

**ESTUDI DE LA TRATABILITAT  
D'EFLUENTS PROCEDENTS DEL  
BLANQUEIG DE POLPA KRAFT**

per

Susanna Orri Sucarrats

**Universitat de Girona (UdG)**

**2006**

## ÍNDIX

Agraïments .....	3
Capítol 1: PRESENTACIÓ.....	5
1.1 Antecedents.....	5
1.2 Objectiu.....	8
1.3 Metodologia .....	9
1.4 Justificació .....	10
Capítol 2: FABRICACIÓ DE PASTA DE CEL·LULOSA.....	12
2.1 Composició química i estructura de la paret de fibra .....	12
2.2 Elaboració de la pasta .....	13
2.2.1 Procés de pastejat kraft.....	14
2.3 Principis generals del blanqueig.....	16
2.3.1 Procés de blanqueig.....	16
Capítol 3: REGENERACIÓ I RECIRCULACIÓ DELS EFLUENTS .....	19
3.1 Introducció.....	19
3.2 Millores tecnològiques en el procés de fabricació de la pasta.....	20
3.3 La gestió de l'aigua .....	22
3.4 La contaminació dels efluents .....	25
Capítol 4: MATERIALS I MÈTODES .....	29
4.1 Matèria prima .....	29
4.2 Caracterització de la pasta .....	30
4.2.1 Determinació de l'índex kappa .....	30
4.2.2 Determinació de la viscositat intrínseca CED .....	30
4.2.3 Blancor ISO.....	30
4.2.4 Reversió del color .....	32
4.3 Recol·lecció de l'efluent .....	32
4.4 Caracterització dels efluents.....	33
4.4.1 Determinació del pH.....	33
4.4.2 Determinació dels SST .....	33
4.4.3 Determinació de la DQO.....	33
4.4.4 Determinació de la DBO <sub>5</sub> .....	34
4.4.5 Determinació del color .....	35

4.4.6 Determinació del COT.....	36
4.4.7 Determinació de l'AOX.....	37
4.5 Procediments experimentals .....	39
4.5.1 Estadis de blanqueig i etapes oxidatives.....	39
4.5.2 Tractament biològic seqüencial de llots activats .....	45
4.5.3 Tractament d'oxidació amb ozó.....	49
Capítol 5: RESULTATS I DISCUSSIONS .....	52
5.1 Blanqueig de la pasta .....	52
5.2 Caracterització dels efluents.....	53
5.3 Tractament dels efluents.....	57
Capítol 6: CONCLUSIONS .....	65
Capítol 7: PRESSUPOST .....	67
7.1 Planificació i desenvolupament del projecte .....	67
7.1.1 Diagrama de GRANTT.....	68
7.2 Pressupost .....	69
7.2.1 Equips i materials.....	69
7.2.2 Despeses de personal .....	69
7.3 Resum econòmic .....	70
Llista de figures .....	71
Llista de taules .....	73
Nomenclatura.....	74
Glossari .....	76
Bibliografia.....	81

## AGRAÏMENTS

*Aquest projecte s'ha portat a terme al Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (LCP-UFV) a l'estat de Minas Gerais, Brasil; en cooperació amb el LEPAMAP (Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers) de la Universitat de Girona (UdG).*

Voldria expressar el més sincer agraïment a totes les persones que d'una manera o altra han fet possible la realització d'aquest projecte:

En primer lloc al Dr. Juan Carlos García, director de projecte, pels coneixements que m'ha transmès, per aportar-me continues idees i solucions, pel suport que sempre he rebut en tot moment, per la seva confiança i, per convertir-se... en un amic. Sense ell, aquest projecte no hauria sigut el mateix ni hauria gaudit tant durant la seva realització.

Als Drs. Jose Luiz Coldette i Cláudio Mudado pels seus consells i grans coneixements en la matèria i, per la codirecció del projecte al Brasil. I sobretot, per fer-me sentir com a casa en tot moment.

A Ana Márcia Macedo Ladeira per agilitzar totes les gestions administratives, per facilitar-nos una estada més còmoda i, sobretot, per la seva gran simpatia.

Al Dr. Pere Mutjé per les seves múltiples gestions per poder realitzar aquest projecte a la UFV, i és clar, per la seva visita a Viçosa.

A João Carlos Batista "Carlinhos", Marco Antônio Bandeira i Oldair José Cristino per haver-me ensenyat el maneig de les tècniques de blanqueig al laboratori, per la seva disposició a ajudar-me quan ho he necessitat, pel gran sentit de l'humor i, per tenir paciència a ensenyar-me a parlar portuguès. Muito obrigada per tudo galera.

A Valéria Antônia Justino per haver-me ensenyat el maneig de les tècniques d'anàlisi del laboratori i per la seva disposició a donar-me un cop de mà quan ho he necessitat.

A Matheus Coura i Luiz Felipe Lomantos per la seva inestimable ajuda i paciència durant el període de temps que va durar el tractament biològic seqüencial de llots actius. Per compartir la feina i els horaris intempestius amb bon humor.

A Federico Souza Lima "Fred" per ajudar-me en la determinació dels AOX i TOC, per compartir el seu laboratori i per les bones estones d'espera passades.

A la Dra. Ann Honor Munteer per la seva ajuda en la decisió i posada a punt del mètode de tractament dels efluents amb ozó. I a Anderson de Assis i Daniella pel muntatge de l'experiment.

A tots els amics que he deixat al Brasil i que m'han ajudat a passar uns mesos inoblidables, per compartir xerrades, coneixements, rialles, i moments molt divertits que han fet més suportable algunes fases del projecte... i als que sempre recordaré.

A tots una forta abraçada i, até mais...

## *Capítol 1*

### **PRESENTACIÓ**

#### **1.1 Antecedents.**

La importància i utilitat del paper i dels productes del paper és indiscutible, ja que formen part en la majoria dels ambients quotidians de l'ésser humà, aportant funcionalitat, comoditat, higiene i en alguns casos, fins i tot, protecció dels productes. No hi ha cap altre producte manufacturat que jugui un paper tan important en qualsevol activitat humana.

El consum de paper està íntimament lligat a l'activitat econòmica d'un país, ja que en el comerç, el transport i la promoció de vendes de tot tipus de mercaderies el paper resulta insubstituïble sota la forma d'envasos, embalatges, expositors, diaris, revistes, catàlegs, etc. També el nivell cultural de la població té un clar reflex en el consum de paper, estretament vinculat al nivell d'estudis, a la lectura de premsa, al consum cultural, etc.

La creixent preocupació de la societat per la temàtica ambiental, juntament amb l'aparició en els últims anys de noves legislacions cada vegada més restrictives, està pressionant a les empreses de cel·lulosa i paper. Aquestes es veuen forçades a realitzar canvis, adaptacions o bé millora dels seus processos, amb la finalitat d'aconseguir procediments més respectuosos amb el medi ambient. Al mateix temps ha de ser una indústria competitiva, envers les altres indústries que fabriquen embalatges, com per exemple la indústria del plàstic.

Pel que fa a les innovacions realitzades per la indústria paperera, és a la planta de blanqueig de pasta on s'hi ha dut a terme més modificacions, ja que és la unitat del procés que major contaminació provoca. A la dècada dels 70, es va acceptar l'efecte negatiu que té en el medi l'ús de clor com a agent blanquejant. Els esforços es van centrar en la reducció del volum d'efluents generats en les etapes oxidants, o en la seva eliminació total, mitjançant el seu reciclat cap a la caldera de recuperació. Però aquests intents varen resultar fallits pels efectes corrosius que el clor presenta sobre els equips de procés. Tot i això, la pressió ambiental exercida per disminuir o eliminar la formació de compostos organoclorats durant el procés de blanqueig (Piccione, J., 1994) ha conduït a: una substitució parcial o total del clor per diòxid de clor, a un major ús de la deslignificació amb oxigen i, a un major consum de peròxid de

hidrogen; donant lloc a l'aparició de tecnologies introduïdes en els processos de blanqueig, tals com les pastes ECF (Elemental Chlorine Free) o TCF (Totally Chlorine Free). El procés ECF ha significat una reducció de residus de compostos clorats en més d'un 90% respecte al procés tradicional.

Pels motius abans nombrats, la producció mundial de pasta TCF va en progressiu augment. De fet, les regulacions medi ambientals requeriran que els productors de pasta eliminin o redueixin cada vegada més les descàrregues de productes organoclorats. L'ús de processos totalment lliures d'efluent (TEF, de l'anglès Total Effluent Free, o en espanyol, ELE-0, Emisión Límite de Efluentes cero), o de cicle tancat, on la major part de l'agua és reciclada en el propi procés, està resultant atractiu en vista a aquestes noves regulacions. En aquest cas, és imperatiu tractar les aigües amb un procés eficient que permeti la seva reutilització (Liebergott, N., 1996).

No obstant, la recirculació completa és difícil amb seqüències en les que s'utilitzi clor o derivats com poden ser les ECF. Les plantes de blanqueig TCF no utilitzen productes químics derivats del clor, eliminant així clor i en conseqüència clorodioxines, furans i compostos organoclorats (AOX). Un benefici addicional del processos TCF és l'alt potencial per la recirculació completa dels filtrats de la planta de blanqueig en el cicle de recuperació (Ljungkvist, K., 1994).

La novetat de la seqüència TCF ha obligat als científics a resoldre els problemes que es generen en aquests processos. L'estudi i optimització de cada una de les noves etapes de blanqueig és necessari. L'eliminació de clor i derivats requereix la utilització d'altres agents de blanqueig, com l'oxigen i el peròxid d'hidrogen. Però la combinació de només aquest dos agents no és suficient per obtenir la mateixa eficiència que la cloració. La utilització d'ozó sembla ser una bona possibilitat juntament amb el blanqueig "biològic", en concret amb la utilització de xilanasses com a pretractament en el procés de blanqueig; són noves tecnologies que estan avançant ràpidament. (McDonough. T.J, 1995).

Les actuals limitacions mediambientals han provocat la disminució del consum dels recursos naturals en la utilització industrial. La indústria de la fabricació de paper i cartró constitueix un clar exemple d'aquesta tendència, com mostra la seva evolució cap a:

- un menor consum d'aigua
- l'ús de matèries primeres fibroses reciclades i/o alternatives
- la disminució de la qualitat de l'aigua d'alimentació de la planta

Les accions dirigides cap a la consecució d'aquests objectius no són res més que diferents etapes per tal de millorar la gestió de l'aigua fins a arribar a l'equilibri entre les necessitats de producció a la fàbrica i els requisits ambientals. Segons els productes fabricats, el consum de l'aigua a les fàbriques de tecnologies actuals pel paper d'impressió i escriptura es troba al voltant dels 200 m<sup>3</sup>/t de producte (web.textoscientificos, 2006).

L'ús de fibres secundaries i/o alternatives com a matèria prima per a la indústria paperera, si bé presenta nombroses avantatges econòmiques i ambientals també té greus inconvenients degut a la gran varietat de contaminants que aquesta matèria prima introdueix en el procés. Per tal de corregir aquest problema s'utilitza una major quantitat d'additius en el procés de fabricació.

Les principals fonts de contaminació dels circuits de les aigües en la fabricació de paper i cartró són: les matèries primes fibroses, els additius i l'aigua d'alimentació.

Els compostos presents en les aigües residuals de la indústria paperera que poden representar un major efecte sobre els sistemes biològics són les resines de la fusta, els clorofenols i els tanins. Aquests compostos expliquen la toxicitat en licors de pasta alcalina, en efluents blanquejats i en efluents d'escorçament, respectivament.

Els procediments convencionals per tractar aquests efluents impliquen tècniques físiques i biològiques sense la degradació completa de la matèria orgànica recalcitrant. Les noves tecnologies avançades d'oxidació, que es basen en la formació in situ dels radicals OH, s'han aplicat amb èxit a la mineralització completa de diverses classes de compostos orgànics que provenen de la degradació de la lignina. Aquests compostos són responsables del fort color de l'efluent i són molt difícils de degradar (Soares, C.H. *et al.*, 1998).



Les forces impulsores per la millora de la gestió de l'aigua a la indústria paperera són variades: limitacions legals en l'abocament, la imatge corporativa de l'empresa davant l'opinió pública, la pèrdua de fibra i l'escassetat i el cost de tractament de l'aigua bruta entre d'altres.

## **1.2 Objectiu.**

El present treball s'emmarca dins de l'acord de cooperació en matèria de recerca signat entre el LEPAMAP (Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers) de la Universitat de Girona (UdG), i el Departamento de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV) a l'estat de Minas Gerais, Brasil.

La motivació d'aquest projecte neix de la ja coneguda problemàtica ambiental respecte a la contaminació produïda pels reactius utilitzats en el procés de blanqueig de polpa kraft; i per la necessitats de tractar-ne els efluents per tal de poder-los reutilitzar en un procés de tancament del cicle.

Tenint en compte les consideracions anteriors exposades, en aquest treball es planteja com a objectiu principal l'estudi de la tratabilitat dels efluents procedents del blanqueig de polpa kraft, amb la finalitat de poder-los recircular en el mateix procés de blanqueig.

En particular, els objectius específics són els següents:

- Generació al laboratori dels efluents procedents del blanqueig de pasta kraft d'eucaliptus, simulant condicions industrials (es pretén assolir un grau de blancor estàndard del 90% ISO).
- Estudi de la resposta individual de cada efluent, segons la seqüència de blanqueig emprada, als tractaments aplicats; i comparació de la seva biodegradabilitat.
- Estudi de la resposta individual de cada efluents estudiat a la finalització de cada un dels tractaments.

### 1.3 Metodologia.

En la primera part del projecte es porta a terme el blanqueig de pasta d'Eucaliptus Grandis utilitzant quatre seqüències de blanqueig diferents: dues són utilitzades en l'actualitat (Z/EDPO i  $D_{HT}(EP)D$ ) i les altres dues es preveu que s'utilitzaran en un futur no gaire llunyà (ZQPO i  $D_{HT}QPO$ ). És important destacar que tres de les seqüències són ECF (lliure de clor elemental) i una, ZQPO, és TCF (totalment lliure de clor). Es pretén assolir una grau de blancor ISO (International Standardization Organization) entre el 85 i el 90%. De cada seqüència de blanqueig es recullen els efluents produïts a cada estadi del procés.

Es procedirà a filtrar els efluents i a analitzar una sèrie de paràmetres per la seva caracterització inicial: pH, DQO,  $DBO_5$ , COT, AOX i color.

En la segona part es realitzarà el tractament dels efluents recollits a cada seqüència. Primerament, es tracten els efluents mitjançant quatre reactors biològic seqüencials amb llots activats durant un període de un mes aproximadament. El temps de residència adoptat als reactors per a cada cicle és de 12 hores: 9 hores de reacció, 2 de decantació i 1 de repòs. Al final de cada cicle s'analitzen els SST i la DQO per tal de poder realitzar el correcte monitoratge i funcionament del procés.

Després es porta a terme el tractament dels efluents amb un agent oxidant: ozó. En un inici, per tal de poder determinar la concentració d'ozó més adient, es realitzen uns tests amb cada un dels efluents. Les concentracions testades són de 100 i de 200 mg  $O_3/L$ .

A la finalització de cada un dels tractament es duran a terme els anàlisi dels paràmetres descrits amb anterioritat.

A la figura 1.1 es mostra l'organigrama de treball on les fletxes vermelles mostren el camí dels efluents, des de la seva generació fins a la seva disposició final.

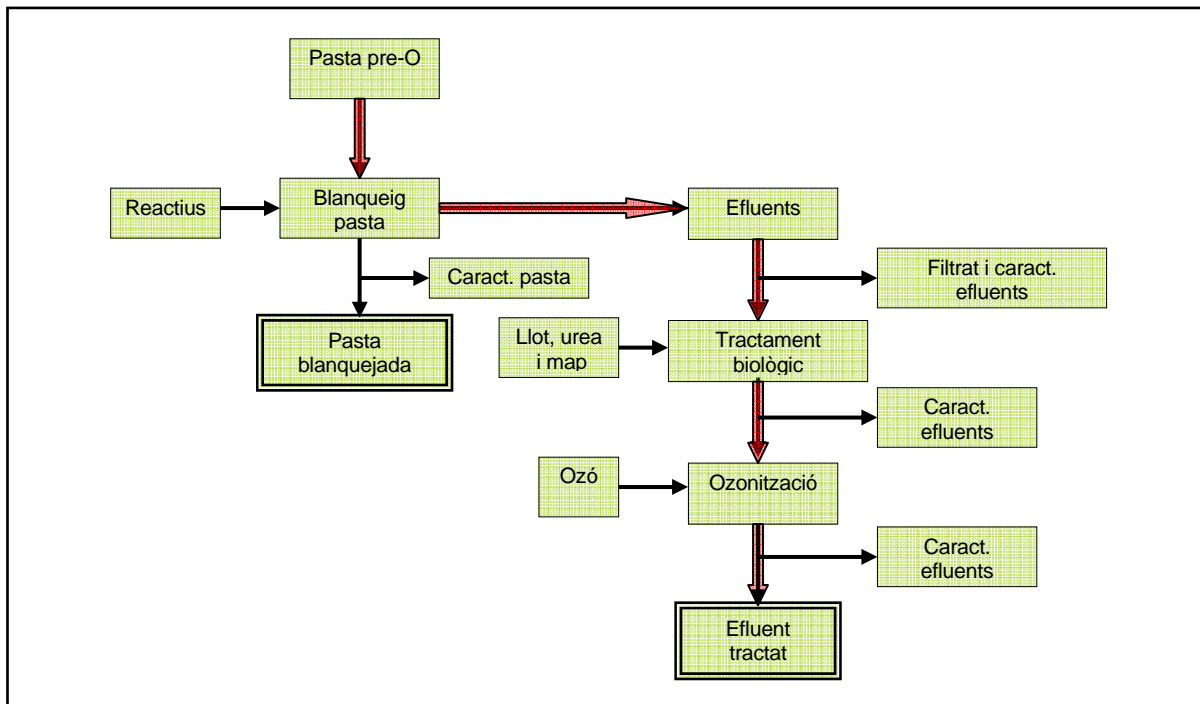


FIGURA 1.1 - Organigrama del projecte.

#### 1.4 Justificació.

En els últims anys la demanda de paper ha augmentat considerablement. La producció de pasta que es consumeix anualment no pot assumir la creixent demanda. Indirectament, això indica una major quantitat d'efluents generats cada any, i una necessitat creixent de tractament i disposició d'aquests.

L'aigua té molt importància en els subsectors de fabricació de pasta i paper, ja que s'utilitza en gran part com a vehicle de transport de fibres i agents de fabricació, per exemple en el procés de blanqueig. El consum d'aigua s'ha reduït en els últims anys gràcies a la reutilització i recirculació, i avui en dia es parla d'una fàbrica lliure d'efluents o pràcticament lliure d'efluents.

La importància i interès dels objectius proposats, així com els beneficis esperats del treball, es resumeixen en les següents aspectes:

- Enfortir la utilització d'Eucaliptus com a matèria prima.

- Utilització de tecnologia ECF i TCF, que suposa una millora en termes de contaminació en les seqüències de blanqueig.
- Utilització d'ozó en el blanqueig de pastes, incrementant la selectivitat de l'etapa i produint efluents amb una menor càrrega pol·luent.
- Importància dels assajos de tratabilitat dels efluents per millorar el coneixement de la complexa química del procés de blanqueig i, l'optimització del sistema de tancament del cicle.
- Estalvi econòmic de les empreses, ja que es podrà recircular els efluents en el que s'anomena cicle tancat, amb l'estalvi d'aigua que això comporta.
- Millora de la imatge corporativa de l'empresa, al ser respectuosa amb el medi ambient.

## Capítol 2

### FABRICACIÓ DE PASTA DE CEL·LULOSA

#### 2.1 Composició química i estructura de la paret de fibra.

La fusta és una substància dura i resistent que constitueix el tronc dels arbres. Aquest material té un elevat grau d'especialització, i deu els seus atributs a la complexitat de la seva estructura que està travessada per una xarxa de cèl·lules longitudinals (des de les arrels fins a la copa) de diverses característiques, que donen forma als tres components químics bàsics que la formen: **cel·lulosa**, i components no cel·lulòsics tals com: **hemicel·lulosa** i **lignina**; més altres compostos secundaris com els tanins, gomes, olis, colorants i resines -la proporció dels quals varia segons la font de fibra-.

Les fustes es poden classificar, des del punt de vista botànic, en dos grans grups: fustes dures i toves. A grans trets, la fusta dels arbres caducifolis (eucaliptus) és fusta dura, i la fusta de les coníferes (pi) és classificada com a fusta tova. Una diferència important és la longitud de la fibra, les coníferes tenen la fibra més llarga.

Els arbres constitueixen la principal font de fibres naturals per més del 90% de la producció de cel·lulosa a nivell mundial; el restant 10% és aportat per altres plantes, tals com pastures, bambús, cotons, llis, canyes i altres (Smook, G.A, 1990). La major part de la fabricació es fa a partir de fibra verge tot i que la producció de paper reciclat va en augment.

Els constituents químics majoritaris presents en la pasta són els hidrats de carboni (cel·lulosa, hemicel·lulosa) i lignina.

La cel·lulosa és un hidrat de carboni i un polisacàrid. Això significa que està composta de carboni, hidrogen i oxigen i, que conté moltes unitats de sucre. És una fibra vegetal que conforma les parets cel·lulars dels arbres i altres plantes, que representa el 50% de la seva constitució física. L'estructura química de la cel·lulosa està formada per unions de molècules de glucosa adherides entre si per la lignina, substància que reforça les cèl·lules i que els confereix consistència i rigidesa.

La cel·lulosa és una llarga cadena polimèrica de pes molecular variable, amb fórmula empírica  $(C_6 H_{10} O_5)_n$  en la que n és el número d'unitats que es repeteixen o grau de polimerització (DP), tal i com es mostra a la figura 2.1. El valor de n varia amb les diferents fonts de la cel·lulosa i el tractament rebut. El valor mínim és de  $n = 200$ .

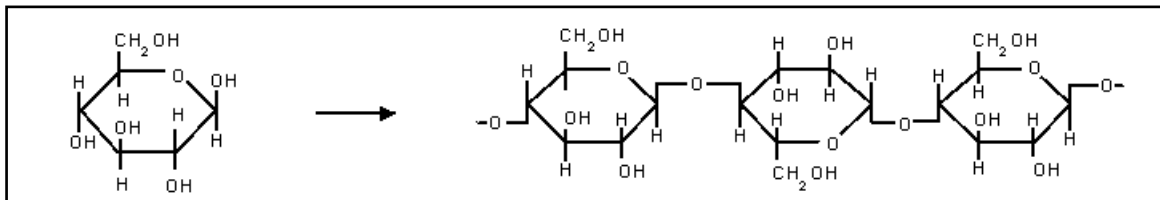


FIGURA 2.1 - Estructura de la molècula de cel·lulosa. Font: Wikimedia commons.

Les hemicel·luloses són polímers de cinc sucres, que contrasta amb la cel·lulosa que és un sol polímer de glucosa. La lignina és una substància amorfa, altament polimeritzada. La seva funció principal és la de unió les fibres entre sí.

## 2.2 Elaboració de la pasta.

De manera genèrica, el procés productiu de la indústria paperera segueix el següent esquema (figura 2.2).

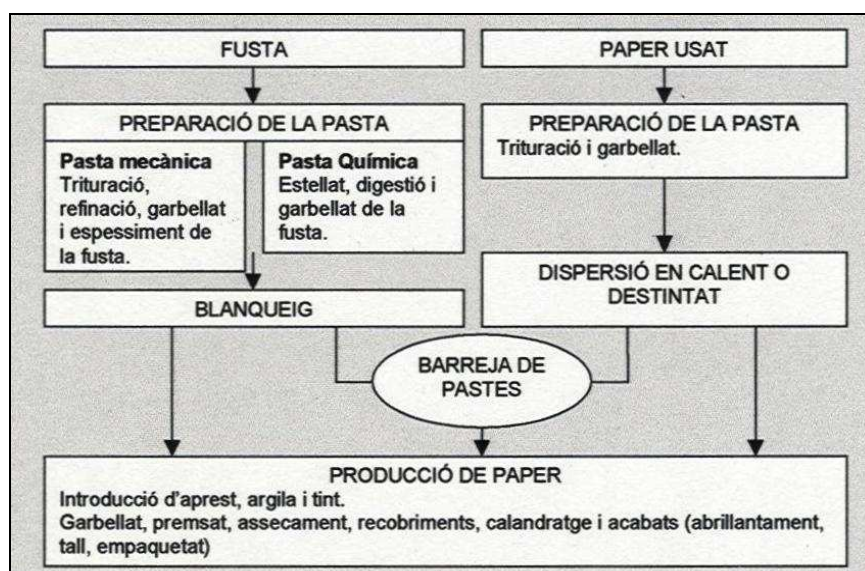


FIGURA 2.2 - El procés productiu a la indústria paperera. Font: (web.Terrassa, 2004)

El pastejat és el procés mitjançant el qual la fusta es converteix en una massa fibrosa. Aquest procés, on es trenquen les unions de l'estructura de la fusta, es pot efectuar mecànicament o químicament; o bé per combinacions d'aquests tractaments; tal i com es mostra a la taula 2.1. Del procés de pastejat en dependrà la qualitat i les característiques de la pasta obtinguda.

TAULA 2.1 - Descripció de les condicions dels tipus de pastejat. Font: Smook, G.A, 1990.

Mecànic	Híbrid	Químic
Pastejat per energia mecànica (poc o sense productes químics i calor).	Pastejat amb combinacions de tractaments químics i energia mecànica.	Pastejat amb productes químics i calor (poca o sense energia mecànica).
Alt rendiment (90-95%).	Rendiment entremig (55-90%).	Baix rendiment (40-50%).
Fibres impures, curtes (dèbil, inestable).	Polpes amb propietats intermèdies (algunes úniques).	Fibres pures, llargues (40-50%).
Bona qualitat d'impressió.	-	Menor qualitat d'impressió.
Blanqueig difícil.	-	Blanqueig fàcil.
<i>Exemples:</i> pasta mecànica de mola, pasta mecànica de refinador i pasta termomecànica.	Semi químic al sulfit neutre i kraft d'alt rendiment.	Medi alcalí: Kraft, Medi àcid: Sulfit.

L'objectiu del pastejat químic (70% de la producció) és degradar i dissoldre la lignina deixant la major part de cel·lulosa i hemicel·lulosa en la seva forma intacta. A l'elaborar la pasta, els enllaços dins de l'estructura de la fusta es trenquen mecànicament i químicament.

La pasta proporcionada i amb la qual es treballarà ha estat elaborada mitjançant el pastejat químic alcalí, que és més interessant que l'àcid, ja que les pastes obtingudes són més resistents i permeten la recuperació dels productes químics utilitzats (Smook, G.A, 1990).

### 2.2.1 Procés de pastejat Kraft.

Hi ha diferents maneres de produir pasta de cel·lulosa, una de les més utilitzades i dominants dins del tipus de pastejat químic és la producció mitjançant el procés kraft o al sulfat, tal i com s'esquematitza a la figura 2.3. A causa de les propietats de resistència superior de la pasta i a la seva aplicació a totes les espècies de fusta, aquest mètode és el dominant arreu del món ("Kraft" és la paraula alemanya que significa resistent).

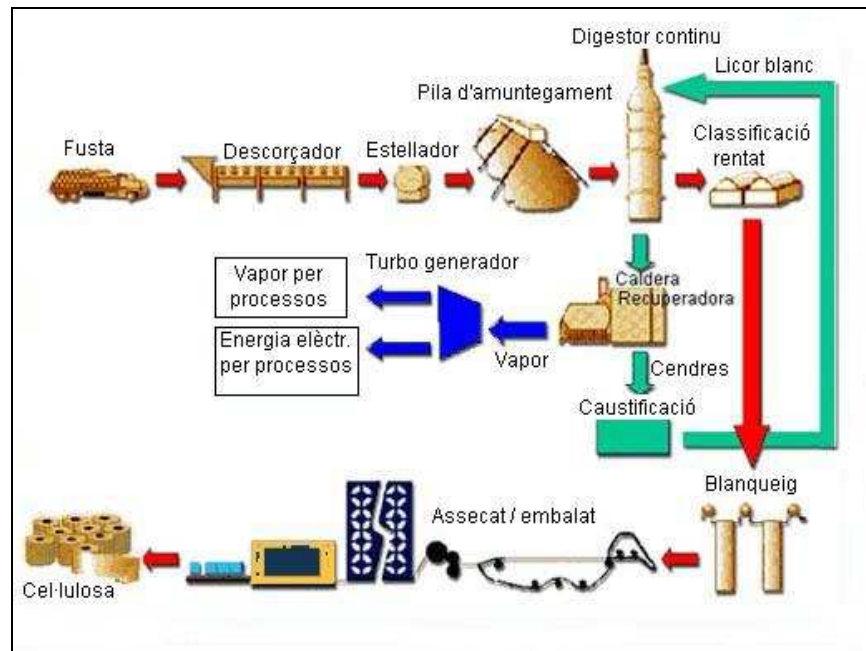


FIGURA 2.3 - Procés general de producció de cel·lulosa kraft. Font: (web. papelnat, 2006)

El procés s'inicia quan els troncs de fusta són escorçats, estellats i enviats a una pila d'amuntegament d'estelles per a la seva homogeneïtzació.

Des de la pila d'amuntegament, les estelles són extretes, classificades i conduïdes al procés de cocció - en el digestor continu - amb licor blanc: una solució alcalina d'hidròxid sòdic (NaOH) i sulfur de sodi (Na<sub>2</sub>S). L'atac alcalí causa la ruptura de la molècula de lignina en fragments més petits. El fet de que normalment s'utilitzi el sulfat de sodi com a producte químic de reposició és la raó per la qual el procés kraft també s'anomena procés al sulfat.

La pasta de cel·lulosa és la resultant del procés de cocció, que es classifica, renta i blanqueja. Una vegada blanquejada es procedeix al seu assecatge i embalatge final.

El licor blanc usat en la cocció, juntament amb la lignina dissolta es converteix en licor negre, que es concentra per després ser cremat a les calderes recuperadores. La part orgànica del licor negre (lignina i altres compostos de la fusta) produeix energia en el procés de combustió; generant vapor que s'utilitza en la producció d'energia elèctrica i, posteriorment en diferents processos dins de la planta industrial. La part inorgànica, les sals minerals (cendres), es recuperen després del procés de combustió i són usades en l'etapa de caustificació per regenerar el licor blanc usat en la cocció.



Les escorces dels troncs de fusta, recuperades en els escorçadors, són cremades en les calderes per poder produir vapor i energia elèctrica, que seran usats pels diversos processos productius de la planta.

### **2.3 Principis generals del blanqueig.**

Ja es tenen dades històriques que a l'any 300 a.C. es realitzava el blanqueig del cotó amb calç. Les seqüències de blanqueig han anat evolucionant molt fins a l'actualitat, on ja es produeixen seqüències lliures de clor, les TCF.

El propòsit del blanqueig de pastes és eliminar la lignina i impureses residuals d'aquesta, per tal d'obtenir un producte final net i blanc per a la fabricació del paper.

El concepte de blancor es defineix com el valor numèric de reflectància de un espècimen en la porció blava de l'espectre (457 nm) quan es compara la reflectància, en la mateixa longitud d'ona, d'un patró la reflectància del qual és d'aproximadament el 100%. Alguns exemples de patrons utilitzats són MgO, BaSO<sub>4</sub>, difusor d'absoluta refecció ISO, etc.

La blancor del paper és fonamental per a la impressió, d'aquí la seva importància. És un paràmetre que influeix en les impressions multicolor en les que la base neutra evita alteracions del matís o en els colors de la tinta. En impressions en blanc i negre, també és important degut a que pot afectar el contrast donat per la superfície del paper sobre l'efecte visual de la impressió.

La brillantor és una propietat molt important que afecta l'aparença del paper, en anglès s'anomena brightness. La brillantor real es refereix a la lluminositat o reflectància de l'espectre pel paper. Depèn de la mesura de reflectància dels papers blancs o quasi blancs, a una sola longitud d'ona de 457 nm.

No s'ha de confondre blancor amb brillantor, ja que no és una mesura colorimètrica.

#### **2.3.1. Procés de blanqueig.**

El blanqueig de la pasta és un procés que consta de varies etapes i mitjançant el qual es refina i aclareix la pasta en brut. L'objectiu és dissoldre (pasta química) o modificar (pasta

mecànica) la lignina fosca que no s'ha eliminat durant el procés d'elaboració de la pasta, mantenint la integritat de les fibres.

El color fosc de la pasta ve originat pels grups cromòfors que conté i que són presents en la lignina modificada i productes de degradació de la lignina, en els àcids hexelurònics, carbonils, en els extractius de la fusta (àcids resinosos, àcids grassos, etc.), i en els ions metàl·lics (Fe, Cu, Mn, etc).

Per tal de poder eliminar els grups cromòfors es procedeix al blanqueig que ocorre per oxidació/extracció amb reactius apropiats, que han de ser selectius i de baix cost i han d'oxidar la lignina ràpidament sense atacar els carbohidrats. Els oxidants més comuns són:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ . I els agents d'extracció més comuns són:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

En relació amb els components de la polpa és desitjable que la cel·lulosa i l'hemicel·lulosa siguin preservades durant el procés. I també que els extractius siguin eliminats o dissolts, i que les partícules siguin eliminades i/o descolorides.

El procés de blanqueig s'avalua a partir dels següents factors:

- *Eficàcia*: quantitat de "cromòfors" que poden ser eliminats.
- *Eficiència*: quantitat de "cromòfors" eliminats per unitat de reactiu consumit.
- *Selectivitat*: extensió de degradació dels carbohidrats per unitat de "cromòfor" eliminat .

Una sèrie de conseqüències a la pasta són associades al seu blanqueig: augment del grau de blancor, pèrdua de rendiment (3-10%), reducció del grau de polimerització, alteració de la composició dels carbohidrats, reducció del contingut de partícules de resina i, augment de la capacitat d'absorció de la pasta. Normalment, en tot el procés de blanqueig es perd entre un 5 i un 9% de pasta, per tal d'arribar a un grau de blancor entre el 87 i el 90% ISO (Colodette, J.L, 2004).

Una seqüència de blanqueig pot ser dividida bàsicament en dues fases:

- *Deslignificació o preblanqueig*: efectuada per l'oxidació de la pasta seguit per l'extracció.
- *Blanqueig*: efectuat amb agents oxidants.

El procés de blanqueig és efectuat pas a pas en seqüències de diversos estadis, que consisteixen a mesclar la polpa amb reactius químics i vapor, la reacció d'aquesta mescla en recipients adequats i el rentat de la polpa després de la reacció. A la figura 2.4 es mostra un esquema del que succeeix en una planta de blanqueig.

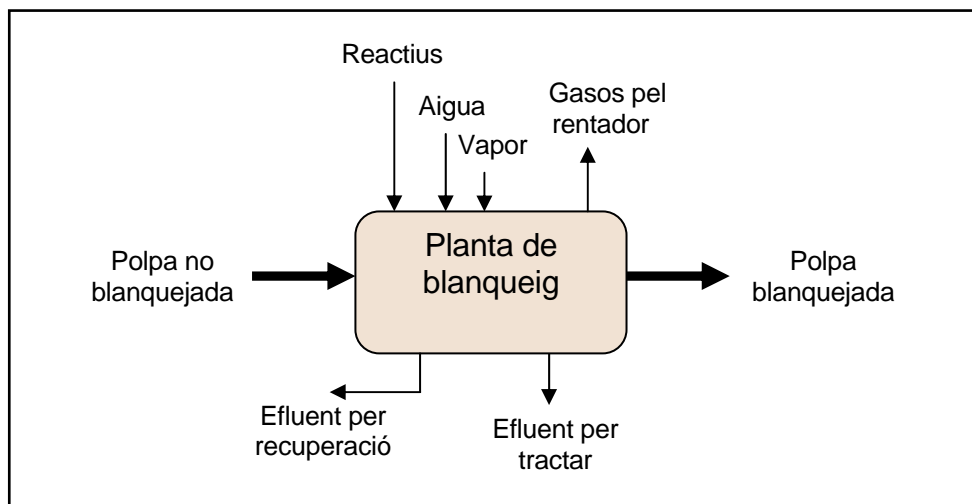


FIGURA 2.4 – Esquema de les entrades i sortides en una planta de blanqueig. Font: Colodette, J.L., 2004

El tipus i nombre d'estadis de blanqueig depèn de les limitacions pel que fa:

- a la protecció del medi ambient,
- a l'ús final de la pasta blanquejada (qualitat),
- a l'objectiu del grau de blancor,
- al procés de pastejat (kraft, sulfit),
- al tipus de material fibrós (fibra curta, fibra llarga) i,
- al número kappa de la pasta marró.

## Capítol 3

### REGENERACIÓ I RECIRCULACIÓ DELS EFLUENTS

#### 3.1 Introducció.

Tot i els avanços científics en àrees com la biotecnologia, la reutilització de les aigües regenerades no és encara una pràctica comú. Fins al moment, la solució al problema de subministrament d'aigua dins del sector hidràulic han recaigut bàsicament en àrees de coneixement com l'enginyeria civil o l'agrícola, on les solucions estan enfocades cap a fonts d'explotació convencionals. La participació d'altres corrents de coneixement permetran canvis per tal d'incorporar la pràctica de regenerar i reutilitzar les aigües industrials dins de la gestió integral de l'aigua.

La pràctica de reutilitzar les aigües residuals té un origen ancestral que data des de l'època Minoica, fa 5000 anys (Asano, T., 2001). Des de 1960 fins als nostres dies es considerada l'època de les 3 R: *regenerar, reciclar i reutilitzar*. La planificació de la reutilització de les aigües regenerades va començar a principis dels anys 20 als Estats Units, concretament als estats d'Arizona i Califòrnia, destinant l'aigua a usos agrícoles. Actualment, l'experiència internacional en la regeneració i reutilització de les aigües residuals és molt àmplia. És important ressaltar que aquesta evolució s'ha donat sobretot en els països desenvolupats, i que encara hi ha molts llocs del món on segueixen reutilitzant les aigües residuals sense cap tipus de tractament.

En aquest moment, la regeneració i reutilització d'aigües residuals adopta un paper de gran importància, ja que a més de solucionar el problema de contaminació, permet augmentar la disponibilitat del recurs sense necessitat de seguir explotant les fonts convencionals del subministra d'aigua.

En l'actualitat, s'entén per "aigua regenerada" aquella aigua residual que després de ser sotmesa a un procés de tractament, la seva qualitat és satisfactòria per un ús en particular (Asano, T., 1998).

Actualment existeixen tecnologies que permeten arribar al nivell de qualitat de l'aigua adequat per a qualsevol ús al que es pensi destinar l'aigua regenerada. La literatura demostra que a mesura que els requisits de qualitat de l'aigua són més exigents, el procés de tractament es fa més complex i costós. Al mateix temps és important considerar que qualsevol procés de regeneració requereix tenir en compte també la línia de tractament i estabilització dels subproductes obtinguts.

El desenvolupament actual en el camp de la tecnologia de regeneració permet obtenir efluents d'aigua regenerada de diferents qualitats, fins i tot amb un nivell tan alt com el de l'aigua potable. Tot i això, el reciclatge de l'aigua és predominantment una pràctica d'ús industrial. Ara bé, segons les propietats de l'aigua els experts consideren que la reutilització es pot donar de forma:

- *Directa o planificada:* requereix l'existència de canonades o altres mitjans de conducció per distribuir l'aigua regenerada que en garanteixi el control de la propietat de l'aigua.
- *Indirecta:* succeeix quan l'abocament d'un efluent, amb o sense tractament, és dipositat en una massa d'aigua i aquesta és extreta aigües avall (Asano, T., 1998).

La reutilització de l'aigua regenerada no és tasca fàcil, ja que ha de complir amb varis requisits: que satisfaci la qualitat de l'aigua per l'ús que se li pretén donar, que no deteriori o afecti els ambients als quals arriba, que no causi problemes de salut als éssers que estan en contacte amb l'activitat a la qual es destina i, que satisfaci el concepte de sostenibilitat.

El concepte de sostenibilitat involucra un desenvolupament econòmic que satisfaci les necessitats del present, sense comprometre les de les generacions futures.

### **3.2 Millores tecnològiques en el procés de fabricació de pasta.**

El sector de la indústria paperera té com a característica més significativa el fet de ser una indústria pesant (en volum i complexitat), intensiva en capital i en energia i gran consumidora d'aigua. Això és més acusat en la fabricació de pastes cel·lulòsiques (obtenció de les fibres a partir d'un vegetal) que en la de paper.

Per aquest motiu ha incorporat de manera sistemàtica una sèrie d'avanços tecnològics per la producció de cel·lulosa, buscant augmentar l'eficiència d'aquests processos i afavorir el respecte pel medi ambient.

Per una part la utilització d'aigua en la fabricació de cel·lulosa ha disminuït de manera significativa gràcies a la incorporació de millores tecnològiques. Això ha possibilitat que en l'actualitat es consumeixi, per tona de cel·lulosa produïda, només 40 metres cúbics d'aigua, i en els anys 80 el consum d'aigua per tona de cel·lulosa fluctuava entre 120 i 140 metres cúbics. Així mateix, la introducció d'avanços tecnològics ha permès tancar el circuit, és a dir, reutilitzar majors volums d'aigua consumida, de tal manera que avui en dia a prop del 95% de l'aigua utilitzada en els processos és purificada i reutilitzada i, netejada abans de ser abocada als cursos fluvials. Només un 5% es perd per evaporació.

La reducció de les emissions ha sigut un altre dels èxits registrats en la indústria. El nivell de AOX en els últims 20 anys ha baixat des de 8 kg/t a 0,2-0,5 kg/t de cel·lulosa, la DBO en els últims 10 anys ha baixat de 15 kg/t a 1,5 kg/t de cel·lulosa, i els compostos sulfurats han sigut reduïts prop del 90% des dels anys 70 (web. aspaper, 2006).

Entre les tendències de millores tecnològiques que possibiliten una menor incidència ambiental es poden esmentar les següents:

- Producció de pastes crues més deslignificades (cocció prolongada o deslignificació posterior amb oxigen) que permetin un blanqueig TCF malgrat que es produeixi una pèrdua en el rendiment.
- Tancament de circuits incorporant processos d'eliminació de minerals i clorurs dels filtrats de blanqueig.
- Millora de l'efectivitat dels agents de blanqueig mitjançant la incorporació de biotecnologies.

Aquestes línies generals d'evolució del sector en els propers anys es desenvoluparan en el marc de la Directiva de prevenció i control integrat de contaminació (IPPC: Integrated

Pollution Prevention and Control), obligatòria per a totes les fàbriques de pasta i per a les de paper i cartró de producció superior a 20 t/dia (web. bibliotecnica.upc, 2006).

D'aquesta manera les empreses a través de la seva constant inversió en tecnologia punta i de les cures pràctiques en els seus processos industrials, no només aconsegueixen la producció de cel·lulosa d'alta qualitat, sinó també reduir i neutralitzar els impactes ambientals; complint les normes destinades a la protecció del medi ambient.

### **3.3 La gestió de l'aigua.**

Una bona gestió i recuperació de les aigües residuals que provenen del procés pot afavorir un estalvi en el consum d'aigua. Arribar a cabals d'abocaments molt baixos i, percentatges de recuperació i recirculació d'aigües elevats, pot representar un estalvi important pel que fa al consum i a les despeses de condicionament de l'aigua d'abastament al procés. Qualsevol actuació en el sentit de controlar les pèrdues d'aigua pot arribar a tenir una significació important en l'estalvi i el volum d'aigua residual a tractar.

En tot el procés de preparació de les pastes de paper, així com en la maquinària de fabricació de paper, l'ús d'aigua és elevat i la càrrega contaminant dels abocaments pot ser elevada. Els paràmetres més característics dels abocaments de les aigües residuals els trobem en la DQO, DBO<sub>5</sub>, matèries en suspensió, agents oxidants i determinats productes químics específics. Avui dia és habitual disposar de sistemes de tractament previ de les aigües residuals que permeten arribar a obtenir processos de recirculació. Aquest és un element clau per garantir la correcta gestió ambiental de la fàbrica, amb importants estalvis de consums d'aigua i d'energia.

L'evolució de les diferents tecnologies de tractament de les aigües residuals fa necessari avaluar amb detall la situació de cada planta amb les diferents possibilitats existents, per tal d'optimitzar els rendiments i costos associats als processos de depuració.

El procés de rentat mai té una eficiència del 100 %, certa quantitat de productes químics i contaminants, anomenats "carry over" són arrossegats per la pasta en el seu recorregut pel procés de producció. Del grau d'eficiència dels equips instal·lats dependrà el "carry over", a més del consum de productes químics, AOX i DQO residuals. D'aquí la importància d'un rentat eficient.

La producció de pasta de paper per via química, utilitzant clor elemental o productes químics que produeixen clor elemental pel blanqueig, pot alliberar de forma no intencionada -a partir de processos tèrmics que comprenen matèria orgànica i clor, i com a resultat d'una combustió incompleta o de reaccions químiques- determinades substàncies considerades contaminants orgànics persistents. En concret dibenzoparadioxines i dibenzofurans policlorats (PCDD i PCDF), que són molt perilloses per a la salut perquè són tòxiques, resistents a la degradació i bioacumulables.

El concepte de producció més neta està integrat com a Directiva IPPC mitjançant l'ús de les MTD (Millors Tecnologies Disponibles).

Les MTD es defineixen com les tècniques més eficients i avançades disponibles per l'execució d'activitats -aplicables a processos específics- per evitar emissions i impactes ambientals adversos, o quan això no sigui possibles, reduir-los (taula 3.1).

TAULA 3.1 – Reducció d'emissions a l'aigua – procés pasta kraft. Font: (web.mediambient.gencat, 2006)

MTD	Objectiu / finalitat
Escorçament mecànic de la fusta en sec.	Disminuir el consum d'aigua.
Augment de la deslignificació prèvia a l'etapa de blanqueig, per mitjà d'una cocció ampliada o modificada i afegint etapes addicionals d'oxigen.	Disminuir la càrrega contaminant abocada a les aigües.
Rentat eficient de la pasta de descàrrega i tamisatge d'aquesta en circuit tancat.	Disminuir la producció de residus del consum d'aigua.
Blanqueig lliure de clor elemental (ECF) o blanqueig totalment lliure de clor (TCF).	Disminuir/eliminar els compostos organoclorats (AOX) i de formació de cloroform.
Reciclatge de part de l'aigua del procés, principalment alcalina, de la planta de blanqueig.	Disminuir el consum d'aigua.
Control, contenció i recuperació eficaç dels vessaments.	Minimitzar rebuigs.
Depuració i reutilització dels condensats procedents de la planta d'evaporació	Minimitzar rebuigs i estalviar aigua.
Instal·lació d'una planta d'evaporació de licor negre i d'una caldera de recuperació amb capacitat suficient.	Tractar el licor addicional i la càrrega de productes sòlids secs. Evitar incidents ocasionals amb efectes ambientals.



MTD	Objectiu / finalitat
Recollida i reutilització de les aigües netes de refrigeració.	Minimitzar els rebuigs i estalviar aigua.
Subministrament de tines separadores d'una grandària suficient per a l'emmagatzematge dels vessaments de licors als processos de cocció i la recuperació i condensats bruts.	Evitar pics de càrrega sobtats i trastorns ocasionals en la planta externa de tractament d'efluents.
De manera addicional a les mesures integrades en el procés, el tractament primari i el tractament biològic de les aigües residuals són considerats com a MTD per a les fàbriques especialitzades en la producció de pasta kraft.	

Al marge de les MTD establertes en el document BREF, es considera que la implantació de processos de reciclatge de les aigües residuals en la fabricació del paper comporta diverses millores al procés de fabricació, com són:

- La reducció de la demanda d'aigua.
- L'increment del rendiment productiu sobre les matèries primeres.
- L'augment de la temperatura de l'aigua a la màquina de paper per millorar la separació de l'aigua al moment de la formació del full de paper.

No obstant això, el reciclatge de l'aigua també té alguns inconvenients, com són:

- Més creixement biològic dins dels circuits interns d'aigua, fet que obliga a una major desinfecció. També pot augmentar la corrosió i provocar obstruccions de les conduccions.
- Consum de productes químics per tractar l'aigua.
- Inversions econòmiques i ocupació d'espai.
- Possibles problemes d'olors en el producte.
- Possibles problemes de taques per deposició de precipitats en el paper, especialment per a les qualitats reciclades blanques.

- Augment de les concentracions en mg/l de les substàncies orgàniques recirculades, que es tradueix en un major consum de en productes químics del blanqueig.

Malgrat aquests inconvenients, el balanç ambiental global pot ser favorable (web.mediambient.gencat, 2006).

### 3.4 La contaminació dels efluents

La planta de blanqueig és l'àrea que descarrega major càrrega contaminant de les fàbriques de pasta. El volum i concentració d'aquesta càrrega depèn de varis factors: sent el més importants el tipus de fusta, el número kappa de la pasta (contingut en lignina), les pèrdues en el rentat del blanqueig, la seqüència i dosis de productes químics, el grau de blancor final desitjat i el tancament dels circuits de la pròpia planta.

Els efluents procedents de la planta de blanqueig, on s'utilitzen productes químics blanquejadors amb un contingut de clor, contenen composts clorats amb enllaços orgànics, mesurats com a AOX. Les aigües que es generen a la indústria paperera porten molts additius, necessaris per la fabricació de paper: detergents, agents blanquejants, biocides per evitar cultius microbians, antiespumants... tot plegat esdevenen aigües molt contaminades i amb una alta toxicitat. A més, aquestes aigües també porten moltes partícules en suspensió - com sorra o altres impureses-. Per donar una idea, mentre que l'aigua dels rius té normalment una concentració mitjana de contingut orgànic total (COT) entre 5 i 10 mil·ligrams per litre, la concentració en l'aigua d'aquests circuits acostuma a ser de 5000 mil·ligrams per litre (web.gencat, 2001).

La pasta de cel·lulosa esta exigint cada vegada més oxidacions per tornar-se més blanca, això porta a un lleuger augment en els grups carboxílics i en les càrregues electrostàtiques de les fibres. Aquestes càrregues faran actuar la fibra com a una resina bescanviadora de ions, absorbint tant els grups catiònics com els compostos polars. L'eliminació d'aquests compostos empeltats a la fibra és cada vegada més difícil, ja que és cosa del passat els fabulosos rentats amb molta aigua neta que es feien. El resultat d'això és la necessitat d'utilitzar altres compostos químics per eliminar-los, augmentant més encara l'anomenat "residu químic" del procés.

La presencia de totes aquestes substàncies esmentades en les aigües de procés no només comporten un problema de contaminació en cas de vessament accidental sinó que, a llarg termini, l'aigua «bruta» acaba afectant negativament la qualitat del paper resultant, especialment pel que fa a la incorporació de productes tòxics en el producte final. Algunes substàncies abocades de les fàbriques presenten efectes tòxics sobre organismes aquàtics. Les emissions de substàncies a les quals s'han aplicat colorants poden afectar de manera negativa les espècies del medi receptor, i les emissions de nutrients (nitrogen i fòsfor) poden contribuir a la seva l'eutrofització. Els metalls extrets de la fusta són descarregats a baixes concentracions, però a causa dels fluxos elevats la càrrega pot resultar d'importància. Mitjançant mesures en procés, s'ha assolit en gran part una reducció significativa de les substàncies orgàniques, tant clorades com no clorades, en l'efluent de les fàbriques de pasta (web.gencat, 2001).

Potser l'estratègia més efectiva en la planta per reduir pèrdues és la major reutilització i recirculació de les aigües de procés. Hi sol haver, però, una limitació pràctica en el grau de "tancament" causada per un augment de la temperatura i impureses (Smook, G.A, 1990).

L'eliminació de substàncies orgàniques dissoltes (especialment les que donen color) afecten de manera adversa la recirculació de l'aigua de procés. Les seqüències de blanqueig amb ozó són una alternativa real a les seqüències clorades. Com a avantatges tenen que no produeixen efluents clorats i aquests són lliures de components corrosius; fet que implica una major facilitat per la recirculació dels efluents.

Avui en dia, els rentats intensos amb aigua neta han sigut substituïts per rentats amb filtrats en contra corrent. Els llocs per col·locar aigua neta en el procés són cada vegada més escassos i, han de ser trobats amb saviesa i de la mateixa manera s'han d'escollir els punts on purgar l'aigua contaminada amb el residu químic. Les millors localitzacions per col·locar aigua neta són al final del procés. Per exemple, en la fabricació de cel·lulosa de mercat, l'últim rentat de polpa succeeix a la màquina formadora de fulla, en la seva taula plana. Si el pH en aquest moment sigues baix també, en el rang de 4-5, per exemple, es farà un últim rentat químic de la polpa abans d'assecar-la. Els filtrats o l'aigua blanca podrien ser tractats per netejar-los, i això seria fàcil d'aconseguir.

El resultat de tot això és clar. S'ha de ser cada vegada més savi en les combinacions de les etapes del procés i amb les seves purgues. Recordar que tot això té costos involucrats i causen impactes ambientals. Si es gestiona malament, es perjudica la polpa, els costos de l'empresa i el medi ambient. Tota aquesta situació porta a situacions com a mínim curioses. Per exemple, quan a l'etapa final del blanqueig és una peroxidació, el pH és alcalí. S'acostuma a fer l'addició de l'aigua àcida de  $\text{SO}_2$ , per després seguir en la fàbrica de paper, s'eleva de nou el pH pel refinat i per la colada alcalina subsegüent. Resultat: cada vegada ens esclavitzem més als productes químics, és un llença i posa interminable. És millor separar les aigües i tractar-les separatament en mini estacions de tractament de 'aigua a la fabrica. Així a cada aigua, la seva destinació, el seu tractament. Hi ha molta aigua bona en les fabricues que va a parar als efluents residuals. Amb molt poc elles es tornarien de nou aigües de procés.

Finalment, una altra alternativa seria la reducció de les exigències qualitatives en el grau de blancor i la neteja per molts del papers que s'ofereixen al mercat (Foelckel, A., 2005).

Es ressalta la importància dels assajos de tratabilitat dels efluents pel millor coneixement de la complexa química del procés de blanqueig, a més de una optimització de sistema de tractament.

El tractament primari dels efluents elimina partícules en suspensió però no elimina els contaminants orgànics, així que aquests circuits acaben acumulant aigües amb concentracions molt elevades de material orgànic tòxic que només es podria eliminar aplicant un tractament secundari o biològic. Això tindria diversos avantatges, com la possibilitat d'abocar, en cas de necessitat, aigua al riu, ja que en aquest cas seria «aigua neta». També permetria emmagatzemar tota l'aigua del circuit en un gran dipòsit o piscina ad hoc - una opció que el sector comença a aplicar- en cas de neteja de les instal·lacions o en cas d'aturada de les màquines.

L'aplicació de tècniques de baix cost per recircular aigua a través de tractaments biològics té com a objectiu conèixer les possibilitats d'aquesta alternativa per incrementar l'estalvi econòmic i ambiental d'aigua en el procés.

Els processos de blanqueig de pasta kraft produeixen un tipus d'efluents biodegradables en un sistema biològic seqüencial de llots actius. La composició dels efluents no és molt

complexa i la quantitat de AOX és gairebé nul·la, degut a la utilització de diòxid de clor per clor gas (ECF).

El sistema biològic seqüencial utilitzat pel tractament dels efluents han sigut en general bastant eficients en l'eliminació de la  $DBO_5$ . No obstant, si la càrrega de compostos organoclorats generats en l'etapa de blanqueig és molt alta, aquest procés secundari de tractament pot col·lapsar per la baixa biodegradabilitat de la matèria orgànica dissolta, en especial si l'efluent conté lignines clorades d'alta massa molecular. Però part d'aquest problema existent s'ha resolt amb la incorporació de noves seqüències de blanqueig, on es substitueix totalment el clor molecular per diòxid de clor.

Realitzant una sedimentació prèvia de l'efluent i una addició/control de nutrients és possible la biodegradació aeròbia dels efluents, amb l'obtenció d'alts percentatges de degradació expressats en la  $DBO_5$ . La fracció recalcitrant de matèria orgànica que és capaç de tractar-se amb aquest tipus de tractament es pot tornar biodegradable a partir de l'ozonòlisi.

## Capítol 4

### MATERIALS I MÈTODES

En aquesta capítol es detallen els mètodes i les tècniques emprades en la realització del treball experimental del present estudi. S'especifiquen les diferents seqüències de blanqueig emprades, es descriu la instal·lació experimental utilitzada per la realització de la investigació, tals com detalls equipaments i materials utilitzats i procediments experimentals adoptats. Es presenten també els mètodes emprats per a la determinació dels anàlisi dels efluents.

#### 4.1 Matèria prima

La matèria prima utilitzada en l'estudi és la fusta d'Eucalyptus Grandis. Prèviament ha estat deslignificada amb oxigen (pre-O), tractament que consisteix en aplicar altes dosis d'oxigen a la pasta per produir la oxidació de la lignina. Els avantatges de treballar amb pasta pre-O són que es redueix la càrrega pol·luent, els cost dels reactius químics i, permet l'ús de seqüències curtes.

La matèria prima, que es mostra a la figura 4.1, ha estat subministrada pel Departamento de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV) al Brasil. Els valors obtinguts en els assaigs empírics de la pasta, han sigut: 10,7 de índex kappa, 45,92 % de consistència i 32,257 cP de viscositat intrínseca CED. La pasta s'ha obtingut mitjançant el procés de pastejat kraft descrit a l'apartat 2.2.1.



FIGURA 4.1 - Pasta d'eucaliptus deslignificada amb oxigen (pre-O).

## **4.2 Caracterització de la pasta.**

Per caracteritzar les polpes es sol utilitzar els mètodes d'assaig empírics. Per la caracterització de la pasta s'ha determinat l'índex kappa, viscositat intrínseca CED i el % de blancor ISO segons normativa ISO 302, ISO 5351/1 i ISO 3688 respectivament.

### **4.2.1 Determinació de l'índex kappa.**

Indica el grau de deslignificació de la pasta en el procés de blanqueig. Els components no cel·lulòsics reaccionen fàcilment en una solució de permanganat en medi àcid. La pasta reacciona amb un volum conegut de solució de permanganat sota condicions controlades, i la quantitat consumida es determina mitjançant valoració per retrocés.

### **4.2.2 Determinació de la viscositat intrínseca CED.**

Una bona indicació del DP de la cel·lulosa, que indica la longitud mitja de les molècules de cel·lulosa, es pot obtenir per mesures de viscositat intrínseca d'una solució de cel·lulosa de concentració coneguda. Com a dissolvent s'usa la cuprietilendiamina (CED) degut a la seva capacitat per dissoldre ràpidament cel·lulosa i a la seva relativa estabilitat química; major que altres dissolvents. Les mesures es realitzen en centipoise (cP).

### **4.2.3 Blancor ISO.**

Per tal de determinar el grau de blancor ISO la fulla de paper es col·loca en un fotodetector, on és il·luminada amb llum difusa que es difracta i es transmet en totes direccions, mentre que la reflectància és observada en un angle perpendicular a la superfície del paper; tal i com es mostra a la figura 4.2.

Aquests aparells es calibren amb un estàndard de blancor coneguda i es col·loquen en l'obertura de la llum. Una vegada calibrats, es col·loquen les mostres formades per una pila de fulles de mida adequada a l'aparell (amb una espessor suficient per no permetre el pas de la llum a través de la pila) i, es prenen les lectures que donen els seus percentatges de blancor.

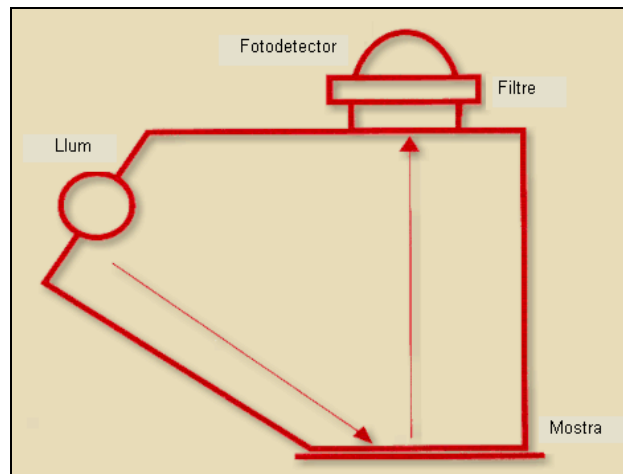


FIGURA 4.2 - Fotodetector per mesurar el % ISO de blancor de la fulles de paper.  
Font: (web.uilmac, 2006)

Es determina prenent mesures de la reflectància per les longituds d'ona de llum apropiada, amb l'espectrofotòmetre. La blancor es mesura com el valor de reflectància, amb relació al patró d'òxid de magnesi, a la regió del blau de l'espectre visible, a l'interval que es mostra a la taula 4.1. Específicament a una longitud d'ona de 457 nm (tal i com es mostra a la figura 4.3).

TAULA 4.1 - Longituds d'ona de l'espectre pròxim visible.

Color	Longitud d'ona (nm)
Violeta	~ 380-430
<b>Blau</b>	<b>~ 430-520</b>
Verd	~ 520-565
Groc	~ 565-590
Taronja	~ 590-625
Vermell	~ 625-740

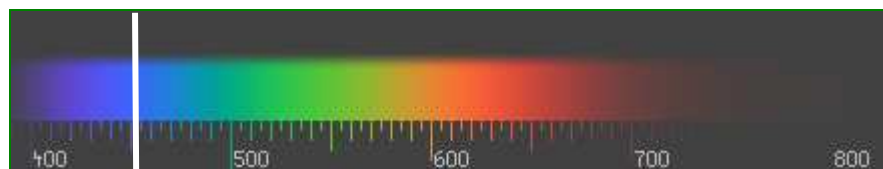


FIGURA 4.3 - Longituds d'ona de l'espectre pròxim visible. Font: Wikimedia commons.

La prova de brillantor es va dissenyar per determinar l'eficiència de blanqueig i per eliminar el groc de la cel·lulosa. Resulta molt pràctic mesurar-la per una sola longitud d'ona, ja que les cel·luloses del mateix tipus tenen corbes de reflectància de l'espectre de forma semblant, i la lectura en una longitud d'ona és suficient indicació de la forma de la corba. En aquesta regió



del blau al violeta de longitud d'ona en la que l'increment de reflectància amb el blanqueig és major, cosa que fa del valor de la brillantor una mesura especialment sensible a l'eficiència del blanqueig. A més, també és una mesura adequada per mesurar l'envelliment del paper, ja que el seu canvi de color per aquesta causa o per degradació tèrmica és major en les regions del blau al violeta de l'espectre visible. Les unitats són en %.

#### **4.2.4 Reversió de color.**

El mètode usual per accelerar l'envelliment de la fulla de paper és col·locar un mostra a l'estufa a 105°C, durant períodes de temps variables, exposada a llum ultraviolada. La pèrdua de blancor en punts o unitats % ISO entre la mostra inicial i "l'envellida" es pren com a mesura de reversió i, és deguda al grau de lignina restant present a la fulla.

S'ha atribuït la reversió de la blancor en fulles de pasta quimicotermomecànica (CTMP) als centres fotoactius de la lignina tals com grups fenòlics i enllaços  $\beta$ -O-4 aril èter i  $\alpha$ -O-4 aril èter, com els més importants (DENCE, C. W. *et al*, 1996)

#### **4.3 Recol·lecció dels efluents.**

Cada una de les quatre seqüència del blanqueig està composta per tres estadis, per tant, es recollirà una tercera part d'efluent en la finalització de cada un. És a dir, uns 6 litres. Així s'aconsegueix un efluent final que conté la mateix quantitat d'aigua a tractar en cada etapa. Les substàncies que han estat dissoltes en l'últim estadi són mes fortament oxidades, i la càrrega contaminant d'aquestes etapes és menor. En total s'obtenen uns 18 litres de efluent per a cada seqüència. Es guarden en un congelador per tal de que les seves propietats físiques no es vegin alterades amb el temps.

Es procedeix a filtrar els efluents per tal de poder eliminar-ne les partícules / fibres que s'han pogut desprendre del procés de blanqueig i, que poden resultar molestes pels posteriors tractaments. Es filtra amb una bomba de buit i un tamís de 0,45 micròmetres.

#### 4.4 Caracterització dels efluents.

A continuació s'expliquen els mètodes de determinació escollits d'una llista de paràmetres, els que es consideren més representatius per a la caracterització, per tal de poder caracteritzar els efluents abans dels tractaments.

##### 4.4.1 Determinació del pH.

Es mesura el pH mitjançant un elèctrode de vidre connectat a un aparell pHmetre de sensibilitat  $\pm 0,01$  unitats de pH i, s'agita la mostra a unes 500 rpm amb un agitador magnètic.

##### 4.4.2 Determinació dels SST.

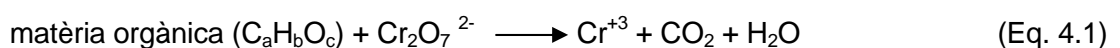
La determinació dels SST (Sòlids en Suspensió Totals) mesura la concentració en mg/L de sòlids que són retinguts per un filtre amb una determinada mida de porus. Es realitzen dues repeticions i se'n fa la mitjana aritmètica.

Es segueix el mètode proposat per Standard Methods, 1995. Per la determinació del contingut de sòlids en suspensió totals, es posa una quantitat aproximada de 50 ml de mostra, es filtra al buit en un tamís de  $0,45 \mu\text{m}$ , es deixa durant 24 hores a l'estufa i es torna a pesar. La diferència de pes entre una i l'altra pesada és la quantitat de sòlids totals.

##### 4.4.3 Determinació de la DQO.

La prova de la DQO (Demanda Química d'Oxigen) s'utilitza per mesurar el contingut en mg/L de matèria orgànica de les aigües residuals i de les naturals.

Per a la seva determinació es segueix el mètode proposat per CPPA Standard – H 3P. Les mostres seran filtrades en un paper de filtre amb una porositat mitjana de  $1,2 \mu\text{m}$ . La matèria orgànica continguda en la mostra és oxidada en presència d'una quantitat coneguda de dicromat potàssic ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en un medi fortament àcid. El sulfat de plata és addicionat com a catalitzador de la reacció i, el sulfat de mercuri per eliminar la interferència d'alguns compostos inorgànics. La reacció inicial que usa el dicromat com agent que oxida es pot representar de manera general per l'equació 4.1 no balancejada.



La prova es realitza a una temperatura elevada: s'agiten les cubetes i es col·loquen en un termoreactor (TR 205) durant 2 hores a 148 °C. Es deixen refredar durant 15 minuts i es procedeix a la lectura dels valors a l'espectrofotòmetre ( $\lambda = 585nm$ ). Amb les lectures d'absorbància obtingudes i amb l'equació de la recta generada amb la solució patró es calculen els valors de la concentració en mg O<sub>2</sub>/L.

El poder contaminant d'un efluent està directament relacionat amb el contingut de matèria orgànica, que generalment és mesurat en termes de DQO i DBO<sub>5</sub>. La DQO és en general més alta que la DBO ja que més components poden ser oxidats químicament que els que poden ser oxidats biològicament.

#### 4.4.4 Determinació de la DBO<sub>5</sub>.

La prova de la DBO<sub>5</sub> (Demanda Biològica d'Oxigen durant 5 dies), és el mètode clàssic per mesurar la concentració d'oxigen en mg/L que els microorganismes necessiten per oxidar bioquímicament la matèria orgànica (Eq. 4.2) en una mostra inicial i; en una altra duplicada, després d'una incubació a la foscor i a 20°C durant un període de cinc dies. La diferència entre la concentració d'oxigen es pren com a DBO<sub>5</sub>. Es calcula restant l'oxigen inicialment dissolt del que s'ha obtingut després de la incubació. Donat que la mostra original pot retenir només aprox. 9 mg /L, l'efluent ha de ser convenientment diluït per a què el consum d'oxigen durant l'assaig no excedeixi molt més de 7 mg O<sub>2</sub>/L (és a dir, aprox. del 70 al 75% de l'esgotament).



Aquest paràmetre defineix el contingut de substàncies biodegradables presents en l'aigua a tractar. Aquesta prova té algunes limitacions. L'oxidació bioquímica és un procés lent i teòricament pren un temps infinit per acabar-se. Dins de un període de 20 dies, l'oxidació de la matèria orgànica és propera al 95-99% del total. I en un període de 5 dies l'oxidació és del 60 al 70% del total; percentatge que es considera acceptable (els compostos orgànics s'oxiden gairebé completament en aquest període de temps).

Els 20 °C són els que es corresponen en un clima temperat, però tenint en compte que ens trobem al Brasil, amb un clima subtropical, s'usen 24 °C. S'ha de tenir en compte que les taxes/quocient de les reaccions bioquímiques depenen de la temperatura.

#### 4.4.5 Determinació del Color.

Aquest mètode de determinació de color CPPA Standard – H. 5P pot ser aplicat en efluents, la coloració dels quals estigui dins del rang d'una solució patró de platí – cobalt. Aquest mètode no és adequat per efluents que continguin colorants.

Els efluents obtinguts i la solució patró posseeixen una longitud d'ona de la llum transmesa del rang de 570-580nm. La longitud d'ona de 465 nm i el pH de 7,6 són utilitzats com a norma per una determinació d'absorció de la llum pels efluents.

El color dels efluents s'expressa en unitats arbitràries de color. Una unitat de color (C.U. Color Unit) és equivalent a l'absorció de la llum en la longitud d'ona de 465 nm, per una solució patró de platí – cobalt de 1 mg Pt/L.

L'espectrofotòmetre està dissenyat per mesurar l'absorbància relativa de les longituds d'ona individuals (465 nm en aquest cas) de la llum transmeses a través de una mostra líquida fixa, de la longitud de la trajectòria, connectada a una cèl·lula de flux dins de l'analitzador.

S'ajusta l'espectrofotòmetre per una absorbància igual a zero, en una longitud d'ona de 465 nm, utilitzant aigua destil·lada com a "blanc". Es determina l'absorbància, per duplicat, i s'utilitza les mesures de les lectures d'absorbància i la corba de calibració. Se'n calcula les unitats de color per l'equació de la recta obtinguda amb la solució patró com a valor de color conegut. Es converteix la lectura dels valors de la intensitat de la longitud d'ona al valor de l'escala apropiada de color, en aquest cas Pt - Co. Això es realitza a través de una algoritme químic del software d'anàlisi que es mostra a l'equació 4.3.

$$(\text{Read}(465)-0,00042857)/(0,00026189)$$

(Eq. 4.3)

#### 4.4.6 Determinació del COT.

Per la determinació del COT (Carboni Orgànic Total) s'utilitza un analitzador de carboni orgànic model. És el contingut total de compostos orgànics, i s'obté mesurant el  $\text{CO}_2$  produït per la mostra en un forn a alta temperatura.

El COT és la matèria orgànica total en una mostra expressada com a concentració de carboni. La prova del COT és especialment aplicable a concentracions petites de matèria orgànica. Del COT es poden distingir dues fraccions: la dissolta ( $\text{COT}_d$ ) i la col·loïdal. La determinació del  $\text{COT}_d$  s'ha fet pel mètode de combustió analitzant el COT de la mostra filtrada. Aquesta prova es realitza injectant una quantitat coneguda de mostra a una cambra de reacció a  $900^\circ\text{C}$  que conté un catalitzador oxidant de platí. Els compostos orgànics presents a la mostra s'oxiden a  $\text{CO}_2$ , que es mesura directament mitjançant un analitzador d'infraroig no dispersiu. L'acidificació i l'aïració de la mostra abans de l'anàlisi eliminen els errors degut a la presència del carbó inorgànic.

S'ha utilitzat un equip *Shimatzu TOC 5000A*. La unitat de mesura és de mg/L de carboni. El càlcul del COT és la diferència de valor del carboni total (CT) que proporciona la combustió directa de la mostra, i el carboni inorgànic (CI) (carbonats, hidrogen carbonats, bicarbonats i  $\text{CO}_2$  dissolt) resultat de la combustió després d'acidificar la mostra amb àcid fosfòric. El calibratge de l'equip es fa a partir de dues solucions patró de hidrogenftalat potàssic pel CT i d'hidrogencarbonat sòdic més carbonat sòdic pel CI.

Les mostres recollides es van filtrar amb un pas de porus de  $0,45 \mu\text{m}$  abans de determinar-ne el COT, així que els resultats obtinguts corresponen al COT dissolt ( $\text{COT}_{d(F 0,45)}$ ).

El COT i el  $\text{COT}_d$  a més de ser paràmetres ambientals complementaris a la DQO i a la  $\text{DBO}_5$ , són paràmetres que cal conèixer a l'hora d'analitzar els compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu (AOX), perquè aquesta anàlisi presenta una limitació pel que fa al contingut de COT.

#### 4.4.7 Determinació de l'AOX.

Un grup de compostos orgànics, dels molts que es coneixen, és el dels que porten lligats algun o alguns àtoms d'halogen i s'agrupen amb el nom de compostos orgànics halogenats. Sota aquest nom genèric s'engloba una gran quantitat de compostos amb característiques químiques molt diferents. La seva toxicitat i biodegradació és molt variada, igual que els seus orígens.

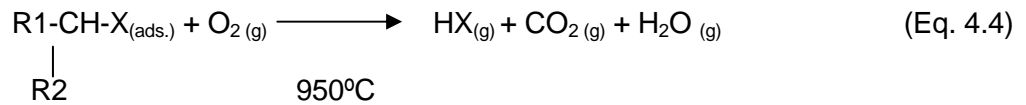
El mètode d'anàlisi utilitzat és el dels compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu (AOX) ja que és el que inclou més compostos orgànics halogenats. Els avantatges d'aquest anàlisi en comparació amb altres és que afavoreix la quantificació ràpida i, que aporta una mesura directa dels halògens. Com a desavantatge que dóna una informació qualitativa limitada i no ens permet determinar la naturalesa del compost.

Per la determinació de l'AOX s'utilitza un analitzador de compostos orgànics halogenats absorbibles model *Euroglas ECS 1600*.

El procés d'adsorció en carbó actiu dels compostos orgànics halogenats es realitza pel mètode discontinu que es produeix mitjançant l'agitació de 100 ml de mostra (prèviament filtrada) en presència de 5 ml de solució mare de nitrat sòdic per eliminar els compostos inorgànics, amb 50 mg de carbó actiu i acidificat a pH 2 amb àcid nítric, durant una hora en un erlenmeyer de 250 mL de tap esmerilat.

Posteriorment, la mostra es filtra en una unitat de filtració sobre el gresol porós de quars per recuperar el carbó actiu amb els AOX adsorbits. La filtració s'accelera aplicant-hi una pressió de gas (oxigen pur) de 2 bars sobre la dissolució.

Prèviament a la piròlisi, es realitza un rentat del gresol amb el carbó actiu amb una solució de nitrat sòdic, que permet separar les restes d'halurs inorgànics adsorbits al carbó. El carbó actiu amb els compostos inorgànics es cremen en presència d'oxigen en un ambient tancat, al forn a 950 °C. La combustió completa dels halògens orgànics els converteix en halurs d'hidrogen, tal com s'esquematitza en la reacció de l'equació 4.4.



En aquest procés de piròlisi es desprenen gasos que són arrossegats per un corrent d'oxigen que els fa passar per un rentador de gasos, que porta una solució d'àcid sulfúric que extreu el vapor d'aigua produït durant la combustió i refreda els gasos. Aquests gasos s'introdueixen en una cel·la de valoració coloumbimètrica que conté els elèctrodes i una solució electrolítica d'àcid acètic glacial al 75% amb una concentració constant d'ió plata aprox. de  $10^{-7}\text{M}$ .

Quan els halurs d'hidrogen formats durant la combustió entren a la cel·la electrolítica reaccionen amb el ió plata i precipiten en forma d'halurs de plata, que són molt insolubles en la solució d'electròlit utilitzada. La reacció de precipitació és mostra a l'equació 4.5.



Aquesta precipitació provoca una disminució en la concentració de plata en solució, de manera que es produeix coloumbimètricament una quantitat de plata igual a la quantitat consumida en la formació del precipitat. Així podem establir una relació entre la plata generada i la quantitat d'àtoms halogenats adsorbits al carbó actiu.

L'equip amb el que s'han realitzat les anàlisi té un sistema que combina dos parells d'elèctrodes introduïts en l'electròlit. El primer parell marca un potencial constant i és el de mesura, que està format per un elèctrode de referència Ag/AgCl i un elèctrode indicador de la plata. El segon parell està format per un elèctrode de plata Ag (ànode) i un de platí (càtode), que creen un voltatge que passa a través de la cel·la i que es manté igual al de referència. En aquesta situació es podria dir que la cel·la està en equilibri.

L'entrada d'halurs produeix una reacció amb la plata ( $\text{Ag}^+$ ) i precipita halur de plata ( $\text{AgX}$ ). Llavors la concentració de plata a la cel·la baixa. Per tal de restablir l'equilibri l'elèctrode de plata genera ions  $\text{Ag}^+$  i produeix un augment de la intensitat de corrent que detecta l'equip analitzador.

La intensitat produïda és integrada en funció del temps i dóna una corba en forma de campana de Gauss. El senyal analític ve donat en unitats de mil·licoulombs (mC). Aplicant la llei de Faraday, es transforma aquest senyal analític a contingut en AOX expressat en mg/L.

El senyal obtingut en mC es transforma en unitats de concentració segons la fórmula de l'equació 4.6.

$$[AOX](mg/L) = \frac{(S_m - S_b) \times M \times E}{V \times F} \times D \quad (\text{Eq. 4.6})$$

On:

$S_m$ : valor de la determinació de la mostra [mC]

$S_b$ : valor de la determinació del blanc [mC]

M: pes atòmic del clor (35,45 g/mol)

E: factor de correcció pel nombre d'electrons alliberats; pel clor = 1

V: volum de mostra [L]

F: constant de Faraday (96,48 C/mol)

D: factor de dilució (volum d'extracte / volum de mostra)

#### 4.5 Procediments experimentals.

A continuació es procedeix a descriure la metodologia utilitzada per la realització del projecte, que es dividirà en tres parts.

##### 4.5.1 Estadis de blanqueig i etapes oxidatives.

El procés de blanqueig de polpa kraft és efectuat pas a pas en seqüències que oscil·len de 2 a 9 estadis, tot i que les seqüències usades en el present treball pel blanqueig de la pasta d'Eucaliptus Grandis són de 3 estadis.

Un estadi consisteix en la mescla de la pasta amb reactius químics i vapor, la reacció de la mescla en recipients adequats i el rentat de la pasta després de la reacció. Cada etapa de blanqueig es defineix pel tipus de blanquejant, el pH (acidesa), la temperatura i la durada. Després de cada una d'elles, la pasta s'ha de rentar per tal d'eliminar els agents blanquejants



i dissoldre la lignina abans de passar a l'etapa següent. El rentat exposa noves superfícies a l'acció de l'oxidant, reduint així, el consum de reactius.

La realització de les diferents etapes àcides i alcalines de blanqueig, en les quals es produeix la dissolució o activació de les estructures de "cromòfors" no eliminades durant el procés de cocció de la fusta, serveix per blanquejar la pasta.

A la taula 4.2 es mostren les principals etapes de blanqueig i els símbols que les representen i els reactius que s'usen en cada cas.

TAULA 4.2 - Símbols representatius dels estadis de blanqueig i reactius usats en cada estadi. Font: Colodette, J.L, 2004.

Nom de l'estadi	Símbol	Reactius utilitzats
Extracció alcalina	E	Solució d'hidròxid de sodi
Dioxidació	D	Solució de diòxid de clor
Peroxidació	P	Solució aquosa de peròxid / àlcali
Oxigenació	O	Gas oxigen i àlcali
Ozonòlisi	Z	Gas ozó (2-15% en oxigen)
Quelació	Q	Tractament de la pasta amb quelant (EDTA, DTPA, etc.)
Extracció oxidativa	(E+P)	Inclusió de peròxid a l'estadi d'extracció
Peroxidació pressuritzada	(P+O)	Solució aquosa de peròxid / àlcali més O <sub>2</sub>

A continuació es descriure més detalladament els estadis de les seqüències de blanqueig utilitzats per a la realització de les quatre seqüències de blanqueig:

**E** : *Extracció amb sosa càustica (NaOH)*. Converteix els compostos clorats en substàncies solubles. Aquesta etapa es sol acompanyar amb agents químics com l'oxigen i/o peròxid d'oxigen.

**D** : *Diòxid de clor (ClO<sub>2</sub>)*. La seva acció és similar al clor, fort agent oxidant, però el seu efecte sobre les fibres és menys danyí. Des de el punt de vista ambiental genera menys residus -1 kg. de ClO<sub>2</sub> equival en poder oxidant a 2,63 kg. de Cl<sub>2</sub> -. Tractament a mitja

consistència en bosses de polietilè que s'introdueixen en un bany termoestàtic a la temperatura desitjada.

**P** : *Peròxid de hidrogen ( $H_2O_2$ )*. S'usa com una etapa adicional de blanqueig, o per reforçar l'etapa d'extracció. Tractament a mitja consistència en bosses de polietilè que s'introdueixen en un bany termoestàtic a la temperatura desitjada. És un dels agents oxidants més recomanats per una gran varietat de sistemes, es pot aplicar sol o com a catalitzador, no obstant, el peròxid a vegades no treballa amb algunes matèries orgàniques.

El peròxid pressuritzat permet l'ús de temperatures elevades i temps curts, fet que implica un ús més eficient del  $H_2O_2$ .

Als lleixius recollits es mesura la concentració de peròxid de hidrogen residual que permet conèixer exactament la quantitat de peròxid que s'ha consumit durant el blanqueig de la pasta.

**O**: *Oxigen gasós ( $O_2$ )*. Es usat tant en la etapa de deslignificació per a reforçar l'etapa d'extracció (E). El seu poder oxidant és 4,4 vegades el del  $Cl_2$ . La reacció es realitza amb un reactor d'acer inoxidable perfectament hermètic i sota unes condicions d'elevada pressió. És considerat com un agent que oxida de manera moderada, les seves condicions de funcionament de baix cost fan que sigui una opció atractiva.

**Z** : *Ozó ( $O_3$ )*. És l'agent que oxida fort, i que té la mateixa avantatge que l'oxigen i que el peròxid. La majoria de problemes en l'ús del tractament és la dificultat i la inestabilitat de controlar el gas .

Toxicitat del gas ozó. Potencialment, es podria dir que 1kg de ozó equival a 1,7 kg de  $ClO_2$ , condició ideal si reaccionés tot l'ozó.

**Q** : *Quelació amb EDTA*. Elimina o inactiva els ions metàl·lics, obtenint una millora de selectivitat de l'etapa prèvia a aquest rentat àcid.

La capacitat de reducció dels agents blanquejants dependrà del nombre d'electrons que siguin capaços de guanyar, tal i com es mostra a la taula 4.3. A més potencial d'oxidació, més capacitat de blanqueig de la pasta cel·lulòsica.

TAULA 4.3 - Potencials d'oxidació. Font: Colodette, J.L, 2004.

Reaccions	e <sup>o</sup>
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow 2 H_2O$	1,78
$HClO_2 + 3 H^+ + 4 e^- \leftrightarrow Cl^- + 2 H_2O$	1,56
$HOCl + H^+ + 2 e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
$HSO_5 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow HSO_4^- + H_2O$	1,44
$Cl_2 + 2 e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1,36
$ClO_2 + H^+ + e^- \leftrightarrow O_2 + HClO_2$	1,15
$CH_3CO_3H + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow CH_3COOH + H_2O$	1,06
$ClO^- + H_2O + 2 e^- \leftrightarrow Cl^- + 2 OH^-$	0,90
$HO_2^- + H_2O + 2 e^- \leftrightarrow 3 OH^-$	0,87
$ClO_2 + 2 H_2O + 4 e^- \leftrightarrow Cl^- + 4 OH^-$	0,78
$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \leftrightarrow 4 OH^-$	0,40

Cal tenir present que una seqüència de blanqueig està composta per estadis, i que cada un d'ells ve representat per una lletra/símbol. S'ha portat a terme el blanqueig de quatre seqüències de pasta d'eucaliptus kraft:

- les dues primeres seqüències (Z/EDPO i D<sub>HT</sub>(EP)D) són utilitzades freqüentment en l'actualitat,
- i les dues últimes (ZQPO i D<sub>HT</sub>QPO) s'estima que podrien ser utilitzades de forma habitual en un futur no molt llunyà.

A continuació (figures de la 4.4 a la 4.7) es mostra el procés de blanqueig de les quatre seqüències de blanqueig estadi per estadi. Les fletxes horitzontals són el recorregut que realitza la pasta al llarg de tots els estadis de blanqueig, que estan representats pels requadres. Les fletxes de la part superior dels requadres simbolitzen els reactius afegits en cada estadi. Com més llarga és la fletxa major quantitat de reactiu s'aplica. I finalment, les fletxes de la part inferior dels requadres mostren el pH dels efluents obtinguts em cada estadi.

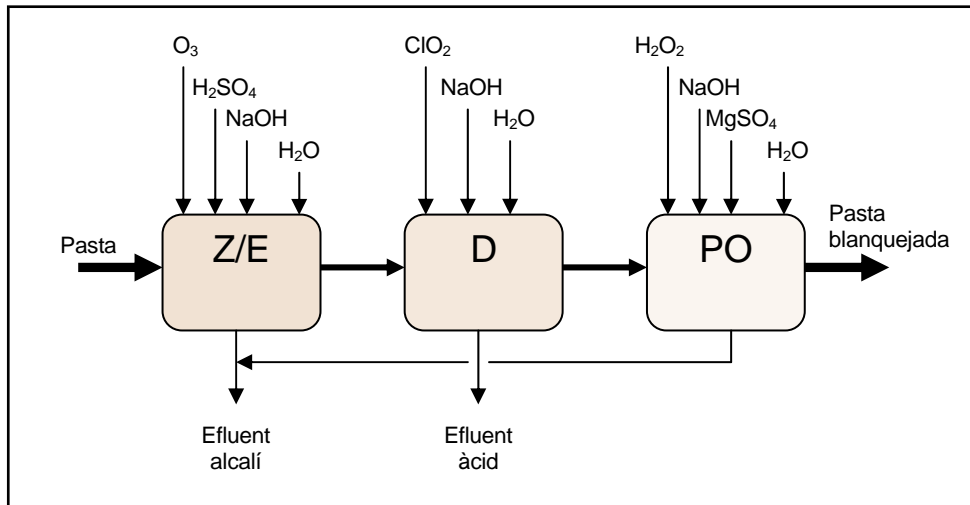
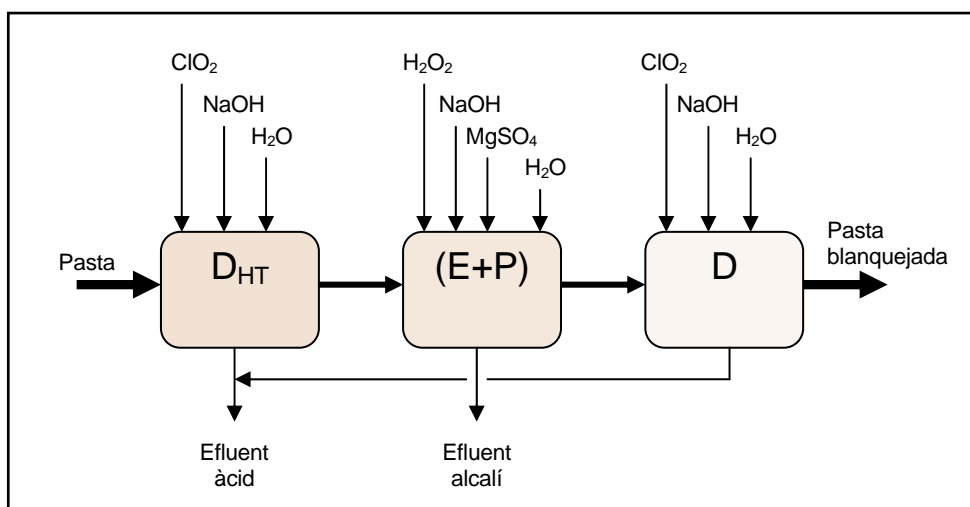


FIGURA 4.4 – Seqüència Z/EDPO de blanqueig de pasta kraft.

L'ozó és un excel·lent deslignificant i blanquejant de la pasta. No obstant, la seva reactivitat no es limita a la lignina sinó que tendeix a atacar els carbohidrats de la pasta molt més que altres agents convencionals (clor o diòxid de clor) al ser menys selectiu. Per tant, la majoria d'investigacions s'han centrat en l'ús de l'ozó al principi de la seqüència de blanqueig, quan es requereix una extensa deslignificació i la presència de lignina tendeix a protegir els carbohidrats de l'atac. La pèrdua de carbohidrats degut a la no especificitat, contribueix als alts valors de DQO i COT. En aquesta aplicació l'ozó és ideal per substituir els primers estadis amb clor de les seqüències tradicionals de blanqueig (Chandra, 1985). En estadi d'extracció després de l'estadi d'ozó millora el blanqueig de la pasta (Liebergot, 1992).

FIGURA 4.5 – Seqüència D<sub>HT</sub>(EP)D de blanqueig de pasta kraft.

Les dues primeres etapes de la seqüència de blanqueig de la figura 4.5 fan funció de deslignificar i purificar la pasta amb molt poca acció de blanqueig. La major part dels productes de reacció de la primera etapa s'eliminen en la subsegüent etapa alcalina (E) on l'eliminació de la lignina clorada i oxidada es realitza per solubilització.

El primer estadi de diòxid de clor calent ( $D_{HT}$ ) a alta temperatura/temps (90/120) i baixa consistència és més eficient que el de clor convencional (C). Es redueixen els costos dels productes químics de blanqueig i la formació de clorats orgànics en els efluents de blanqueig ECF (K.M.M. Eiras *et al*, 2003).

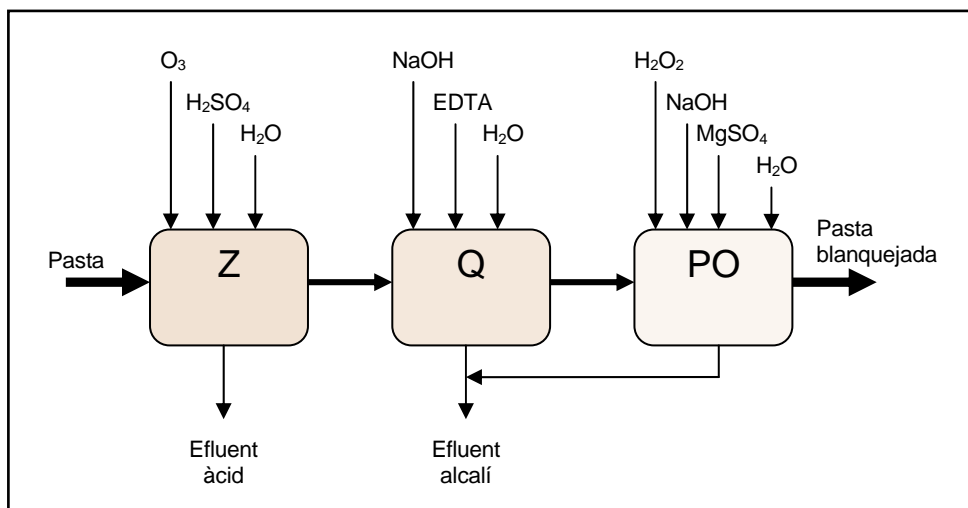


FIGURA 4.6 - Seqüència ZQPO de blanqueig de pasta kraft.

Els agents quelants són utilitzats fa bastant de temps a la indústria degut a l'activitat dels ions metalls de transició, sense permetre la seva precipitació. Aquests ions metàl·lics són capaços de catalitzar la descomposició del peròxid d'hidrogen en radicals lliures. El blanqueig TCF actualment només és possible com a tractament de polpa amb quelants, abans de l'estadi amb peròxid (web.teclim.ufba, 2003).

L'estadi Q s'usa per eliminar els metalls quelats solubilitzats de la pasta. Aquests agents són anomenats estabilitzadors del blanqueig.

El peròxid s'usa sota condicions severes (90°C) en les últimes etapes per proporcionar un increment marginal del grau de blancor i millorar la seva estabilitat.

Per reduir la pèrdua de peròxid d'hidrogen a través de la descomposició catalitzada per un metall, les seqüències modernes de blanqueig controlen el nivell de ions metàl·lics lliures a través de l'addició d'agents quelants tals com l'EDTA.

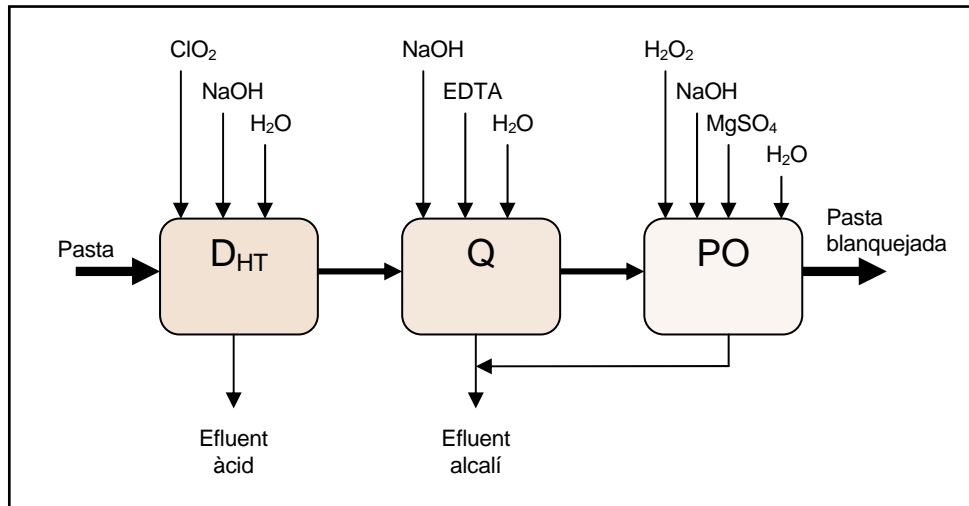


FIGURA 4.7 – Seqüència D<sub>HT</sub>QPO de blanqueig de pasta kraft.

La utilització d'estadis com el PO en la figura 4.7 serveixen per reduir la demanda de diòxid de clor en l'etapa inicial. Un component clau en la minimització de la utilització del diòxid de clor en cada seqüència es la utilització del peròxid d'hidrogen per a les reaccions de brillantor. El desenvolupament d'alguns processos de blanqueig de l'any 2001 usant peròxid, han incrementat l'eficiència del PO per l'obtenció de polpes kraft amb un grau de blancor més elevat (Anderson, J. *et al*, 1996).

#### 4.5.2 Tractament biològic seqüencial de llots activats.

Els assajos inicials i l'operació del sistema van ser iniciats el dia 7 de setembre de 2005 i finalitzats el 10 de octubre de 2005, funcionant un total de 29 dies (apartat 7.1.1). Abans d'iniciar l'operació del reactor, van ser realitzats una sèrie d'anàlisi per tal de conèixer les condicions inicials dels efluents a tractar. El temps de residència adoptat va ser de 12 hores cada cicle: 9 hores de reacció, 2 hores de decantació i 1 hora de repòs. Per tenir més informació del tractament veure Annex B.

El model físic utilitzat es basa en un principi d'operació simplificada, restringint l'ús de sistemes de bombeig. Consisteix en un termoreactor que s'omple amb aigua i que manté constant la temperatura indicada al llarg del temps (la temperatura ambient del Brasil es considera de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ). A dins s'hi col·loca una reixeta dins de la qual s'hi col·loquen els quatre reactors de mig litre de capacitat cada un; tal i com es mostra a la figura 4.8.

L'aire als reactors es subministra per un petit bufador a través de difusors porosos, i la distribució es realitza mitjançant un dispositiu regulador d'aire, preparat de tal manera que en permet una distribució uniforme a través del reguladors. El contingut d'oxigen dissolt es manté entre 1 i 2 mg/L per tal d'assegurar la correcta aireació del reactor.

El reactor seqüencial disposa d'una operació simplificada en quatre etapes: alimentació, reacció, sedimentació i descàrrega. A la primera fase d'alimentació el reactor és alimentat amb un volum predeterminat d'efluent a tractar. Al principi de la fase de reacció, on el reactor és agitat a través de l'aireació, l'altra concentració de substrat és el resultat de l'alta activitat metabòlica, que promou l'eliminació de matèria orgànica. El temps necessari per a què aquesta fase sigui completada depèn de varis paràmetres:

- Composició del substrat
- Qualitat desitjada de l'efluent
- Concentració de biomassa
- I temperatura de reacció

A la figura 4.9 es mostra la fase de decantació que permet als llots sedimentar ràpidament al decantador. Després del període de temps que dura la decantació completa dels llots actius, té lloc la fase de descàrrega: el descart de sobrenedant i la permanència de la manta de llots al fons del decantador.

Aquests llots es retornen al reactor amb la quantitat predeterminada d'efluent a tractar per tal de que comenci de nou el següent cicle.



FIGURA 4.8 - Fotografia del tractament biològic seqüencial de llots actius.

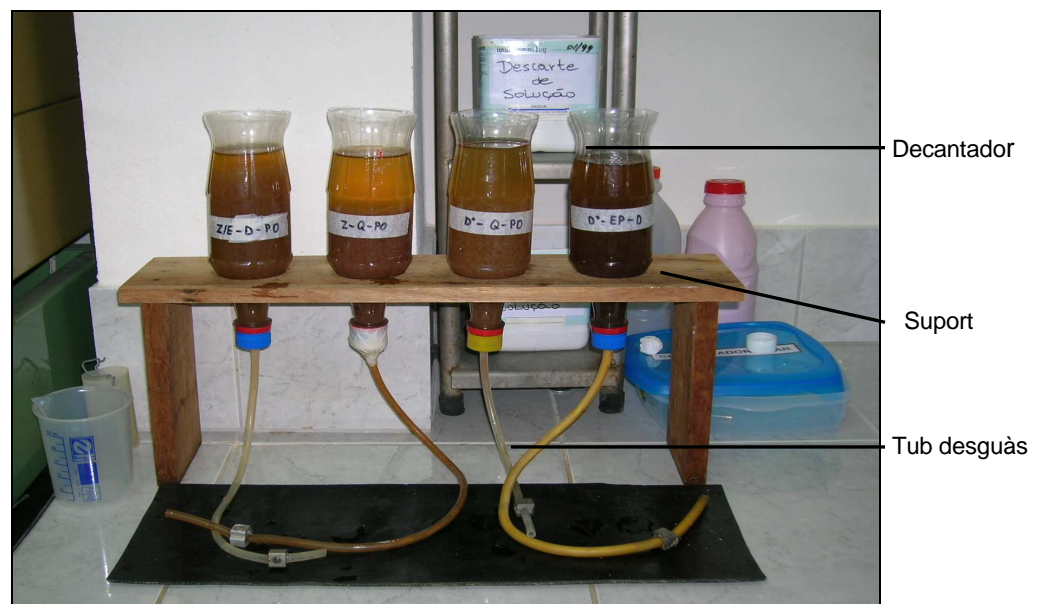


FIGURA 4.9 - Fotografia dels decantadors utilitzats.

Als reactors, de mig litre de capacitat cada un, es treballa amb una relació F/M constant mitjançant l'addició de nitrogen, en forma de urea, i fòsfor, en forma de map (agafant com a



referència la relació DQO/C:N:P de 100:5:1), amb una producció de SST constant en el temps. S'ha establert un límit d'aquest paràmetre de  $\pm 200$  mg/L per sobre del qual es procedeix a extreure una quantitat de llots, i per sota del qual s'afegeix llots per a què el sistema torni a l'equilibri, tal i com es mostra a la taula 4.4.

TAULA 4.4 - Límit del rang acceptable de SST per cada seqüència.

Seqüència blanqueig	SST (mg/L)	Rang acceptable (mg/L)
Z/EDPO	2520	2320-2720
D <sub>HT</sub> (EP)D	2600	2300-2800
D <sub>HT</sub> QPO	2295	2095-2495
ZQPO	1610	1410-1810

El llot activat inocu prové de un reactor airejat en continu en el laboratori que ha sigut alimentat amb efluent del blanqueig. Es varen deixar decantar els sòlids i, se'n va calcular el volum total. Partint d'aquest valor: 8000 mg llot/L i coneixent les demés variables, es substitueixen els valors de cada seqüència a les següents fórmules (Eq. 4.7 i 4.8) per tal de conèixer els volums d'efluent a aplicar a cada cicle.

$$\frac{DQO \times V_E}{SST \times V_L} = 0,35 \quad (\text{Eq. 4.7})$$

$$V_L = 0,5 - V_E \quad (\text{Eq. 4.8})$$

On:

DQO: Demanda química de oxigen [mg O<sub>2</sub>/L]

V<sub>E</sub>: Volum efluent [L]

V<sub>L</sub>: Volum llot [L]

SST: Sòlids en suspensió totals [mg llots/L]

El monitorament dels reactors va ser realitzat a través de les anàlisi dels SST i de la DQO a la finalització de cada cicle (figura 4.10). Per la mesura dels paràmetres es barreja l'efluent tractat del reactor amb una vareta de vidre per tal de barrejar-ne el contingut i es prenen les mostres diàries. La resta d'anàlisi varen ser realitzades al final de cada procés segons la metodologia explicada a l'apartat 4.4.

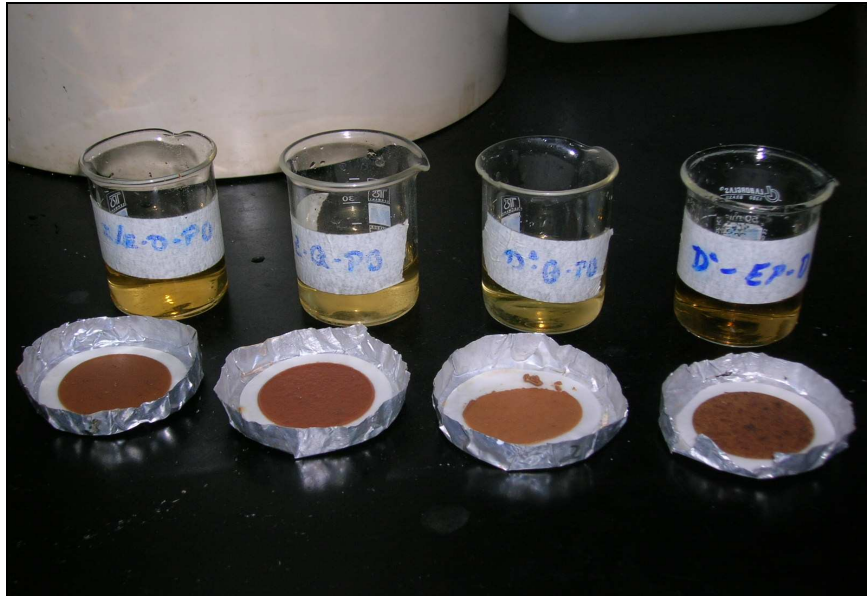


FIGURA 4.10 – Monitoratge dels efluents.

#### 4.5.3 Tractament d'oxidació amb ozó.

L'ozó ha sigut estudiat durant anys per varis autors ja que és un compost que no conté clor, que és un potent dissolvent de la lignina i, que produeix l'efluent que té el potencial de ser reciclat a la fàbrica.

La fotocatàlisi heterogènia i el tractament amb ozó han estat mètodes usats amb èxit per eliminar baixes concentracions de contaminants orgànics i halo-orgànics en l'aigua. Les reduccions del nivell de AOX, COT, DQO i color són usats com a indicadors de l'eliminació de contaminants orgànics.

Per la producció d'ozó s'utilitza el generador d'ozó (OZONIZER – SG 01A) on la pressió de la cèl·lula és fixa a 0,5 kgf/cm<sup>2</sup> i la del regulador a 1,0 kgf/cm<sup>2</sup>. L'alimentació d'oxigen del generador es manté a 1,0 kgf/cm<sup>2</sup>. Es deixa establir la màquina durant 5 minuts.

La manera més comú de generar ozó és pel pas del gas oxigen a través de una descàrrega elèctrica, tal com s'observa a la reacció de l'equació 4.9.



Es prepara un solució per tal de poder mesurar l'ozó teòric: 1500 mL d'aigua destil·lada, 300 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N i 60 mL KI 0,1 N.

Es regula la intensitat de producció del generador a 1,65 per tal d'aconseguir una concentració de ozó entre 8 i 12 mg/min. Es deixar establir el generador durant 10 minuts i, llavors es procedeix a borbollejar l'ozó durant 3 minuts en 600 mL de solució i es titula amb tiosulfat de sodi 0,1 N. Per tal de calcular la quantitat d'ozó teòric es procedeix a utilitzar l'equació 4.10.

$$\text{Teòric d'ozó (mg/min)} = 2,4 \times \text{titulació (mL)} / 3\text{min} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

El residual d'ozó es calcula  $2,4 \times$  volum tiosulfat de sodi 0.1 N.

En un inici, per tal de poder determinar la concentració d'ozó més adient, es realitzen unes proves amb cada un dels efluents. Les concentracions testades són de 100 i de 200 mg/L. Es conclou que la concentració més adequada és la de 100 mg/L pels quatre assajos, ja que amb les analítiques posteriors s'observa que els valors d'eliminació de la DQO i  $\text{DBO}_5$  no són significatius i, no compensa la quantitat d'ozó que s'ha d'utilitzar de més per la reducció obtinguda.

L'ozonòlisi ha estat portada a terme en una proveta de Pyrex de 1 litre de capacitat (anomenada reactor aigua) a la qual s'ha acoblat un difusor per tal de què l'ozó hi pugui borbollejar. El reactiu borbolleja a través de l'efluent el temps suficient per l'aplicació de la concentració desitjada, tal i com es mostra a l'esquema de la figura 4.11.

En cada experiment, un volum del 900 mL d'efluent amb pH conegut s'ha posat dins de la proveta, on la temperatura i el gas que borbolleja han sigut fixats prèviament.

Quan es procedeix a realitzar el canvi de l'efluent a la proveta/reactor, es tanca la vàlvula V1a i es desvia l'ozó a un reactor / erlenmeyer de retenció. Es treballa sota la campana extractora, així en cas de que es produís alguna fuga immediatament serà expulsada a l'exterior.

En els contenidors que es mostren a la part esquerra de la figura 4.11, anomenats botella de KI, s'hi emmagatzema la solució que reté l'ozó residual. I que es procedirà al seu càlcul per tal de conèixer la quantitat d'ozó que no ha reaccionat amb l'efluent.

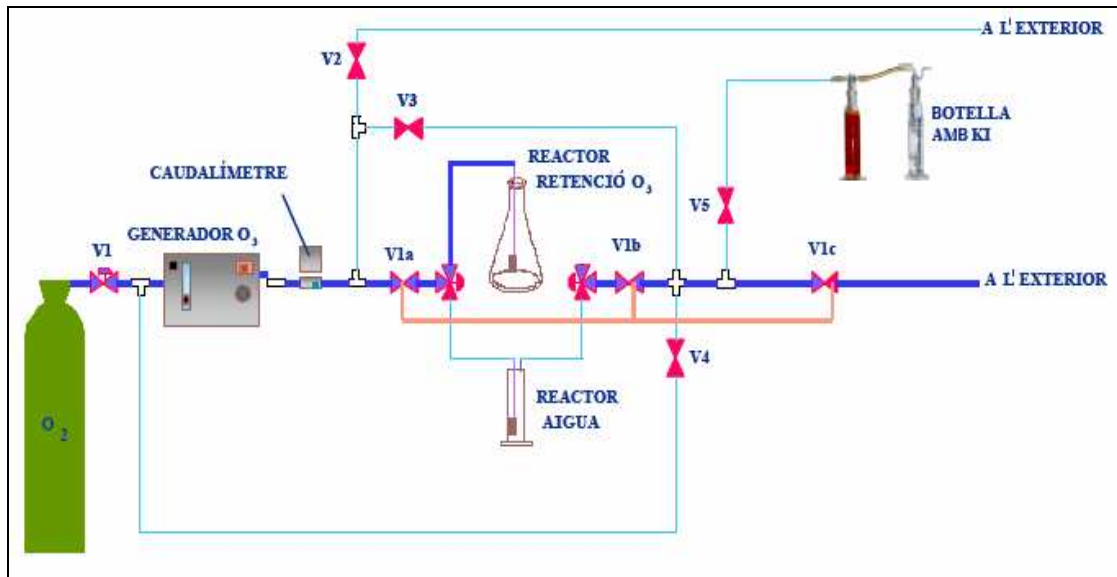


FIGURA 4.11 – Esquema de la instal·lació de tractament amb ozó.

## Capítol 5

### RESULTATS I DISCUSSIONS

En aquest capítol es tracten els resultats obtinguts en aquest treball, es divideixen en dos apartats. En el primer es discuteixen els resultats del procés de blanqueig i, en el segon s'expliquen els valors obtinguts dels processos de tractament dels efluents.

#### 5.1 Blanqueig de la pasta.

En la primera part de l'estudi, on s'ha dut a terme el blanqueig de la pasta cel·lulòsica, l'objectiu específic buscat era aconseguir una blancor ISO entre el 85 i el 90%. Les condicions de cada seqüència de blanqueig han sigut donades: consistència, temps, temperatura, pH i pressió de la reacció (Annex A).

Els tests efectuats abans de realitzar tota la seqüència de blanqueig han sigut decisius per poder determinar la dosis de reactius necessaris en cada cas. En l'últim estadi de cada seqüència s'han utilitzat tres concentracions de reactiu diferents, per tal de testar quina seria la més adequada per l'obtenció del grau de blancor ISO; i així poder reduir els costos d'operació. El consum de reactius químics durant el blanqueig està fortament influenciat pel color d'origen de la pasta. La concentració elegida s'ha marcat en verd a les taules de l'annex A.

En les quatre seqüències els test de blanqueig de pasta kraft s'aconsegueix el grau de blancor ISO del rang esmentat. Però la reproducció dels resultats no és la mateixa quan es procedeix a tractar tota la quantitat de pasta restant.

En les seqüències Z/EDPO i  $D_{HT}(EP)D$  s'aconsegueix un tant per cent de blancor ISO del 90.2 i 90.3 per cent respectivament. No obstant, en les seqüències ZQPO i  $D_{HT}QPO$  s'assoleix un grau de blancor menor, 85.1 i 87.2 % respectivament. Aquest fet pot ser degut a que en l'últim estadi PO, el reactor utilitzat (d'al·leació metàl·lica) difereix del que es va utilitzar per a realitzar els tests (reactor de vidre). Una altra possible interferència en els resultats podria residir en què el reactor no estigués suficientment net o a què en una part d'aquest, que està lleugerament esquerpada, es produís catàlisis de superfície.

Segons aquest concepte, certes reaccions es poden produir més ràpidament en presència d'una substància estranya a la reacció. En aquest cas, part del peròxid d'hidrogen s'hagués perdut reaccionant amb la part del reactor lleugerament trencada; de tal manera que l'efecte blanquejant d'aquesta espècie no hagués actuat en tota la seva capacitat. La inestabilitat del peròxid s'incrementa a temperatures elevades (90°C), on les reaccions secundàries indesitjades poden adquirir major significació, especialment en presència de ions de metalls pesats.

L'aplicació d'agents quelants, tals com el  $MgSO_4$ , proporcionen una protecció addicional en front dels cations metàl·lics dins del digestor, i guarden contra la descomposició del peròxid i prevenen les excessives pèrdues de viscositat de la pasta (Anderson, J. *et al.*, 1996).

S'hipotetitzava que els agents quelants desactiven els ions del metalls de transició fixant-los en els llocs de coordinació del ió metàl·lic que participa en les reaccions de descomposició del peròxid (D. Lachenal, 1996).

## 5.2 Caracterització dels efluents.

En la segona part de l'estudi, s'ha procedit a la caracterització inicial dels efluents recol·lectats (taula 5.1) durant les etapes de blanqueig.

TAULA 5.1 - Caracterització inicial dels efluents.

Característiques	Seqüències			
	Z/EDPO	D <sub>HT</sub> (EP)D	D <sub>HT</sub> QPO	ZQPO
pH	9,51	3,12	6,8	6,26
DQO, mg/L	1287	706	1124	1349
DBO <sub>5</sub> , mg/L	640	267	519	479
Color, mg Pt/L	560	395	560	331
AOX, mg/L	1,49	9,30	5,18	0,28
COT, mg/L	533	271	451	510

Els pH obtinguts en la caracterització inicial són d'esperar si es té en compte la quantitat d'efluent i l'acidesa esperada en cada estadi del procés de blanqueig (tal i com es mostra a les figures de la 4.4 a la 4.7). S'han barrejat els efluents procedents de cada estadi sense analitzar-se per separat degut a la manca de temps; per tant, no s'ha estudiat les possibles interaccions que se'n poden derivar.

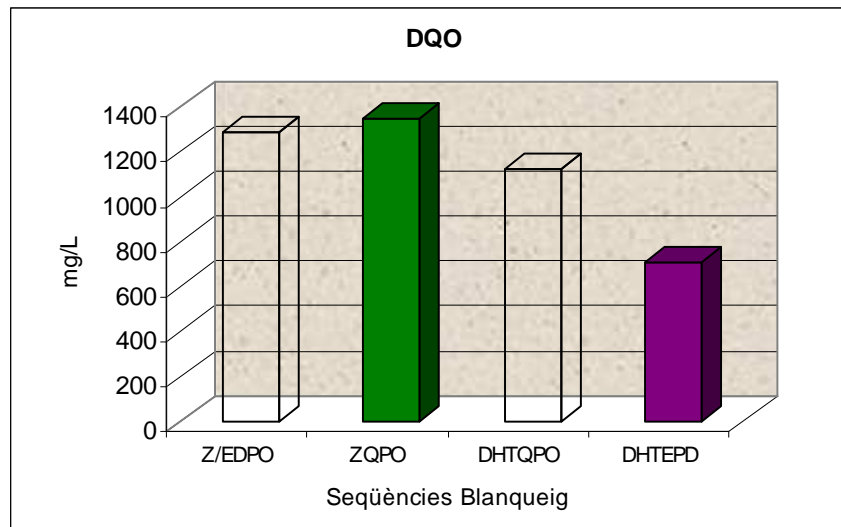


FIGURA 5.1 - Gràfic de la concentració de DQO inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig.

A la figura 5.1 es mostra que els valors de la DQO es poden considerar elevats (alt contingut de matèria orgànica) i són similars excepte el valor de la seqüència  $D_{HT}(EP)D$  que és aprox. un 43 % més baix que els altres (taula 5.1), i es pot considerar entre mitjà i alt. L'explicació d'aquest fet podria tenir lloc en el tercer estadi de la seqüència, on s'aplica l'estadi D, en comptes de PO present a les altres seqüències. En un estudi etapa per etapa dels efluents del blanqueig es pot observar que les etapes que produeixen més DQO són les que contenen ozó i peròxids (Colodette, J.L, 2004).

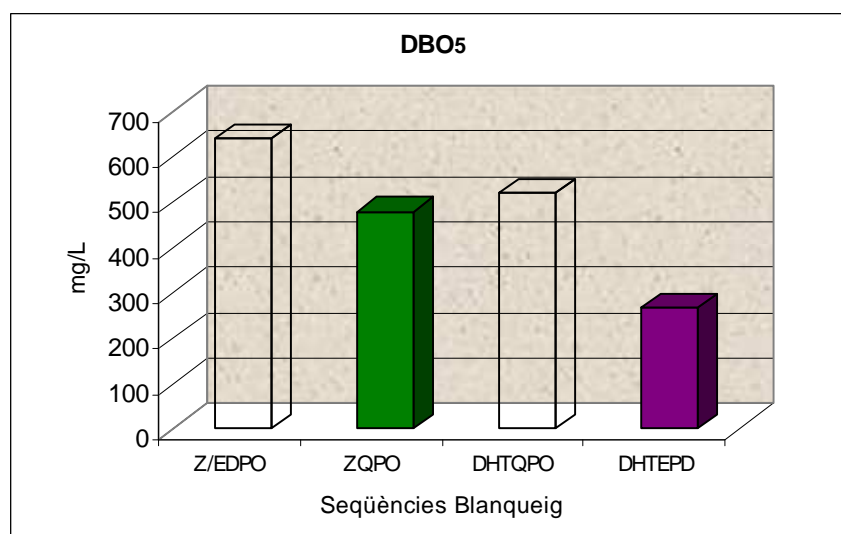


FIGURA 5.2 - Gràfic de la concentració de  $DBO_5$  inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig.

La característica predominant dels efluents (figura 5.2) són l'elevat contingut de matèria orgànica, que causa l'elevada DBO<sub>5</sub>. La DQO dels efluents és en general més alta que la DBO<sub>5</sub> ja que més components poden ser oxidats químicament que els que poden ser oxidats biològicament. En aquest cas també la seqüència D<sub>HT</sub>(EP)D té el valor més baix. En alguns casos és possible fer una correlació entre DQO i DBO<sub>5</sub>. Fet que resulta útil, ja que la DQO es pot determinar en tres hores i per la determinació de la DBO<sub>5</sub> es necessiten 5 dies.

A la taula 5.2 s'observa la relació  $0,5 < DBO_5/DQO < 0,3$  que indica que els efluents seran biològicament tractables a llarg termini en condicions aeròbiques; tot i que s'aconsella realitzar estudis addicionals per assegurar la seva biodegradabilitat, com es mostra a la taula 5.3. Les seqüències Z/EDPO i D<sub>HT</sub>QPO són les que presenten un valor més elevat, fet que indica que la matèria orgànica que contenen serà més fàcil de degradar. També són les que tenen més color.

TAULA 5.2 – Relació DBO/DQO inicial dels efluents.

Característiques	Seqüències			
	Z/EDPO	D <sub>HT</sub> (EP)D	D <sub>HT</sub> QPO	ZQPO
DBO <sub>5</sub> /DQO	4,9	3,8	4,6	3,6

TAULA 5.3 - Relació de la DBO/DQO de les aigües industrials. Font: MMA.

Relació DBO <sub>5</sub> /DQO	Concepte	Mètodes de tractament aplicables
Major que 5,0	Degradable	Físico-químics
Entre 3,0 i 5,0	S'aconsella realitzar estudis	Físico-químics - biològics, depenent dels estudis addicionals
Menor que 3,0	No degradable	Físico-químics o biològics

La major part de la DBO i el color de les operacions de blanqueig es concentra a les etapes de cloració i extracció alcalina (Smook, G.A, 1990).

A les figures 5.3 i 5.4 s'observa que a la seqüència TCF: ZQPO, l'etapa amb ozó és bona per baixar la càrrega contaminant pel que fa referència al color i a l'AOX de l'efluent. La seqüència D<sub>HT</sub>(EP)D com era d'esperar és la que conté més concentració de compostos orgànics halogenats degut a que posseeix dues etapes D de dioxidació. Els altres valors d'AOX es poden considerar despreciables.



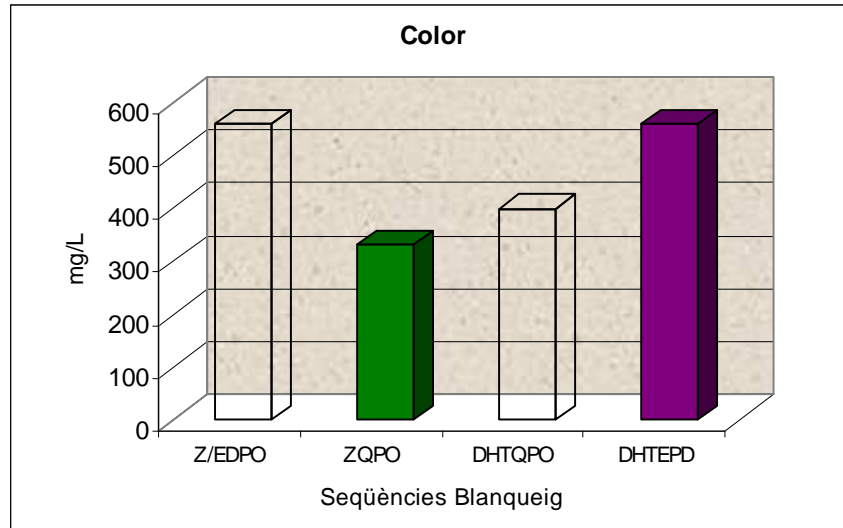


FIGURA 5.3 - Gràfic de la concentració de color inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig.

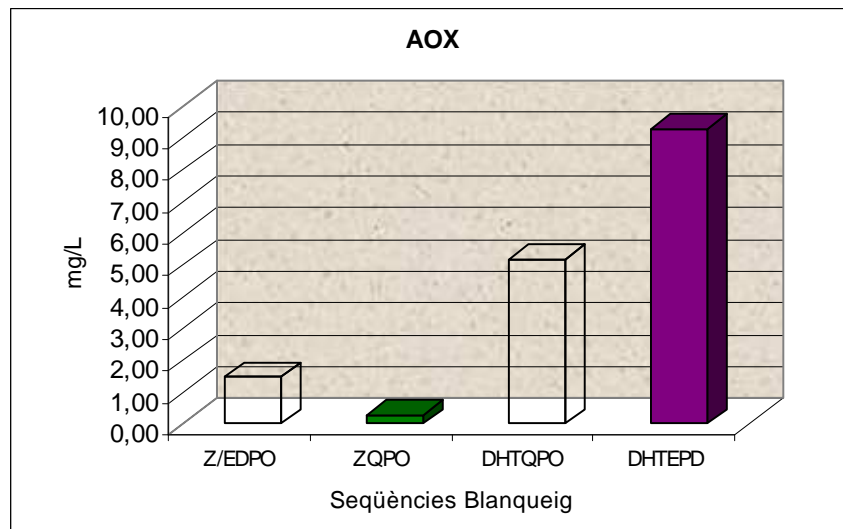


FIGURA 5.4 - Gràfic de la concentració de AOX inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig.

Les seqüències amb ozó posseeixen també un fort estadi final de peroxidació (elevada dosis de peròxid), que tendeix a produir matèria orgànica recalcitrant, per la dissolució alcalina d'algunes substàncies de pasta que són de difícil biodegradació. D'aquesta manera s'explica a la figura 5.5 una concentració de COT més elevada en els efluents (Colodette, J.L, 2004).

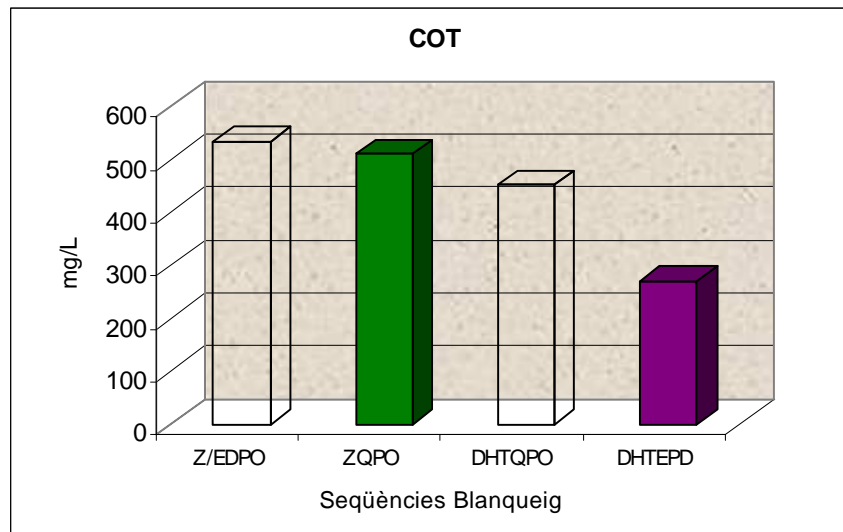


FIGURA 5.5 - Gràfic de la concentració de COT inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig.

L'etapa alcalina de peròxid utilitzada pel blanqueig de les polpes tractades amb ozó al primer estadi, dona com a resultat l'oxidació degradativa dels carbohidrats i així contribueix als valors més elevats de DQO i TOC en l'efluent (taula 5.1).

### 5.3 Tractament dels efluents.

Una vegada analitzades les característiques inicials dels efluents es procedeix al seu tractament biològic en un sistema seqüencial de llots activats. Els paràmetres monitoritzats al llarg dels cicles són: DQO i SST (figures 5.6 i 5.7 respectivament).

Tal i com s'observa a la figura 5.6, l'eficiència d'eliminació de la DQO augmenta als primers cicles del tractament biològic seqüencial tal i com és d'esperar, fins que s'estabilitzen al quart cicle totes les seqüències. Algunes seqüències (Z/EDPO i D<sub>HT</sub>(EP)D) han tingut una operació més difícil al llarg dels cicles, per aquest motiu s'observen els pics a la gràfica, però de seguida ha estat corregits al següent cicle; no afectant al resultat final del tractament biològic. Es considera que el tractament dels efluents es mantenen estables al voltant del 70% d'eliminació, com s'observa a la taula 5.5 (pàgina 60), mesura que es considera acceptable en aquests casos.

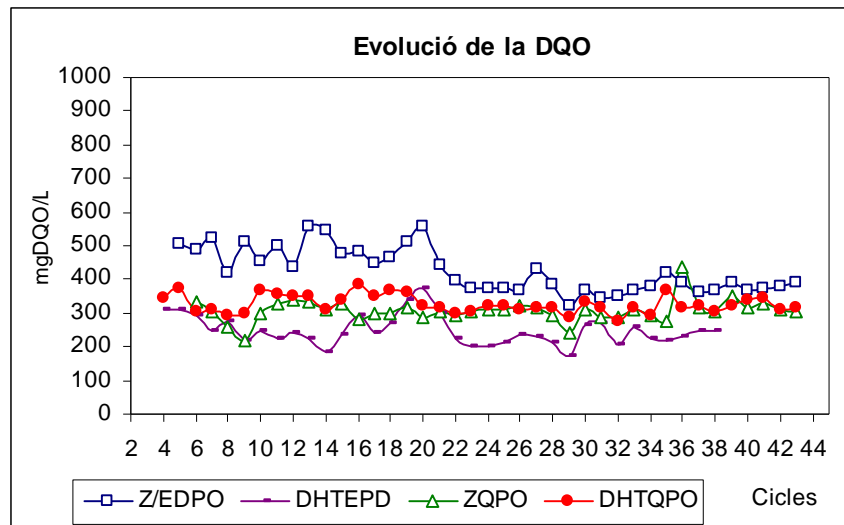


FIGURA 5.6 - Gràfic de l'evolució de la DQO al llarg del temps.

La tendència de l'evolució de la DQO és a la baixa, i s'obté un resultat d'eliminació de matèria orgànica satisfactori per les quatre seqüències de blanqueig. Al comparar la DQO mesurada al començament del tractament s'observa una disminució percentual major en la seqüència ZQPO i menor en la seqüència  $D_{HT}(EP)D$ . Aquesta última seqüència és la que ha donat més problemes d'estabilitat i eficiència, segurament aquest fet és degut a que al començament de l'experiment la concentració de matèria orgànica a ser degradada era menor.

A la figura 5.7, pel que fa referència a la progressió de l'evolució del sòlids és acceptable. Durant el període de temps que es va realitzar l'experiment va haver-hi problemes entre els cicles 8 i 13, que es varen solucionar posteriorment. Van ser ocasionat per un error de mostreig: diferent metodologia a l'hora de prendre les mostres de sòlids dels diferents reactors.

Es pot considerar que les seqüències han evolucionat paral·lelament, la més problemàtica ha estat la  $D_{HT}(EP)D$ . Des del principi s'ha observat un major nombre de llots en forma sòlida flotant dins del reactor, en un inici per problemes en l'aire d'alimentació que una vegada solucionat el problema s'han anat arrossegant durant tot el període de temps que va durar l'experiment. Tot i això, es pot considerar que totes les seqüències han evolucionat de forma estable.

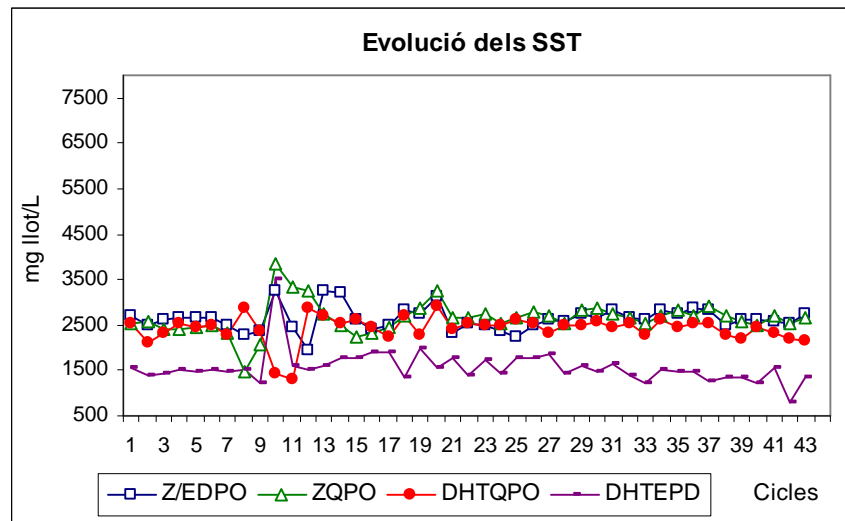


FIGURA 5.7 - Gràfic de l'evolució dels SST al llarg del temps.

A la taula 5.4 es mostren els resultats dels paràmetres analitzats després dels 2 tractaments: biològic seqüencial de llots actius i amb ozó. Una altra manera de representar-los és tenint en compte el tant per cent d'eliminació de cada mesura, tal i com es mostra a la taula 5.5. Els valors inexistenten signifiquen que no hi ha hagut eliminació sinó un augment del paràmetre en qüestió.

Pel que fa referència al paràmetre del pH, en tots els efluents i després de cada tractament s'ha mantingut alcalí, entre 7 i 8, ja que el mateix tractament biològic propicia aquest canvi de pH en comparació amb les condicions inicials.

A la taula 5.5 s'observa com de forma general, tots els paràmetres han experimentat un considerable descens durant el tractament biològic.

També es pot observar que existeix la necessitat de tornar a tractar l'efluent amb un altre tractament oxidant que permeti acabar de degradar la matèria orgànica present i de passar la recalitrant a biodegradable. S'ha escollit l'ozó com a mètode oxidant.

Tots els paràmetres s'han vist reduïts en major o menor grau durant el tractament oxidatiu. Mereix especial menció, el descens espectacular del color i l'augment de la fracció orgànica, que ha passat de ser recalitrant a transformar-se en biodegradable, al voltant de un 60% en totes les seqüències (taula 5.4). Aquesta última mesura ha crescut en menor grau – un 23% - en la seqüència Z/EQPO; on la transformació del material recalitrant ha sigut inferior.

TAULA 5.4 - Caracterització dels efluents després del tractament biològic i després del tractament amb ozó.

Característiques	Seqüències							
	Z/EDPO		D <sub>HT</sub> (EP)D		D <sub>HT</sub> QPO		ZQPO	
	BIOLÓGIC	OZO	BIOLÓGIC	OZO	BIOLÓGIC	OZO	BIOLÓGIC	OZO
pH	8,29	8,32	7,49	7,82	8,5	8,41	8,24	8,37
DQO, mg/L	402	332	254	165	332	228	346	271
DBO <sub>5</sub> , mg/L	57	29	32	24	37	32	32	12
Color, mg Pt/L	559	56	651	57	404	58	385	48
AOX, mg/L	2,06	1,09	3,56	3,32	4,90	2,16	1,32	0,60
COT, mg/L	59	76	41	103	47	138	47	132
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,14	-	0,13	-	0,11	-	0,09	-

TAULA 5.5 - Percentatge d'eliminació dels diferents paràmetres analitzats en els efluents després del tractament biològic i després del tractament amb ozó.

Característiques	Seqüències							
	Z/EDPO		D <sub>HT</sub> (EP)D		D <sub>HT</sub> QPO		ZQPO	
	BIOLÓGIC	OZO	BIOLÓGIC	OZO	BIOLÓGIC	OZO	BIOLÓGIC	OZO
DQO, % elim.	68,75	17,41	64,05	35,04	70,46	31,33	74,35	21,68
DBO <sub>5</sub> , % elim.	91,09	49,12	88,01	25,00	92,87	13,51	93,32	62,50
Color, % elim.	0,18	89,98	-	91,24	27,81	85,64	-	87,53
AOX, % elim.	-	47,09	61,71	6,74	5,41	55,92	-	54,55
COT, % elim.	88,92	-	84,74	-	89,48	-	90,68	-

En les gràfiques que es mostren a continuació s'observen l'evolució dels paràmetres més importants durant tot el procés de tractament d'efluents.

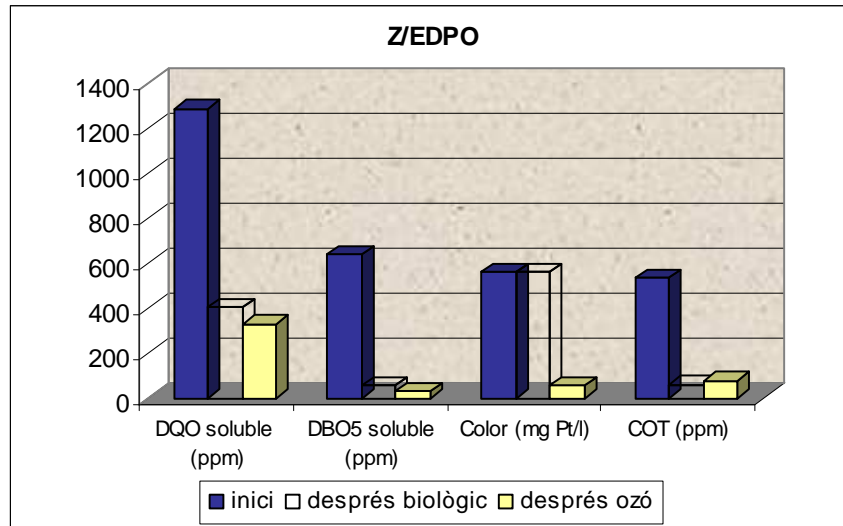


FIGURA 5.8 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència Z/EDPO.

A la figura 5.8, a la seqüència Z/EDPO es mostra com tots els paràmetres experimenten un descens després dels tractaments aplicats als efluents. La concentració de color després del tractament biològic es manté, fet que pot ser degut a que no hi ha hagut degradació dels compostos que donen aquesta propietat. L'ozonòlisi és un tractament molt eficient per la reducció del color. La concentració de COT augmenta lleugerament després del tractament amb ozó, fet que indica que hi ha poca matèria recalcitrant que s'ha convertit en biodegradable. En termes generals, es pot considerar que la tratabilitat d'aquest és efluent és bona.

A la figura 5.9, s'observa un descens menor de la DQO i la DBO<sub>5</sub>, però s'ha de tenir en compte que els valors de partida ja eren més baixos que en el cas anterior. La concentració de color augmenta després del tractament biològic, fet que es podria explicar per la formació de compostos químics provinents de la degradació que donen color. La concentració de matèria recalcitrant que s'ha transformat en biodegradable és major en aquest cas.

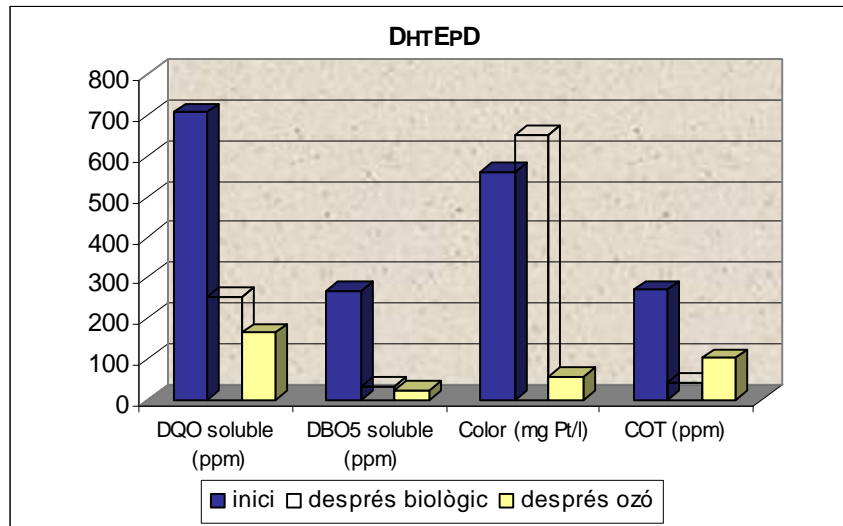


FIGURA 5.9 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència  $D_{HT}(EP)D$ .

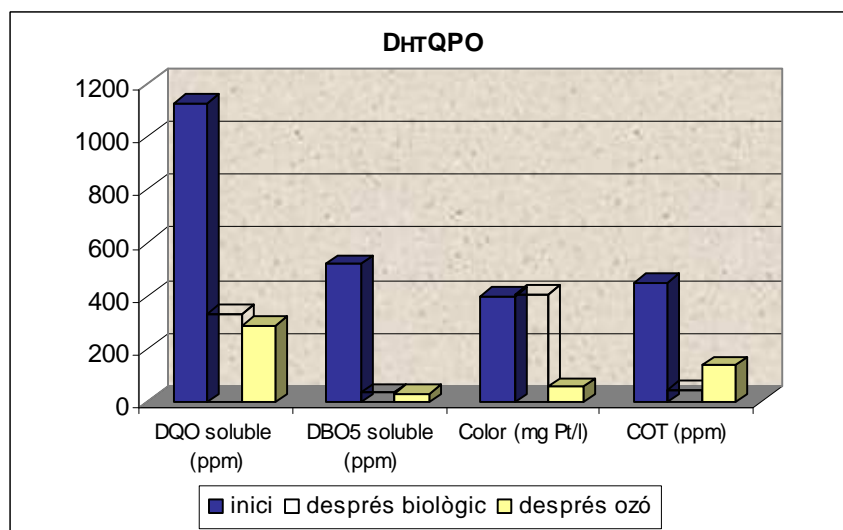


FIGURA 5.10 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència  $D_{HT}QPO$ .

A la figura 5.10, tots els paràmetres experimenten una disminució, posant especial èmfasi en la reducció de la  $DBO_5$ . Fet que indica que hi ha una gran quantitat de substàncies biodegradables a degradar. La concentració de color es manté constant, mentre que la concentració de COT augmenta. La tratabilitat de l'efluent es pot considerar bona.

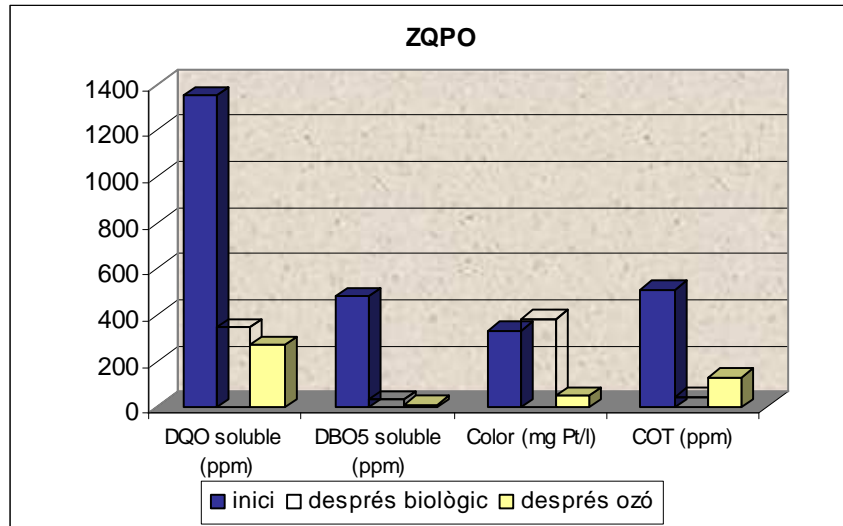


FIGURA 5.11 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència ZQPO.

A la figura 5.11, els paràmetres que es mostren a la gràfica disminueixen considerablement, al igual que el cas anterior, cal fer esment en la DBO<sub>5</sub>. L'augment del color no és gaire elevat, per disminuir després del tractament amb ozó.

El límit orgànic del clor mesurat en els efluents procedents del blanqueig (AOX) es veu afectat no només per la quantitat de clor actiu usat sinó també pel procediment de blanqueig i per la composició química de la polpa (web.celuloseonline, 2006). Aquest fet pot explicar perquè en les dues seqüències de blanqueig que contenen ozó augmenta la concentració de AOX, després del tractament biològic seqüencial (figura 5.12).

Quan més etapes de blanqueig amb diòxid de clor (D i D<sub>HT</sub>) té la seqüència més gran serà el nombre d'organoclorats presents als efluents. Com es mostra a la figura 5.12 es pot observar que els efluents de les seqüències D<sub>HT</sub>QPO i D<sub>HT</sub>(EP)D presenten les majors concentracions en AOX.



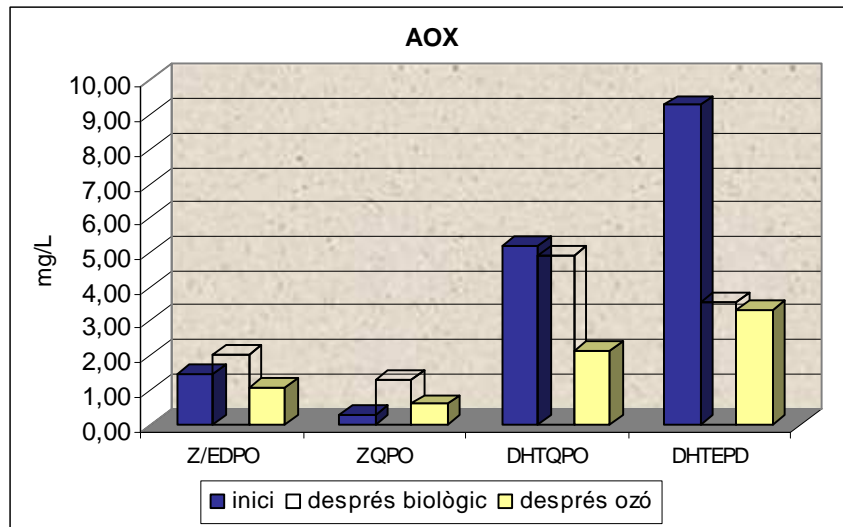


FIGURA 5.12 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència ZQPO.

Amb els resultats del tractament d'efluents obtinguts (taula 5.4) es pot dir que els límits d'emissió de la normativa espanyola (taula 5.6) i de la brasilera compleixen per tal d'evocar a llera pública o per poder recircular els efluents a la fàbrica. Per tant, els paràmetres que són més importants que es redueixen: DQO, DBO<sub>5</sub> i SST s'ha reduït. L'únic valor que seria una mica superior és el de al DQO de la seqüència Z/EDPO que és de 332 i el límit superior de la normativa marca 300 mg/L.

S'ha de tenir present que la normativa espanyola prové de la transposició de la normativa europea, que serveix de referència a la legislació brasilera.

TAULA 5.6 – Límits d'abocament dels efluents industrials. Font: MMA..

Paràmetres	Límit inferior	Límit entremig	Límit superior
pH (unitats de pH)	6-8	6-8	< 4.5 i > 9.0
DBO <sub>5</sub> mg/L O <sub>2</sub>	40	27	300
DQO mg/L O <sub>2</sub>	50	96	400
SST mg/L SST	50	18	300

## Capítol 6

### CONCLUSIONS

Una vegada realitzat l'anàlisi i tractament dels efluents procedents del blanqueig de pasta cel·lulòsica, s'arriba a les següents conclusions finals:

- Les seqüències de blanqueig i la quantitat de reactius usats en determinen el grau de tratabilitat dels efluents.
- En l'anàlisi dels efluents de les seqüències que contenen ozó es mostra una major concentració de DQO. Les seqüències amb ozó que posseeixen un fort estadi final de peroxidació contenen una elevada concentració de COT en els efluents.
- L'efluent que té dues etapes de dioxidació (estadi D) conté una major quantitat de matèria recalcitrant que passa a biodegradable. Com més etapes de dioxidació conté la seqüència de blanqueig, més concentració de compostos organoclorats contenen els efluents.
- Totes els efluents de les seqüències presenten una relació  $DBO_5/DQO$  acceptable pel seu tractament biològic. L'efluent de la seqüència Z/EDPO és el que mostra una millor relació en condicions aeròbiques.
- Després del tractament dels efluents amb ozó, la reducció del paràmetre  $DBO_5$  és major en les seqüències que contenen ozó.
- L'evolució de la concentració de SST en els efluents durant el tractament biològic és molt semblant en tots els efluents objecte d'estudi.
- Tots els efluents han respòs de manera satisfactòria al tractament biològic seqüencial de llots actius, fent especial menció a la seqüència TCF: ZQPO.
- El tractament amb ozó és molt eficient pel que fa referència a la reducció de color i en la transformació de matèria recalcitrant en biodegradable. Tot i això,

la transformació d'aquesta matèria recalcitrant no suposa cap problema a l'hora de recircular els efluents, ja que entra dins dels límits acceptables en la legislació.

- Pel que fa referència als organoclorats, el tractament amb ozó els ha rebaixat considerablement fins a valors quasi despreciables.

## *Capítol 7*

### **PRESSUPOST**

A partir de la planificació inicial del projecte se'n calcularà el pressupost. Tot seguit es calcularà el cost aproximat de la realització del projecte.

#### **7.1 Planificació i desenvolupament del projecte.**

La planificació del projecte es realitzarà a partir del diagrama de GRANTT que consisteix en una representació gràfica sobre dos eixos; en el vertical es disposen les tasques o activitats a realitzar i en l'horitzontal es representa el temps.


La durada del projecte és aproximadament de uns 151 dies, és a dir, de 5 mesos. La data d'inici del treball és el dia 18 de juliol de 2005, i el projecte es conclou el dia 15 de desembre de 2005. S'han agrupat els mesos per setmanes, diferenciant la última setmana de un mes amb la primera del mes següent, tot i ser la mateixa.

Les tasques a les que s'ha destinat més temps són les del procés de blanqueig de la pasta cel·lulòsica, que es realitza manualment al laboratori, i la del tractament biològic seqüencial de llots activats. És precisament durant aquest últim procés, que s'han treballat tots els dies seguits, sense tenir en compte els dies festius, ja que per poder obtenir resultats satisfactoris els cicles han de ser consecutius.

En l'anàlisi dels efluents també s'hi ha destinat un bon nombre de dies, ja que el nostre equip de treball no era l'únic en utilitzar l'equipament o aparells necessaris per a la seva realització.

7.1.1 Diagrama de GRANTT.

Núm.	Tasca	Dies	Inici	Final	Juliol					Agost					Setembre					Octubre					Novembre					Desembre				
					1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	Realització del procés de blanqueig de la pasta	20	18 jul '05	12 ago '05																														
2	Filtratge del total dels efluents	1	16 ago '05	17 ago '05																														
3	Anàlisi inicial dels efluents	11	18 ago '05	1 set '05																														
4	Disseny i muntatge del reactor biològic seqüencial	4	2 set '05	7 set '05																														
5	Iniciació del sistema de llots actius	7	7 set '05	18 set '05																														
6	Operació del tractament biològic seqüencial	22	19 set '05	10 oct '05																														
7	Anàlisi dels efluents després del tractament biològic	10	11 oct '05	26 oct '05																														
8	Disseny i muntatge del tractament amb ozó	2	26 oct '05	4 nov '05																														
9	Operació del tractament amb ozó	5	7 nov '05	11 nov '05																														
10	Anàlisi dels efluents després del tractament amb ozó	10	14 nov '05	30 nov '05																														
11	Redacció dels documents	14	17 ago '05	15 des '05																														

 Període de temps durant el qual es realitza la tasca o activitat

## 7.2 Pressupost.

En els següents apartats s'avalua el cost del projecte, avaluant el nombre d'hores invertides per a la realització dels processos de blanqueig, del tractament biològic seqüencial i del tractament amb ozó; a més de les hores destinades a l'execució de les analítiques. També es valora el preu del lloguer de l'equipament de laboratori utilitzat i del personal del laboratori.

### 7.2.1 Equips i materials.

1 Equips i materials necessaris per a la realització del projecte					
Codi	Procés	Descripció	Preu per dia (€)	Número d'unitats / o dies	Import (€)
0011	Blanqueig	Utilització d'equips	30	20	600
0012		Reactius	50	7	350
0013		Material fungible	2.5	16	40
0014	Tractament biològic seqüencial	Utilització d'equips	25	37	925
0015		Reactius	40	3	120
0016		Material fungible	2.5	10	25
0017	Tractament amb ozó	Utilització d'equips	40	5	200
0018		Reactius	50	3	150
0019		Material fungible	2.5	12	30
0020	Anàlisi	Utilització d'equips	20	31	620
0021		Reactius	60	11	660
0022		Material fungible	2.5	18	45
<b>SUBTOTAL</b>					<b>3.765</b>

### 7.2.2 Despeses de personal.

2 Despeses de personal				
Codi	Descripció	Preu per hora (€)	Número d'unitats (hores)	Import (€)
0024	Personal del laboratori	8	280	2.240
0025	Enginyer	22	880	19.360
0026	Redacció de documents	15	80	1.200
<b>SUBTOTAL</b>				<b>22.800</b>

### 7.3 Resum econòmic.

El pressupost total del projecte es mostra a continuació:

3	Resum econòmic
Subtotal equips i materials	3.765
Subtotal despeses de personal	22.800
Total	26.565
(+16% IVA)	4.250,40
<b>TOTAL PROJECTE</b>	<b>30.815,40</b>

Per tant, el cost total del projecte és de:

**Trenta mil vuit-cents quinze amb quaranta euros (30.815,40 €)**

## LLISTA DE FIGURES

Número	Pàgina
FIGURA 1.1 - Organigrama del projecte .....	10
FIGURA 2.1 - Estructura de la molècula de cel·lulosa. Font: Wikimedia commons.....	13
FIGURA 2.2 - El procés productiu a la indústria paperera. Font: (web.Terrassa, 2004).....	13
FIGURA 2.3 - Procés general de producció de cel·lulosa kraft. Font: (web. papelnet, 2006).....	15
FIGURA 2.4 – Esquema de les entrades i sortides en una planta de blanqueig. Font: Colodette, J.L, 2004.....	18
FIGURA 4.1 - Pasta d'eucaliptus designificada amb oxigen (pre-O) .....	29
FIGURA 4.2 - Fotodetector per mesurar el % ISO de blancor de la fulles de paper.....	31
FIGURA 4.3 - Longituds d'ona de l'espectre pròxim visible. Font: Wikimedia commons.....	31
FIGURA 4.4 – Seqüència Z/EDPO de blanqueig de pasta kraft. ....	43
FIGURA 4.5 – Seqüència $D_{HT}(EP)D$ de blanqueig de pasta kraft. ....	43
FIGURA 4.6 – Seqüència ZQPO de blanqueig de pasta kraft. ....	44
FIGURA 4.7 – Seqüència $D_{HT}QPO$ de blanqueig de pasta kraft.....	45
FIGURA 4.8 - Fotografia del tractament biològic seqüencial de llots actius .....	47
FIGURA 4.9 - Fotografia dels decantadors utilitzats.....	47
FIGURA 4.10 – Monitoratge dels efluents.....	49
FIGURA 4.11 – Esquema de la instal·lació de tractament amb ozó.....	51
FIGURA 5.1 - Gràfic de la concentració de DQO inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig .....	54
FIGURA 5.2 - Gràfic de la concentració de $DBO_5$ inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig .....	54
FIGURA 5.3 - Gràfic de la concentració de color inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig .....	56
FIGURA 5.4 - Gràfic de la concentració de AOX inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig .....	56
FIGURA 5.5 - Gràfic de la concentració de COT inicial a l'efluent en les quatre seqüències de blanqueig. ....	57



FIGURA 5.6 - Gràfic de l'evolució de la DQO al llarg del temps. ....	58
FIGURA 5.7 - Gràfic de l'evolució dels SST al llarg del temps.....	59
FIGURA 5.8 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència Z/EDPO.....	61
FIGURA 5.9 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de a seqüència $D_{HT}(EP)D$ . ....	62
FIGURA 5.10 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència $D_{HT}QPO$ .. ....	62
FIGURA 5.11 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència ZQPO .....	63
FIGURA 5.12 - Gràfic de l'evolució dels paràmetres durant el procés de tractament de la seqüència ZQPO. ....	64

## LLISTA DE TAULES

<b>Número</b>	<b>Pàgina</b>
TAULA 2.1 - Descripció de les condicions dels tipus de pastejat. Font: Smook, G.A, 1990.....	14
TAULA 3.1 – Reducció d'emissions a l'aigua – procés kraft. Font (web.mediambient.gencat, 2006).....	23
TAULA 4.1 - Longituds d'ona de l'espectre pròxim visible .....	31
TAULA 4.2 - Símbols representatius dels estadis de blanqueig i reactius usats en cada estadi. Font: Colodette, J.L, 2004 .....	40
TAULA 4.3 - Potencials d'oxidació. Font: Colodette, J.L, 2004.....	42
TAULA 4.4 - Límit de rang acceptable de SST per cada seqüència.....	48
TAULA 5.1 - Caracterització inicial dels efluents .....	53
TAULA 5.2 – Relació DBO/DQO inicial dels efluents.....	55
TAULA 5.3 - Relació de la DBO/DQO de les aigües industrials. Font: MMA .....	55
TAULA 5.4 - Caracterització dels efluents després del tractament biològic i després del tractament amb ozó.....	60
TAULA 5.5 - Percentatge d'eliminació dels diferents paràmetres analitzats en els efluents després del tractament biològic i després del tractament amb ozó .....	60
TAULA 5.6 – Límits d'abocament dels efluents industrials. Font: MMA. ....	64

## NOMENCLATURA

<b>AOX</b>	Compostos orgànics halogenats (Absorbable Organic Halogens).
<b>BREF</b>	BAT References Documents.
<b>CED</b>	Tipus de dissolvent: cuprietilendiamina.
<b>COOH</b>	Grup carboxílic.
<b>COT</b>	Carboni Orgànic Total.
<b>CT</b>	Carboni Total.
<b>CPPA</b>	Canadian Pulp Paper Association.
<b>CU</b>	Unitats de color (Color Units).
<b>D</b>	Etapa de blanqueig amb diòxid de clor.
<b>D<sub>HT</sub></b>	Etapa de blanqueig amb diòxid de clor en calent (HT: hot).
<b>DP</b>	Grau de polimerització.
<b>DQO</b>	Demanda química d'oxigen.
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demanda biològica d'oxigen als 5 dies.
<b>E</b>	Etapa d'extracció alcalina.
<b>ECF</b>	Seqüència de blanqueig lliure de clor elemental (Elemental Chlorine Free).
<b>EDTA</b>	Àcid etilendiaminotetracètic.
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency.
<b>F/M</b>	Relació entre l'aliment ingerit (Food) i la massa de microorganismes del sistema (Microorganisms).
<b>IK</b>	Índex kappa.

<b>IPPC</b>	International Plant Protection Convention.
<b>MMA</b>	Ministerio Medio Ambiente.
<b>MTD</b>	Millors Tecnologies Disponibles (BAT: Best Available Technologies).
<b>O</b>	Etapa de deslignificació amb oxigen.
<b>P</b>	Etapa de blanqueig amb peròxid d'hidrogen.
<b>Q</b>	Etapa de blanqueig amb un agent quelant.
<b>TCF</b>	Seqüència de blanqueig totalment lliure de clor (Totally Chlorine Free).
<b>V<sub>E</sub></b>	Volum específic.
<b>Vis</b>	Viscositat estàndard.
<b>Z</b>	Etapa de blanqueig amb ozó.

## GLOSSARI

### A

**Acidesa.** Capacitat quantitativa de una solució aquosa per a reaccionar amb anions bàsics (grups hidroxils).

**Alcalinitat.** Expressió dels anions bàsics totals (grups hidroxil) presents en solució aquosa. En l'anàlisi d'aigües representa el carbonat, bicarbonat i altres sals que reaccionen amb l'aigua per produir grups hidroxil.

**Anió.** Ió carregat negativament.

### B

**Biodegradabilitat.** Capacitat de degradació per via biològica.

**Blancor (*Brightness*).** Reflectància d'una fulla de pasta o paper mesurada en condicions normalitzades.

**Blanqueig.** Tractament químic de la pasta per alterar les substàncies que li donen color, amb l'objectiu de que la pasta tingui un major grau de blancor.

### C

**Caducifoli.** Planta que roman desproveïda de fulles durant un període anual més o menys llarg.

**Catió.** Ió carregat positivament.

**Cel·lulosa.** Substància que conforma les parets cel·lulars de les plantes. I des del punt de vista químic, polímer compost d'unitats de glucosa.

**Cendres.** Residu mineral obtingut per combustió d'una mostra de pasta o paper.

**Circuit tancat.** Referit al circuit d'aigua de la fabricació de paper en el que les aigües blanques són majoritàriament recirculades i no descarregades com a efluent.

**Cocció.** Tractament de les matèries primes fibroses amb productes químics, en condicions de pressió i temperatura, amb l'objecte de produir pasta per a la fabricació de paper.

**Coníferes.** Arbres portadors de cons (pinyes). Com que usualment mantenen les fulles o acícules durant tot l'any se'ls anomena perennifòlis.

**Consistència.** Percentatge del pes de pasta en una mescla d'aigua i pasta.

**Coulombimetria.** Tècnica analítica que es basa en la mesura de la quantitat de corrent necessària (nombre d'electrons) per convertir quantitativament una espècie química en una altra.

**Cromòfor.** Grup químic responsable del color.

## D

**Densitat bàsica.** Correspon al pes en sec de la fusta per unitat de volum.

**Demanda química d'oxigen.** Defineix el contingut en substàncies, ja siguin orgàniques o no, susceptibles d'oxidació.

## E

**Efluent.** Residu líquid que prové de diversos processos d'una planta productiva, compostos principalment per aigua i químics.

**Escorçar.** Separar l'escorça d'un arbre o d'un tronc.

**Extractius.** En general, qualsevol material que pugui ser dissolt en un dissolvent.

**F**

**Fibra.** Cèl·lula allargada, fusiforme o filiforme, molt més llarga que ampla.

**Furans.** Compostos químics aromàtics clorats que generalment es formen com a contaminants o productes secundaris

**Fusta.** Teixit principal de suport i conducció de l'aigua de les tiges i arrels. Es caracteritza per la presència d'elements traqueals. Pràcticament és la part sòlida sense escorça que prové del tronc, branques o arrels d'un arbre.

**G**

**Glucosa.** Sucre simple del tipus hexosa que constitueix la unitat estructural bàsica de la cel·lulosa.

**Grau de polimerització.** Aplicat a la cel·lulosa es refereix al número mig d'unitats de glucosa en cada molècula de cel·lulosa d'una mostra de pasta.

**H**

**Halogenació.** Procés mitjançant el qual s'introdueix en una molècula orgànica un o més àtoms d'halogen.

**Hemicel·lulosa.** Element que forma part de la paret cel·lular de la cel·lulosa. És una cadena de glucosa més curta que la cel·lulosa.

**Hexosa.** Sucre simple (monosacàrid) que conté sis àtoms de carboni en la molècula.

**I**

**Impacte Ambiental.** Acció o activitat que produeix una modificació o alteració en el medi, o en alguns components del medi.

**Inorgànic.** Compost químic que no conté carboni (exceptuant carbonats i cianurs).

## L

**Licor blanc.** Correspon a una solució alcalina usada en la cocció de la fusta del procés de pastejat kraft. La seva composició es compon de sosa càustica (NaOH) i sulfit de sodi (Na<sub>2</sub>S).

**Licor negre.** Correspon a la solució, a la sortida de procés del pastejat kraft, de cocció de la fusta. La seva composició conté variats derivats de la fusta com la lignina, les cendres i, fibres degradades dissoltes en el licor blanc.

**Lignina.** Substància que reforça les cèl·lules, conferint-los resistència i rigidesa.

## M

**Matèria orgànica.** És el producte de la descomposició de vegetals i animals morts. Pot emmagatzemar una gran quantitat d'aigua i és rica en minerals.

## N

**Número kappa.** És la figura que expressa la sensibilitat del material a la oxidació.

## O

**Oxidació.** Reacció química en virtut de la qual resulta augmentada la quantitat d'oxigen d'un compost químic, disminueix la quantitat d'hidrogen i, en sentit general, disminueix el número d'electrons d'algun àtom.

## P

**Paper.** Fulla feltrada de fibres formades sobre un tamís fi a partir d'una suspensió aquosa.

**Pasta.** Suspensió aquosa del producte resultant de la fusta tractada per desintegració mecànica o tractament químic.



**Pastejat.** Procés d'obtenció de la pasta mitjançant la qual la fusta o una altra matèria vegetal es converteix en una massa fibrosa.

**Perenne.** Arbre, en el que la caiguda i renovació de les fulles és continua, que mai està despullat.

**pH.** Mesura el grau de l'acidesa i basicitat del medi per mitjà de la concentració d'ions  $H^+$  presents en l'aigua.

**Piròlisi.** Descomposició química per l'acció de la calor.

**Polímer.** Compost químic que consisteix en la repetició d'unitats estructurals.

## Q

**Quelació.** Acció de formar un complex de coordinació, combinació química d'un agent quelant (lligat, que posseeix dos o més grups d'electrons) amb un ió metàl·lic.

## R

**Residus.** Material inservible que queda com a resultat d'un procés químic o físic.

**Resina.** Substància enganxosa i aromàtica que sorgeix de les esclatxes produïdes en els arbres, principalment en les coníferes, i ajuda a mantenir allunyats els insectes.

## BIBLIOGRAFÍA

### Llibres i articles

ANDERSON, J. AND AMINI, B. Hydrogen Peroxide Bleaching. *In*: Pulp Bleaching: Principles and Practice. C.W. Dence and D.W. Reeve, Eds. Tappi Press, Atlanta, 1996.

ASANO, T. (2001). "Water from (waste)water – The dependable water resource. (The 2001 Stocohlm Water Price Laureate Lecture)" *Water Science & Technology*. Vol. 45 Núm. 8 pàg 23-33.

ASANO, T. (Editor) Wastewater Reclamation and Reuse. Vol. 10, Water Quality Management Library. Technomic Publishing Inc. Lancaster, PA EE.UU, 1998

CHANDRA, S. AND GRATZL, J. S. International Pulp Bleaching Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta, 1985.

COLODETTE, J.L. (2004). Curso Técnico em Tecnologia de Celulose e Papel. UFV.

DA SILVA, M.R.; DE BRITO, A.C.H.; COLODETTE, J.L. (1997). A seqüência de branqueamento ideal para um processo em circuito fechado. *O Papel*. Vol 3, pàg. 35-45.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. (1996) –Pulp Bleaching – Principles and practice, Tappi Publication, Tappi Press, Atlanta, USA, pàg. 77, 163-210.

EATON, A.D., L.S. CLESCERI AND A.E. GREENBERG. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1995.

FOELKEL, A. (2005). Eucalyptus Newsletter é um informativo técnico, com artigos e informações acerca de tecnologias florestais e industriais sobre os eucaliptos. GRAU CELSIUS.

K.M.M. EIRAS, AND J.L. COLODETTE (2003). Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. Journal of pulp and paper science. Vol 29, núm.2.

LACHENAL, D.; Hydrogen Peroxide as a Delignifying Agent. In: Pulp Bleaching: Principles and Practice. C.W. Dence and D.W. Reeve, Eds. Tappi Press, Atlanta, 1996.

LJUNGKVIST, K. (1994). Um projeto moderno do ciclo de recuperação nas fábricas com branqueamento TCF. O Papel, Vol.7, pàg 28-29.

MCDONOUGH, T.J. (1995) Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology. Part 1: Extended delignification, oxygen delignification, enzyme applications, and ECF and TCF bleaching. Tappi Journal, 78 Vol.3, pàg 56-62.

N. LIEBERGOTT, Proc. Internat. Non-Chlorine Bleaching Conference, 12-1. Orlando, Març, 1996.

NATIONAL COUNCIL FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT Bulletin 619, Delignification and Bleaching of Chemical Pulps with Ozone: A Literature and Patent Review, NCASI, Washington, DC, 1991

NORMAN LIEBERGOTT, BARBARA VAN LIEROP, AND ANASTASIOS SKOTHOS (1992). Senior scientist, scientist, and development engineer, Pulp & Paper Research Institute of Canada, 570 St. John's Blvd., Pointe Claire, PQ, Canada H9R 3J9. A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part I (Tappi Journal).

PICCIONE, J. (1994) Environmental pressures effects affect demand and pricing for bleaching chemicals. Pulp & Paper Canada, 95 Vol.1, pàg:9.

SOARES, C.H. AND DURIN, N. (1998). Degradation of low and high molecular mass fraction of kraft E1 effluent by *Trametes villosa*, *Environ. Technol.*  
SOLOMON, K.R. (1996), *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 68, pàg.17-21.

SMOOK, G.A; *Manual para técnicos de pulpa y papel*, Tappi Press, Atlanta, 1990.

### **Pàgines web**

- (1) <http://www.textoscientificos.com/papel/impacto-ambiental>
- (2) Annex 7. Bones pràctiques ambientals aplicables al sector empresarial de Terrassa (<http://www.terrassa.org/laciutat/xifres/estudis/2004seseot2/annex7.pdf>).
- (3) [http://www.papelnet.cl/celulosa/proceso\\_produccion\\_kraft.htm](http://www.papelnet.cl/celulosa/proceso_produccion_kraft.htm)
- (4) <http://www.aspapel.es>
- (5) <http://biblioteca.upc.es/e-ambit/info/documents/GAD/ETSEIT/Ambits%20ambientals/quim-textil-paper/quim-textil-paper.htm#L'impacte%20ambiental%20de%20la%20industria%20paperera>
- (6) [http://mediambient.gencat.net/Images/43\\_98192.pdf](http://mediambient.gencat.net/Images/43_98192.pdf)
- (7) Previsió i Control Integrats de la Contaminació (IPPC). Document de Referència sobre les Millors Tècniques Disponibles en la Indústria de la Pasta i del Paper. Desembre, 2001  
(<http://www.gencat.net/mediamb/ipp/documentacio//paper-sumari-executiu.pdf>)
- (8) [www.uilmac.com.mx/laboratorio/blancura.html](http://www.uilmac.com.mx/laboratorio/blancura.html)
- (9) Zeila Chittolina Piotto. Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso. São Paulo, 2003.  
([http://www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/vcp\\_v7\\_revfinal.pdf](http://www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/vcp_v7_revfinal.pdf)).
- (10) Progress in Eucalyptus Kraft Pulp Bleaching. Jorge L. Colodette, *et al.*  
([http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/SIII\\_4.pdf](http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/SIII_4.pdf)).