

Rev. Cienc. Tecnol.

Año 7 / N° 7b / 2005 / 34-41

EFECTIVIDAD DE DIFERENTES PRETRATAMIENTOS EN EL BLANQUEO AL PERÓXIDO DE PULPAS CELULÓSICAS INDUSTRIALES

¹Barboza, Olga M.; ¹Area, María C.; ¹Felissia, Fernando E.; ²Venica, Alberto D.

¹Programa de Investigación de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552 (3300), Posadas, Misiones, Argentina. (obarboza@fceqyn.unam.edu.ar - m_c_area@fceqyn.unam.edu.ar - f_felissia@fceqyn.unam.edu.ar)

²Massuh S.A., Camino Gral. Belgrano Km. 14,5, San Francisco Solano, Bs.As., Argentina (venica@delta.com.ar)

DIFFERENT PRETREATMENTS EFFECTIVENESS IN PEROXIDE BRIGHTENING OF HIGH YIELD PULPS

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the behavior of different commercial metallic ion chelants used as pretreatment in hydrogen peroxide bleaching of an industrial cold soda chemimechanical pulp of hardwoods. Pretreatment trials were made with four chelants (A: DTPA, B: DTPMPA; C: HEDTA, D: hydroxycarboxylic acids and phosphonates mixture), sulfuric and glycolic acids. The work involved three stages. The first one concerned the evaluation of products efficiency as metal cations chelating agents in pretreatments. The second, studied the effect of the first treatment on one stage peroxide bleaching, and the third, considered the incorporation of an acid pretreatment before both former treatments. Testing involved reactive consumption, optical properties, and reversion by time and temperature.

KEYWORDS: Chelants; Pretreatments; Brightening, Hydroxide Peroxide; High Yield Pulps; Reversion.

RESUMEN

El objetivo del trabajo es evaluar la efectividad de diferentes productos comerciales como quelantes de iones metálicos, utilizándolos como tratamiento previo al blanqueo con peróxido de hidrógeno de una pulpa industrial quimimecánica a la soda fría de latifoliadas. Se realizaron ensayos de pretratamiento con cuatro quelantes (A: DTPA, B: DTPMPA; C: HEDTA, D: producto mezcla de fosfonatos y ácidos hidroxicarboxílicos), y con ácido sulfúrico y glicólico. El trabajo involucró tres etapas. En la primera, se verificó la eficiencia de los productos ensayados en la extracción de iones metálicos durante el pretratamiento de las pulpas. En la segunda, se evaluó el efecto de la etapa anterior sobre el blanqueo con peróxido en una etapa, y en la tercera se verificó la influencia de la incorporación de un tratamiento ácido previo a la quelación y al blanqueo. Se determinaron: consumo de reactivos, propiedades ópticas y reversión por tiempo y temperatura.

PALABRAS CLAVES: Quelantes; Pretratamientos; Blanqueo; Peróxido de hidrógeno; Pulpas de alto rendimiento; Reversión.

INTRODUCCIÓN

En el blanqueo con peróxido de hidrógeno de pulpas de alto rendimiento, la presencia de iones metálicos de transición catalizan la descomposición del peróxido, y generan radicales libres intermediarios, altamente oxidantes y no selectivos. Los principales iones metálicos responsables de la descomposición del H_2O_2 , en orden decreciente de acción catalítica son: $Mn > Fe > Cu$, cuando están presentes en concentraciones superiores a 1 ppm (1, 2, 3). Los iones metálicos pueden provenir de la madera o del agua de proceso (4).

La industria papelera ha utilizado tradicionalmente dos métodos para la remoción de metales de la pulpa. El primero consiste en una etapa de quelación y remoción de los quelatos formados por espesado o lavado. El otro método es un tratamiento ácido a pH menor o igual a 2,5, para solubilizar los metales que se eliminan posteriormente por lavado. Los iones férricos son muy difíciles de eliminar, y su remoción es objeto de estudios específicos por parte de varios investigadores (5, 6, 7).

El agente quelante seleccionado debe ser el apropiado, a fin de obtener la máxima eficiencia a un mínimo costo. El más utilizado actualmente es el DTPA (como sal pentasódica), debido a su estabilidad ante los agentes oxidantes de blanqueo y su habilidad para formar complejos estables con los metales (8, 9, 10, 11). Sin embargo, su principal acción se concentra sobre los iones de manganeso, quedando los de hierro retenidos en la pulpa.

En algunas fábricas, el pretratamiento con DTPA no presenta una buena eficiencia, debido a que la concentración de manganeso en la pulpa es mucho menor que la concentración del hierro, o bien, las condiciones generales de pH, tiempos de retención en piletas etc., no son las más adecuadas. Es importante, entonces, verificar si dentro de la variedad de quelantes ofrecidos actualmente por diferentes proveedores (productos aminocarboxílicos, hidroxi-aminocarboxílicos y organofosfonados), alguno funciona mejor que los tradicionales EDTA (ácido etilén diamino tetraacético) Y DTPA (ácido dietilén triamino pentaacético).

En particular, los fosfonatos o ácidos fosfónicos, son agentes multifuncionales para el control de los iones metálicos. Basados en sus propiedades quelantes y su resistencia a la descomposición a altas temperatura y alcalinidad, el funcionamiento del DTPMPA ha sido evaluado en diferentes procesos de blanqueo, obteniéndose altos blancuras con menor consumo de reactivos (12, 13).

Cada materia prima posee composición y características diferentes y cada producto funciona en forma distinta de acuerdo con las condiciones del proceso y las par-

ticularidades de la pulpa. Por esto, se plantea como objetivo general de este trabajo evaluar la respuesta del blanqueo de una pulpa celulósica industrial quimimécánica a la soda fría, pretratada con diferentes productos quelantes de iones metálicos. Se probaron, DTPA (A), DTPMPA (B); HEDTA (C), Mf-ac (mezcla de fosfonatos y ácidos hidroxicarboxílicos, D) y ácido glicólico (E).

El trabajo se realizó en tres etapas. En la primera se verificó la eficiencia de los productos ensayados en la extracción de iones metálicos durante el pretratamiento de las pulpas. En la segunda se evaluó el efecto de la etapa anterior sobre el blanqueo con peróxido en una etapa, y en la tercera se verificó la influencia de la incorporación de un tratamiento ácido previo a la quelación y al blanqueo.

EXPERIMENTAL

Se utilizó como materia prima, pulpa quimimécánica a la soda fría de latifoliadas (25% de salicáceas y 75% de eucaliptus). La pulpa se produjo impregnando las astillas con 6% de NaOH sobre madera durante 1h a 50-55° C, con posterior refinación en 2 etapas.

Primera Etapa: Pretratamiento

Se realizó la etapa de quelación sobre 50g de pulpa seca, agregando el agua necesaria para lograr la consistencia de trabajo y la cantidad requerida de secuestrante en cada caso.

Se realizaron ensayos con los quelantes A, B, C y D, manteniendo constantes la temperatura (60 °C), el tiempo (20 min), la consistencia (3 % bps) y variando las condiciones de pH y dosificación de reactivos en los siguientes niveles:

pH: 4 - 7 - 10

Dosificación (% bps): 0,2 - 0,35 - 0,5

Se adoptó un diseño factorial: 2^2 . Para evaluar el error experimental se realizaron 2 repeticiones del punto central, totalizando 6 experiencias por quelante, como se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1. Condiciones de ensayos con quelantes.

Ensayos	Aplicación reactivo (% bps)	pH
1	0,20	4
2	0,20	10
3	0,50	4
4	0,50	10
5	0,35	7
6	0,35	7

Posteriormente se realizaron ensayos con ácido glicólico a los niveles de concentración mencionados y a pH 3, según se presenta en la Tabla 2.

TABLA 2. Ensayos con Ácido Glicólico (pH: 3).

Ensayos	Aplicación reactivo (% bps)
7	0,20
8	0,35
9	0,50

En la Tabla 3 se presentan la codificación de los ensayos.

TABLA 3. Código de los ensayos con quelantes.

Pulpa sin tratamiento	
DTPA	A
DTPMPA	B
HEDTA	C
Mf-ac	D
Ácido Glicólico	E

En total se realizaron 27 experiencias. Al finalizar el tiempo de retención se espesó la pulpa filtrando a través de un embudo buchner. De cada ensayo se tomaron muestras para la determinación del contenido de Mn y Fe por espectrofotometría de absorción atómica.

Segunda Etapa: Blanqueo

Para evaluar el comportamiento del blanqueo se seleccionaron los quelantes DTPA y DTPMPA, debido a que funcionaron mejor en la eliminación de iones metálicos en condiciones alcalinas. Se realizaron dos ensayos de blanqueo, el primero pretratando la pulpa con DTPA y el segundo, pretratando con DTPMPA.

Las condiciones fueron: 3% bps de consistencia, temperatura de 60 °C, aplicación de quelante de 0,5% bps y tiempo de 20 minutos. Al finalizar el pretratamiento, se realizó el blanqueo según las condiciones que figuran en la Tabla 4. El licor consistió en peróxido de hidrógeno, hidróxido de sodio y silicato de sodio. Las pulpas tratadas se colocaron en bolsas de polietileno. Seguidamente, se agregó el licor de blanqueo, ajustando la consistencia de trabajo mediante el agregado de agua desmineralizada. Luego de una adecuada homogeneización, se sellaron las bolsas y se colocaron en baño termostático a 75 °C durante 2 horas. Al finalizar el tiempo de blanqueo se extrajeron muestras de licor para realizar las determinaciones de pH final, álcali y peróxido residual. A continuación las pulpas se neutralizaron, diluyendo al 1% de

consistencia y ajustando el pH a 5,5 con metabisulfito de sodio.

TABLA 4. Condiciones de Blanqueo.

Consistencia (% bps)	11
Temperatura (°C)	75
Tiempo (h)	2
H ₂ O ₂ (% bps)	6
NaOH (% bps)	1,6
Silicato (% bps)	5
PH	10,5-11

Después del lavado, se confeccionaron las hojitas para ensayos ópticos (normas TAPPI 218) y se midieron, blancura (como % ISO) y parámetros de color (L*, a*, b*).

Tercera Etapa: Tratamiento ácido

Se pesó una cantidad de pulpa equivalente a 120g secos. A continuación se realizó un pretratamiento con ácido sulfúrico, adicionando la cantidad necesaria para ajustar la suspensión a pH 3. Se trabajó con la misma consistencia y tiempo que en la Primera Etapa.

Al terminar el pretratamiento ácido (tratamiento 0), la pulpa total (previo espesado), se dividió en tres porciones para realizar lo que se explica a continuación:

1° porción: en la que se determinó el contenido de iones metálicos.

2° porción: sobre la cual se realizó el blanqueo.

3° porción: se blanquearon las pulpas luego del pretratamiento con quelantes.

Se compararon dos quelantes (DTPA y DTPMPA) a tres niveles de concentración, manteniendo constantes la temperatura (60 °C), el tiempo (20 min) y la consistencia (3% bps). En total se realizaron 6 ensayos. Los códigos de quelantes y niveles de concentraciones se presentan en la Tabla 5.

TABLA 5. Pretratamiento - Códigos de ensayos.

Ensayos	Tratamiento ácido	Quelante	Aplicación Quelante (% bps)
0	Sí	-	-
0A1	Sí	DTPA	0,20
0A2	Sí	DTPA	0,35
0A3	Sí	DTPA	0,50
0B1	Sí	DTPMPA	0,20
0B1	Sí	DTPMPA	0,35
0B3	Sí	DTPMPA	0,50

Al completar el tiempo de reacción, se extrajeron muestras para la determinación de iones metálicos y el resto de la pulpa se sometió a la etapa de blanqueo. Al finalizar el mismo, luego del lavado, se confeccionaron

las hojas para ensayos ópticos (normas TAPPI 218) y se midieron, blancura (como % ISO), parámetros de color (L^* , a^* , b^*) y estabilidad del blancura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primera Etapa: Comparación de Quelantes en el pretratamiento

La Figura 1 presenta el contenido de Mn y Fe (ppm) remanente en las pulpas después de los pretratamientos. Los códigos corresponden a las Tablas 1 a 3.

El análisis de varianza de estos resultados indica que existen diferencias significativas al 95% de nivel de confianza en el contenido de hierro con respecto al pH, siendo menores los valores a pH=4, con una disminución media del 16% con respecto al valor original. Analizando las respuestas a pH=4, aparece una diferencia significativa entre quelantes, siendo el quelante D (Mf-ac) el menos eficiente. No se observan diferencias en la remoción de cationes a todos los niveles de adición. A pH neutro y alcalino, todas las respuestas a la remoción de Fe se igualan en un nivel similar al de control (sin tratamiento) y todos los factores pierden significación.

En el caso del manganeso, se encuentran diferencias significativas (al 95%) con el pH, lográndose una eliminación de aproximadamente 80% en condiciones neutras y alcalinas. En este caso no existen diferencias entre quelantes, pero sí entre concentraciones, siendo mayor la eliminación a concentraciones de 0,5%. A pH=4 el descenso global del contenido de Mn es de 40%. También a pH=4 existen diferencias significativas entre quelantes, siendo nuevamente el D (Mf-ac) el que presenta menor remoción.

Los porcentajes de eliminación de iones metálicos logrados en este trabajo, (a los niveles mencionados de las variables en estudio), son similares a los obtenidos

por otros investigadores. Por ejemplo, Prasakis *et al.* (14) trabajando con los quelantes DTPA, y HEDTA en pulpas TMP, reportan una remoción media de Fe aproximada de 14 a 15% en medio ácido. Con respecto al manganeso, obtuvieron la mejor quelación con DTPMPA en medio alcalino, por lo que recomiendan el uso de DTPMPA directamente en el blanqueo al peróxido (pH 10-11), eliminando el pretratamiento. Mahagaonkar y Abbot, comparando pulpas TMP de Eucalyptus y Pinus radiata, reportan una remoción de Mn del 80% con DTPMPA, y ninguna eliminación de Fe en las condiciones de su trabajo (15).

Si bien las diferencias entre los quelantes A (DTPA), B (DTPMPA), y C (HEDTA) no son significativas, en los posteriores ensayos de blanqueo se trabajó con DTPA y DTPMPA por ser los de mayor uso y presentar buen desempeño en condiciones alcalinas.

Los resultados correspondientes al pretratamiento con ácido glicólico se presentan en la tercera etapa.

Segunda Etapa: Comparación del efecto de la etapa de quelación sobre el blanqueo

Como se explicó anteriormente, se decidió proseguir el estudio comparando el efecto de la etapa anterior sobre el blanqueo. Con este objetivo, los ensayos se realizaron por duplicado según la Tabla 4, variando los quelantes en el pretratamiento. Los resultados medios se presentan en la Tabla 6. Las réplicas no presentaron diferencias.

TABLA 6. Blanqueo variando los quelantes en el pretratamiento.

Pulpa cruda (blancura 33%)	Quelante	
	DTPA	DTPMPA
Blanco	69,4	70,9
b*	14,1	13,4
Álcali Residual (% bps)	33,8	42,5
H ₂ O ₂ consumido (% bps)	43,3	48,0

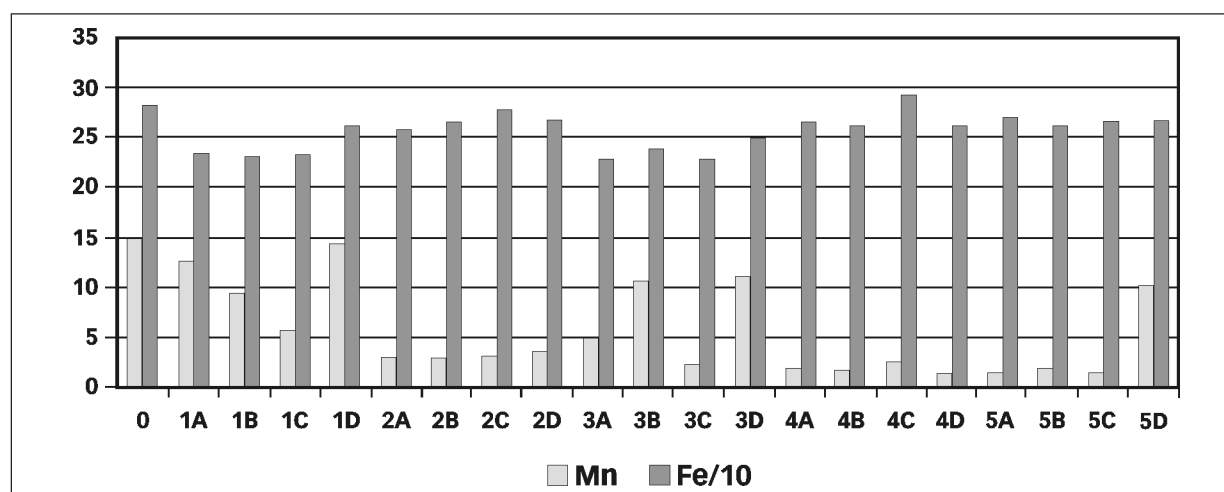


FIGURA 1. Contenido de Mn y Fe vs. quelantes (A= DTPA; B= DTPMPA; C= HEDTA; D= Mf-ac; 1= tasa 0,2-pH 4; 2= tasa 0,2-pH 10; 3= tasa 0,5-pH 4; 4= tasa 0,5-pH 10; 5= tasa 0,35-pH 7)

Como se desprende de la Tabla 6, al quelar la pulpa con DTPMPA se incrementó en un punto y medio la blancura con respecto a la lograda con DTPA, pero con un aumento de aproximadamente 5% en el consumo de H_2O_2 . Esto indica que la aplicación de uno u otro producto dependerá del análisis costo/beneficio.

Si bien, las diferencias entre los valores de la blancura y del parámetro de color b (indicativo del amarillo de la pulpa) obtenidas en los dos ensayos no son estadísticamente significativas, es evidente la ganancia de 1 punto de blancura, lo que a nivel industrial es considerado de importancia.

Tercera Etapa: Influencia de un tratamiento ácido previo a la aplicación de quelantes

En la Figura 2 se grafican los resultados obtenidos después de tratar las pulpas con ácido sulfúrico (tratamiento ácido), comparando con los obtenidos con el ácido glicólico (tratamiento E), con tasas de aplicación de 0,2; 0,35 y 0,5 % bps (códigos 7, 8, 9 respectivamente), a pH 3.

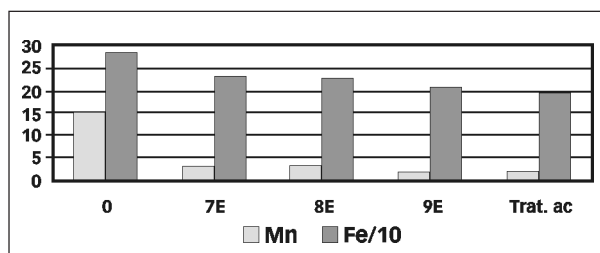


FIGURA 2. Efectos de los tratamientos con ácido glicólico y ácido sulfúrico.

Con respecto a las diferentes tasas de aplicación de ácido glicólico, se observa que existen diferencias significativas entre ellas sobre el contenido de Fe y Mn en el rango ensayado. En el primer caso, para una aplicación del 0,5%, se verifica un descenso del 27% con respecto al original, mientras que en el segundo la disminución fue del 87%. Sin embargo, como puede observarse en la figura, el descenso de hierro y manganeso se debe al tratamiento ácido y no a la aplicación de ácido glicólico.

Los resultados de los ensayos con pretratamiento ácido previo a la quelación en medio alcalino, para la eliminación de Fe y Mn, se presentan en las Figuras 3 y 4.

En el primer y tercer conjunto de columnas de ambas Figuras se muestran los valores obtenidos al pretratar las pulpas con DTPA y DTPMPA respectivamente, a pH 10 y sin otro tratamiento. Al comparar estos valores con los logrados realizando un pretratamiento ácido previo a la aplicación de quelantes, se verifica un descenso significativo en los niveles de Mn en este último caso. La máxima remoción lograda fue del 93% con respecto al origi-

nal, para tasas de aplicación de quelantes de 0,35% y 0,5%. No se verificaron diferencias entre el DTPA y el DTPMPA a estas concentraciones.

Los mismos resultados son válidos para el Fe. En este caso, el DTPMPA parece ser más eficiente. Se verifica un descenso máximo del 50% con respecto al contenido original de la pulpa.

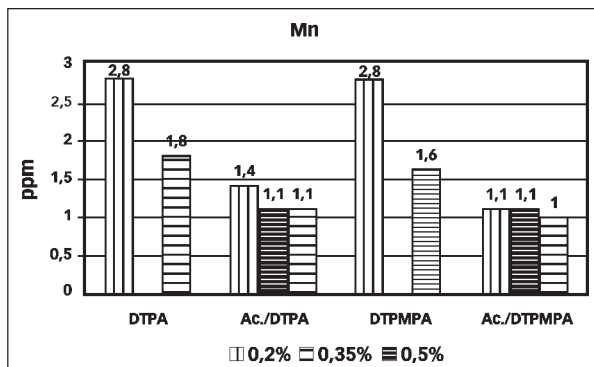


FIGURA 3. Comparación del contenido de Mn en pulpas (ppm) con quelación y tratamiento ácido quelación a distintas tasas de aplicación.

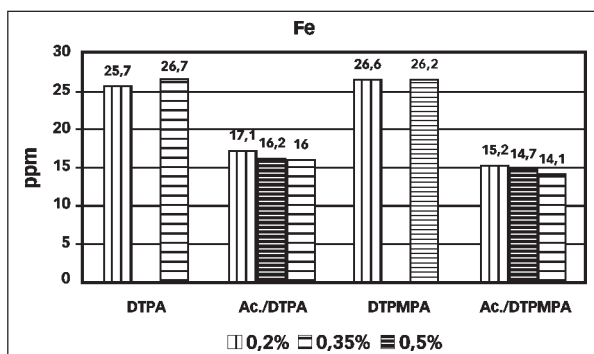


FIGURA 4. Comparación del contenido de Fe en pulpas (ppm x 10) con quelación y tratamiento ácido quelación a distintas tasas de aplicación.

La Tabla 7 presenta los porcentajes de eliminación de Fe logrados con los distintos tratamientos.

TABLA 7. Remoción de Fe de las pulpas con diferentes pretratamientos

Tratamiento	% Remoción
Quelación con DTPMPA (medio ácido)	17
Quelación con Ácido glicólico	18
Tratamiento ácido	32
Tratamiento ácido y quelación con DTPMPA	50

Se observa que con un tratamiento ácido previo a la quelación, se logra una mayor eliminación de Fe que trabajando únicamente con tratamiento ácido (18% superior), o solamente con quelantes (33% superior). Sin embargo, es necesario verificar si estas diferencias se trasladan al blanqueo, es decir, si una mayor remoción

previa de iones metálicos produce pulpas más blancas y/o con blancuras más estables.

Los resultados del blanqueo de las pulpas con tratamiento ácido y quelantes se presentan en la Tabla 8.

El resultado obtenido con tratamiento ácido y sin aplicación de quelantes (ensayo 0), muestra un incremento de blancura similar que el pretratamiento ácido con posterior aplicación de DTPA, pero con mayor consumo de NaOH (posiblemente consumido en la neutralización de los ácidos formados durante el blanqueo).

Como la pulpa proviene de un proceso alcalino (pH 10), la aplicación de un tratamiento ácido en vez de quelantes es antieconómica. Mientras que en principio debe agregarse una gran cantidad de ácido para lograr las condiciones buscadas (neutralización y acidificación), posteriormente es necesario agregar nuevamente álcali, para neutralizar y alcalinizar al nivel requerido por el blanqueo.

La blancura aumenta levemente cuando la aplicación de ambos quelantes se incrementa de 0,2 a 0,35%, pero luego disminuye. Dence y Omori encuentran que un dosaje de DTPA superior al 0,4% produce una disminución de la blancura, sugiriendo que posiblemente el peróxido sea consumido por el quelante (8).

La mayor blancura se logra con una aplicación de 0,35 % de los dos quelantes en estudio, coincidiendo con los valores utilizados usualmente a escala industrial. En el caso del DTPMPA, si bien no existe variación en la blancura al pasar de 0,2 a 0,35% de aplicación, el consumo de peróxido disminuye levemente.

Al realizar el análisis estadístico de los resultados se encuentra que el tipo de quelante presenta una influencia significativa en la blancura ($p_{95\%}$: 0,002), pero las diferencias de dosificación no influyen significativamente. El DTPMPA mostró el mejor funcionamiento, logrando una disminución de 5 puntos en el parámetro b^* (indicativo del color amarillo), y un incremento de 37 puntos en la

blancura. Al trabajar con DTPA, el máximo incremento logrado fue de aproximadamente 32 puntos.

Ni los quelantes, ni las concentraciones estudiadas influyen significativamente en el peróxido ni en el álcali consumidos, a un nivel de confianza del 95%.

En la Tabla 9 se muestra un cuadro comparativo de los blanqueos realizados sobre pasta con y sin pretratamiento ácido, tratada con los dos quelantes seleccionados. Si bien al incorporar un tratamiento ácido anterior a la quelación se obtiene una gran remoción de iones metálicos, esa disminución no influye en la blancura obtenida.

TABLA 9. Resultados de los ensayos de blanqueo para la comparación de quelantes con y sin pretratamiento ácido.

Ácido	Quelante	Blanco	Ganancia de blancura	b^*	NaOH c(% bps)	H_2O_2 c(% bps)
Si	DTPA	65,5	32,5	17,2	43,8	78,7
No	DTPA	69,4	36,4	14,1	33,8	43,3
Si	DTPMPA	70,0	37,0	14,3	42,5	87,6
No	DTPMPA	70,9	37,9	13,4	29,0	48,0

Se observa que los incrementos de blancura logrados sin pretratamiento ácido son superiores, siendo de 37,9 puntos con DTPMPA y de 37,0 con DTPA. Las pulpas con tratamiento ácido presentan asimismo un mayor consumo de H_2O_2 , evidentemente perdido por reacciones de descomposición y no de blanqueo, pues los incrementos de blancura fueron inferiores a los obtenidos únicamente con quelación.

Se realizaron ensayos de estabilidad de blancura sobre las pulpas pretratadas con ácido y posteriormente queladas con DTPA o DTPMPA a distintas concentraciones. Se midieron la blancura y los parámetros de color a las muestras que estuvieron almacenadas durante 6 meses en la oscuridad. A continuación, las hojas se colocaron en estufa durante 1 hora a 105 °C y se realizaron nueva-

TABLA 8. Resultados de los ensayos de blanqueo para la comparación de tratamiento ácido (0) + quelantes (A, B), (todas las pulpas con pretratamiento ácido).

Códigos	Cruda	0	0A1	0A2	0A3	0B1	0B2	0B3
Quelación	-	-	DTPA (0,2 %)	DTPA (0,35 %)	DTPA (0,5 %)	DTPMPA (0,2 %)	DTPMPA (0,35 %)	DTPMPA (0,5 %)
H_2O_2 r (% bps)	-	1,080	0,736	1,278	1,068	0,670	0,750	1,150
H_2O_2 c (% bps)	-	82,0	87,7	78,7	82,2	88,8	87,5	80,8
NaOHr (% bps)	-	0,672	1,197	0,898	1,035	1,170	1,130	1,110
NaOHc (% bps)		58,0	25,2	43,8	35,3	26,8	29,4	30,6
L^*	74,99	94,59	93,9	94,20	94,03	94,8	94,75	94,81
a^*	2,95	-3,99	-3,74	-3,76	-3,9	-2,98	-3	-3,13
b^*	19,13	17,11	17,49	17,23	17,61	14,36	14,3	14,51
Blancura (% ISO)	33,0	66,4	64,7	65,5	64,7	70,0	70,0	69,7
Ganancia blancura		33,4	31,7	32,5	31,7	37,0	37,0	36,7

mente mediciones de las propiedades ópticas. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 10.

Las pulpas tratadas con ambos quelantes en las dosificaciones estudiadas, presentan similares niveles de reversión de la blancura (alrededor de 3 puntos) después de 6 meses de almacenamiento en la oscuridad. Mientras que la menor pérdida de blancura se produjo en las pulpas tratadas con 0,2% de DTPA, la mayor se obtuvo con 0,35% de DTPMPA. Sin embargo, aún después de la reversión, los niveles de blancura son substancialmente más elevados con el último tratamiento mencionado. Los valores del parámetro a^* en todos los casos aumentaron con el almacenamiento entre un 16 a 19% usando DTPA y entre 16 y 23% utilizando DTPMPA. Esto significa un desplazamiento del color de la pulpa hacia el rojo. La variación del parámetro b^* se encuentra entre 1 y 4 % (leve desplazamiento hacia el amarillo).

Los valores que se presentan en la Tabla 10 como "Pérdida de blancura II-III" corresponden a la prueba de envejecimiento térmico (una hora en estufa a 105° C). Se observa una pérdida de blancura adicional al envejecimiento natural, de 0,3 a 0,6 puntos aproximadamente. Como puede apreciarse, esta disminución no es significativa. El tratamiento incrementó el valor del a^* entre 5 y 7% adicional para el DTPA y entre 1 y 3% para el DTPMPA. Las variaciones del parámetro b^* con este procedimiento son despreciables.

CONCLUSIONES

Al aplicar un pretratamiento de quelación se verificó que se produce la mayor remoción de Fe en medio ácido.

A pH= 4 surgió una diferencia significativa entre quelantes, presentando el "Mf-ac" la menor efectividad. Las dosificaciones no presentaron diferencias en ningún caso. A pH neutro y alcalino, todas las respuestas se igualaron en un nivel similar al de control.

En condiciones neutras y alcalinas se logró la mayor remoción de Mn, no existiendo diferencias entre quelantes, pero sí entre concentraciones (mayor eliminación a 0,5%). En medio ácido, el quelante "Mf-ac" presentó la menor remoción.

En general, DTPA y DTPMPA presentan el mejor desempeño en condiciones alcalinas.

En las pruebas de blanqueo de las pulpas pretratadas, el uso de DTPMPA incrementó en un punto la blancura con respecto al DTPA, mientras que el consumo de H_2O_2 fue un 5% superior.

El pretratamiento ácido produjo una importante remoción de iones metálicos, pero esa disminución no influyó en la blancura final de la pulpa.

Las pulpas tratadas con ácido y luego con DTPA y DTPMPA, presentaron similares niveles de disminución de la blancura después de 6 meses de almacenamiento en la oscuridad. Con DTPMPA, las blancuras fueron sustancialmente mayores, aún después de la reversión. Los valores de los parámetros a^* y b^* muestran un desplazamiento del color de la pulpa hacia el rojo y más leve hacia el amarillo. Los ensayos de reversión térmica, produjeron una leve pérdida de blancura, con un aumento del valor de a^* .

TABLA 10. Propiedades ópticas de pulpas (con tratamiento ácido y quelación) almacenadas en la oscuridad durante 6 meses.

Tratamiento (dosajes % bps)	Ácido /DTPA 0,20%	Ácido /DTPA 0,35%	Ácido /DTPA 0,50%	Ácido /DTPMPA 0,20%	Ácido /DTPMPA 0,35%	Ácido /DTPMPA 0,50%
Código	0A1	0A2	0A3	0B1	0B2	0B3
L* (I)	93,90	94,20	94,03	94,80	94,75	94,81
L* (II)	93,24	93,36	93,03	94,01	93,95	94,03
L* (III)	93,00	93,13	92,83	93,79	93,81	93,86
a* (I)	-3,74	-3,76	-3,90	-2,98	-3,00	-3,13
a* (II)	-3,05	-3,17	-3,15	-2,51	-2,54	-2,62
a* (III)	-2,87	-2,95	-2,88	-2,41	-2,46	-2,54
b* (I)	17,49	17,23	17,61	14,36	14,30	14,51
b* (II)	17,72	17,71	17,99	14,72	14,91	14,67
b*(III)	17,70	17,79	17,89	14,81	14,91	14,69
Blanco (I)	64,70	65,50	64,70	70,00	70,00	69,70
Blanco (II)	63,06	63,33	62,41	67,80	67,47	67,90
Blanco (III)	62,83	62,99	62,23	67,45	67,16	67,51
Pérdida blancura I-II (%)	2,53	3,31	3,53	3,14	3,61	2,58
Pérdida blancura II-III (%)	0,36	0,52	0,29	0,52	0,46	0,57
Pérdida blancura I-III (%)	2,89	3,83	3,82	3,66	4,07	3,15

REFERENCIAS

1. Colodette, J. L.; Rothenberg, S.; Dence, C. W.

"Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps, Part I: Hydrogen Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing Systems", *Journal of Pulp and Paper Science*, 14 (6), pp. J126 - J132 (1988).

2. Abbot, J.

"Catalytic Decomposition of Alkaline Hydrogen Peroxide in the Presence of Metal Ions: Binuclear Complex Formation", *Journal of Pulp and Paper Science*, 17 (1), pp. J10 - J17 (1991).

3. Ni, Y.; Li, Z.; Van Heiningen, A. R. P.

"Minimization of the Blanco Loss due to Metal Ions in Process Water for Bleached Mechanical Pulps", *Pulp and Paper Canada*, 98 (10), pp. T396-T399 (1997).

4. Johns, D. T.

"Chelate Usage to Optimize TCF bleaching", *Hampshire Chemical Corporation*, 5 pp., Lexington, MA, U.S.A. (1990).

5. Abbot, J.; Brown D. G.

"The Influence of Magnesium and other Additives on Iron Catalysed Decomposition of Alkaline Hydrogen Peroxide", *Appita*, 43 (6), pp. 415-420 (1990).

6. Basciano, C. R.; Heimburger, S. A.

"Importance of Chemical Pretreatment on the Hydrogen Peroxide Brightening of Mechanical Pulps" *TAPPI Pulping Conference Proc.*, Book 2, pp. 657-668, Seattle, Oct. 22 - 25, (1989).

7. Rothenberg, S.; Robinson, D. H.

"Factors Influencing the Blanco and Bleachability of Mechanical Pulps: Adsorption of Ferric Iron" *Tappi J.*, 63 (9), pp. 117-120 (1980).

8. Dence, C. W.; Omori, S.

"A Survey of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical and Chemimechanical Pulp-Factors Affecting Brightness" *Tappi J.*, 69 (10), pp. 120-125 (1986).

9. Colodette, J. L.

"A Estabilidade do Peróxido de Hidrogenio durante o Branqueamento de Polpa", *O Papel*, pp. 121-128, ANO LI (12), (1990).

10. Bambrick, D. R.

"The Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition", *Tappi J.*, 68 (6), pp. 96-100 (1985).

11. Allison, R. W.

"Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp from *Pinus Radiata*", *Appita*, 36 (5), pp. 362-370 (1983).

12. Kuczynski, K.; Nijs, H.; May, B. H.

"DTPMPA: Polyamino Polyphosphonic Acid and its use in Paper Processes. Part 2: Paper Production from Silicate-Free Pulp Bleached with DTPMPA as a Stabilizer" *Tappi J.*, 71 (8), pp. 142-146 (1988).

13. Sharpe, P. E.; Rothenberg, S.

"Refiner Hydrogen Peroxide Bleaching of Thermomechanical Pulps", *Tappi J.*, 71 (5), pp. 109-113 (1988).

14. Prasakis, J.; Sain, M.; Daneault, C.

"Metal Management Improves Peroxide Bleaching of TMP" *Tappi J.*, 79 (10), pp. 161-166 (1996).

15. Mahagaonkar, M.; Abbot, J.

"Peroxide Bleaching of Radiata Pine TMP and *Eucalyptus Regnans* Cold Caustic Soda Pulps with Sodium Hydroxide and Magnesium Oxide" *Appita*, 48 (1), pp. 40-44 (1995).

Recibido: 09/05/05.

Aprobado: 09/11/05.