



Universitat de Girona  
Escola Politècnica Superior

## **Projecte/Treball Final de Carrera**

**Estudi:** Enginyeria Industrial. Pla 1994

**Estudi de reactius químics alternatius per al blanqueig de pastes termomecàniques. Efecte en les propietats òptiques de les pastes i en la qualitat de les aigües.**

**Document:** RESUM

**Alumne:** GERARD CAULA CORTÉS

**Director/Tutor:** M.ÀNGELS PÈLACH SERRA  
**Departament:** Eng. Química, Agrària i Tec. Agroalimentària  
**Àrea:** Enginyeria Química

**Convocatòria** (mes/any): Setembre/2006

## RESUM

### Antecedents, objecte i abast

La indústria paperera ocupa un lloc important en el teixit empresarial. Degut a raons mediambientals, en la fabricació de paper i cartró s'ha anat introduint progressivament la utilització de fibres reciclades, fent que en l'actualitat s'utilitzi el mateix percentatge de fibres verges que d'aquestes.

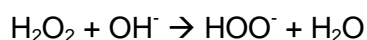
Aproximadament, el 60% del paper reciclat a Europa l'any 2003 era de pasta termomecànica (TMP), provenint de revistes i diaris (Carré, 2005b). Aquesta pasta, sigui verge o recuperada, és sotmesa a un procés de blanqueig per millorar les seves propietats òptiques i la seva acceptació en el mercat. Per aconseguir-ho s'utilitzen principalment els següents reactius: hidròxid sòdic (NaOH), silicat de sodi ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) i peròxid d'hidrogen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). El problema d'aquests blanqueigs és l'alta alcalinitat que genera el NaOH, fent que les aigües del sistema continguin una alta càrrega col·loidal, susceptible de generar dipòsits que disminueixen el rendiment de la màquina i la qualitat del producte. També s'augmenta la demanda catiònica del sistema, el qual pot implicar una disminució important de la retenció de les fibres i càrregues en la taula de formació, i els nivells de la demanda química d'oxigen (DQO) són molt elevats, aspecte indesitjable a nivell mediambiental.

Aquest estudi s'emmarca en un projecte titulat "Noves possibilitats en el blanqueig en les pastes destintades: Alternatives al blanqueig amb sosa càustica i peròxid d'hidrogen" i està subvencionat per diverses empreses europees del sector. La seva realització s'ha dut a terme en el Centre Technique du Papier, a Grenoble, França. L'estudi contempla la realització d'una part del projecte, i té per objecte analitzar els  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  modificats, el hidròxid de magnesi ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) i el hidròxid de calci ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) per veure si poden actuar com a substituïts del NaOH. Cal intentar aconseguir valors de blancor similars als assolits amb el blanqueig estàndard i millorar substancialment la qualitat de les aigües. Segons el centre de recerca es pot considerar una millora projectable a nivell industrial una reducció de la DQO i de la demanda catiònica a partir d'un 10% a nivell experimental.

La pasta que es blanqueja és TMP verge. Els resultats obtinguts a nivell de blancor també poden ser considerats aplicables en paper recuperat, prèviament destintat, provenint d'aquest tipus de pasta.

## Principis teòrics

La pasta termomecànica té un alt contingut en lignina, la qual li confereix un color marronós. El blanqueig amb  $\text{H}_2\text{O}_2$  es basa en la modificació d'aquesta molècula, i no en la seva eliminació. Per aconseguir-ho cal generar agents blanquejants que redueixin els grups cromòfors; aquests són els ions perhidroxils ( $\text{HOO}^-$ ). Per obtenir-los cal introduir  $\text{H}_2\text{O}_2$  i una font subministradora de grups hidroxils ( $\text{OH}^-$ ) tal com es pot veure en la següent reacció.



El  $\text{H}_2\text{O}_2$  és descompon per la presència de certs cations metàl·lics en la pasta o en els reactius químics utilitzats. El coure, el ferro i el manganès són els que aporten efectes més negatius. Una disminució d'aquest reactiu durant el blanqueig suposa una pèrdua important en la blancor final. Per aquest motiu s'utilitza el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , el qual, entre les múltiples funcions que se li atribueixen, destaca per la captació de metalls. Els silicats estan formats per sílice ( $\text{SiO}_2$ ) i òxid de sodi ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Segons la quantitat que se n'introdueix el silicat té un ratio molar ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) diferent, el qual li conferirà unes propietats o unes altres. El principi dels  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  modificats consisteix en variar aquest ratio.

## Part experimental

Per fer els experiments es fan blanqueigs amb 30 grams de pasta seca durant dues hores i a  $70^\circ\text{C}$ . S'estableix com a blanqueig de referència, el qual servirà per comparar els resultats obtinguts, aquell que conté un 1% de  $\text{NaOH}$ , un 2,5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  estàndard, un 3% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  i un 0,3% de DTPA. Els experiments realitzats es basen en la modificació dels % de les fonts alcalines ( $\text{NaOH}$  i  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) o en la seva substitució pels altres reactius estudiats.

Com a paràmetres de control es mesura la blancor obtinguda sobre les pastes a partir de formetes i el consum de peròxid del procés de blanqueig. En les aigües s'analitza: la DQO, la demanda catiònica (DC), la terbolesa, la mida dels col·loides i el potencial zeta col·loidal (PZ) i de les fibres. Els valors utilitzats com a referència es mostren per comparar objectivament els resultats dels experiments realitzats.

## Blanqueig amb $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ modificats

Els silicats modificats representen una font alcalina per al blanqueig. En contacte amb aigua es dissocien donant varis subproductes, entre els quals hi trobem el ions hidroxils ( $\text{OH}^-$ ).

Entre ells es diferencien pel seu ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . A mesura que aquest va disminuint l'alcalinitat del reactiu és superior. L'alcalinitat s'entén com els grams de NaOH equivalents continguts en un gram de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , és a dir, una alcalinitat de 0,175 representa que per cada gram de silicat s'aporta l'equivalent de 0,175 grams de NaOH. Al llarg de l'estudi s'han analitzat varis  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Per avaluar l'efecte que pot tenir el seu ratio s'han fet blanqueigs amb silicats com a única font alcalina i a la mateixa alcalinitat que el blanqueig convencional, 1,24. En la taula 1 es mostren els resultats. Es presenten cinc  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  analitzats (STD, S1, S2, S3, S4) amb els seus respectius ratios  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .

	Ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Blanc (%ISO)	Consum $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	Terbolesa (NTU)	DC ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fibres (mV)
Blanqueig convenc.	-	71,5	44,8	50	151	301	630	-19	-18,2
S3 6,73%	1,75	73	29,1	58	258	280	646	-19,4	-18,6
S4 7,1%	2	72,34	32,1	51,6	223	324	599	-19,2	-18,1
S2 7,43%	2	72,2	33,2	52,4	220	311	631	-20,1	-16,9
S1 8,37 %	2,05	72,48	32,5	54	246	283	612	-20,1	-17,9
STD 12,91%	3,5	71,21	36,4	64,5	312	316	661	-19	-

Taula 1. Resultats dels blanqueigs amb diferents  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  realitzats a la mateixa alcalinitat

S'observa que a mesura que el ratio del silicat és menor s'aconsegueixen millors propietats a nivell d'estabilització del  $\text{H}_2\text{O}_2$  i de blancor. Aquesta diferència de resultats queda clar que és deguda al ratio dels silicats, ja que treballant a la mateixa alcalinitat i en funció del silicat utilitzat es tenen uns pH i unes concentracions de  $\text{SiO}_2$  diferents. Com es pot veure en la figura 1 aquestes dues variables influeixen en les espècies de silicat presents en el blanqueig.

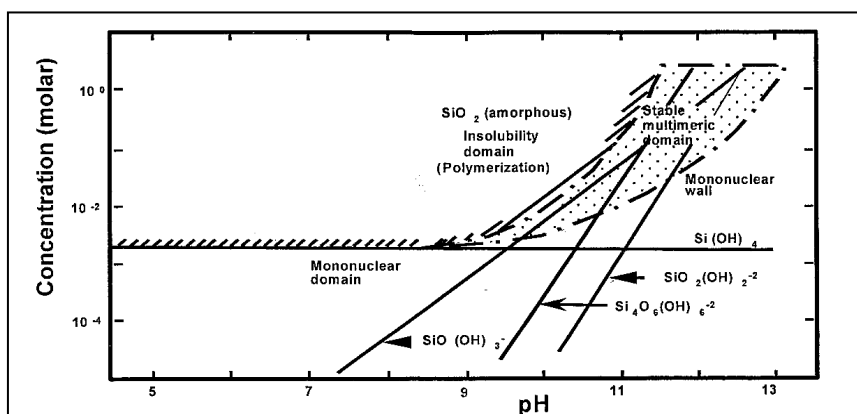


Figura 1 Espècies de silicat en funció del pH i el sílice (mols/l) (Beneventi, 2005)

Si superposem aquest valors sobre el diagrama pH-concentració de les espècies de silicats s'observa que quan es troben en el domini multimèric estable s'aconsegueixen uns millors resultats, mentre que en el domini inestable de polimerització els resultats no són tan satisfactoris. A mesura que el ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  dels silicats és menor les espècies de silicat formades es troben en un major grau en el domini multimèric estable, el qual demostra que treballar amb  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  amb un baix ratio permet assolir millor resultats.

El problema rau en la qualitat de les aigües, ja que utilitzant  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  com a única font alcalina augmenta considerablement la DC. Aquests reactius són fonts de deixalla aniònica. A mesura que seu ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  la DC disminueix, però la reducció no és prou important. La DQO es manté constant i es demostra que no depèn del tipus de reactiu utilitzat pel blanqueig, sinó de l'alcalinitat del medi.

Per disminuir els problemes relacionats amb la qualitat de les aigües es decideix treballar amb un baix percentatge de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  S3, el qual ha presentat un millor comportament, i amb NaOH. En la taula 2 es mostren els resultats.

	AT (%)	Blanc (%ISO)	Cons. $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	Terb. (NTU)	DC ( $\mu\text{eq/l}$ )	Tamany (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fib. (mV)
Blanqueig convencional	1,24	71,5	44,8	50	151	301	630	-19	-18,2
2,5% S3+0,77% NaOH	1,24	72,2	39,9	52	159	309	636	-18,5	-17,2

Taula 2. Blanqueig amb un 2,5% de NaOH i un 0,77% de NaOH i blanqueig convencional

S'aconsegueix millorar l'estabilització del  $\text{H}_2\text{O}_2$  i la blancor en relació al blanqueig convencional. Aquesta no és deguda a la modificació de les espècies de silicat en el medi, ja que són pràcticament iguals, sinó a la reducció del pH que suposa utilitzar únicament un 0,77% de NaOH, en relació a un 1%. Es passa d'un pH de 10,6 a 10,3, el qual disminueix l'efecte catalitzador dels cations metàl·lics en la descomposició del  $\text{H}_2\text{O}_2$  i permet millorar els resultats de blancor. Els valors referents a la qualitat de les aigües són similars.

Per complir els objectius del projecte s'han buscat aquelles condicions per tal d'assolir valors de blancor similars als d'un blanqueig convencional i millorar la qualitat de les aigües. En la taula 3 es presenten dos casos: treballant únicament amb S3 o conjuntament amb NaOH.

	AT (%)	Blanc (%ISO)	DC ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)
Blanqueig conv.	1,24	71,5	151	301	630	-19
2,5% S3+0,39 % NaOH	0,85	71,5	131	317	504	-16,5
Blanqueig S3 3,85%	0,71	71,5	148	337	472	-15,3

Taula 3. Condicions per aconseguir valors de blancor iguals als d'un blanqueig convencional

Treballant amb un 0,39% de NaOH i un 2,5% de S3 s'aconsegueixen un resultat globalment millors. Els valors de blancor són com els del blanqueig convencional i la qualitat de les aigües es millora substancialment: la DQO es redueix entorn un 20 % i la DC un 25%.

### Blanqueig amb $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Blanquejar amb  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  no comporta cap benefici. El consum del  $\text{H}_2\text{O}_2$  és molt major que en el blanqueig convencional i els valors de blancor estan per sota dels 70 punts. Sembla que el calci desinhibeix l'acció captadora de metalls del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Blanquejar amb  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  té efectes positius. El fet de ser una base feble, disminuint així el pH durant el blanqueig, i d'aportar magnesi al sistema, al qual se li han atribuït bones propietats estabilitzadores, permet reduir substancialment el consum de  $\text{H}_2\text{O}_2$  i presentar valors similars de blancor. Degut a les propietats beneficioses del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  s'ha pogut reduir el percentatge de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  estàndard en relació al blanqueig convencional, tot i que no s'ha pogut eliminar completament. En la taula 4 s'exposen els resultats del blanqueig amb un 1% de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i un 1,5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  i es comparen amb els convencionals.

	Blanc (%ISO)	Terbolesa (NTU)	DC ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fibres (mV)
Blanqueig conv.	71,5	50	151	301	630	-19	-18,2
1% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ + 1,5% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	71,3	38,1	90	311	416	-13,4	-11,6

Taula 4. Blanqueig convencional i blanqueig amb 1% de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i 1,5% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

S'observa que de tots els reactius testats el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en aquestes condicions de blanqueig és el que aporta uns millors resultats. La blancor és comparable, la concentració col·loïdal es redueix entorn un 20%, i la DQO i la DC més d'un 34% i un 40% , respectivament.