

## APLICACIÓN DE BLANQUEO TCF EN MEZCLAS DE FIBRAS QUÍMICAS Y MECÁNICAS RECICLADAS: ALTERNATIVA PARA LA INDUSTRIA PAPELERA.

### APPLICATION OF TCF BLEACHING IN MIXTURES OF CHEMICAL AND MECHANICS FIBERS RECYCLED: ALTERNATIVE FOR THE PAPER INDUSTRY.

Ing. Qco. Jhonattan Fuentes López & Ing. Qco., Esp. Gabriel Hernán Uribe Restrepo<sup>1</sup>  
2. Profesor Escuela de Procesos y Energía  
Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín  
jhofulo@yahoo.com , ghuribe@unal.edu.co

*Recibido para evaluación: 20 de Octubre de 2009  
Aceptación: 1 de Diciembre de 2009  
Entrega de versión final: 10 de Diciembre de 2009*

#### **Resumen**

En este trabajo se estudia la factibilidad técnica de utilizar mezclas compuestas por fibras químicas y mecánicas recicladas en la producción de papeles tissue, aplicando secuencias de blanqueo TCF que mejoren las propiedades ópticas de esta materia prima. En la actualidad se emplean fibras químicas recicladas, pero su disponibilidad limitada y altos costos, estimulan la búsqueda de materias primas que la sustituyan parcialmente. Las etapas de blanqueo se llevaron a cabo a presión atmosférica, con la etapa oxidativa realizada con peróxido de Hidrógeno a 80°C en 1.5 horas y la etapa reductiva con FAS, V-Brite®, Dióxido de Tioúrea in-situ o Chromaclear® a 60°C durante 1 hora. Los resultados obtenidos permiten deducir que la adición de fibra mecánica reciclada afecta considerablemente las propiedades ópticas de las mezclas. Sin embargo, algunas de las secuencias de blanqueo aplicadas, logran compensar al menos en parte, el efecto de la adición de esta materia prima de menor calidad y costo.

**Palabras Clave:** Papel, reciclaje, blanqueo, celulosa, periódico, tissue, fibras recicladas.

#### **Abstract**

In this paper we study the technical feasibility of using mixtures composed by mechanical and chemical fibers recycled in the production of tissue paper, using TCF bleaching sequences that improve the optical properties of this raw material. At present, chemical fibers recycled are used, but their limited availability and high cost, stimulate the search for raw materials which replace them partially. Bleaching stages were carried out at atmospheric pressure, with the oxidative process made with hydrogen peroxide at 80 ° C in 1.5 hours and the reductive stage with FAS, V-Brite®, Thiourea Dioxide in-situ or Chromaclear® at 60 ° C for 1 hour. The obtained results allow to deduce that the addition of mechanical recycled fiber significantly affects the optical properties of mixtures. However, some of the bleaching sequences applied manage to compensate, at least partly, the effect of adding this raw material of lower quality and cost.

**Keywords:** Paper, recycling, bleaching, cellulose, newspaper, tissue, recycled fibers.

## 1. INTRODUCCIÓN

El consumo de papel en el mundo se ha incrementado en un 50% durante la última década y el crecimiento cuantitativo de la producción de papel ha sido acompañado por una demanda de nuevas variedades y desarrollos tecnológicos que respondan oportunamente a los desafíos medioambientales. (Mussatto et al. 2008)

El compromiso de la industria papelera mundial es proporcionar productos de la más alta calidad, a los menores costos y con prácticas medioambientales que permitan una actividad económica sostenible. En Colombia la industria usa en promedio cerca de 700 kg de fibra reciclada, para la producción de cada tonelada de papel o cartón. (ANDI, 2006). La producción de papel reciclado, tiene menor impacto medioambiental global que la producción de papel usando nuevas materias primas, cuando es tenido en cuenta todo el proceso productivo. (Misman et al, 2008)

En la fabricación de papeles tissue (ej. papel higiénico, servilletas, etc) se emplean comúnmente como materias primas, papeles reciclados que se clasifican según la (ANDI, 2003) como: Archivo blanco, Archivo color y Revistas fibra química. Las anteriores denominaciones comparten una característica común, pues todas describen papeles que fueron elaborados originalmente con fibras químicas blanqueadas. Las fibras químicas se obtienen mediante procesos que degradan y disuelven la lignina de la madera, favoreciendo la liberación de la celulosa y hemicelulosa. (Smook, 1990). Para obtener fibras con altos grados de blancura, se requiere continuar el proceso de deslignificación iniciado en el pulpeado, mediante etapas sucesivas de blanqueo con productos químicos tales como: Cloro, Dióxido de Cloro, Oxígeno, etc. Las reacciones de blanqueo con agentes que contienen cloro, producen cloroligninas muy resistentes a la biodegradación y otros compuestos que pueden ser tóxicos agudos, mutagénicos y carcinogénicos. La preocupación por los efectos medioambientales, ha creado la necesidad de buscar secuencias de blanqueo que usen reactivos químicos ECF "elemental chlorine-free" o TCF "totally chlorine-free". (Mussatto et al. 2008). En este estudio, se utilizan agentes de blanqueo TCF.

Las plantas de papeles tissue aprovechan las cualidades ópticas de las fibras químicas recicladas, para reprocesarlas y convertirlas en papeles higiénicos/sanitarios de gran calidad, lo cual según (Misrawati,

2008) "consume menos energía, agua y crea menos polución que la producción de papeles a partir de fibras vírgenes". Sin embargo, los costos de la fibra química son cada vez más altos y la disponibilidad es limitada, por lo que se buscan alternativas que la sustituyan parcialmente sin afectar el costo ni la calidad del producto final. Con pocas excepciones, el papel recuperado es reciclado y convertido a grados similares o de menor calidad que el grado del producto original. (Misman et al, 2008)

Como lo expresa (Minor, 1992): "Hay algunas evidencias que demuestran que los consumidores podrían estar dispuestos a aceptar una menor blancura en el papel, si saben que el producto contiene una alta proporción de fibras recicladas", pero hasta que no se desarrollen fuertes campañas educativas, el consumidor juzgará la calidad, la inocuidad y la limpieza, por el grado de blancura del papel, obligando a que la industria se adapte a sus preferencias.

Esta investigación aborda el problema de sustitución desde dos flancos; emplear una materia prima más barata y mantener la calidad final del producto.

La fibra mecánica reciclada (periódicos, revistas, directorios telefónicos, etc.) se adquiere a menor costo pero posee una baja blancura porque la lignina no ha sido eliminada de su estructura. Sin embargo, esta fibra puede ser utilizada en la producción de papel blanco de alta calidad, si se incluyen dentro de su procesamiento secuencias de blanqueo no deslignificantes (Ackermann, 2000). Las secuencias de blanqueo óxido-reductivas, pueden lograr que la fibra mecánica aumente su blancura y disminuya su coloración amarilla. (Smook, 1990).

En este estudio, se propone un proceso de blanqueo compuesto por dos etapas. En la primera se utiliza un reactivo oxidante: Peróxido de Hidrógeno, cuya principal especie activa es el anión (-OOH). Este anión es un nucleófilo fuerte el cual durante el blanqueo, convierte a los cromóforos ricos en electrones como aldehídos, cetonas, fenoles conjugados y grupos carbonilos, a sus formas no cromóforas. La reacción de la lignina con el peróxido es irreversible. (Mussatto et al. 2008).

En la segunda etapa; se aplica un reactivo reductor que puede ser: Chromaclear®, Dióxido de Tioúrea generado in-situ, FAS o V-Brite®. Es importante el orden para optimizar el efecto, siendo primero el efecto irreversible (Oxidación) y posteriormente el reversible (Reducción).

Al variar las dosificaciones de los químicos reductores y el porcentaje de fibra mecánica presente en la composición, se busca encontrar una secuencia de blanqueo capaz de compensar la baja calidad óptica, que la adición de fibra mecánica produce en las mezclas de materias primas recicladas.

Para evaluar la eficacia de los tratamientos químicos empleados, se miden las propiedades ópticas más importantes en la fabricación de papeles tissue: brightness o blancura (%ISO), sistema tridimensional de medición del color (CIELab) y la cantidad total de puntos negros visibles (total PPM). Las propiedades fueron medidas antes y después de cada tratamiento, para de esta forma determinar la incidencia de cada etapa en los resultados globales. Cada experimento se realizó por duplicado, ejecutando un diseño de experimentos factorial simple.

Las etapas de blanqueo se llevaron a cabo en el laboratorio de Termodinámica de la Facultad de Minas en Medellín. La realización de hojas "handsheets" y la medición de las propiedades ópticas se realizaron en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la empresa Productos Familia Sancela en Medellín.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Desintegración y Destintado de la fibra mecánica reciclada

La desintegración de la fibra mecánica, compuesta en un 90% por periódico reciclado y un 10% de revistas, se realiza en un pulper hélico de laboratorio: Ver Figura 1. La consistencia de la pulpa fue del 30% y el tiempo de desintegración fue de 35 min. Se adicionaron NaOH y un surfactante para preparar la pulpa antes del destintado.

La pulpa obtenida luego de la desintegración, es llevada a una consistencia cercana al 1%, con el fin de separar las fibras. El proceso de flotación se lleva a cabo en el mismo pulper, pero con un rotor que introduce microburbujas de aire para producir el efecto de destintado por flotación. Este proceso se lleva a cabo durante 6 minutos.

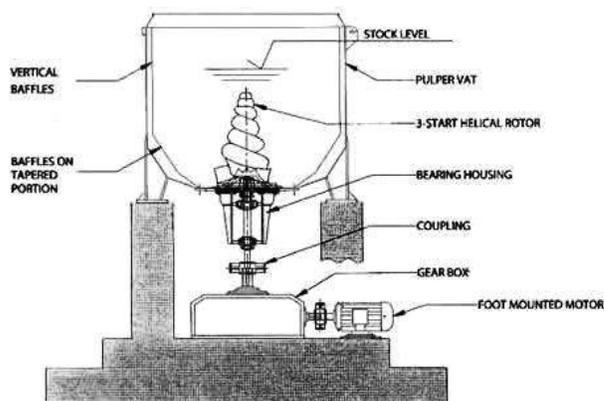


Figura 1. Pulper Hélico con rotor para la desintegración de papel a alta consistencia.

La pulpa destintada obtenida, es escurrida y puesta a secar al aire libre durante 3-4 días, tiempo luego del cual se asume que las fibras alcanzan una humedad en equilibrio con la del ambiente.

### 2.2. Experimentos de blanqueo

La fibra mecánica destintada, es añadida en proporciones equivalentes al 10%, 20% y 30% de la masa total de fibras y mezclada con fibras químicas recicladas que para su reutilización, son sometidas a un proceso de desintegración y destintado semejante al realizado con la fibra mecánica. Durante su primera fabricación, las fibras químicas fueron sometidas a procesos de blanqueo deslignificantes, por lo que poseen elevadas cualidades ópticas que permanecen en el tiempo y facilitan su reciclado. (Smook, 1990)

Luego de hidratadas y homogeneizadas, las mezclas son sometidas a una etapa oxidativa de blanqueo. Se adiciona NaOH, con el objetivo de alcanzar un pH cercano a 9, óptimo para la activación del oxidante (Degussa). Un estabilizador de peróxido es agregado para asegurar que algunos minerales presentes en las fibras, no consuman el agente blanqueador (Ackermann, 2000). El estabilizador es necesario en este tipo de blanqueo, porque durante la descomposición del peróxido, se generan radicales libres intermediarios altamente reactivos y no selectivos que pueden degradar la celulosa y causar reacciones de oscurecimiento. (Barboza et al 2005). El Peróxido de Hidrógeno es adicionado para todos los experimentos, en la misma cantidad. El blanqueo oxidativo se lleva a cabo durante 1.5 horas a 80°C y 15% de consistencia, en un

calentador con agitación y temperatura controladas. Es claro que incrementar la temperatura de la etapa, acelera las reacciones responsables de la deslignificación y el blanqueamiento así como también la reacción responsable de la descomposición del peróxido. (Sundara, 1998)

Luego de la etapa oxidativa, se mide y destruye el peróxido residual mediante la acción del Bisulfito de Sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ), excepto cuando se utiliza como químico reductor al Dióxido de Tioúrea, ya que el peróxido actúa como reactivo en la reacción de formación de este agente blanqueador. La consistencia es disminuida hasta alcanzar 13%. Posteriormente, se ajusta de nuevo el pH, dependiendo del agente reductor a emplear. Los químicos reductores estudiados son:

- **Chromaclear®**: mezcla de Borohidruro de Sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) e Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ ), que combinada con Bisulfito de Sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ), produce Ditionita de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) in-situ. (Ellis, 1996)

- **FAS**: ácido Formamidinsulfínico o Dióxido de Tioúrea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ ) en medio básico. (Ackermann, 2000)
- **TUDO**: Dióxido de Tioúrea generado in-situ, a partir de la reacción del Peróxido de Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con Tioúrea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ) en presencia de un catalizador como el Molibdato de Amonio ( $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ). (Kanada et al, 1998)
- **V-Brite®**: Ditionita de Sodio estabilizada ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), que minimiza los problemas de descomposición anaerobia y combustión espontánea, que pueden ocurrir con este químico reductor. (Ellis, 1996)

La pulpa junto con el químico reductor, es llevada de nuevo al baño de calentamiento durante 1 hora, a  $60^\circ\text{C}$ .

Una vez terminada la etapa reductiva, la pulpa es filtrada y puesta a secar al aire libre, protegida de la lluvia y la luz solar directa, durante 4 días. La elaboración de las hojas de mano “Handsheets” sigue la norma Tappi T272 sp-97.

**Tabla 1.** Resumen de las condiciones y dosificaciones aplicadas en las etapas de blanqueo.

Condiciones aplicadas en las etapas de blanqueo	ETAPAS *									
	P	C <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	F <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	V <sub>2</sub>	
Consistencia, %	15	13	13	13	13	13	13	13	13	
Temperatura, °C	80	60	60	60	60	60	60	60	60	
Tiempo, min	90	60	60	60	60	60	60	60	60	
Presión, atm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
pH inicial	9	8	9	10	7.6	8	10	10	8,5	
pH final	6.8-7	6,8	6,6	7,2	6,8	7	6,8	7	7	
Peso de Fibras, g	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
Volumen de Pulpa, ml	300	346	346	346	346	346	346	346	346	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 50%, Kg/Ton	16	-	14,29	-	-	-	21,44	-	-	
NaOH al 50%, Kg/Ton	6	-	2,78	8	1,39	-	8,35	12	2,78	
Estabilizador de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Kg/Ton	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pretratamiento BSS al 38%, Kg/Ton	-	2,5	-	2,5	2,5	2,5	-	2,5	2,5	
FAS, Kg/To n	-	-	-	8	-	-	-	12	-	
Tioúrea, Kg/Ton	-	-	8	-	-	-	12	-	-	
(NH <sub>4</sub> )Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> , Kg/Ton	-	-	0,027	-	-	-	0,042	-	-	
NaHSO <sub>3</sub> al 38%, Kg/Ton	-	11,58	-	-	-	21,05	-	-	-	
ChromaClear®, Kg/Ton	-	1,1	-	-	-	2	-	-	-	
V-Brite®, Kg/Ton	-	-	-	-	12	-	-	-	16	

\* La letra identifica al químico de blanqueo empleado en la etapa; ver Nomenclatura. El subíndice denota el nivel del factor: dosificación del químico reductor. Las cantidades específicas están expresadas en la misma tabla

En la Tabla 1 se muestra un resumen con todas las condiciones impuestas y dosificaciones aplicadas en las etapas de blanqueo aplicadas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de las materias primas y sus mezclas

En la Tabla 2, la fibra química (M0) proveniente de la desintegración y destintado de desperdicio de oficina base blanco, exhibe la mayor blancura (%ISO) de todas las materias primas y mezclas evaluadas en esta fase de caracterización.

**Tabla 2.** Propiedades ópticas iniciales de las materias primas estudiadas.

I.D	% ISO	CIE	L*	a*	b*	Total PPM
M0	75.96	79.9	88.89	1.08	-1.89	953.3
M1	67.13	62.73	85.58	0.73	0.25	1548.9
M2	61.67	52.09	83.54	0.48	1.83	2348.5
M3	57.98	44.92	82.16	0.33	2.98	3837.5
M10	43.38	13.5	74.93	-0.22	6.28	80997.9

Por el contrario, la fibra mecánica reciclada (M10), representa un desafío para la manufactura de papeles que demandan altos estándares ópticos. Este tipo de papel contiene entre 85-100% de fibra mecánica y 0-15% de pulpa Kraft (Forsberg et al, 1994). La gran cantidad de tinta presente en esta materia prima reciclada, produce un fenómeno de ensuciamiento durante la desintegración. El color de la pulpa (amarillo - pardo) es función de la cantidad de lignina y compuestos cromóforos de la madera presentes en las fibras. (Smook, 1990).

La gran cantidad de lignina y la tendencia al amarillamiento por exposición a la luz solar, han convertido a la fibra mecánica en una materia prima poco utilizada en la manufactura de papeles blancos. Las mezclas: M1, M2 y M3 ven afectadas adversamente sus propiedades ópticas a medida que se aumenta la proporción de fibra mecánica. Debe entenderse sin embargo, que el proceso industrial moderno es más eficiente en la remoción de tinta que la lograda por la simulación a escala de laboratorio. En el proceso a gran escala la pulpa transita por cierto número de depuradores antes de la flotación, lo que permite

mejorar el desempeño de esta operación.

Los resultados de la fase de caracterización, muestran comportamientos muy similares en los índices Brightness (%ISO) y Whiteness CIE. Las diferencias entre estos índices que miden las cualidades ópticas del papel, son explicadas detalladamente en la Norma Tappi T1216, 1998.

La Tabla 2 también muestra las coordenadas L\*, a\* y b\* que hacen parte del sistema tridimensional de medición del color CIELab. La coordenada L\* representa claridad (0= negro, 100= blanco), a\* (rojo a>0 y verde a<0) y b\* (amarillo b>0 y azul b<0). Para las materias primas caracterizadas, las coordenadas L\* y a\* presentan un comportamiento similar a los índices Brightness ISO y Whiteness CIE, donde la M0 muestra los mayores valores positivos. La M1 tiene un valor de a\* ligeramente negativo revelando una tendencia cromática hacia el verde.

La coordenada b\* muestra un comportamiento más singular. Para M1, M2 y M3 se manifiestan valores positivos en forma creciente, hecho que se explica por la tendencia natural de la fibra mecánica hacia el amarillamiento. En contraste, la M0 es ligeramente azul lo cual puede deberse quizás, a la utilización de matizantes en la fabricación primigenia del papel. Las mezclas, para todas las coordenadas cromáticas se ubican en un estado intermedio entre la M0 y la M10.

La Tabla 2 permite además descubrir una relación entre la cantidad de puntos negros y algunas propiedades ópticas. A mayor cantidad de puntos negros, se hace más evidente un detrimento en la blancura. Los puntos negros son pequeñas partículas de tinta, fibras coloreadas, suciedades o gomas que son liberadas al sistema durante la desintegración y que sobrepasan con éxito los depuradores, cuyos principios de funcionamiento son las diferencias de peso, tamaño y forma de las partículas. (PITA, 2005). Una gran cantidad de puntos negros visibles, provocará una sensación óptica de suciedad y baja blancura del papel. (Norma Tappi T567 pm-97).

Según (Kemper, 1999) el límite óptico por debajo del cual las partículas no pueden ser captadas por el ojo humano como puntos individuales, se encuentra entre 30-80  $\mu$ m. Sin embargo, (Davila et al. 1996) afirman que la blancura del papel, está influenciada principalmente por las partículas de tinta menores a 10  $\mu$ m de diámetro.

En la práctica, la medición de puntos negros se realiza mediante un escáner que por contraste óptico determina y calcula su tamaño y cantidad. Su unidad de medida es PPM o partes por millón en términos de área; mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> de papel. (Norma Tappi T1210 sp-00). El indicador denominado Total PPM contabiliza los puntos negros mayores a 150mm, que debido a su visibilidad pueden tener un mayor impacto en la apariencia óptica del papel.

La flotación de las partículas de tinta es más eficiente al aumentar el tamaño de las mismas, por lo que hay una baja remoción de los puntos negros más pequeños. Las fibras absorben agua rápidamente y se dispersan fácilmente en una suspensión acuosa (Smook, 1990) razón por la cual puede ocurrir un aumento de los puntos negros, si se tiene en cuenta que durante el proceso de destintado por flotación se estimula la separación de las fibras y la liberación de partículas de tinta muy pequeñas como consecuencia de la baja consistencia de operación.

### 3.2. Resultados de la etapa oxidativa de blanqueo

La Tabla 3 presenta al índice brightness (%ISO) de la M0, M1, M2 y M3 luego de una etapa oxidativa con Peróxido de Hidrógeno. Se observa una leve ganancia que disminuye conforme se incrementa la proporción de FMD en la mezcla. Con porcentajes de FMD superiores al 20%, se observa una pérdida de blancura (%ISO) que se atribuye a un consumo completo del peróxido, y a reacciones adversas de amarillamiento que se producen a pH básicos y atacan la lignina presente en la fibra mecánica. (Smook, 1990), (Yonghao, 2005). El peróxido de Hidrógeno es efectivo para detener el oscurecimiento de las fibras mecánicas causado por la presencia del Hidróxido de Sodio. (Behin et al. 2007). Pero si hay un consumo completo del agente blanqueador pueden ocurrir fenómenos de reversión de blancura, tal como lo expresa (Davies et al 1999): “todo proceso de blanqueo no deslignificante produce pulpas sujetas a reversión de la blancura”.

La hipótesis del consumo completo del peróxido se puede confirmar si observamos el comportamiento decreciente de la ganancia de blancura.

**Tabla 3.** Propiedades ópticas de las materias primas luego de ser sometidas a una etapa de blanqueo oxidativa.

I.D	% ISO	CIE	L*	a*	b*	Total PPM
P1,0	78.43	80.57	90.31	1.09	-1.43	575.4
P1,1	68.22	61.73	86.83	0.60	1.38	956.0
P1,2	61.92	48.32	84.41	0.34	3.33	1733.6
P1,3	57.50	39.29	82.59	0.17	4.45	2421.1

**Tabla 4.** Ganancia de blancura (%ISO) atribuible a la etapa de blanqueo oxidativa.

Δ %ISO luego del blanqueo oxidativo			
M0	M1	M2	M3
2.47%	1.09%	0.24%	-0.48%

Las ganancias de blancura (%ISO) producto de la etapa oxidativa y que se muestran en la Tabla 4, revelan una dosificación insuficiente del agente de blanqueo para M2 y M3, dado que ésta no tiene en cuenta la cantidad de fibra mecánica presente en las mezclas. Aumentar la dosificación de peróxido podría mejorar el desempeño de la etapa, pero reduciría el margen económico necesario para poder aplicar una segunda etapa de blanqueo. Las condiciones de alta temperatura, tiempo de residencia y consistencia, estimulan el consumo del Peróxido de Hidrógeno. (Ackermann, 2000).

En la Tabla 3 se observa además una leve ganancia en la coordenada L\*. Sin embargo b\* aumenta; alejándose de las tonalidades azules deseadas. El indicador Whiteness CIE, muestra un deterioro que aumenta a medida que crece la proporción de fibra mecánica en la mezcla. Este comportamiento es atribuible al aumento de la coordenada b\*, que lleva la coloración hacia tonalidades amarillas debido al pH básico de la pulpa y al fenómeno del consumo total del peróxido descrito anteriormente. También es notable la disminución del total PPM, lo que confirma que paralelamente al proceso de blanqueo oxidativo de las fibras, también hay destrucción de los precursores de los puntos negros.

### 3.3. Resultados de las secuencias Óxido-Reductivas aplicadas

Los resultados de las mediciones a las propiedades ópticas se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Propiedades ópticas de las materias primas luego de ser sometidas a la secuencia de blanqueo óxido-reductiva.

I.D ‡	% ISO	CIE	L*	a*	b*	Total PPM
PC1,0	81.26	83.04	91.50	1.04	-1.35	591.8
PC1,1	70.85	65.10	88.00	0.67	1.17	934.7
PC1,2	64.32	53.61	85.40	0.39	2.57	1568.7
PC1,3	59.63	44.59	83.41	0.20	3.67	2519.0
PC2,0	81.70	84.61	91.79	1.10	-1.58	517.5
PC2,1	70.85	64.33	88.16	0.67	1.43	859.2
PC2,2	64.39	54.02	85.38	0.36	2.45	1357.9
PC2,3	59.35	45.07	83.13	0.14	3.43	2209.1
PF1,0	84.14	89.98	92.34	1.17	-2.62	517.2
PF1,1	74.11	72.81	88.91	0.80	-0.13	730.1
PF1,2	67.55	60.95	86.54	0.54	1.47	1144.6
PF1,3	62.25	50.16	84.55	0.31	3.00	1711.6
PF2,0	84.98	92.43	92.43	1.24	-3.20	448.4
PF2,1	75.22	75.49	88.98	0.85	-0.88	683.7
PF2,2	68.38	63.79	86.61	0.54	0.84	899.7
PF2,3	63.27	53.86	84.73	0.29	2.26	1298.8
PT1,0	82.61	86.10	92.07	1.11	-1.82	451.8
PT1,1	72.68	68.77	88.65	0.69	0.63	722.7
PT1,2	65.81	55.75	86.13	0.38	2.45	1108.0
PT1,3	60.97	45.83	84.26	0.13	3.82	1570.0
PT2,0	83.72	88.23	92.38	1.09	-2.13	482.8
PT2,1	73.06	69.53	88.79	0.72	0.52	695.0
PT2,2	66.11	56.17	86.14	0.41	2.46	1111.8
PT2,3	61.35	47.14	84.35	0.19	3.57	1385.6
PV1,0	83.13	86.17	92.34	1.02	-1.68	442.0
PV1,1	72.80	68.28	88.80	0.62	0.83	735.0
PV1,2	66.20	55.96	86.26	0.34	2.45	1039.8
PV1,3	61.31	46.71	84.34	0.11	3.65	1726.3
PV2,0	84.17	88.48	92.63	1.06	-2.05	413.1
PV2,1	73.05	69.10	88.84	0.58	0.65	746.9
PV2,2	66.07	56.14	86.27	0.30	2.42	958.5
PV2,3	60.97	46.31	84.23	0.03	3.70	1413.1

‡ Las letras denotan las etapas de blanqueo. El primer número posterior a las letras, denota la dosificación del químico reductor, conforme la Tabla 1. El último número corresponde a la proporción de fibra mecánica, análogo a las mezclas M0, M1, M2 y M3.

En todas las secuencias estudiadas, la blancura (%ISO) luego de la etapa reductiva de blanqueo es superior a la obtenida luego de la etapa oxidativa con Peróxido de Hidrógeno, demostrando así que todos los químicos reductores probados, tienen un efecto positivo en las propiedades ópticas del papel.

Las etapas F2, F1 y V2, producen las mayores ganancias de blancura (%ISO). Sin embargo, las ganancias para

todas las etapas disminuyen al aumentar la proporción de fibra mecánica presente en la mezcla. Este comportamiento puede justificarse porque la blancura de la mezcla, depende principalmente de la blancura alcanzada por la fibra mecánica (Ackermann, 2000)

Dado que los químicos de blanqueo utilizados son clasificados como no-deslignificantes (con el Peróxido de Hidrógeno ocurre cierta degradación de la lignina, pero no es significativa ni afecta masivamente el rendimiento de las pulpas) la blancura que puede alcanzar la fibra mecánica es limitada y en consecuencia, aumentos progresivos en la dosificación del blanqueador generarán ganancias de blancura cada vez más modestas, posibles daños estructurales en las fibras y la inviabilidad económica del tratamiento. (Smook, 1990)

Los valores alcanzados por la mezcla M1 luego de la secuencia de blanqueo F1 y F2, demuestran que es posible mediante un tratamiento químico, imitar las propiedades ópticas de la materia prima M0, como se confirma en la Tabla 2, donde se muestra que la M0 posee un valor cercano a 75%ISO. Ninguna mezcla con un contenido superior al 10% de FMD, logra acercarse a las propiedades ópticas de la M0.

En la Tabla 5, se revela de forma indiscutible que para todas las mezclas trabajadas y para la FQD, la etapa F resulta ser la más eficaz en transformar cromóforos a su forma "leuco".

En diversos estudios se ha comparado la eficiencia de la Ditionita de sodio y el FAS para atacar ciertos tintes, tintas y cromóforos. Los resultados indican que aproximadamente el 70-80% de los tintes convencionales son removidos efectivamente por el FAS, comparado con cerca del 50% que pueden ser removidos por la Ditionita. (Minor, 1992) Los resultados expuestos en la Tabla 5 muestran que en todas las etapas estudiadas, la etapa F cuyo agente activo es el Ácido Formamidinsulfínico es más eficiente que la etapa V cuyo agente activo es el ión Ditionita de Sodio. Bajas ganancias de blancura (< 8% ISO) son comunes en el blanqueo de pulpas con Ditionita. (Davies et al, 1999).

La etapa T que busca generar in-situ el agente de blanqueo de la etapa F, prueba sus limitaciones y nunca iguala o sobrepasa el efecto de una etapa F. Sin embargo es notable como el alcance de esta etapa oscila entre el 60% y el 80% del efecto mostrado por la etapa F. Esto demuestra que se produce in-situ Dióxido de Tioúrea.

Dado que el catalizador utilizado es Molibdato de Amonio, el cual logra una conversión del 89.9% de la Tioúrea adicionada (Kanada et al, 1998), se concluye que el proceso es técnicamente factible.

El desempeño de las etapas C1 y C2 es muy deficiente, pero como se explicará más adelante, son las secuencias cuya aplicación requiere menores costos.

El índice Whiteness CIE presenta un comportamiento análogo al mostrado por la blancura (%ISO). Los mayores valores se presentan de nuevo en las etapas F y V y los menores en las etapas C. En todas las etapas estudiadas hay una ganancia neta de puntos CIE en la etapa reductiva. Este índice puede ser modificado eficazmente al adicionar matizantes (tintes) que aumentan la tonalidad azul de la fibra, lo que incide directamente en su medición. La ganancia por la adición del matizante puede ser superior a 20 puntos, según algunos proveedores. La facilidad para modificar esta propiedad, explica la razón por la cual se ha preferido a la blancura (%ISO) como indicador de la eficiencia del proceso de blanqueo. Cabe señalar que en el presente estudio no se añadieron matizantes ni blanqueadores ópticos, lo cual permite un análisis de los cambios provenientes de las secuencias de blanqueo, que excluye distorsiones debidas a los efectos de la adición de estos químicos ampliamente usados en la industria papelera.

La coordenada L\* muestra una tendencia similar a la mostrada por la blancura (%ISO) y Whiteness CIE. Los cambios entre las etapas reductivas, para la misma materia prima son poco significativos. Las etapas F y V siguen mostrando los mejores desempeños. En todas las etapas se sobrepasa el valor encontrado luego de la etapa oxidativa. Debe notarse como disminuye drásticamente la coordenada L\* en la mezcla M1 al compararla con la M0.

Las etapas reductivas de blanqueo, muestran un comportamiento irregular en la coordenada a\*. Sin embargo, siempre es positiva ubicándose en las tonalidades ligeramente rojizas. Esta coordenada puede ser modificada por la adición de matizantes.

La coordenada b\* del espacio CIELab, revela que al aumentar la blancura de la fibra, b\* tiende a acercarse a los tonos azules, lo cual mejora la percepción de blancura del consumidor final. Es notable como la secuencia P-F logra llevar la coordenada b\* de la mezcla M1 a valores ligeramente negativos, es decir ligeramente azulados. La fibra mecánica presente en

las mezclas, aumenta la coordenada hasta valores pertenecientes a los tonos amarillos, típicos de la fibra de alto rendimiento. Los matizantes también pueden modificar efectivamente esta coordenada.

La Tabla 5 expone el total PPM luego de ejecutar las secuencias de blanqueo. Todas las etapas reductivas (excepto C1 para M0 y M3), disminuyen los puntos negros. Las etapas F, V y T que reportan las mayores ganancias de blancura, son a su vez las etapas donde ocurre la mayor disminución en los puntos negros visibles. Una mayor dosificación del químico reductor produce mayores pérdidas de puntos negros. El efecto marginal que tiene en la blancura, el aumento de la dosificación de los químicos de blanqueo reductores, podría explicarse por la disminución apreciable de los puntos negros. Los agentes blanqueadores pudieron haberse consumido en la destrucción de los restos de tintas y contaminantes, lo que compitió con el efecto destructor de cromóforos en las fibras. Esta hipótesis es importante puesto que en una planta papelera, la pulpa destintada es sometida a procesos de depuración en serie que retiran la mayor cantidad de contaminantes antes de llegar a la etapa de blanqueo. Dado que las fibras llegan más limpias, los químicos de blanqueo pueden realizar su labor de destrucción y transformación de cromóforos de forma más eficaz y por lo tanto, podrían lograr mejores resultados que los obtenidos a escala de laboratorio.

### 3.4. Costos

**Tabla 6.** Costos de los químicos dosificados en cada secuencia estudiada. (\$/ton de materia prima)

	COSTOS (\$/ton Materia prima)		
	Oxid.	Reduct.	Total
P	\$31,947	\$0	\$31,947
P-C1	\$31,947	\$17,242	\$49,190
P-C2	\$31,947	\$30,071	\$62,019
P-F1	\$31,947	\$62,179	\$94,127
P-F2	\$31,947	\$92,487	\$124,435
P-T1	\$31,947	\$70,172	\$102,119
P-T2	\$31,947	\$109,803	\$141,750
P-V1	\$31,947	\$51,034	\$82,982
P-V2	\$31,947	\$68,506	\$100,453

La Tabla 6 muestra la suma de los costos de todos los productos químicos aplicados en las etapas y secuencias estudiadas. No incluye la energía térmica requerida en los procesos. El costo de la etapa P es constante en todo el diseño de experimentos, porque la dosificación de los químicos que la componen también lo es. Las etapas C son las de menores costos, lo que explica la baja efectividad del blanqueo realizado con este químico, dado que se emplearon cantidades muy reducidas. Es notable como la etapa T supera los costos derivados de la aplicación de la etapa F; su equivalente comercial.

Para determinar cual secuencia presenta un mejor balance entre su costo y el efecto en las propiedades ópticas, se propone el indicador \$/ %ISO ganado, como medida de la eficacia del proceso del blanqueo.

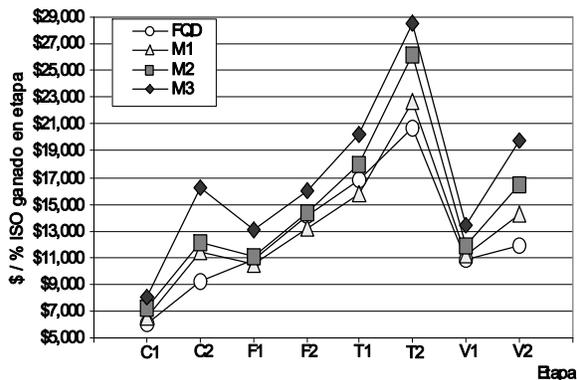


Figura 2. Indicador \$/ %ISO ganado por etapa. T.R.M (8/06/2009) = \$2063

La Figura 2 presenta la eficacia de las etapas de blanqueo, es decir las ganancias de puntos ISO al menor costo. Entre estas etapas se destacan la C1, F1 y V1. Es claro como al aumentar el porcentaje de fibra mecánica en la mezcla, se hace menos eficaz el proceso de blanqueo. Se obtienen los mayores picos en el indicador \$/ %ISO ganado, con las etapas T2, T1 y V2 revelando un mayor gasto de recursos para obtener una ganancia de 1% ISO.

Las etapas C1, F1, F2 y V1 muestran una especial fortaleza para llevar a cabo el proceso de blanqueo, sin ser afectadas profundamente por los porcentajes de FMD presentes en las mezclas. Aunque el indicador aumente en la mezcla M3, no es tan notable como en otras etapas. La etapa C1 obtiene el punto ISO más económico (entre \$6093 para M0 y \$8095 para M3).

La etapa reductiva más costosa por punto ISO ganado es la etapa T2, donde puede oscilar entre \$20737 para M0 y \$28483 para M3.

#### 4. CONCLUSIONES

- La sustitución parcial de FQD por FMD produce cambios dramáticos en las propiedades ópticas de las mezclas resultantes. Hay disminuciones sustanciales en la coordenada L\* y un aumento de la coordenada b\* del sistema tridimensional de medición de color.
- La dosificación del Peróxido de Hidrógeno durante la etapa oxidativa, fue insuficiente para las mezclas M2 y M3 y debe ser modificada para lograr el efecto de blanqueo deseado. La blancura luego de la etapa reductiva es siempre superior a la obtenida luego de la etapa oxidativa. Las etapas más eficientes para aumentar la blancura (%ISO) son en su orden: F2, F1 y V2.
- Ninguna mezcla ni secuencia de blanqueo estudiada consigue lograr que las mezclas con FMD alcancen una blancura de 80% ISO. La máxima blancura (%ISO) alcanzada en la mezcla M1 es 75.45% ISO, perteneciente a la etapa F2. Debe considerarse sin embargo, que no se adicionaron matizantes ni blanqueadores ópticos en el presente estudio.
- La etapa T nunca iguala o sobrepasa el efecto de una etapa F. El efecto de esta etapa es mínimo el 60% y máximo el 81% del efecto mostrado por la etapa F. Esto demuestra que efectivamente se produce in-situ el Dióxido de Tioúrea, en una cantidad suficiente para producir un efecto blanqueador.
- La cantidad de puntos negros PPM disminuyó producto de las secuencias de blanqueo y la dosificación del químico reductor empleado. Las etapas F y V que reportan las mayores ganancias de blancura, son a su vez las etapas donde ocurre la mayor disminución en los puntos negros visibles. La eliminación de puntos negros, aparentemente afectó la eficiencia del blanqueo pues pudo consumir parte de los reactivos adicionados.
- Las secuencias más costosas estudiadas son en su orden: P-T2, P-F2 y P-T1. Este estudio demuestra que aunque es posible producir In-Situ Dióxido de Tioúrea, es más económico emplear en Medellín-

Colombia, bajo la tasa de cambio actual, el equivalente comercial FAS.

- Las secuencias más eficaces, por su bajo valor en el indicador (\$/ %ISO ganado) y su fortaleza en presencia de FMD son: P-F1, P-V1 y P-F2. Las secuencias P-C muestran buenos resultados en FQD y en la mezcla M1.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la empresa Productos Familia S.A, por permitir el uso del Laboratorio de Investigación y Desarrollo y al Laboratorio de Termodinámica de la Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas.

## BIBLIOGRAFÍA

Ackermann, C. 2000. Bleaching of Deinked Pulp. En: Recycled Fiber and Deinking. Chapter 9. pp. 307–352.

ANDI, 2003. Normas de calidad para diferentes fibras de papel y cartón reciclables. Cámara de pulpa, papel y cartón. [en línea]. [Consulta 23 de Junio de 2008]. <<http://www.andi.com.co>>

ANDI, 2006. La industria papelera Colombiana en 2006. [en línea]. [Consulta 23 de Junio de 2008]. <<http://www.andi.com.co>>

Barboza, O., et al. 2005. Efectividad de diferentes pretratamientos en el blanqueo al peróxido de pulpas celulósicas industriales. En: Revista de ciencia y tecnología. No. 7-b.

Behin, J., et al. 2007. Effect of alkyl chain in alcohol deinking of recycled fibers by flotation process. En: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. Vol. 297. pp. 131-141.

Davies, D., et al. 1999. Blending of brightened and unbrightened mechanical pulps as a means to improve mill performance and flexibility. En: Tappi Pulping Conf. Proceedings 207–211.

Davila, A., et al. 1996. Evaluation of flotation and washing processes in deinking old newsprint and office waste. En: Progress in Paper Recycling. Vol. 5. No.3. pp. 23-34.

Degussa. Bleaching of Mechanical Pulp. [en línea]. [Consulta 31 de Julio de 2008]. <[http://www.peroxygenchemicals.com/pdf/bleaching\\_mech\\_pulp.pdf](http://www.peroxygenchemicals.com/pdf/bleaching_mech_pulp.pdf)>

Ellis, M. 1996. Hydrosulfite (Dithionite) Bleaching. En: Pulp Bleaching: Principles and Practice. Section V.

Chapter 2. Edit Dence, C.W. & Reeve D.W. Tappi Press. Atlanta, Georgia. pp. 492–512.

Forsberg, P., et al. 1994. Bleaching mixed office waste to high brightness, En: TAPPI Journal. Vol 77. No.3. pp.253-259

Imagen del pulper hélico. [en línea]. [Consulta 21 de Septiembre de 2009]. <<http://www.jmcmachines.com/paper-mill-machines.html>>

Kanada, T., et al. 1998. Process for producing thiourea dioxide. United States Patent 5,958,184. Assignee: Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. Tokio, Japan.

Kemper, M. 1999. State-of-the-art and new technologies in flotation deinking. En: Int. J. Miner. Process. No.56. pp. 317-333.

Norma Tappi T272 sp-97. 1997. Forming handsheets for reflectance testing of pulp.

Norma Tappi T567 pm-97. 1997. Determination of effective residual ink concentration by infrared reflectance measurement.

Norma Tappi T1210 sp-00. 2000. Units of measurements and conversion factors.

Norma Tappi T1216 sp-98. 1998. Indices for whiteness, yellowness, brightness, and luminous reflectance factor.

Minor, J. 1992. Recycling bleach Technologies. En: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 266. pp. 269-275.

Misman, M., et al. 2008. State of the art for paper recycling. En: International Conference on Science and Technology (ICSTIE). Universiti Teknologi MARA, Pulau Pinang, Malaysia.

Mussatto, S., et al. 2008. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. En: Cellulose. Vol 15. pp. 641-649.

PITA, 2005. Commonly used Test Methods for Paper and Board. [en línea]. [Consulta 19 de Mayo de 2009] <<http://www.pita.co.uk/pdf/TestMethods.pdf>>

Smook, G.A. 1990. Manual para técnicos de pulpa y papel. Ed. Tappi Press. Atlanta–GA. 397pag.

Sundara, R. 1998. Hot peroxide bleaching. En: Canadian Chemical News, Vol. 50, No. 1, pp. 15-17.

Yonghao, N. 2005. A review of recent technological advances in the brightening of high-yield pulps. En: The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 83. No.4. pp. 610-617.

## **7. NOMENCLATURA**

**FMD:** Fibra mecánica destintada.

**FQD:** Fibra química destintada.

**M0:** 100% de fibra química destintada y reciclada, sin presencia de fibra mecánica.

**M1:** Mezcla compuesta por 10% FMD y 90% FQD.

**M2:** Mezcla compuesta por 20% FMD y 80% FQD.

**M3:** Mezcla compuesta por 30% FMD y 70% FQD.

**M10:** 100% de fibra mecánica destintada.

**P:** Etapa oxidativa - Peróxido de Hidrógeno.

**F:** Etapa reductiva - FAS

**C:** Etapa reductiva - Chromaclear<sup>®</sup>

**T:** Etapa reductiva - Dióxido de Tioúrea

**V:** Etapa reductiva - V-Brite<sup>®</sup>

