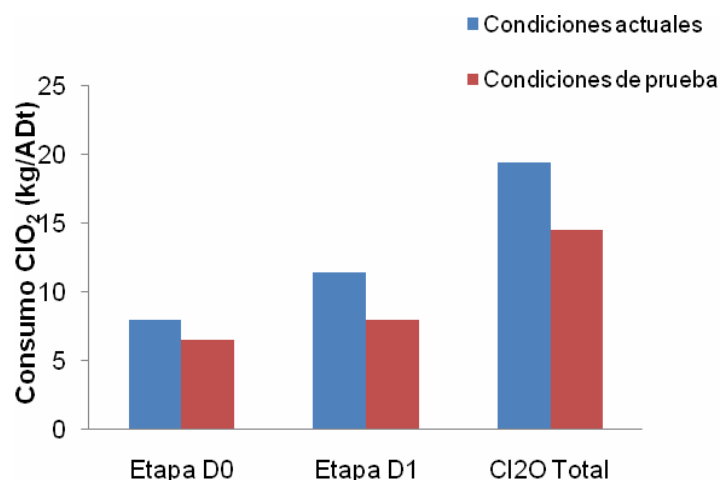


Figura 30. Consumo de dióxido de cloro total en blanqueo de eucalipto.

Si observamos las pruebas a nivel de laboratorio Figura 31, un blanqueo sin ajuste de pH (D_0 3,2 y D_1 3,2) presenta un consumo de 19,4 kg/ADt de dióxido de cloro para obtener una blancura de 90% ISO, lo que corresponde a 29,1 US\$/ADt, mientras que un blanqueo con ajuste de pH en las etapas ácidas (D_0 3,5 y D_1 5,0) presenta un consumo de 14,5 kg/ADt de dióxido de cloro correspondiente a 21,7 US\$/ADt.

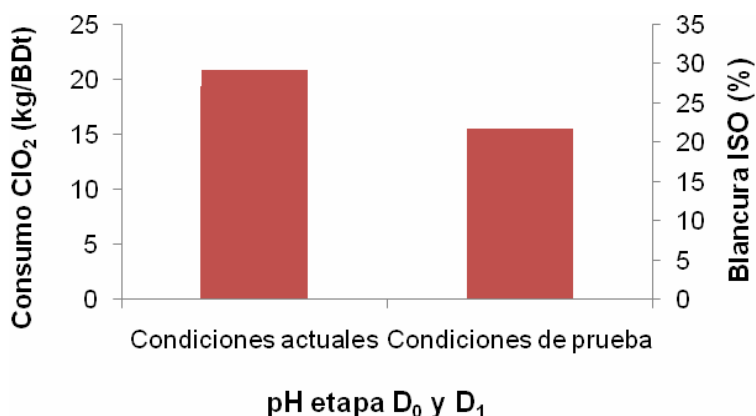


Figura 31. Efectos del pH en consumo y costos de ClO_2 .

6.1.2 Reducción concentración de clorato

Paralelo a las mediciones de blancura se obtuvieron valores de la concentración de clorato en residuales. La etapa D₀ a pH 3,2 obtuvo una concentración de 320 mg/L y a pH 4,1 obtuvo una concentración de 215 mg/L como muestra la Figura 32, al existir un aumento de pH disminuye la concentración del clorato residual.

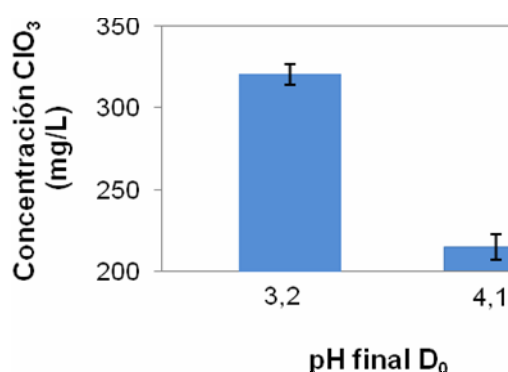


Figura 32. Efecto del clorato residual en D₀ en función del pH.

De la misma forma se determinó la concentración de clorato en residuales de la etapa D₁ como presenta la Figura 33, en condiciones actuales a pH 3,2 la concentración de clorato es 388 mg/L y en condiciones de prueba pH 5,5 la concentración de clorato es 299 mg/L.

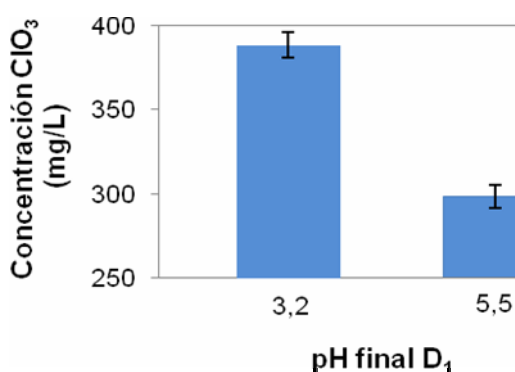


Figura 33. Concentración clorato residual en D₁ en función del pH.

6.2 Pruebas nivel industrial en la planta de celulosa kraft

Se realizaron pruebas a nivel industrial de acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio. La Figura 34 presenta el pH de la etapa D₀ en condiciones actuales de proceso y las condiciones de prueba. Los pH obtenidos están sobre lo ideal, esto se debe a la dificultad de ajuste que se presenta a escala industrial.

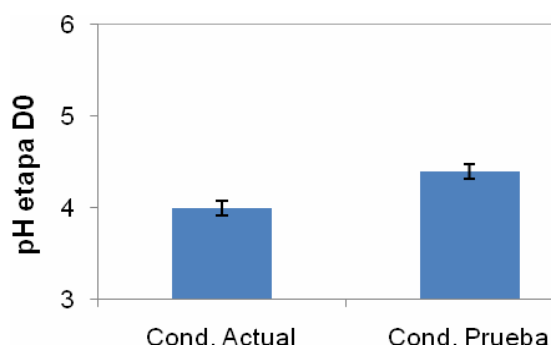
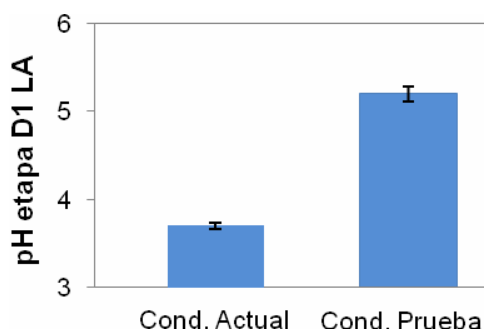
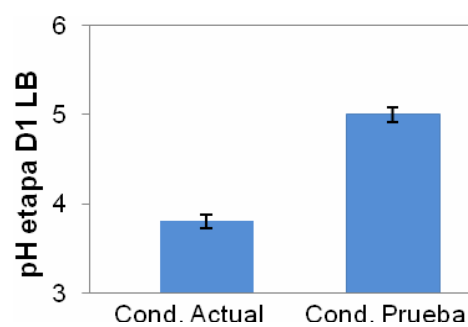


Figura 34. Etapa D₀, pH en condiciones actuales y de prueba.



(a)



(b)

Figura 35. Etapa D₁, pH final condiciones actuales y condiciones de prueba

(a) Línea A y (b) Línea B.

La Figura 35 presenta pH obtenidos para la etapa D₁ en condiciones actuales del proceso y condiciones de prueba, el pH promedio obtenido es 3,8 y 5,1 respectivamente.

6.2.1 Reducción consumo dióxido de cloro

Se observa en la Figura 36 las blancuras finales obtenidas en D₁ para las condiciones actuales de proceso y condiciones de prueba. Ambos periodos evaluados alcanzaron la blancura deseada ($90,0 \pm 0,5\%$).

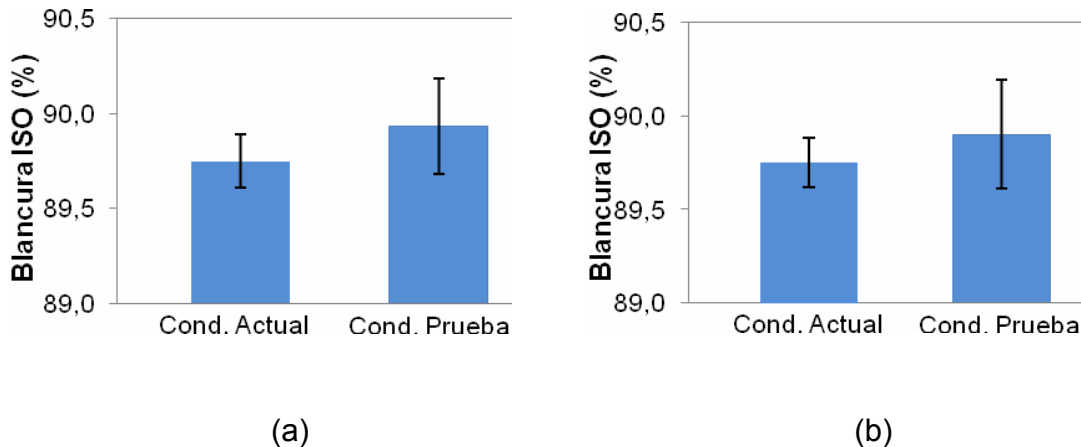


Figura 36. Blancura final etapa D₁, (a) Línea A y (b) Línea B.

La Figura 37 presenta la blancura obtenida en máquina (línea de secado) en las condiciones actuales de proceso y condiciones de prueba. Ambos periodos evaluados alcanzaron la blancura requerida.

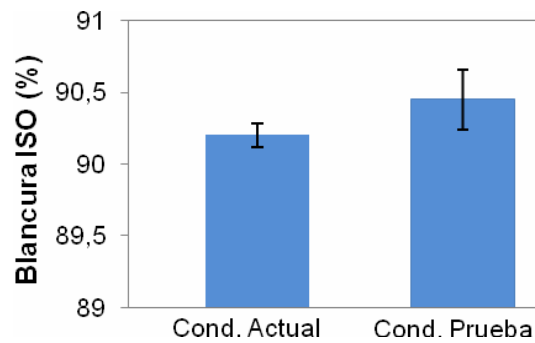


Figura 37. Blancura máquina en condición actual y condición de prueba.

El consumo total de dióxido de cloro obtenido de las etapas ácidas de blanqueo en condiciones actuales de proceso fue 19,9 kg/ADt y para las condiciones de prueba (con ajuste de pH) se utilizó una carga de 15,2 kg/ADt. La disminución obtenida es de 4,7 kg/ADt, esto se puede corroborar con las Figuras 38 y 39.

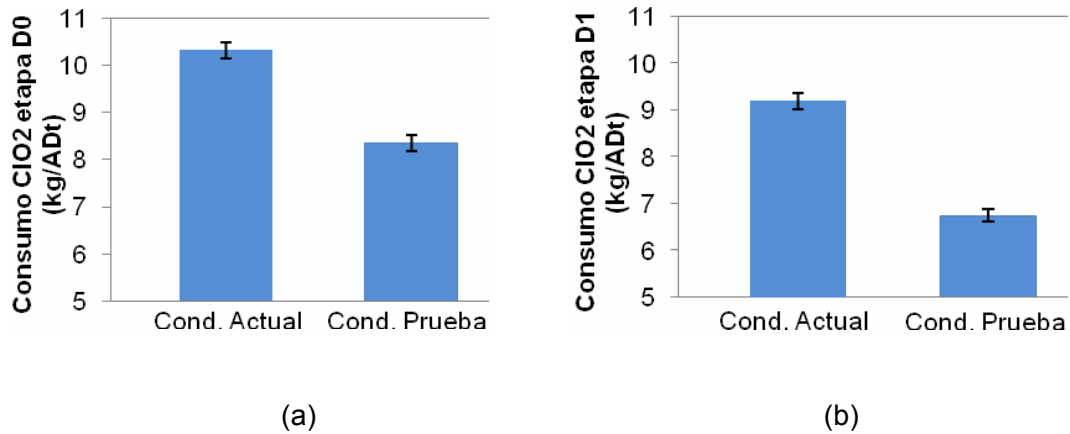


Figura 38. Consumo ClO₂ (kg/ADt) etapa (a) D₀ y (b) D₁.

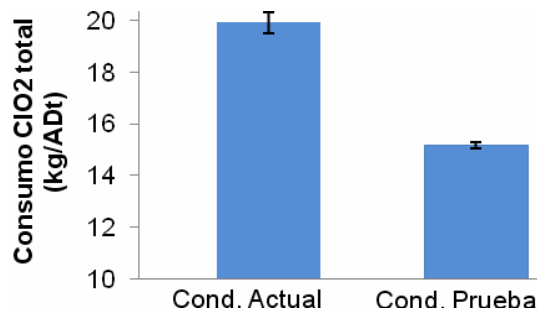


Figura 39. Consumo total de ClO₂ (kg/ADt).

El aumento de pH en las etapas ácidas conlleva a utilizar mayor consumo de soda caústica, como se observa en la Figura 40, en periodo de prueba se consumieron 0,2 kg/ADt por sobre el periodo en condiciones actuales.

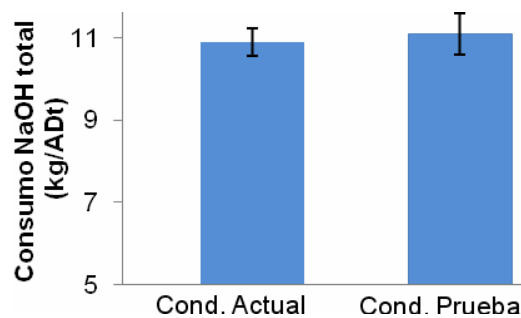


Figura 40. Consumo total NaOH (kg/ADt).

Posterior a los ajustes de pH en las etapas ácidas por un periodo de tres meses se observa en la Figura 41 la disminución del consumo de dióxido de cloro, valor de referencia 18,7 kg/ADt hasta el periodo de evaluación 16,3 kg/ADt.

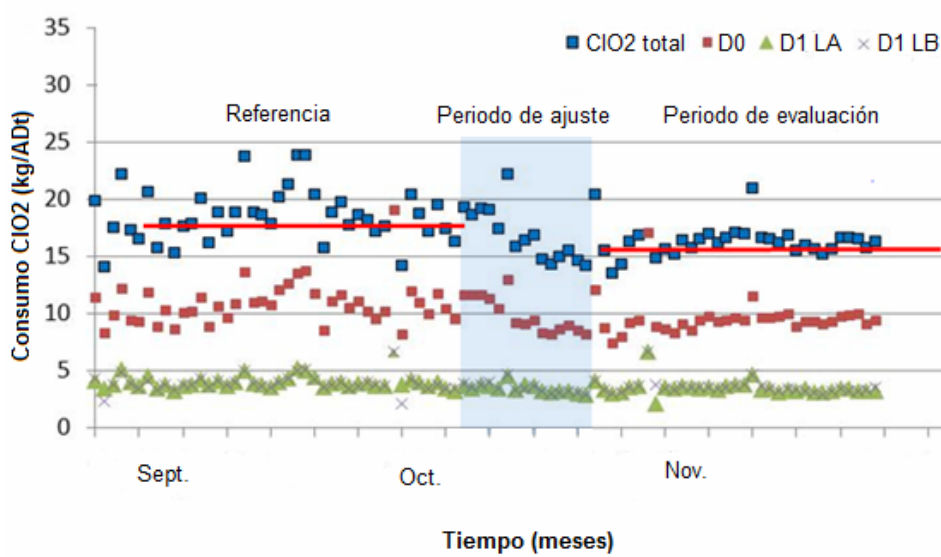


Figura 41. Consumo dióxido de cloro luego del periodo de ajuste de pH.

La Figura 42 presenta el aumento de pH en las etapas D₀ a 3,5 y D₁ entre 4,5-5,2 en un periodo de tres meses considerando las condiciones actuales y las de prueba. Luego del ajuste de pH en la etapa D₀ y D₁ hubo un incremento de 0,6 y 1,0 punto de unidad de pH respectivamente.

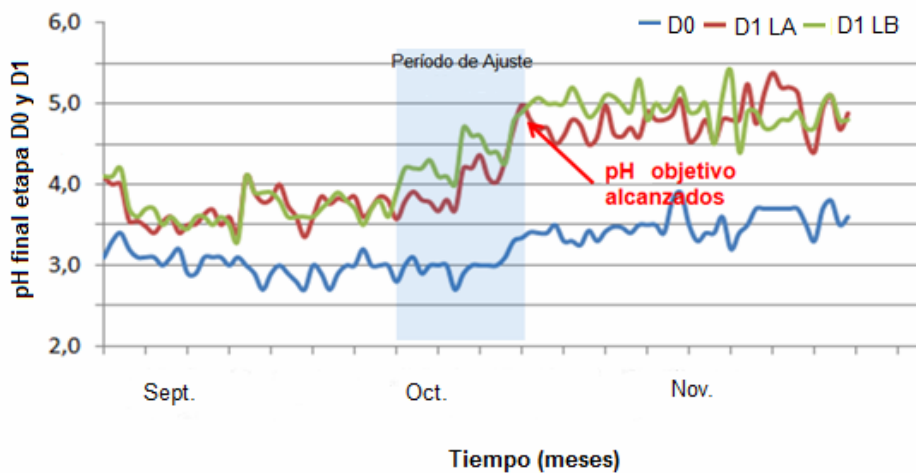


Figura 42. Aumento del pH en etapas D₀ y D₁.

Se observa en la Figura 43 la disminución de clorato obtenido luego del ajuste de pH en las etapas D₀ y D₁. Los valores previos al ajuste oscilaban entre 300 y 400 mg/L posterior al ajuste de pH la concentración de clorato disminuyó aproximadamente a 200 mg/L.

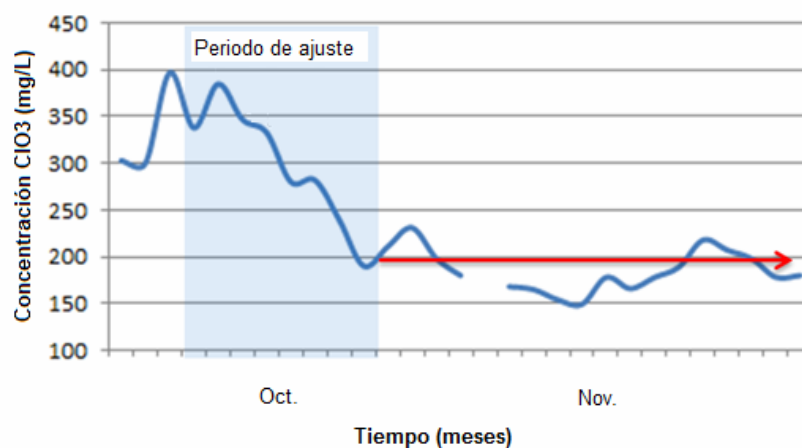


Figura 43. Tendencia de la concentración de clorato residual luego de los cambios de pH etapas ácidas.

6.3 Evaluación de clorato y AOX en el efluente

Se evaluó la remoción biológica del clorato desde el tratamiento de efluente para la nueva condición de pH en las etapas ácidas. Se obtuvo una concentración más baja en el efluente según la Figura 44, la disminución del 28% de clorato en el efluente luego del periodo de prueba.

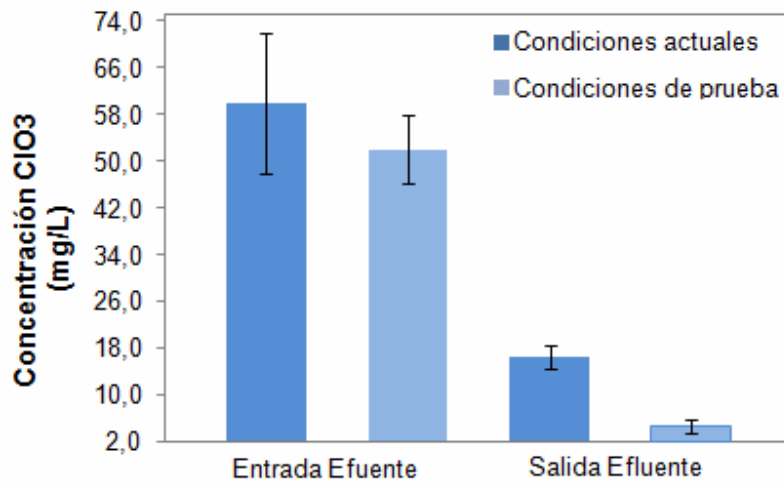


Figura 44. Concentración clorato residual en efluente condiciones actuales y de prueba.

La Figura 45 presenta la disminución de la concentración de AOX en la laguna, durante un período de tiempo con condiciones actuales y de pruebas. El porcentaje de reducción obtenido de AOX frente a las condiciones actuales corresponde a un 28,5%.

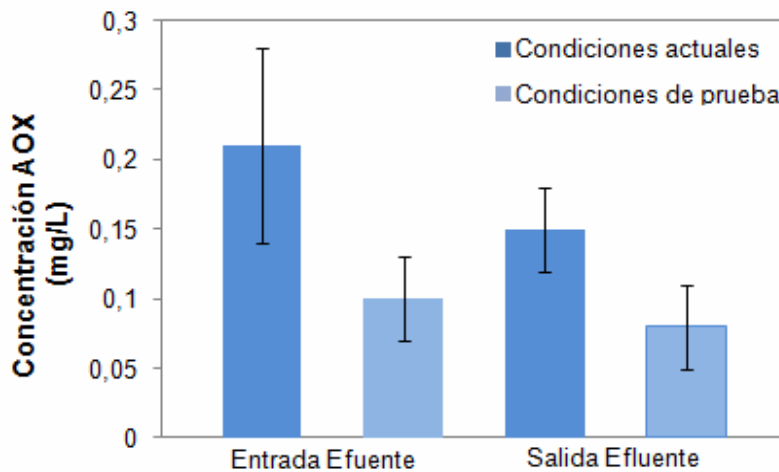


Figura 45. Concentración AOX (mg/L) en condiciones normales y condiciones de prueba.

6.4 Análisis Económico

Luego de un periodo de ajuste de tres meses se observa en la Tabla 13 la diferencia entre los consumos operacionales antes y después del ajuste de pH en la D₀ y D₁. Existe una reducción de 2,4 kg/ADt en el consumo de dióxido de cloro con respecto a las condiciones actuales. En cuanto al consumo de soda caustica presenta un leve aumento en 0,2 kg/ADt.

Tabla 13. Consumo de reactivos químicos en una secuencia de blanqueo antes y después del ajuste de pH.

Insumo	Unidad de medida	Cond. actual	Cond. Prueba	Diferencia
ClO ₂	kg/ADt	18,7	16,3	2,4
NaOH	kg/ADt	10,9	11,1	-0,2
H ₂ O ₂	kg/ADt	6,1	6,2	-0,1
NaOH Máquina	kg/ADt	0,7	0,0	0,7

Debido a la reducción de insumos obtenidos con los ajustes de pH realizados en las etapas ácidas de blanqueo existe una disminución de 3,61 US\$/ADt en los costos de blanqueo, esto se ve reflejado en la Tabla 14.

Tabla 14. Costos de insumos en una secuencia de blanqueo antes y después del ajuste de pH.

Insumo	Unidad de medida	Cond. actual	Cond. Prueba	Diferencia
ClO ₂	US\$/ADt	27,69	24,14	3,55
NaOH	US\$/ADt	3,93	4,00	-0,07
H ₂ O ₂	US\$/ADt	5,24	5,35	-0,11
NaOH Maq.	US\$/ADt	0,25	0,01	0,24
Costo	US\$/ADt	37,11	33,50	3,61

7 DISCUSIÓN

En el blanqueo de pulpas kraft de madera blanda con dióxido de cloro, es de gran importancia el efecto de pH final en la formación de especies inorgánicas de cloro según Svenson *et al.*, (2006). En este sentido, una parte importante de este estudio es la búsqueda de la optimización del potencial de blanqueo del dióxido de cloro para obtener un menor consumo y disminuir la formación de especies del cloro, como lo son la formación de clorato y clorito ya que disminuyen la eficacia de oxidación consumiendo más agente blanqueante. La optimización del potencial de oxidación se atribuye principalmente al pH utilizado (Hart *et al.*, 2008). Sixta (2006) y Zhi-Hua *et al.*, (2011) señalan que el rango pH de trabajo para las etapas D₀ y D₁ debe fluctuar entre 3,5-5,0, debido a que tenemos la presencia principalmente de ácido hipocloroso resultante de un buen blanqueo, reaccionando rápidamente con la lignina, minimizando así la formación de otras especies.

De acuerdo a los ensayos realizados, se observó que el rango de pH óptimo de trabajo para la etapa D₀ es 3,1-3,5, el cual reacciona óptimamente con la lignina para que pueda ser retirada en la etapa posterior de extracción obteniendo mayor blancura; a su vez se corroboró que a pH sobre 4,0 en D₀ se obtienen blancuras inferiores.

Tal como menciona Hart (2008) el pH óptimo de trabajo para la etapa D₁, cuya función principal es aclarar la pulpa es 5,0. Trabajar a este pH es la forma más eficiente porque se genera la mínima presencia de especies, tales como, clorato y clorito que disminuyen la eficiencia del poder oxidante del dióxido de cloro (Denre & Reeve, 1996). En este estudio se observó que un pH sobre 4,5 en D₁ obtiene mayores blancuras que un pH 3,2 utilizado actualmente en el proceso. Al mismo tiempo, el aumento del pH se logra con la adición de hidróxido de sodio obteniendo una blancura superior en dos puntos.

Por otra parte se observó en las pruebas de laboratorio que al aumentar el pH en la etapa D₁ de 3,2 a 5,0 se disminuye 25% el consumo de dióxido de cloro y una disminución de 23% especies innecesarias en la reacción como clorato, relacionándose con lo evidenciado por Svenson *et al.* (2006) y Zhi-Hua *et al.* (2011).

En las etapas D₀ y D₁ la evaluación del pH disminuye la presencia de especies no blanqueantes, ayudando con ello a reducir en 2,4 kg/ADt el consumo de dióxido de cloro al aumentar la blancura de la pulpa y a su vez, permite disminuir la concentración de clorato residual en los filtrados ácidos. Así, al evaluar el proceso protocolizando medidas, donde el control de pH en las etapas ácidas posee un rol importante, conlleva a reducir impactos tanto en la sustentabilidad de la empresa, comunidad y emisiones.

Existe una reducción de alrededor de un 13% de costos al disminuir el consumo de dióxido de cloro principalmente, sin embargo, aumentó la carga de soda cáustica necesaria para subir el pH en las etapas, sin embargo este aumento sigue siendo un ahorro en consumo de reactivos.

En cuanto a los ensayos a nivel de laboratorio para los ajustes de pH se evidenció que existe una relación en cuanto a consumo de reactivos, costos, concentración de clorato y blancuras obtenidas con las pruebas industriales. Para el análisis de blanqueo, se determinó el consumo total de reactivos utilizados para evaluar el gasto total de un periodo de tres meses contemplando las condiciones actuales y condiciones de prueba, donde se observó que el ajuste de pH trajo consigo una reducción de 2,4 kg/ADt en el consumo de dióxido de cloro lo cual se ve reflejado en la disminución de los costos de blanqueo 3,61 US\$/ADt, lo que permite a largo plazo estimar un ahorro de insumos como consecuencia de una disminución en el uso de reactivos lo que conlleva a obtener un efluente de mejor calidad. Simultáneamente la disminución del consumo de dióxido de cloro, además de disminuir la concentración de clorato en el afluente tal como lo indica Lehtimaa *et*

al., (2010) reduce también la concentración de AOX en un 28,5% aproximadamente. Esto nos permite suponer que es posible lograr una adecuada reducción de agentes contaminantes hacia el emisario marino, con un efluente tratado apropiadamente.

La importancia de este estudio apunta a buscar una mejora en el control operativo del blanqueo reduciendo el consumo de dióxido de cloro, la concentración de clorato y de AOX en el efluente, con consecuencias en importantes mejoras al otorgar disminución en las cargas de los efluentes y al proceso de tratamiento de RILES. Todo esto con lleva finalmente a la reducción de agentes contaminantes que serían emitidos, así como indudablemente beneficios económicos al tener continuidad operativa del proceso.

8 CONCLUSIONES

- El pH final de una etapa de blanqueo con dióxido de cloro afecta de manera significativa el rendimiento del agente blanqueante, esto se debe a la presencia de especies inorgánicas que disminuyen la eficacia de oxidación. Debido a lo antes indicado, se confirma la hipótesis planteada y en base a los ensayos realizados el rango óptimo de trabajo para las etapas ácidas de blanqueo es: 3,1-3,5 y 4,5-5,0 en D₀ y D₁ respectivamente.
- Cuando se compara la generación de clorato residual en el proceso actual respecto al de prueba a escala industrial, se pudo comprobar que éste se vio reducido en un 33% en la etapa D₀ y 22% en la etapa D₁ un 22%, debido al ajuste de pH realizado.
- Cuando se compara la generación de clorato residual en el efluente del proceso actual respecto al de prueba a escala industrial, se comprobó una disminución en un 28% y la concentración de AOX se redujo en un 50%, aproximadamente. A su vez, el ajuste de pH a nivel industrial reduce un 13% el costo en consumo de reactivos y puede reducir el costo del proceso de blanqueo en un 3,61 US\$/ADt.

9 REFERENCIAS

Aberg, B. 1947. On the mechanism of the toxic action of chlorates and some related substances upon young wheat plants. *Kungl Lantbruks hogsk Ann* 15:37-107.

Bajpai, P. 2008. Chemical recovery in pulp and paper making. Pira International, UK, 166 pp.

Bajpai, P., Kondo R. 2009. Biotechnology for Environmental Protection in the Pulp and Paper Industry

Biermann, C.1996. Wood and fiber fundamentals. Handbook of Pulping and Papermaking. Academic, San Diego 13 pp.

Bouiri, B., Amrani, M. 2010. Elemental chlorine-free bleaching halfa pulp. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16:587–592.

Burger, L., Richter, H. 1991. Anatomía da madeira. Capítulos 5-6, Nobel, GTZ, Brasil.

Chamorro, S. 2011. Evaluación de la actividad estrogénica presente en efluentes de celulosa Kraft, tratados mediante un sistema biológico, a través de ensayos con *Saccharomyces cerevisiae* recombinante y *Daphnia magna*. Memoria para optar al título Doctor en Ciencias Ambientales con Mención en Calidad de agua y Conservación de Sistemas Acuáticos Continentales. Centro EULA - Chile, Universidad de Concepción. 182 pp.

Chamorro, S., Monsalvez, E., Hernández, V., Becerra, J., Mondaca, M., Piña, B. and Vidal, G. 2010. Detection of estrogenic activity from kraft mill effluents by Yeast Estrogen Screen. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 84(2):165-169.

Clarke, B., Porter, N., Symons, R., Black, J., Ades, B., Marriott, P. 2008. Dioxin-like compounds in Australian sewage sludge. Review and national survey *Chemosphere* 72:1215–1228.

Coakley, J., Hodson, P., Van Heiningen, A., Cross, T. 2001. Mfo induction in fish by filtrates from chlorine dioxide bleaching of wood pulp. *Water Research Journal* 35(4):921-928.

CORMA. 2005. Corporación Nacional de la Madera. Corporación Chilena de la Madera A.G. Adquirido desde: [http://www.cormabiobio.cl/informes/documentos/Plan%20Comunicacional /Industria%20Celulosa%20en%20Chile.pdf](http://www.cormabiobio.cl/informes/documentos/Plan%20Comunicacional%20Industria%20Celulosa%20en%20Chile.pdf).

CORMA. 2010. Corporación Nacional de la Madera Corporación Chilena de la Madera A.G. Panorama de la Celulosa. Sinopsis de la industria, mercados y Proyecciones. Adquirido desde: http://www.corma.cl/_file/file_405_82590_arauco-franco_bozzalla.pdf.

Couture, E. 1998. Chlorate and chlorite analysis in seawater, chlorate sinks, and toxicity to phytoplankton. Master of Science thesis submitted to Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada.

Davis, W. 2000. *Air Pollution Engineering Manual, Second Edition*. Canadá: John Wiley and Sons. 856 pp.

Dence, C., Reeve, D. 1996. *Pulp bleaching. Principles and practice*. Tappi press, Atlanta, 868 pp.

Dewisme, E. 1997. Características de las aguas residuales. XV Curso sobre Tratamiento de aguas residuales y Explotación de Estaciones Depuradoras. CEDEX, Madrid.

Diez, C., Castillo, G., Aguilar, L., Vidal, G., Mora, L. 2002. Operational factors and nutrients effect on activated sludge treatment for phenolic compounds

degradation from Pinus radiata kraft mill effluents. *Bioresource Technology* 83(2):132-138.

EuroChlor. 2004. Science Dossier. EuroChlor workshop on soil chlorine chemistry: Workshop Proceedings. November, 2004.

Gerardi, M. 2006. Nitrogen, Phosphorus and Sulfur Bacteria. *Waste water Bacteria*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 75:117.

Gullichsen, J. 2000. Fiber line operations. *Pulping – papermaking science and technology*. Fapet Oy, Helsinki, 19.

Hach. Information general de pH. Adquirido desde: <http://www.hach-latinoamerica.com/docs/Informaci%C3%B3nGeneraldePH.pdf>

Hart, P., Connell, D. 2008. Improving chlorine dioxide bleaching efficiency by selecting the optimum pH targets. *Tappi Journal* 3-11 pp.

INFOR. 2011. Producción de celulosa 1979-2009. Adquirido desde: http://www.infor.cl/archivos/series_estadisticas/Produccion_y_Consumo/produccion4.pdf

IPCS. 2000. Disinfectants and disinfectant by-products. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud, Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (nº 216 de la serie de la OMS Criterios de Salud Ambiental).

Jiang, C., Li, H., Lin, C. 2009. Effects of activated sludge on the degradation of chlorate in soils under varying environmental conditions. *Journal of Hazardous Materials* 162:1053-1058.

Kang, N., Anderson, A., Jackson, A., 2006. Photochemical formation of perchlorate from aqueous oxychlorine anions. *Analytica Chimica Acta* 567:48-56.

Lehtimaa, T., Tarvo, V., Kuitunen, S., Jaaskelainen, A., Vuorinen, T. 2010. The effect of process variables in chlorine dioxide prebleaching of birch kraft pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 30:19-30.

Lindholm, P. 1999. Bleaching, In: Sundholm, J. (ed.), *Mechanical Pulping*, Fapet Oy, Helsinki, 311–342.

Logan, B. 1998. A review of chlorate and perchlorate respiring microorganisms. *Bioremediation Journal* 2:69-79.

Malmqvist, A., Welander, T., Gunnarsson, L. 1991. Anaerobic growth of microorganisms with chlorate as an electron acceptor. *Applied and Environmental Microbiology* 57:2229-2232.

Metcalf, Eddy. 1995. *Ingeniería de aguas residuales. Tratamientos, vertido y reutilización*. Ed. Editorial McGraw-Hill, Madrid.

OMS. 2003. Chlorite and chlorate in drinking water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/86).

Pokhrel, D., Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater- a review. *Science Total of Environment* 333:37-58.

Profile of the Pulp and Paper Industry 2002. Adquirido desde: <http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/pulppasn.pdf>

Ramalho, S. 1991. *Tratamiento de aguas residuales*. Reverte S.A., Barcelona.

Rapson. W.H. 1956. The Role of pH in Bleaching pulp. *Tappi* 39(5):284-295.

Reinstaller, A. 2005. Policy entrepreneurship in the co-evolution of institutions, preferences, and technology. Comparing the diffusion of totally chlorine free pulp bleaching technologies in the US and Sweden. *Research Policy* 34(9):1366-1384.

Reinstaller, A., 2006. Comparing the diffusion of totally chlorine free pulp bleaching technologies in the US and Sweden. *Bioresource Technology* 97(9):1092–1104.

RISI - Essential information for the forest products industry. Adquirido desde: <http://www.risiinfo.com/pages/product/pulp-paper/>

Riva, C., Riva, A., Prieto, R. 1996. Valores de AOX y ecotoxicidad de dos colorantes reactivos halogenados. *Llerda Ciencies* 51:49-56.

Robbins, W., Crafts, S., Raynor, N. 1942. *Weed control*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London.

Schirmer, K., Dayeh, V., Bopp, S., Russold, S., Bols, N. 2004. Applying whole water samples to cell bioassays for detecting dioxin-like compounds at contaminated sites. *Toxicology* 205:211–221.

Siddiqui. 1996. Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate. *Water Research* 30(9):2160-2170.

Silva, M., Lopes, O., Colodette, J., Porto, O., Rieumont, J., Chaussy, D., Belgacemd, M., Silva, G. 2008. Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorizing them as a source of cellulose fibres. *Industrial crops and products* 27:288-295.

Sixta, H. 2006. Multistage kraft pulping. *Handbook of pulp*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 325-365 pp.

Slade, A., Maclean, P., Van Otterdijk, F. 2007. The impact of cleaner processing on nutrient availability in the bleached kraft industry. *Water Science and Technology* 55:165-172.

Smook, G. 1990. Manual para técnicos de pulpa y papel. Capítulo 1, TAPPI PRESS, Atlanta, GA., U.S.A.

Stauber, J. 1998. Toxicity of chlorate to marine microalgae. *Aquatic Toxicology* 41(3):213–227.

Svenson, D., Jameel, H., Chang, H., Kadla, J. 2006. Inorganic reactions in chlorine dioxide bleaching of softwood kraft pulp. *Journal of wood chemistry and technology* 26:201-213.

Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C. 2001. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology* 77:275–286.

Tran, H. 2007. Advances in the Kraft chemical recovery process, Source 3rd ICEP International. Colloquium on Eucalyptus Pulp, 4-7 March. Belo Horizonte, Brazil 7pp.

USEPA, 1999. Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. EPA 815-R-99-014.

Vakkilainen, 2000. Chemical recovery. In: Gullichsen J, Paulapuro H. Papermaking science and technology book 6B. Fapet Oy, Finland, 7.

Van Ginkel, G., Plugge, M., Stroo, A. 1995. Reduction of chlorate with various energy substrates and inocula under anaerobic conditions. *Chemosphere* 31:057-4066.

Van Wijk, L., Hutchinson, H. 1995. The ecotoxicity of chlorate to aquatic organisms: a critical review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 32:244-253.

Xavier, C., Vidal, G. 2003. Los Residuos Líquidos en la Industria de Celulosa: Avances y Desafíos. *Tecnología del Agua* 243:42-50.

Zambrano, M., Freer, J., Baeza, J., Villarroel, M., Vidal, G. 2007. Using a second order polynomial model to determine the optimum dregs/bark ratio for industrial biosolid composting: the initial conditioning stage. *Waste Management & Research* 25:319-326.

Zaror, C. 2002. *Introducción a la Ingeniería Ambiental para la industria de procesos*. Concepción: Universidad de Concepción. 613 pp.

Zhi-Hua, J., Richard, B. 2011. Near-neutral final chlorine Dioxide brightening: theory and practice. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* 1(1):14-19.

Zhi-Hua, J., Van Lierop, B., Berry, R. 2002. Improving chlorine dioxide bleaching with aldehydes. *Pulp and Paper Research Institute of Canada* 570, Boul. St-Jean, Pointe-Claire, Qc, Canada, H9R 3J9.

10 ANEXOS

Tabla 15. Plantas de celulosa que operan en Chile y cuerpos de agua receptores de riles.

Planta	Región	propietario	Proceso	Tipo de celulosa	Cuerpo receptor efluentes
Constitución	VII	CELCO	Kraft/blanqueo	UKP	Océano pacifico
Laja	VIII	CMPC	kraft c/ECF	BSKP-BEKP	Rio Biobío
Arauco I	VIII	CELCO	kraft c/ECF	BSKP-BEKP	Océano pacifico
Santa Fe	VIII	CMPC	kraft c/ECF	BEKP	Rio Biobío
Pacífico	IX	CMPC	kraft c/ECF	BSKP-BEKP	Rio Biobío
Arauco II	VIII	CELCO	kraft c/ECF	CG-MS	Océano pacifico
Licancel	VII	CELCO	kraft c/ECF	BEKP	Rio Mataquito
Valdivia	IVX	CELCO	kraft c/ECF	BSKP-BEKP	Rio Cruces
Nueva Aldea	VIII	CELCO	kraft c/ECF	BSKP-BEKP	Rio Itata

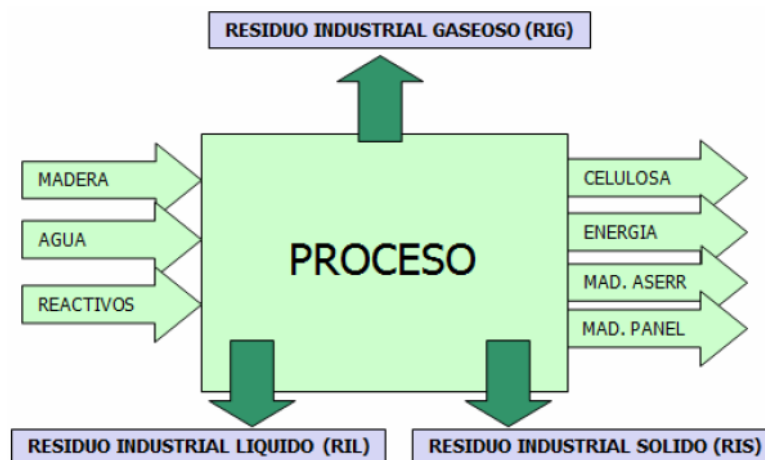


Figura 46. Esquema general del proceso productivo de Celulosa.

Tabla 16. Contaminantes presentes en un agua residual y sus posibles efectos sobre las aguas receptoras (Dewisme, 1997).

Contaminantes del agua	Impactos más significativos
Materia en suspensión	Aumento de la turbidez del agua (alteración de la fotosíntesis y reducción de la producción de oxígeno. Sedimentación, obstruyendo y cubriendo el lecho de los ríos.
Compuestos inorgánicos	Ecotoxicidad de algunos compuestos, como las sales de metales pesados. Reacciones con sustancias disueltas en el agua pasando a formar compuestos peligrosos.
Conductividad	Concentraciones elevadas de sales impiden la supervivencia de diversas especies vegetales y animales.
Nutrientes	Crecimiento anormal de algas y bacterias (aumento de la turbidez del agua). Eutrofización del agua.
Materia orgánica	Su descomposición puede provocar la disminución de la concentración del oxígeno disuelto en el agua hasta alcanzar condiciones sépticas. Eutrofización del agua. Emisión de metano en casi de aparición de procesos anaerobios.

Compuestos orgánicos tóxicos

Toxicidad para la vida acuática. Disminución de la concentración de oxígeno debido a los procesos de biodegradación. Producción, en el caso de líquidos no miscibles, de una película superficial que impide la aireación.

Organismos patógenos (bacterias, virus, parásito)

Inutilización de agua para uso humano. Contaminación de los organismos acuáticos que pueden llegar al hombre con la cadena alimenticia. Enfermedades de transmisión hídrica asociadas a la contaminación microbiológica del agua.

Contaminación térmica por descarga de aguas de refrigeración

Modificación de la solubilidad del oxígeno del agua. Aceleración del metabolismo de la flora y fauna acuáticas (eutrofización). Alteración de los ecosistemas acuáticos.
