

Rev. Cienc. Tecnol.  
Año 6 / Nº 6 / 2004 / 61-69

# REVIEW: DQO EN EFLUENTES DE BLANQUEO ECF Y TCF DE PULPAS KRAFT

Barboza, Olga M. / Bengoechea, Dora I. / Area, María C.  
Programa de Investigación de Celulosa y Papel (PROCYP), Centro de Investigación y Desarrollo  
Tecnológico -CIDeT-, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, UNaM, Félix de Azara 1552,  
3300, Posadas, Misiones, e-mail:procyp@fceqyn.unam.edu.ar

## ABSTRACT

REVIEW: COD OF KRAFT PULPS ECF AND TCF BLEACHING

Kraft pulping dominates chemical pulps production. Conventional bleaching (using elementary chlorine), generates high contamination, and its effluents content dangerous chlorine derived products, including dioxins and furans. The rigorous environmental policies imposed to the industry by the government, conduced to the generation of ECF and TCF bleaching sequences. While ECF (elementary chlorine free) bleaching uses chlorine dioxide in spite of  $Cl_2$ , TCF (totally chlorine free) bleaching includes the use of non chlorine chemicals. Hydrogen peroxide utilization as oxidant agent generates an increase in chelant application. The objective of this work is to resume references about COD (Chemical Oxygen Demand) levels in different effluents, including effluents from brown stock washing, oxygen delignification (O and Op), peroxide bleaching, and chelant addition in different stages (20 bibliographic references).

KEY WORDS: Effluents, ECF and TCF bleaching, Chemical Oxygen Demand, Review.

## RESUMEN

El pulpado Kraft domina la producción de pulpas químicas. El blanqueo convencional (con cloro elemental), genera un elevado nivel de contaminación, y sus efluentes contienen productos peligrosos derivados del cloro, incluyendo dioxinas y furanos. La rigurosa reglamentación medioambiental impuesta a la industria por los organismos gubernamentales, condujo a la generación de secuencias de blanqueos libres de cloro elemental (ECF) y total (TCF). Mientras que el blanqueo ECF emplea dióxido de cloro en lugar de  $Cl_2$ , el TCF incluye el uso de reactivos no clorados. La utilización de peróxido de hidrógeno como agente oxidante generó un incremento de la aplicación de quelantes. El objetivo del trabajo es compendiar las referencias sobre niveles de DQO (Demanda Química de Oxígeno) en diferentes efluentes, incluyendo el lavado de pulpa marrón, deslignificación con oxígeno (O y Op), blanqueo con peróxido, y aplicación de quelantes en las distintas etapas (20 citas bibliográficas).

PALABRAS CLAVE: Efluentes, Blanqueos ECF y TCF, Demanda Química de Oxígeno, Revisión.

## 1. INTRODUCCIÓN

El blanqueo convencional (con cloro elemental) genera un elevado nivel de contaminación, y sus efluentes contienen productos peligrosos derivados del cloro, incluyendo dioxinas y furanos. En América del Norte, después del descubrimiento de las dioxinas en 1985, estas fueron virtualmente erradicadas de los efluentes. En Suecia se produjo la extinción del blanqueo con cloro. El uso del mismo pasó de 150.000 toneladas métricas en 1987 a cero en 1993 [1]. En diciembre del mismo año, la agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (EPA), propuso nuevas regulaciones para controlar las descargas de aire y agua ("cluster rules") de fábricas de pulpas Kraft blanqueadas. Estas, además de requerir la instalación de una etapa de deslignificación con oxígeno, y la sustitución del 100% de  $Cl_2$  por  $ClO_2$ , estableció límites en el valor de la demanda química de oxígeno (DQO), el color y los AOX (Adsorbable Organic Halogen) en los efluentes descargados [2]. Consecuentemente, el interés de la industria, centrado en el debate ECF vs. TCF, y la emisión de compuestos AOX, se desplazó hacia la cuestión del cierre total de circuitos de agua en la planta de blanqueo, con reciclado de los filtrados.

La Tabla 1 muestra las fuentes de contaminación del blanqueo y parámetros principales de seguimiento [3].

En la tabla 2 se presentan valores aproximados de DQO y de otros parámetros de descarga de fábricas de pulpa Kraft blanqueada, entre los años 1980 y 2000, los que se presentan como referencia [4].

En la mayoría de los países desarrollados, la legislación establece niveles de DQO como medida de la carga contaminante. Argentina es una República Federal conformada por 23 provincias, la mayoría con legislación ambiental propia. En la provincia de Misiones, donde se hallan establecidas las principales plantas fabriles de producción de pulpa celulósica blanqueada, la ley vigente 2267 de Régimen de Radicación y Habilitación Industrial y sus Decretos Reglamentarios N° 2149/88 y 1666/89, establecen normas reglamentarias de efluentes industriales, poniendo límites a diversos parámetros como temperatura, pH, DBO, Oxígeno Consumido (OC), sólidos sedimentables, demanda de cloro, metales, etc., pero no se hace mención a los niveles permitidos de DQO.

El objetivo del trabajo es compendiar las referencias sobre niveles de DQO (Demanda Química de Oxígeno) en diferentes efluentes, incluyendo el lavado de pulpa marrón, deslignificación con oxígeno (O y Op), blanqueo con peróxido, y aplicación de quelantes en las distintas etapas. Se utiliza, en cada caso, la nomenclatura empleada por los autores para las diferentes secuencias.

## 2. DQO EN BLANQUEO ECF

### 2.1. Comparación con el blanqueo convencional

Tanto la DBO como la DQO del efluente de una planta de blanqueo dependen del número de kappa de la pulpa no blanqueada. Valores típicos de DQO obtenidos en blanqueos de pulpa kraft de coníferas se presentan en la

**Tabla 1:** Fuentes de contaminación en el blanqueo y parámetros principales [3].

Fuente	Parámetros
Lignina y productos de degradación	Color, DQO, DBO*, y toxicidad
Hemicelulosas	DQO, DBO
Reactivos de blanqueo	pH, corrosión y toxicidad
Resinas, terpenos...	Depósitos de pitch, olor, sabor y toxicidad

\*DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno

**Tabla 2:** Parámetros de descarga aproximados de fábricas de pulpas Kraft blanqueada, años 1980-2000 [4].

	1980 convencional	1980 modificada a ECF	1990 nuevo ECF	1995-2000 ECF/TCF
DQO (kg/t)	50 - 100	25 - 35	5 - 10	5 - 10
DBO (kg/t)	5 - 10	3 - 5	0,5-1,0	0,5 - 1,0
AOX (kg/t)	5 - 7	0,5 - 1,0	0,1- 0,25	0,1 - 0,25
SST* (kg/t)	6 - 10	6 - 10	< 5	< 5

\*SST: Sólidos Suspendidos Totales

Tabla 3. Los niveles de DQO de efluentes de pulpas kraft de latifoliadas son sustancialmente inferiores [5].

Se observa que los niveles de DQO del blanqueo ECF son significativamente menores que los del blanqueo convencional.

## 2.2. Blanqueo con distinto grado de sustitución

La DQO disminuye con el incremento de la sustitución de cloro por dióxido de cloro, ya que los productos de degradación del blanqueo con  $\text{ClO}_2$  tienen un mayor nivel de oxidación que los originados con cloro. Esto genera una disminución del material orgánico oxidable disponible. Con 100% de sustitución con dióxido de cloro se produce una reducción de 20 -25 % de la DQO [5].

Foelkel, C. *et al.* [6], aplicaron diferentes procesos de blanqueo a pulpas de mercado procedentes de Riocell S.A., Brasil. Realizaron deslignificación con oxígeno y blanqueo según la secuencia DcD1D2 con distinto grado de sustitución de cloro por  $\text{ClO}_2$ , en la primera etapa: D(40)C(60); D(80)C(20); D(100). Los niveles de DQO de los efluentes de blanqueo correspondientes a los diferentes procesos figuran en la Tabla 4. Se observa que los valores de la DQO decrecen con la sustitución del cloro por  $\text{ClO}_2$ .

## 2.3. Coníferas vs latifoliadas

Liebergott *et al.* [7], estudiaron distintas secuencias de blanqueo utilizando pulpas Kraft de coníferas y de latifoliadas con y sin pre-delignificación con  $\text{O}_2$  y con diferentes grados de sustitución. Los niveles de DQO de algunas secuencias estudiadas por estos autores se muestran en las tablas 5 y 6.

En general se observan niveles bajos de DQO en efluentes de blanqueo de pulpas Kraft de latifoliadas. Estas pulpas tienen mayor facilidad para cumplir con los límites impuestos por las regulaciones medioambientales, debido a su menor contenido de lignina que las pulpas de coníferas. En ambos casos se observa una reducción de la DQO cuando se utiliza la secuencia  $\text{OD}_{100}$  EopDED.

## 2.4. ECF con cierre parcial de circuitos

Basta *et al.* [8], realizaron investigaciones utilizando una secuencia de blanqueo ECF con cierre parcial de circuitos de agua D(EPO)D(EP)D. Mantuvieron separadas las corrientes de efluentes alcalinos y ácidos y evaluaron el tratamiento de los efluentes ácidos y la recirculación de los filtrados alcalinos al área de recuperación. Los valores obtenidos para eucalipto se presentan en la Tabla 7.

**Tabla 3:** DQO en efluentes de blanqueo de pulpa kraft de coníferas [5].

Tipos de Blanqueo	DQO (kg/t)Blanqueo Total
Convencional	62 - 73
ECF	34 - 60
TCF	30 -134

**Tabla 4:** Valores de DQO en los efluentes de blanqueo (6).

Proceso de Blanqueo	D(40)C(60)	D(80)C(20)	D(100)
DQO efluente no tratado (kg /t)	57	55	50
DQO efluente tratado (kg /t)	44,8	3,2	2,6

**Tabla 5:** DQO en efluentes de pulpado Kraft de coníferas ( $\kappa$ : 29,5; viscosidad: 28 mPa.s) [7].

Secuenciasde blanqueo	Reactivos químicos usados(kg/t)					Carga del efluente DQO (kg/t)
	$\text{Cl}_2$	$\text{ClO}_2$	NaOH	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{C}_d$ EoDED	58,4	14,5	37	5	-	55
$\text{D}_{50}$ $\text{C}_{50}$ Eo DED	32,4	21,3	29	5	-	43
$\text{D}_{100}$ Eop DED	-	37	23	20	3	44
$\text{OD}_{50}$ $\text{C}_{50}$ EoDED	17,8	15,6	37	20	-	24
$\text{OD}_{100}$ EopDED	-	20	33	20	2	23

Se observa que los valores de DQO de los efluentes ácidos son inferiores a los combinados por lo que concluyen que es conveniente la recirculación de las corrientes alcalinas a otros sectores del proceso. Con el cierre parcial, se puede enviar más del 50% de la DQO de la planta de blanqueo al sistema de recuperación.

## 2.5. ECF de pulpas deslignificadas con O<sub>2</sub>

La deslignificación con oxígeno se utiliza para remover una porción importante de la lignina residual en pulpas crudas, antes del blanqueo. La lignina disuelta puede enviarse a la caldera de recuperación en lugar de la planta de blanqueo, donde se convertiría en una fuente potencial de problemas relacionados con el medio ambiente. El uso de una etapa de oxígeno en la secuencia de blanqueo ECF y en el TCF puede reducir significativamente las emisiones de compuestos orgánicos de cloro, DQO y DBO en los efluentes. La deslignificación con oxígeno produce valores de DQO 40 a 50% más bajos (en proporción a la reducción en el número de kappa) que las pulpas no deslignificadas previamente con oxígeno [5].

Basta *et al.* [4], blanquearon pulpas de eucalipto obtenidas con un proceso Kraft convencional y pulpas de eucalipto pre-deslignificadas con O<sub>2</sub>, utilizando la secuencia de blanqueo (DØ EO D1 E2 D2) y estudiando la aplicación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la etapa EO. Encontraron que se producen niveles de DQO más bajos para pulpa Kraft de eucalipto pre-deslignificada con O<sub>2</sub> y que resulta beneficioso reforzar la etapa EO con peróxido de hidrógeno,

pues se logra una reducción significativa del N° de Kappa y un incremento importante de la blancura, sin contribuir en forma significativa al nivel de DQO en los efluentes.

Los mismos autores realizaron un estudio del efecto del pH final sobre la DQO de la pulpa de eucalipto convencional en la etapa EO y reportaron que en el rango de pH 8,8 -11,5, se produce poca variación en la DQO del efluente, mientras que se nota un incremento sucesivo en la blancura y una reducción en el n° de kappa y viscosidad. A pH mayores de 11,5 se incrementa en forma significativa el nivel de la DQO.

Johnson *et al.* [9], reportaron la correlación de la DQO con el rendimiento de pulpas químicas blanqueadas ECF según una secuencia OD<sub>100</sub>E<sub>0</sub>D<sub>1</sub>ED<sub>2</sub> y determinaron la relación entre la carga alcalina y los niveles de la DQO de la etapa de deslignificación con oxígeno. Encontraron que a medida que aumenta la carga alcalina, aumenta la DQO, mientras que el rendimiento decrece.

## 2.6. Introducción de una etapa de peróxido presurizado con oxígeno (PO)

Reeves *et al.* [10] realizaron un estudio sobre ubicaciones alternativas para una etapa peróxido/oxígeno (PO) en secuencias ECF. Trabajaron con pulpa Kraft de madera de coníferas.

Una pulpa Kraft de madera de coníferas con N° Kappa 30 fue deslignificada hasta N° Kappa 16 en una etapa de oxígeno convencional, y hasta N° Kappa 8 con la introducción de una etapa quelante Q y una etapa (PO)

**Tabla 6:** DQO en efluentes de pulpado Kraft de latifoliadas (kappa: 16,5; viscosidad: 21,6 mPa.s) [7].

Secuencias de blanqueo	Reactivos químicos usados(kg/t)					Carga del efluente DQO (kg/t)
	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	NaOH	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
C <sub>D</sub> EoDED	34	12	35	5	-	41
D <sub>50</sub> C <sub>50</sub> Eo DED	17	12	30	5	-	32
D <sub>100</sub> Eop DED	-	25	14	5	3	27
OD <sub>50</sub> C <sub>50</sub> EoDED	10	10	19	20	-	16
OD <sub>100</sub> EopDED	-	16	8	20	3	20

**Tabla 7:** Valores de DQO en efluentes ácidos y combinados (ácidos y alcalinos) de blanqueo D(EPO)D(EP)D de pulpa Kraft de eucalipto, antes de la planta de tratamiento [8].

Efluente (Planta de Blanqueo)	Pulpa	DQO (kg/t)
Combinado	Convencional	29
Ácido	Convencional	15
Combinado	Delignificada con O <sub>2</sub>	20
Ácido	Delignificada con O <sub>2</sub>	10

después de la etapa de deslignificación con oxígeno (secuencia OQ(PO)). De las distintas secuencias estudiadas, la OQ(PO)D(EP)D presenta bajos niveles de DQO a través del reciclo del efluente de la etapa (PO) del preblanqueo.

Devenyns *et al.* [11], realizaron un trabajo de optimización de la etapa de peróxido de hidrógeno para diseñar

secuencias ECF con bajos AOX y DQO, a efectos de cumplir con las regulaciones del medioambiente. Tomaron como testigo una secuencia DEDED en coníferas y estudiaron las secuencias de blanqueo Q(PO)DED y DEDQ(PO). Los resultados de las características de pulpas y análisis de efluentes del blanqueo de pulpa Kraft de coníferas se presentan en las Tablas 8 y 9.

**Tabla 8:** N° de kappa y DQO en función de la carga de ClO<sub>2</sub> (secuencia DEDED, [8]).

Etapa	Reactivo		Resultados	
	Kappa	DQO (kg/t)	29	
D0	5,9	6,22	-	-
		5,10	9,67	-
	5,9	3,22	4,3	-
		2,57	6-	-
E	3,9	1,58	6,05	-
	8,8	5,39	-	-
		3,99	12,41	-
	8,8	1,96	5,58	-
D1		1,57	-	-
	5,9	0,88	5,46	-
	11,8	4,64	-	-
		3,24	13,65	-
E	11,8	1,31	6,06	-
		0,95	-	-
	7,9	0,46	4,63	-
	17,7	3,81	14,63	-
E		2,45	-	-
	17,7	0,91	6,15	-
		0,59	-	-
	11,8	0,32	3,92	-

**Tabla 9:** N° de kappa y DQO en función de la carga de ClO<sub>2</sub> (secuencia Q(PO)DED, [11]).

Etapa	Reactivos		Resultados	
	ClO <sub>2</sub> (kg/t)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg/t)	Kappa	DQO kg/t
Q			7,52	
(PO)		15	4,03	19,87
D1	3,9		2,60	3,50
E			2,31	
D2	3,9		1,41	4,91
D1	7,9		1,84	3,50
E			1,59	
D2	7,9		0,60	6,27
D1	11,8		1,41	3,50
E			1,18	
D2	11,8		0,40	7,42
D1	15,7		1,24	3,50
E			0,9	
D2	15,7		70,33	8,33
D1	19,6		1,05	3,50
E			0,81	
D2	19,6		0,36	8,74

Los autores demostraron que con la introducción del  $H_2O_2$  se logra una reducción significativa de los AOX, pero se genera una cantidad adicional de DQO, (entre 10 a 15 kg/t por etapa PO). Por lo tanto, en estos casos es importante reunir los filtrados de estas etapas en el área de recuperación de efluentes donde la descarga de DQO puede ser explotada por su valor calorífico.

Süss *et al.* [12], reportaron que el blanqueo de pulpas con peróxido de hidrógeno produce grupos carbonilo de aldehídos y cetonas en la estructura de los carbohidratos, que son altamente susceptibles a la degradación oxidativa bajo condiciones alcalinas, contribuyendo así al aumento de la DQO.

### 3. DQO EN BLANQUEO TCF

El blanqueo TCF utiliza reactivos basados en oxígeno:  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ . La opción que ha sido mayormente implementada es el refuerzo de la etapa de extracción alcalina (E) con oxígeno y peróxido (Eop).

#### 3.1. TCF con cierre parcial de circuitos

En la Tabla 11 se muestran los niveles de DQO que obtuvieron Quiros *et al.* [13] al cambiar la secuencia de

blanqueo C-E-H a otra con lavado ácido A(w)-O-P, de una pulpa de coníferas con kappa inicial 37.

La blancura obtenida con el proceso TCF fue más baja que la obtenida con hipoclorito, pero la reversión de blancura fue menor con TCF, disminuyendo así la necesidad de blanquear hasta los mismos niveles que con hipoclorito. En el blanqueo TCF puede reducirse un 62% en la DQO si se envía a recuperación el efluente generado en la deslignificación con oxígeno.

Fastén [14] realizó estudios para el cierre parcial de circuitos de agua de una planta de blanqueo TCF. Utilizó el filtrado de la etapa peróxido (EP) como agua de lavado de la pulpa marrón después de la deslignificación con oxígeno, y las aguas blancas de máquina para el lavado de la etapa EP. Esto redujo la descarga de DQO sin modificar la calidad de la pulpa (Tabla 12).

Se observa que la DQO total se redujo de 37 kg/t a 25 kg/t y que la mayor contribución proviene de la etapa Q. Si se logra incluir esta etapa en el cierre parcial, la reducción de la DQO será mayor. Esta experiencia demuestra que una planta de blanqueo TCF de este tipo puede operar minimizando la carga del efluente.

**Tabla 10:** Comparación de las secuencias CEH y A(W)-O-P [14].

Secuencia	Químicos	Blancura(%ISO)	DQO(Kg/t)
C	Cl 7,6%		25
E	NaOH 3%		55
H	NaOCl 3% NaOH 0,4%	76,0	10
			<b>Total: 90</b>
A(w)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 1%		15
O	NaOH 5% O <sub>2</sub> 2% MgSO <sub>4</sub> 0,4%		87(reciclado)
P	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% NaOH 1% Silicato 1%	74,8	17
			<b>Total: 32</b>

**Tabla 11:** Valores de DQO de las etapas de blanqueo con cierre parcial de circuitos de agua [15].

Planta de Blanqueo	Abierta		Parcialmente Cerrada	
	DQO (mg/l)	DQO (kg/t)	DQO (mg/l)	DQO (kg /t)
Q - Filtrado	250	10	600	24
EP -Filtrado	2000	24	2100	0
Aguas blancas de máquina	200	3	200	1
<b>Total</b>		37		25

\*Q= EDTA pH: 5-7

### 3.2. Con catalizadores

Kühne *et al.* [15], reportaron los resultados de un estudio realizado con pulpa Kraft de coníferas con número de kappa inicial de 19, empleando las secuencias de blanqueo Q/OP/Q/OP con y sin catalizador (Mn binuclear). La aplicación del catalizador en la última etapa OP, fue beneficioso para el proceso y la pulpa resultante. La reducción de la carga de DQO de los filtrados de blanqueo para la misma blancura final, la convierte en una secuencia interesante para el cierre de los circuitos de agua (Tabla 13).

El menor nivel de DQO en los filtrados de los procesos catalizados se debe a varios factores, uno de ellos es la reducción del tiempo de reacción. De acuerdo con los autores, una temperatura alta en las etapas OP, es crítico para la carga de DQO de los filtrados resultantes. Se encontró que la DQO de los filtrados de blanqueo se incrementa con el aumento de la temperatura.

Según Süß y Lesorini [16] el rendimiento de las etapas OP catalizadas calculado en base a los resultados de la DQO, podría ser mayor que el rendimiento de las etapas OP no catalizadas. Considerando la lignina, los agentes electrofílicos (E+) conducen a un incremento del contenido de oxígeno en las estructuras aromáticas, debido al ataque electrofílico. Si el catalizador, por degradación de las estructuras aromáticas, lleva a un mayor estado de oxidación de los fragmentos de lignina disueltos, podría explicar parcialmente la menor DQO de los filtrados de la etapa OP catalizada.

Una de las causas de las diferencias en las cargas de DQO de los efluentes de blanqueo (última etapa OP) catalizada y no catalizada, es el diferente estado de oxidación de la lignina disuelta, pero el origen principal es la degradación de carbohidratos. Es posible que el catalizador proteja o establezca a los carbohidratos, llevando a un mayor rendimiento, o que los compuestos orgánicos disueltos resultantes de la degradación de carbohidratos también muestren un mayor estado de oxidación.

## 4. COMPARACIÓN DE LOS BLANQUEOS TCF Y ECF

Bjorklund *et al.* [17], realizaron estudios sobre pulpas Kraft de coníferas con diferente número de Kappa, las que fueron blanqueadas con y sin pre-deslignificación

con O<sub>2</sub>, empleando secuencias ECF Do(EO)D<sub>1</sub>(EP)D<sub>2</sub> y TCF Q(PO)TP (donde T es ácido peracético). A partir de estudios de DQO en relación a la reducción del N° de Kappa para cada etapa individual, determinaron que las etapas alcalinas de ambas secuencias (EO),(EP),Q,(PO) y P tienen una DQO mucho más elevada por unidad de reducción de N° de Kappa que las etapas ácidas, Do,D<sub>1</sub>,D<sub>2</sub> y T.

Una comparación entre ECF y TCF mostró un mayor nivel de DQO en los efluentes TCF, sin embargo, su nivel de lignina fue siempre inferior. Para la secuencia TCF, la mayoría de la DQO se formó en la etapa (PO), mientras que en la ECF los mayores niveles de DQO correspondieron a la etapa alcalina (EO). Esto puede ser importante cuando se proyecta el cierre parcial de una planta de blanqueo.

La comparación de los efluentes indica que ambos procesos difieren en su química y selectividad. Según estos autores el mayor valor de N° de Kappa post-blanqueo de las pulpas TCF, se debe al mayor contenido de ácidos hexenurónicos de estas pulpas, que interfieren en su determinación.

Como los efluentes TCF contienen menos lignina que los de las secuencias ECF, se asume que la lignina extraída durante el blanqueo TCF se encuentra más degradada, quedando una menor cantidad de anillos aromáticos intactos. Lachenal [18] reporta que los efluentes de TCF contienen gran cantidad de compuestos de baja masa molecular. Por el contrario, el blanqueo con ClO<sub>2</sub> no parece producir tanta degradación de los anillos aromáticos, lo que coincide con los resultados de investigaciones anteriores realizados por Dence [19].

## 5. DQO como medida de la performance del lavado: agentes quelantes

Felissia y Area [20] estudiaron alternativas de aplicación de distintos quelantes en el pulpado Kraft de *Eucalyptus grandis* y en el lavado de la pulpa marrón, previo a la deslignificación con oxígeno. Los quelantes utilizados fueron EDTA (Ethylene diamine tetra acetic acid), HEDP (1-Hydroxy ethylidene diamine 1, 1-diphosphonic acid), SPAP (Sodium salt solution of Polyaminophosphonic acids) y DTPMPA (diethylene triamine penta methylene phosphonic acid), usando una etapa ácida como control. Se determinó la DQO de los licores residuales y

**Tabla 12:** Resultados de DQO de la secuencia Q/OP/Q/OP catalizada y no catalizada [15].

Secuencia	Q/OP/Q/OP cat	Q/OP/Q/OP
n° Kappa	2,6	2,6
DQO(kg/t)	29,2	38,2

**Tabla 13:** Propiedades de pulpa y niveles de DQO en el lavado con quelantes de la pulpa marrón [20].

Tratamiento	Adición Quelante*	Viscosidad (cp)	Nº Kappa	DQO (kg/t)
1 (Control)	-	45.7	16.0	0.71
2 (Ácido)	***	46.4	18.7	0.30
2 (DTPMPA)	0.1	47.4	15.8	0.73
2 (EDTA)	0.1**	45.4	17.6	0.68
2 (HEDP)	0.1	44.7	17.0	0.72
2 (SPAP)	0.1	46.0	16.6	0.72

\*% base ácido activo sobre pulpa seca. \*\*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH = 5,5. \*\*\*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH = 2

de la agua de lavado post-cocción para determinar la carga orgánica que ingresa a la etapa siguiente. Los resultados obtenidos después del lavado con diferentes agentes quelantes no presentan diferencias significativas como se observa en la Tabla 14.

En el lavado en medio ácido, la lignina remanente precipita sobre las fibras. Los niveles de DQO muestran que la materia orgánica insoluble permanece en la pulpa, haciendo el lavado menos eficiente, lo que afectaría a la etapa de oxígeno siguiente. Aunque la acidez requerida para la performance del EDTA no es tan severa (pH: 5,5), el Nº de Kappa y la DQO siguen la misma tendencia, ya que el EDTA es insoluble en medio ácido, quedando retenido en la pulpa.

Los quelantes contribuyen con la DQO a pH alcalino, ya que se encuentran en forma de sal soluble en medio acuoso.

## 6. CONCLUSIONES

- Los niveles de DQO de efluentes de una planta de blanqueo dependen del Nº de Kappa de la pulpa no blanqueada. La DQO de efluentes de blanqueo ECF de pulpas Kraft son significativamente menores que los del blanqueo convencional.

- La DQO disminuye con el incremento de la sustitución de cloro por dióxido de cloro, ya que los productos de degradación del blanqueo con ClO<sub>2</sub> tienen un mayor nivel de oxidación que los originados en el blanqueo con cloro.

- Los niveles de DQO de efluentes de pulpa kraft de latifoliadas son sustancialmente menores que los de coníferas, debido a su menor contenido de lignina.

- En la etapa de deslignificación con O<sub>2</sub>, a medida que aumenta la carga alcalina, aumenta la DQO, mientras que el rendimiento decrece.

- La deslignificación con O<sub>2</sub> hace disminuir la DQO en 40 a 50%, en proporción a la reducción en el número de kappa.

- El uso de una etapa de oxígeno en las secuencias de blanqueo ECF y TCF puede reducir significativamente la descarga de DQO a los efluentes. La opción que ha sido mayormente implementada es el refuerzo de la etapa de extracción alcalina con O<sub>2</sub> (Eo) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eop).

- Las secuencias ECF que contienen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generan una cantidad adicional (entre 10 a 15 kg/t), de DQO por etapa (PO). Con un eficiente uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es posible reducir significativamente los AOX y la descarga de DQO a través del reciclaje del filtrado de la etapa (PO) hacia otros sectores del proceso (lavado post-oxígeno, o área de recuperación de efluentes), donde la descarga de DQO puede ser explotada por su valor calorífico.

- La secuencia TCF es menos selectiva que la ECF según los datos de propiedades de pulpas y de los niveles de DQO en efluentes. En los efluentes TCF la DQO es mayor y el contenido de lignina disuelta es menor. Los niveles más altos de DQO, se originan por la degradación y disolución de carbohidratos (un indicativo es el menor valor relativo de xilosa y manosa en pulpas blanqueadas TCF), y por la presencia de lignina (aunque se encuentra muy degradada).

- En el lavado de la pulpa marrón en medio ácido sin la adición de quelantes, la lignina remanente precipita sobre las fibras, como lo revela la reducción de la DQO en el efluente de lavado.

- En medio alcalino, los quelantes contribuyen con la DQO ya que se encuentran en forma de sal soluble. ●

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

### 1. McDonough, T. J.

"Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology", Tappi Journal, 78 (3), pp. 55-61 (1995).

2. Cates, D. H.; Eggert, C. I.; Yang J. L.; Eriksson, K.-E. L. "Comparison of effluents from TCF and ECF bleaching of Kraft pulps". Tappi Journal, 78 (12), pp. 93-94, (1995).

3. García Hortal, J. A.; Vidal Lluiciá, T.; Colom Pastor, J. F. "Blanqueo de Pastas en la Industria Papelera". E.T.S.I.I., Terrassa, Capítulo 10, pp. 276-277, (1984).

4. Basta, J.; Wäne, G.; Meuller, L.; Herstad-Svärd S. N. Fujiwara "New Aspects of ECF Bleaching on Eucalyptus Pulps". 28th Pulp and Paper Annual Meeting. ABTCP. São Paulo, SP-Brazil. November 6 to 10, pp. 115-133, (1995).

### 5. McKague, A. B.; Carlberg, G.

"Ch. 1: Effluent Characteristics and Composition", in Section VIII: Pulp Bleaching and Environment, Pulp Bleaching Principles and Practice, pp. 751-753. C.W. Dence and W. Reeve Ed., TAPPI PRESS, (1996).

6. Foelkel, C.; Vinhas J. R. B.; Gallardo, V.; Escobar, R. "Riocell-Brasil: Industrial experience making ECF market pulp", Session 21, Non-Chlorine Bleaching Conference Proceedings, (2 p.). South Carolina, March 14-18, (1993).

### 7. Liebergott, N.; van Lierop, B.; Skothos, A.

"Ozone Bleaching Technology", Non-Chlorine Bleaching Conference Proceedings, Session VI, (4 p.). South Carolina, March 2-5, (1992).

8. Basta, J.; Wäne, G.; Herstad-Svärd, S.; Lundgren, P.; Johansson, N.; Edwards, L.; Gu, Y.

"Partial Closure in Modern Bleaching Sequences", Tappi Journal, vol. 81(4), pp. 136-140, (1998).

9. Johnson, D. A.; Park S.; Kwon, H.; Genco, J. M.;

Shackford L. D.; Sullivan P. D.

"Extended Oxygen Delignification for Increased Yield". TAPPI Pulping Conference Proceedings Vol.1, pp. 147-159. Orlando, Florida, October (1999).

### 10. Reeves R.; Boman R.; Nordén, S.

"Impact of sequence position for pressurized (PO) stage in ECF Bleaching". TAPPI Pulping Conference Proceedings, Book 1, pp. 263-279. Chicago, IL, (1995).

### 11. Devenyns J.; Renders A.; Carlier J.

"Optimal of hydrogen peroxide to design low AOX ECF Sequences", TAPPI Pulping Conference Proceedings, Book 1, pp.281-288. Chicago, IL, (1995). October 1-5.

### 12. Süß H. U.; Nimmerfroth N. F.; Kronis J. D.

"The Naked Truth on Peroxide Bleaching", Technical Section, 83rd Annual Meeting, CPPA, pp.129 - 136. Montreal, Canadá, January 30-31(1997).

### 13. Quiros M.; Suess H. U.; Nimmerfroth N.

"Reducción y Eliminación de compuestos organoclorados en el blanqueo de pasta kraft". El PAPEL, N° 45, pp. 35-46. Noviembre (1994).

### 14. Fastén H.; Bjork D.; Fredriksson R.

"TCF Pulp at Aspa mill-History and Future". Proceedings of Non-Chlorine Bleaching Conference. Session 18, (10 p.). South Carolina. March 14-18, (1993).

### 15. Kühne, L.; Othar K.; Odermatt J.; Patt Rudolf, P.

"Application of a Manganese based Peroxide Catalyst in Kraft Pulp Bleaching". Tappi Pulping Conference, pp. 711-721, Vol. 2, (1999).

### 16. Süß, H. U.; Lessorini, F.

"Elemental Chlorine-free (ECF) bleaching balancing the effects of hydrogen peroxide bleaching with pulp yield". Congresso Anual de Celulose e Papel, pp. 15-18. São Paulo, (1997).

### 17. Björklund, M.; Germgard, U.; Jour, P.; Forsström, A.

"TCF and ECF bleaching effluent COD at varying Kappa numbers after cooking". Appita Journal, Vol. 56, N° 3, pp.200-205, (2003).

### 18. Lachenal, D.

"Ch. 4: Hydrogen Peroxide as a Delignifying Agent", in Section IV: The technology of chemical pulp bleaching, Pulp Bleaching-Principles and Practice, pp.349-351. C.W. Dence and W. Reeve, Ed., TAPPI PRESS, (1996).

### 19. Dence C. W.

"Ch. 3: Chemistry of Chemical Pulp Bleaching", In Section III: The Chemistry of Bleaching and Brightness Reversion, Pulp Bleaching, Principles and Practice, pp.127-153. C.W. Dence and W. Reeve Ed., TAPPI PRESS, (1996).

### 20. Felissia F. E.; Area M. C.

"Phosphonates in Kraft Pulping and Brown Stock Washing of Eucalyptus Pulps". Appita Journal, Vol.57, N°1, pp. 30-35, (2003).

Recibido: 09 de Marzo de 2004.

Aprobado: 21 de Septiembre de 2004.